

Stanovení těkavých mastných kyselin v melase

664.15 664.151

Ing. LUBOŠ PROCHÁZKA, Výzkumný ústav koncernu konzervárny a lihovary,
Ing. FRANTIŠEK KVASNIČKA, CSc., Ing. ALENA ŠTECHOVÁ, Katedra chemie a technologie sacharidů VŠCHT,
Praha

Klíčová slova: melasa, fermentace, inhibitor, kyseliny, kyselina octová, kyselina mravenčí, mastné kyseliny, kapilární izotachoforéza

1. ÚVOD

Melasa představuje v současnosti hlavní surovinu pro výrobu lihu v ČSSR. Zpracovává se převážně tuzemská řepná melasa, jejíž nedostačující množství (bilancně pro obor přidělované) je někdy doplňováno dovozem řepné melasy z Polska nebo třtinové melasy z Kuby.

Jakost jednotlivých dodávek melasy do lihovarů je značně variabilní. Liší se nejen s ohledem na dodávající cukrovary, ale i mezi jednotlivými dodávkami cukrovaru v průběhu kampaně. S proměnlivou jakostí melasy přímo souvisí i její alkoholová výtěžnost. I když k absolutnímu poklesu průměrné alkoholové výtěžnosti za posledních sedm let nedošlo (tabulka 1), vyskytuje se stále dodávky melasy, jejíž výtěžnost nedosahuje minimálních 60 l alkoholu ze 100 kg sacharózy.

Tabulka 1. Průměrná alkoholová výtěžnost melasy v lihovarech GRKL

Kampaň:	Výtěžnost: [l a. a./100 kg sacharózy]
1978/79	61,20
1979/80	61,38
1980/81	61,02
1981/82	61,48
1982/83	61,64
1983/84	61,14
1984/85	61,49

Vzhledem k celkovému množství zpracovávané melasy v lihovarech (165 600 tun v kampani 1983/84; 152 800 tun v kampani 1984/85) a její vysoké ceně (1620 Kčs za 1 tunu melasy a obsahem 50 % sacharózy), znamená každé snížení výtěžnosti značnou ekonomickou ztrátu. Proto je třeba příčiny poklesů alkoholové výtěžnosti jednak analyzovat, jednak nalézt možnosti jejich odstranění, resp. způsoby minimalizace negativních faktorů. Hlavním cílem v tomto směru zůstává stále stabilní dosahování maximální výtěžnosti.

Průběh fermentace je podstatně ovlivňován složením melasy, zejména jejího necukerného podílu. Z hlediska známých inhibičních účinků je nutné věnovat pozornost zejména vlivu dusitanů (popřípadě dusičnanů), pesticidů a těkavých mastných kyselin s počtem uhlíků C₁—C₆ (dále označovaných TMK).

2. OBECNÁ CHARAKTERISTIKA

TMK jsou v melase přítomné jednak jako přirozené složky původní řepné hmoty, jednak vznikají druhotně — mikrobiální činností (např. při nevhodném skladování řepy) nebo během vlastního technologického procesu (při čištění štáv). Zvýšení obsahu TMK může dále sou-

vetit i s některými vnějšími technologickými zásahy, ke kterým při výrobě cukru dochází (např. přídavek formaldehydu).

Obsah TMK se u nás stanovuje pouze jako celkový a vyjadřuje podle metodiky čl. 45 ČSN 56 0246 z roku 1964 jako obsah kyseliny octové. Jeho hodnota se v posledních letech pohybuje okolo 1 %. Vliv jednotlivých TMK na fermentaci však není stejný. Kromě stanovení celkového obsahu TMK je proto také třeba zjišťovat jejich poměrné zastoupení. Právě rozdílnost obsahů jednotlivých kyselin (hlavně nižších) může, i při konstantním celkovém obsahu, různě ovlivňovat průběh fermentačního procesu. Z tohoto důvodu vzniká prvořadý úkol přesného stanovení obsahu jednotlivých TMK.

