

Hodnocení autenticity kvasného lihového octa (část I): Způsoby výroby a metody analýzy

Authenticity Assessment of Spirit Vinegar (Part I): Production and Analysis Methods

ADÉLA GRÉGROVÁ¹, HELENA ČÍŽKOVÁ¹, JIŘÍ MAZÁČ², MICHAL VOLDŘICH¹

¹ Ústav konzervace potravin, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6 / Department of Food Preservation, Institute of Chemical Technology Prague, Technická 5, 166 28 Prague 6, Czech Republic

² Celně technická laboratoř Praha, Budějovická 7, 140 96 Praha 4 / Customs Technical Laboratory Prague, Budejovicka 7, 140 96 Prague 4, Czech Republic

e-mail: Helena.Cizkova@vscht.cz

Grégrová, A. – Čížková, H. – Mazáč, J. – Voldřich, M.: Hodnocení autenticity kvasného lihového octa (část I): Způsoby výroby a metody analýzy. Kvasny Prum. 58, 2012, č. 10, s. 309–312.

V posledních letech se objevilo podezření na falšování octů přidavkem syntetické kyseliny octové. Detekce falšování je založena na sledování markerů indikujících nedodržení technologického postupu, snížení obsahu přirozených složek suroviny nebo složek vznikajících při octovém kvašení. Falšované octy mohou obsahovat také složky vnesené syntetickým produktem, prekursorů z výroby. Možnosti použití chemometrických markerů jsou omezené; v případě kvasných octů je možné využít stanovení složek výchozích surovin, u lihových octů je však produkt obvykle velmi čistý. Nejspolehlivějším nástrojem pro autentizaci octů se jeví izotopová analýza SNIF-NMR a IRMS.

Grégrová, A. – Čížková, H. – Mazáč, J. – Voldřich, M.: Authenticity assessment of spirit vinegar (Part I): Production and analysis methods. Kvasny Prum. 58, 2012, No. 10, p. 309–312.

In recent years, suspicions arose that vinegars may be adulterated by an addition of synthetic acetic acid. Detection of adulteration is based on tracking markers that indicate a failure in compliance with technological processes, reduction of natural components of raw materials or components resulting from vinegar fermentation. Adulterated vinegars may also contain precursors of the production of synthetic products. Application possibilities of chemometric markers are limited; in case of fermented vinegars the determination of the components derived from raw materials can be used, but spirit vinegars are usually very pure. Isotopic analyses, SNIF-NMR and IRMS, seem to be the most reliable tools for the authentication of vinegars.

Grégrová, A. – Čížková, H. – Mazáč, J. – Voldřich, M.: Die Auswertung der Authentizität des Branntweinessigs. (Teil I.) Herstellungsverfahren und Analysenmethoden. Kvasny Prum. 58, 2012, Nr. 10, S. 309–312.

In den letzten Jahren wurde eine Verdächtigung über die Essigfälschung durch die Zugabe einer synthetischen Essigsäure erschienen. Die Detektion der Fälschung wird durch die Verfolgungsmarken gegründet, die die Nichteinhaltung des technologischen Verfahrens, Reduzierung des Gehalts an natürlichen Bestandteilen des Rohstoffes oder durch die Essiggärung entstandenen Bestandteile angeben. Die gefälschten Essige können auch die durch die synthetische Produkte verschleppten Bestandteile beinhalten und die Prekursoren aus der Produktion. Die Möglichkeiten einer Anwendung von chemometrischen Markern sind begrenzt, im Falle der Gärungssessige ist es schon möglich die Bestimmung von Ausgangsrohstoffbestandteilen auszunutzen, bei den Branntweinessigen ist Produkt herkömmlich sehr rein. Für die Authentizität des Branntweinessigs hat sich die Isotopenanalyse SNIF-NMR und IRMS als die verlässlichste erwiesen.

Klíčová slova: kvasný lihový ocet, syntetická octová kyselina, autenticita, způsoby výroby, metody analýzy

Keywords: spirit vinegar, synthetic acetic acid, authenticity, production methods, analysis methods

1 ÚVOD

Zředěný vodný roztok octové kyseliny, ocet, znalo lidstvo již v prehistorických dobách díky jeho tvorbě při kvašení ovoce. První zmínky o výrobě octa se objevují asi 10 000 let před Kristem. Octová kyselina je kapalina ostrého zápachu dokonale mísitelná s vodou. Přirozeně se vyskytuje v rostlinných i živočišných tkáních. Běžně se vyskytuje v rostlinách jak ve formě volné kyseliny, tak ve formě solí (octanů). Ve větším množství je obsažena v kvasicím ovoci. Je jednou z nejvýznamnějších průmyslových organických surovin, které se ročně na světě vyrobí přes 5 milionů tun (Kadlec et al., 2009; Bez kozervantů, 2012). Ocet našel téměř výhradní uplatnění v potravinářství jako konzervační látka (působí proti růstu bakterií a kvasinek) a okyselující prostředek. Dříve se ocet používal též jako lék a kosmetický prostředek (octové obklady). V potravinářství se kvasný (lihový) ocet využívá při výrobě celé řady produktů, jako jsou např. salátové zálivky, majonézy, kečupy, omáčky, nakládaná zelenina aj. (Kadlec et al., 2009; Bez kozervantů, 2012; Svoboda et al., 2005).

1 INTRODUCTION

Diluted aqueous solution of acetic acid – vinegar – mankind knew as early as prehistoric times through its production during the fermentation of fruit. The first mention of vinegar production occurred in about 10 000 years BC. Acetic acid is a liquid of sharp odour completely miscible with water. It occurs naturally in plant and animal tissues. It is often found in plants both in free acid form and in the form of salts (acetates). In the larger amount it is included in the fermenting fruit. It is one of the most important organic industrial raw materials in the world, annually is produced more than 5 million tons (Kadlec et al., 2009; Bez kozervantů, 2012).

Vinegar is mainly used in food as a preservative (inhibits the growth of bacteria and yeasts) and acidifying agent. Formerly vinegar was also applied as a medicine and cosmetic (acetic tiles). In the food industry spirit vinegar is used in the manufacture of a wide range of products such as salad dressings, mayonnaise, ketchups, sauces, pickles, etc. (Kadlec et al., 2009; Bez kozervantů, 2012; Svoboda et al., 2005).

Požadavky na složení a označování octa definuje Vyhláška č. 335/1997 Sb. (1997) v platném znění, dle níž se rozumí:

- kvasným octem okyselující potravina vyrobená výlučně biologickým procesem kysání lihu obohaceného živinami za pomoci octových bakterií,
- kvasným octem lihovým kvasný ocet vyrobený kysáním kvasného lihu pocházejícího ze škrobnatých nebo cukerných surovin (kyselost jako octová kyselina nejvýše 10 %); čirá tekutina, výskyt jemného sedimentu je přípustný; bezbarvá až slabě žlutá až žlutohnědá barva; vůně a chuť octová, podle použitých surovin, bez cizích pachů a příchutí,
- kvasným octem ochuceným kvasný ocet ochucený výtažky z koření nebo bylin, popřípadě bylinami nebo plody rostlin (kyselost jako octová kyselina nejvýše 10 %); čirá a opalizující tekutina, výskyt jemného sedimentu je přípustný, odstín odpovídající použitým surovinám, vůně a chuť octová, podle použitých surovin, bez cizích pachů a příchutí.

2 ZPŮSOBY VÝROBY OCTA

Pod pojmem ocet se obecně rozumí produkt, který je získáván buď jednostupňovým kvašením, tj. produkce octa bakteriemi octového kvašení přímo z ethanolu, nebo dvoustupňovým kvašením, tj. alkoholickým (konverze zkvasitelných cukrů na ethanol kvasinkami, obvykle rod *Saccharomyces*) a octovým (oxidace ethanolu bakteriemi, obvykle rod *Acetobacter*, octové bakterie), ze surovin zemědělského původu. Mikrobiální produkce octové kyseliny je tedy oxidativní proces, při němž dochází téměř kvantitativně k oxidaci ethanolu na octovou kyselinu. Média pro produkci kyseliny octové musí obsahovat ethanol a potřebné živiny pro růst a činnost bakterií (Kadlec et al., 2009; Erbe a Brückner, 1998; Tesfaye et al., 2002).

Hlavním substrátem (zdrojem uhlíku) pro výrobu octa je ethanol, jenž je obsažen v řadě alkoholických produktů (hroznové víno, vína ovocná, prokvašená sladina, pivo) nebo se z denaturátu (rafinovaný alkohol + denaturační činidlo) připraví ředina (nálev – ethanol a octová kyselina) (Kadlec et al., 2009).