Jední z prvních autorů, kteří publikovali stanovení TMK v melase, byli v roce 1970 Žákovska [1] a v roce 1972 Švec a Melník [2]. Popsali stanovení TMK metodou pářové chromatografie (PC), Žákovska navíc metodou plynové chromatografie (GC). Získané hodnoty obsahu jednotlivých TMK se však z dnešního pohledu jeví pouze jako orientační.

Z pozdějších prací, uvádějících konkrétní zjištěné obsahy jednotlivých TMK, je nutné uvést práce Tressela et al. [3], který pro tento účel využil možnosti spojení plynové chromatografie a hmotové spektrometrie (GC-MS), a u nás Hrivňáka et al. [4], který aplikoval metodu kapilární GC. Z posledních rozsáhlejších prací stojí za pozornost studie Fiedlera et al. [5], obsahující podrobnou analýzu všech v melase přítomných kyselin metodou GC-MS.

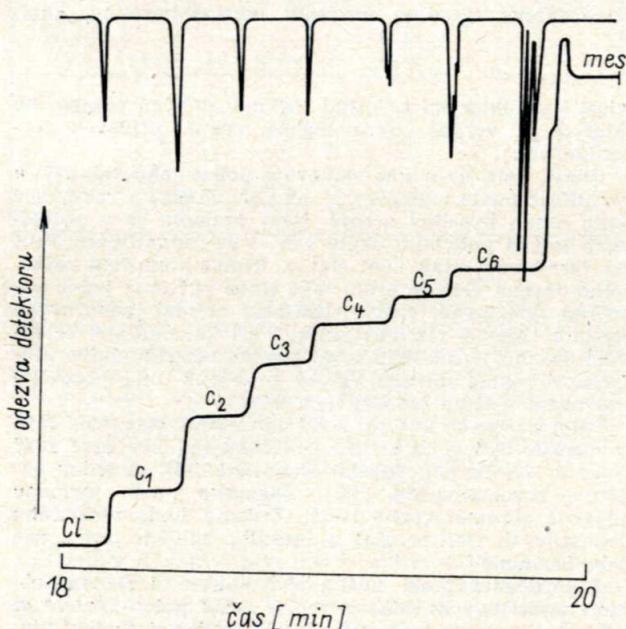
Ke stanovení TMK se používá různých chromatografických technik. Nejčastěji jsou publikována stanovení metodou GLC. Odlišné způsoby aplikace i různé modifikace této metody však poskytují výsledky, ležící v poměrně širokých rozmezích. Kromě toho pouze při použití málo dostupného systému GC-MS se podařilo stanovit obsah kyseliny mravenčí [5] (při jejím stanovení metodou GC nelze použít FID detektor). A právě tato kyselina může z hlediska vlivu na průběh fermentačního procesu představovat důležitou veličinu. Byla proto zkoumána možnost použít pro stanovení TMK v melase jinou, vhodnější instrumentální metodu.

V literatuře byly nalezeny práce Baldestena [6] a Heovena [7], popisující stanovení TMK v různých potravinách a produktech fermentačních procesů s použitím metody kapilární izotachoforézy (ITP). Protože i v aplikacním listě tuzemského ITP analyzátoru [8] je uvedena možnost stanovení jednotlivých TMK (pro krmné siláže), byla tato metoda aplikována i na stanovení TMK v melase. Klasická GLC metoda byla použita jako srovnávací.

3. ANALYTICKÁ ČÁST

Stanovení TMK vzorků melas bylo provedeno na izotachoforetickém automatickém analyzátoru ZKI 01 (výrobce ÚRVJT Spišská Nová Ves, CSSR). Analýza byla prováděna při laboratorní teplotě ve dvou kapilárách