Jako výchozí materiály jsou využívány víno, jablečný mošt, slad, rýžový kvas, syrovátka, koncentrovaný hroznový mošt a líh (Kadlec et al., 2009; Erbe a Brückner, 1998; Tesfaye et al., 2002). Podle zvyklostí a dostupnosti surovin se vyrábějí např. tyto druhy octů: vinné octy (Francie, Itálie), ovocné octy (Velká Británie, Německo, USA, Francie; např. jablečný ocet z jablečného vína – *cider*), obilné octy sladové (Velká Británie), lihové octy (ČR, Polsko, Německo, Rusko), rýžové octy (Japonsko; z rýžového kvasu) (Kadlec et al., 2009; Sellmer-Wilsberg, 2009).

V České republice se k výrobě octa používá rafinovaný líh (je možno použít i líh surový) vyrobený ze surového lihu melasového, bramborového nebo obilného. K výrobě octa však není povolen syntetický líh. Voda používaná k výrobě octa musí odpovídat normě pro pitnou vodu, tj. má být po stránce chemické a mikrobiologické nezávadná. Zatímco většina přírodních zdrojů použitých jako suroviny nepotřebuje přidávek živin (např. jablečného vína), při výrobě octa z lihových roztoků jednoznačně platí, že se živiny musí dávkovat. Ke zlepšení octovatění se doporučuje přidat do řediny malé množství glukosy, solí (např. K, Na, fosfáty, chloridy) a stopy Fe, Mn, Co aj. (Kadlec et al., 2009).

Způsoby výroby octa jsou (Kadlec et al., 2009; Tesfaye et al., 2002):

- povrchový způsob výroby (způsob orleánský, tzv. tradiční, pomalé octařství) – patří mezi nejstarší průmyslové způsoby výroby octa; jedním z povrchových způsobů je např. tvorba biofilmu bakterií na povrchu kapalného média, pod nímž protéká ředina (2 % hm. octová kyselina a 3,5 % obj. ethanol),
- metody rychlého octařství (hoblinová technologie) – výroba v ocetnicích – v reaktorech s imobilizovanými octovými bakteriemi (většinou jsou bakterie imobilizovány na bukových hoblinách, které jsou uloženy na dřevěném roštu); hlavním předpokladem dobré funkce ocetnice je, aby se dosáhlo co největšího styku kyslíku a substrátu s bakteriemi; vnitřek ocetnice se skládá ze tří prostorů – horní (sběrný), střední (reakční, oxidační) a spodní (sběrný),
- submerzní metoda výroby octa – v současnosti nejrozšířenější metoda; oxidace ethanolu probíhá v nádobách z nerezavějící oceli vybavených míchadly, účinným chlazením a aeračním zařízením; může se realizovat jako vsádkový, přítokovaný diskontinuální nebo kontinuální proces (jednostupňový nebo dvoustupňový); většinou se provádí jako vsádkový (jednorázový) proces; rozdíl proti výrobě hoblinovou metodou v reaktorech s imobilizovanými

In accordance with the current legislation (Directive No. 335/1997 Coll., 1997):

- Vinegar – is an acidifying food made exclusively by the biological process of fermentation of spirit enriched with nutrients with the help of vinegar bacteria
- Spirit vinegar – is made by fermentation of alcohol derived from starch or sugar raw materials (acidity expressed as acetic acid up to 10%); clear liquid, the occurrence of fine sediment is admissible; colourless to pale yellow to yellow-brown colour, aroma and taste of acetic acid, according to the raw material, free from foreign odours and flavours
- Flavoured vinegar – is flavoured with extracts of herbs or spices or herbs or fruits of plants (acidity expressed as acetic acid up to 10%); clear and opalescent liquid, the occurrence of fine sediment is admissible; colour according to the raw material, aroma and taste of acetic acid, according to the raw material, free from foreign odours and flavours

2 PRODUCTION METHODS OF VINEGAR

The term vinegar is generally defined as a product that is obtained by either single-stage fermentation, i.e. the production of vinegar by acetic acid bacteria from ethanol, or two-stage fermentation, i.e. alcohol (conversion of fermentable sugars to ethanol by yeast, usually genus *Saccharomyces*) and acetic (oxidation of ethanol bacteria, usually genus *Acetobacter*, acetic acid bacteria), from raw materials of agricultural origin. Microbial production of acetic acid is oxidative process that occurs almost quantitatively to oxidize ethanol to acetic acid. Media for the production of acetic acid and ethanol must contain the necessary nutrients for growth and activity of bacteria (Kadlec et al., 2009; Erbe a Brückner, 1998; Tesfaye et al., 2002).