— předseparační, průměru 0,8 mm a délky 200 mm, spojené s analytickou, průměru 0,3 mm a délky 200 mm. Hnací proud předseparační kapilárou byl 250 μ A, analytickou 30 μ A. Vodící elektrolyt byl tvořen vodným roztokem histidin chlorid-histidin o koncentraci 10^{-2} mol l⁻¹ každé ze složek. Do vodícího elektrolytu byla jako aditivum pro potlačení elektroosmózy přidána hydroxyethylcelulóza v množství 1 g/l. Zakončujícím elektrolytem byl vodný roztok morfolinethansulfonové kyseliny koncentrace $5 \cdot 10^{-3}$ mol l⁻¹, upravený 1,1,1-tris(hydroxymetyl)aminometanem (TRIS) na pH = 6,4. Vzorek byl dávkován dávkovacím kohoutem v objemu 23,6 μ l. Analýza trvala 20 minut. Detekce byla vodivostní. Záznam byl pořizován na dvouliniovém zapisovači TZ 4200 (výrobce Laboratorní přístroje Praha, ČSSR) při rychlosti posuvu 6 cm/min. Charakteristický izotachoforeogram směsi TMK je zobrazen na obr. 1.

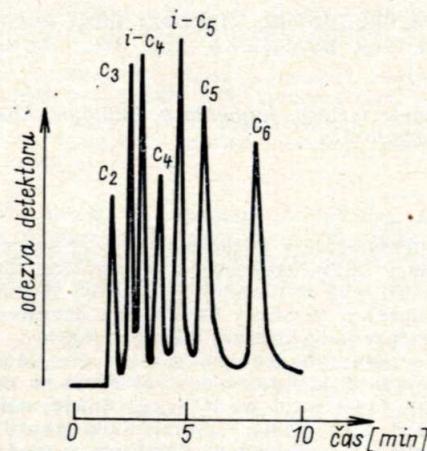


Obr. 1. Izotachoforeogram směsi těkavých mastných kyselin

Kalibrace přístroje byla prováděna metodou vnějšího standardu. Kalibrační směs TMK C₁—C₆ byla připravena z vodních roztoků jednotlivých kyselin. Koncentrace roztoků byly stanoveny titrací NaOH ($C = 0,01$ mol l⁻¹) na fenolftalein.

Pro přípravu vzorků byly modifikovány postupy, po- psané Doležálkem et al. [9], Jelínkem et al. [10] a dalšími autory. Navážka asi 2 g vzorku melasy byla rozpuštěna ve 100 ml destilované vody a kvantitativně převedena do destilačního přístroje na stanovení dusíku podle Kjeldahla. Po přídavku 10 ml 25% H₂SO₄ byly těkavé kyseliny destilovány s vodní párou do destilátu kvantitativně. Pro výpočet obsahu jednotlivých TMK v původních vzorcích melasy je nutné stanovit koeficient destilace, to znamená podíl každé kyseliny, přecházející za daných experimentálních podmínek ze zředěného roztoku vzorku do daného objemu jímaného destilátu. Tyto koeficienty byly stanoveny jednak na základě destilace roztoků kalibračních směsí čistých kyselin, jednak z destilace vzorků zředěné melasy se standardním přídavkem kyselin. Oběma způsoby byly získány shodné hodnoty, souhrnně uvedené v tabulce 2.

sorpční místa, zabraňuje stínovému efektu a odstraňuje z kolony zbytky méně těkavých látek. Současně uvolňuje TMK C₂—C₆ ze svých solí. Teplota kolony v průběhu analýzy lineárně vzrůstala od 120 °C do 160 °C rychlosť 4 °C/min. Průtok nosného plynu—dusíku byl 40 ml/min při tlaku před kolonou 1,2 · 10⁵ Pa. Použity plamenionizační detektor FID měl teplotu 180 °C, přívod vzduchu 500 ml/min a vodíku 35 ml/min. Záznam byl pořizován a automaticky vyhodnocován na integrátoru Spectra-Physics SP 4100 (USA). Rychlosť posuvu záznamu byla 0,5 cm/min. Typický chromatogram směsi TMK je zobrazen na obr. 2.



Obr. 2. Chromatogram směsi těkavých mastných kyselin

Kalibrace chromatografu byla prováděna metodou vnějšího standardu stejnými roztoky, jako kalibrace ITP analyzátoru.