The main substrate (carbon source) for the production of vinegar is ethanol, which is found in number of alcoholic products (grapes, fruit wines, fermented wort, beer) or vinegar stock (brew – ethanol and acetic acid) is prepared from denature (refined alcohol + denaturing agent) (Kadlec et al., 2009).

Initial materials for vinegar production include wine, cider, malt, yeast rice, whey, concentrated grape juice and alcohol (Kadlec et al., 2009; Erbe a Brückner, 1998; Tesfaye et al., 2002). According to the practice and availability of raw materials these types of vinegars are produced: wine vinegars (France, Italy), fruit vinegars (Great Britain, Germany, USA, France, e.g. apple vinegar from apple wine – *cider*), cereal malt vinegars (Great Britain), spirit vinegars (Czech Republic, Poland, Germany, Russia), rice vinegars (Japan, the rice mash) (Kadlec et al., 2009; Sellmer-Wilsberg, 2009).

In the Czech Republic refined alcohol (made from raw molasses alcohol, potato or grain alcohol) is used for the production of vinegar (it is possible to use raw alcohol). For the production of vinegar it is not allowed to use synthetic alcohol. Water used in the manufacture of vinegar must meet drinking water standards, i.e. it must be in terms of chemical and microbiological safe. Whereas the most natural resources used as raw materials do not need the addition of nutrients (e.g. *cider*). In the manufacture of vinegar from alcoholic solutions, the nutrients must be dosed. To improve acetic fermentation it is recommended to add a small amount of glucose, salts (e.g. K, Na, phosphates, chlorides) and traces of Fe, Mn, Co, etc. (Kadlec et al., 2009).

The following methods are used for the production of vinegars (Kadlec et al., 2009; Tesfaye et al., 2002):

- Surface production method (method of Orleans, the traditional slow method) – one of the oldest methods of industrial vinegar production; e.g. surface biofilm bacteria on the surface of liquid media under which vinegar stock flows (2.00 wt. % of acetic acid and 3.50 vol. % of ethanol)
- Rapid methods (shaving technology) – production in vinegar generators – reactors with immobilized acetic bacteria (bacteria are mostly immobilized on beech shavings, which are stored on wooden grid); main prerequisite for a good vinegar generator function is to achieve the greatest possible contact with oxygen and substrate with bacteria; vinegar generator interior consists of three spaces – upper (collecting), medium (reaction, oxidation) and bottom (collecting)
- Submerged vinegar production method – currently the most widely used method, the oxidation of ethanol takes place in the containers made of stainless steel equipped with stirrers, efficient cooling and aeration equipment, it may be implemented as the batch, fed batch or continuous process (single stage or two stage); it is usually done as the batch (single) process; the difference compa-

bakteriemi je v tom, že bakterie nejsou zakotveny, ale jsou volně a homogenně rozptýleny v celém objemu řediny.

V tužemských podmínkách je kvasný lihový ocet majoritně získáván submerzní metodou, jednostupňovým kvašením přímo z ethanolu.

3 MOŽNOSTI FALŠOVÁNÍ KVASNÉHO LIHOVÉHO OCTA

Z pohledu autenticity octa je významným problémem octářského průmyslu a) obtížné rozlišení mezi vysoce ceněným a kvalitním vinným nebo balzamikovým octem (jedná se o vinný ocet vyráběný ze zahušťovaného moštu vinných hroznů odrůdy Trebbiano; svoji nasládlou kořenitou chuť získává až po několikaletém zrání v sudech) a jejich levnějšími alternativami ze sladu a alkoholu a/nebo b) ocet znehodnocený zředěnou syntetickou kyselinou octovou. Přestože ocet nepatří mezi majoritní komodity, jeho falšování významně poškozuje jak poctivé výrobce, tak spotřebitele. Navíc existuje nebezpečí, že použitá, ale na etiketě výrobku neoznačená, syntetická kyselina octová nebude splňovat podmínky na potravinářské aditivum a bude obsahovat zdravotně závadné doprovodné látky pocházející z ropné suroviny.