Po provedení GLC analýzy byly všechny zkonzentrovány vzorky analyzovány ještě opětovně metodou ITP.

TMK nepřecházejí při destilaci s vodní párou do destilátu kvantitativně. Pro výpočet obsahu jednotlivých TMK v původních vzorcích melasy je nutné stanovit koeficient destilace, to znamená podíl každé kyseliny, přecházející za daných experimentálních podmínek ze zředěného roztoku vzorku do daného objemu jímaného destilátu. Tyto koeficienty byly stanoveny jednak na základě destilace roztoků kalibračních směsí čistých kyselin, jednak z destilace vzorků zředěné melasy se standardním přídavkem kyselin. Oběma způsoby byly získány shodné hodnoty, souhrnně uvedené v tabulce 2.

Tabulka 2. Hodnoty experimentálně zjištěných koeficientů destilace

Kyselina mravenčí	1,75
Kyselina octová	1,34
Kyselina propionová	1,13
Kyselina máselná	1,04
Kyselina valerová	1,02
Kyselina kapronová	1,02

Je známo, že převážný podíl TMK v melase (přes 80 %) připadá na kyselinu octovou a mravenčí. Z hlediska možných inhibičních vlivů v průběhu fermentačního procesu je proto nutné zabývat se především těmito dvěma kyselinami. Je třeba provést a vyhodnotit množství kyselin, které mají vliv na proces. Kyselina mravenčí má vliv na rychlosť růstu kvasnic a kyselina octová má vliv na rychlosť růstu kvasnic a kyseliny.

GLC analýza byla prováděna na plynovém chromatografu CHROM 5 (výrobce Laboratorní přístroje Praha, ČSSR) se skleněnou náplňovou kolonou délky 1200 mm. Použitou náplň byl Carbopack C, smočený 3 % Carbowaxu 20 M a kyselinou tereftalovou. Nástrík byl 2 μ l vzorku při teplotě 170 °C. Před nástríkem bylo do každého vzorku přidáváno 2 % kyseliny mravenčí (20 μ l/ml). Kyselina mravenčí přednostně obsazuje aktivní

pozici v koloně, což je důvodem pro vysokou rychlosť růstu kvasnic. Kyselina octová má vliv na rychlosť růstu kvasnic a kyseliny.

Tabulka 3.

	Obsah kyseliny mravenčí [hm. %]	Obsah kyseliny octové [hm. %]	Obsah kyseliny propionové [hm. %]	Obsah kyseliny izomáselné [hm. %]	Obsah kyseliny máselné [hm. %]	Obsah kyseliny izovalerové [hm. %]	Obsah kyseliny valerové [hm. %]	Obsah kyseliny kapronové [hm. %]	Σ kyselin stanov. ITP [hm. %]	Σ kyselin stanov. ITP (jako oct.) [hm. %]	Σ kyselin titračné [hm. %]
tržinová melasa	0,298	—	0,174	0,280	0,034	0,014	stopa	0	0,042	0,020	stopa
	0,326	0,310	0,190	0,169	0,025	—	stopa	—	0,030	—	stopa
polštá melasa	0,200	—	0,402	0,690	0,060	0,047	0,010	0,007	0,053	0,032	0,019
	0,161	0,175	0,420	0,405	0,055	—	0,008	—	0,045	—	0,017
melasa z cukrovaru	0,355	—	0,496	0,764	0,048	0,023	stopa	stopa	0,053	0,022	0,025
	0,337	0,329	0,516	0,492	0,038	—	stopa	—	0,037	—	0,020
melasa z lihovaru	0,333	—	0,489	0,787	0,034	0,040	0,027	0,010	0,073	0,023	0,012
	0,308	0,305	0,477	0,470	0,023	—	0,025	—	0,044	—	0,011

Charakteristické výsledky obsahů TMK:

- 1 — analýza ITP po separaci přeháněním s vodní párou
- 2 — analýzy GLC po zkonzentrování odpařením
- 3 — analýza ITP po zkonzentrování odpařením
- 4 — analýza ITP přímá (po naředění melasy vodou)

1	2
3	4 —

vyšších kyselin nelze tímto zjednodušeným postupem v daném operačním systému stanovovat z důvodu přítomnosti rušivých složek.

4. VÝSLEDKY

Pro účely práce bylo analyzováno celkem 12 různých melas. Výběr byl proveden s ohledem na reprezentativnost zastoupení druhů, dodavatelů a odběratele i oblastí: tržinová melasa z Kuby, řepná melasa z PLR, melasa z 5 cukrovarů a 5 lihovarů. Charakteristické výsledky vzorku z každé uvedené skupiny, získané popsanými způsoby analýzy, jsou souhrnně uvedeny v tabulce 3.

S ohledem na lihovarskou výrobu bylo cílem práce získat přehled o obsahu TMK v tuzemských řepných melasích. Proto je v tabulce 4 uveden přehled nejnižších, nejvyšších a průměrných obsahů jednotlivých TMK, získaných ITP analýzou souboru odebraných vzorků.

Tabulka 4. Hodnoty obsahu TMK v tuzemských melasách, zjištěné ITP ve srovnání s údaji, publikovanými Fiedlerem et al. (5)

	Min. [hm. %]	Max. [hm. %]	Průměr [hm. %]	Ø Fiedler [hm. %]
Kyselina mravenčí	0,280	0,419	0,329	0,2320
Kyselina octová	0,389	0,575	0,456	0,5470
Kyselina propionová	0,023	0,057	0,040	0,0010
Kyselina izomáselná	stopa	0,030	0,015	0,0018
Kyselina máselná	0,042	0,083	0,067	0,0077
Kyselina izovalerová	stopa	0,030	0,016	0,0029
Kyselina valerová	stopa	0,020	0,012	0,0017
Kyselina kapronová	stopa	0,027	0,008	0,0010

ovlivňuje izotachoforeicky stanovená množství, což je hlavní přednost metody. Kromě toho shoda, dosažená mezi výsledky analýzy obsahu kyseliny mravenčí a octové v destilátu a výsledky přímého stanovení těchto kyselin ve zředěných vzorcích melasy, dokazuje vhodnost volby metody ITP pro operativně rychlá a současně přesná stanovení dvou nejdůležitějších TMK.

Při koncentrování roztoků separovaných TMK nastává vesměs pokles jejich obsahu, s výjimkou kyseliny octové, u které naopak obsah vzrůstá (viz tabulka 3).

Přesnost stanovení TMK metodou ITP je patrná rovněž z porovnání titračně stanovených celkových množství TMK (vyjádřených jako obsah kyseliny octové) a součtu obsahů jednotlivých TMK, zjištěných metodou ITP (přeypočtených rovněž na kyselinu octovou). Titračně stanovená množství jsou pouze o 1—10 % nižší, což lze přičítat úniku malých množství kyselin při titraci.

Porovnání výsledků, získaných metodami ITP a GLC, nesplnilo očekávání. Kyselinu mravenčí nebylo možné metodou GLC v daném rozsahu koncentrací (ani při po-

Tabulka 5. Citlivost metody ITP pro stanovení TMK

	Nejnižší detektovatelné množství [ng/mm zóny]	Nejnižší stanovitelná koncentrace [µg/l]
Kyselina mravenčí	11,5	490
Kyselina octová	14,0	600
Kyselina propionová	18,1	770
Kyselina máselná	18,9	800
Kyselina valerová	21,3	900
Kyselina kapronová	21,7	960

Pro úplnost popisu použití metody ITP ke stanovení TMK v melase je třeba uvést ještě citlivost použitého operačního systému. Byla zjištěna nejnižší detektovatelná množství jednotlivých TMK a nejnižší stanovitelné koncentrace. Vypočtené hodnoty jsou obsaženy v tabulce 5.

Výsledky, uvedené v tabulce 3, dokumentují nejen použitelnost, ale i dobrou reprodukovatelnost metody ITP. Separace TMK přeháněním s vodní párou v podstatě ne-

užití katharometru) vůbec stanovovat. Metodou GLC zjištěné hodnoty obsahu kyseliny octové byly o 50—70 % vyšší, ostatních TMK naopak o 30—50 % nižší než hodnoty, získané metodou ITP. Součet obsahů jednotlivých TMK chromatograficky stanovených (po přeypočtu na kyselinu octovou) se pak zcela odlišoval od hodnoty, stanovené titračně. Použití metody GLC pro stanovení TMK v melase zvoleným postupem se tedy prokázalo jako nevhodné.

Příčina neúspěchu může spočívat v nežádoucích interakcích dalších těkavých látek, přecházejících při přehánění melasy vodní párou do destilátu. Bylo by v důsledku toho nutné použít další separační krok, např. extrakci do nevodného prostředí (byl použit ether [4] nebo směs pentan + ether [3]), popřípadě eliminovat nežádoucí vlivy spojením GC-MS. Současně se jeví nezbytné prověřovat každý krok přípravy vzorku ke GLC analýze standardními přídavky jednotlivých TMK. Řešení problematiky analýzy TMK v melase metodou GLC (s použitím náplňové kolony) představuje samostatný celek, přesahující rámec této práce.

Ze souhrnných výsledků tabulky 4 lze konstatovat, že průměrné obsahy všech TMK, s výjimkou kyseliny octové, jsou v tuzemských melasách 5–10krát vyšší než hodnoty obsahů, publikovaných v zahraničí [3, 5]. Hodnoty obsahu kyseliny octové jsou srovnatelné.

5. ZÁVĚR

Zvláštní pozornost je nutné věnovat obsahu kyseliny mravenčí. Tuzemské melasy vykazují obsahy asi o 1000 mg/kg (0,1 hm. %) vyšší než melasy analyzované v zahraničí (tabulka 4), i než melasa polská (tabulka 3). Protože za posledních 5 let se zvýšil průměrný obsah celkového množství TMK v tuzemských melasách až o 30 % (z hodnoty 0,77 hm. % v roce 1980 na hodnotu 1,02 hm. % v roce 1985 [11], je třeba se v rámci řešení problematiky poklesů alkoholové výtěžnosti melas zabývat otázkou, zda přítomná zvýšená množství kyseliny mravenčí (popřípadě také kyseliny propionové) nemohou uplatnit svůj vliv na průběh fermentačního procesu a v případě zjištění že ano, zda lze tato množství v průběhu technologie výroby cukru nějakým způsobem ovlivňovat. Tato práce by měla sloužit jako podklad k řešení naznačených úkolů.

Lektorovala Ing. Zdeňka Vozňáková, CSc.

Literatura

- [1] ŽAKOVSKA Z.: Roczn. Technol. Chem. Žywn. **19**, 1970, s. 37–45.
- [2] ŠVEC V. N., MELNIK A. N.: Ferment. Spir. Prom. **4**, 1972, s. 41–42.
- [3] TRESSL R., JAKOB R., KOSSA T., BRONN W. K.: Branntweinwirtsch. **116**, 1978, č. 8, s. 117–119.
- [4] HŘIVNÁK J., MEDVĚD M.: Kvas. prům. **22**, 1976, č. 10, s. 232 až 233.
- [5] FIEDLER A., JAKOB R., TRESSL R., BRONN W. K.: Branntweinwirtsch. **121**, 1981, s. 202–203.
- [6] BALDESTEN A., HJALMARSSON S. G., FRASENIUS Z.: Anal. Chem. **290**, 1978, s. 148–149.
- [7] VAN DER HEoven J. S., FRANKEN H. C. M.: Applied and Environmental Microbiol. **35**, 1978, č. 1, s. 17–23.
- [8] Aplikační list č. 2 ÚŘVJT Spišská Nová Ves k přístroji ZKI 01.
- [9] DOLEŽÁLEK J., HLADÍK I., BŘEZINA P.: Příručka pro cvičení z chemie a technologie mléka, SNTL Praha (1980).
- [10] JELÍNEK J., BŘEZINA P., VELÍŠEK J.: Mlékařské listy **8**, 1982, č. 6, s. 128–130.
- [11] LANGPAULOVÁ J.: Kvas. prům. **29**, 1983, č. 3, s. 175–178.

Procházka, L. - Kvasnička, F. - Štechová, A.: Stanovení těkavých mastných kyselin v melase. Kvas. prům. **32**, 1986, č. 2, s. 33–36.

Jelikož průběh fermentace melasy je ovlivňován složením jejího necukerného podílu, je třeba analyzovat přítomná množství možných inhibitorů. Ke stanovení

obsahu jednotlivých těkavých mastných kyselin bylo použito metody kapilární izotachoforezy (ITP). Jednotlivé kyseliny byly stanoveny po separaci destilací s vodní párou. Metodu se podařilo kromě toho modifikovat pro stanovení kyseliny mravenčí a octové v melase přímo po zředění vodou. Ze získaných výsledků je nutné věnovat zvýšenou pozornost zjištění, že obsah kyseliny mravenčí v tuzemských melasách je asi o 0,1 hm. % (1000 mg/kg) vyšší než v melasách zahraničních.

Procházka, L., Kvasnička, F., Štechová, A.: Oпределение летучих жирных кислот в мелasse. Квас. прум. 32, 1986, № 2, стр. 33—36.

Ввиду того, что на ферментацию мелассы оказывает влияние состав ее несахаристых компонент, необходимо анализировать присутствующее количества возможных ингибиторов. Для определения содержания отдельных кислот был применен метод капиллярного изотахофореза (ITP). Отдельные кислоты были определены после отделения путем дистилляции с водяным паром. Метод удалось видоизменить для целей прямого определения муравьиной и уксусной кислот в мелассе прямо. только после ее разбавления водой. Из полученных результатов надо уделить внимание установлению, что содержание муравьиной кислоты в отечественных мелассах составляет приблизительно на 0,1 масс. % (1000 мг/кг) выше чем в мелассах зарубежного происхождения.

Procházka, L. - Kvasnička, F. - Štechová, A.: Determination of Volatile Fatty Acids in Molasses. Kvas. prům. **32**, 1986. No. 2, pp. 33—36.

An analysis of possible inhibitors in molasses has to be made since the fermentation of molasses is affected by the quantity of its non-saccharide compounds. The method of the capillary isotachophoresis was used to determine the quantity of the individual volatile fatty acids. The individual acids were determined after their separation by the steam distillation. The method was modified for the direct determination of formic and acetic acids only after the dilution of molasses with water. The results showed that the level of formic acid in the domestic molasses is about 0.1 % W/W (1000 mg · kg⁻¹) higher than that in the foreign ones.

Procházka, L. - Kvasnička, F. - Štechová, A.: Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren in der Melasse. Kvas. prům. **32**, 1986, Nr. 2, S. 33–36.

Weil der Verlauf der Fermentation der Melasse durch die Zusammensetzung ihres Nichtzucker-Anteils beeinflusst wird, müssen die anwesenden Mengen der möglichen Inhibitoren analysiert werden. Zur Bestimmung des Gehalts der einzelnen flüchtigen Fettsäuren wurde die Methode der kapillären Isotachophorese (ITP) appliziert. Die einzelnen Säuren wurden nach der Separation mittels Destillation mit Wasserdampf bestimmt. Außerdem ist es gelungen, die Methode für die direkte Bestimmung der Ameisensäure und Essigsäure in der Melasse direkt, nur nach Verdünnung mit Wasser, zu modifizieren. Aus den erzielten Ergebnissen sollte bedeckende Aufmerksamkeit der Feststellung gewidmet werden, daß der Gehalt der Ameisensäure in den inländischen Melassen ca um 0,1 M. % (100 mg/kg) höher liegt als in den ausländischen Melassen.