V České republice mohou někdy nastat problémy s množstvím vyráběného octa, který nedokáže pokrýt aktuální poptávku, nebo se cena za litr octa liší v závislosti na ceně a dostupnosti ethanolu na trhu. Přední čeští producenti octa již několikrát varovali před podezřelým octem v distribuční síti. Indikátory byly zejména cena, nestandardní senzorické vlastnosti (kvasný ocet obsahuje i složky pocházející z původní suroviny a metabolity kvasného procesu, které ovlivňují chuť, vůni i obsah biologicky aktivních látek) a také vyšší koncentrace kyseliny octové v octě, které nelze při kvašení dosáhnout. Příkladem může být výrobek obsahující koncentrovanou 70 % syntetickou octovou kyselinu dodaný na český trh, o kterém jako o nebezpečném produktu (nebezpečí záměny s nápojem, nedostatečné označení) původem z Litvy informovalo v lednu 2012 Německo prostřednictvím Systému rychlého varování pro potraviny a krmiva (RASFF, *Rapid Alert System for Food and Feed*) (SZPI, 2012).

Lze očekávat, že se na našem trhu vyskytnou i konzervářské výrobky, u kterých je záměrně (částečně nebo úplně) nahrazen kvasný ocet syntetickou octovou kyselinou zředěnou vodou, případně je (chybně) zamlčena přítomnost syntetické octové kyseliny ve složení na etiketě daného produktu. Současná situace na trhu je taková, že u 90 % výrobků výrobci deklarují použití octa a u 10 % použití octové kyseliny.

4 METODY HODNOCENÍ AUTENTICITY

Prokázání syntetické octové kyseliny v octech je specifickým zájmem potravinářského průmyslu. K tomuto účelu lze podle literárních zdrojů využít následujících postupů:

- kvasný ocet obsahuje těkavé látky, které jsou typické pro suroviny používané pro výrobu octa a proběhlý kvasný proces (alifatické alkoholy, acetaldehyd, 3-hydroxy-2-butanon, butandiol, 5-acetoxymethyl-2-furfural); syntetická kyselina octová může obsahovat příměsi v závislosti na způsobu výroby (např. katalyzátory, sloučeniny pocházející z ropy) (Tesfaye et al., 2002; Caligiani et al., 2007),
- složení a obsah makro a mikroelementů je v syntetické octové kyselině odlišné (např. vyšší obsah těžkých kovů) (Crews, 2004),
- během kvašení potravin a nápojů jsou vytvářeny D-aminokyseliny (D-alanin, D-asparagová a D-glutamová kyselina), které mohou být u potravin využity jako chemické markery indikující přítomnost a aktivitu bakterií (u octů vyráběných dvoustupňovým způsobem mohou být využity jako markery kvasného procesu) (Erbe a Brückner, 1998),
- výše uvedené parametry ovlivňují senzorické vlastnosti, proto je pro hodnocení kvality a autenticity octa možno použít senzorickou analýzu; nízké koncentrace doprovodných kvasných metabolitů ovlivňují chuť kvasných octů; obdobně lze předpokládat, že rezidua prekurzorů z výroby syntetické octové kyseliny zvyšují „ostrost“ chuti a vůně (Tesfaye et al., 2002),
- pro průkazné ověření rostlinného původu kyseliny octové se jako rozhodčí používají izotopové metody založené na stanovení poměru stabilních izotopů vodíku ($^2\text{H}/^1\text{H}$) a uhlíku ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$), tedy SNIF-NMR a IRMS (Caligiani et al., 2007; Remaud et al., 1992; Hermann, 2001; Thomas a Jamin, 2009); poměry $^2\text{H}/^1\text{H}$ pro autentický ocet se pohybují v rozmezí 90 až 110 ppm v závislosti

red to shaving method in the reactors with immobilized bacteria is that bacteria are not anchored, but they are freely and homogeneously dispersed throughout the volume of vinegar stock

Under the domestic conditions spirit vinegar is mostly obtained by submerged one-stage fermentation of vinegar directly from ethanol.

3 POSSIBILITIES OF SPIRIT VINEGAR ADULTERATION

In terms of authenticity of vinegar, significant problem of vinegar industry is: a) difficult distinguishing between high quality and valued wine or balsamic vinegar (wine vinegar made from concentrated Trebbiano grape variety cider, its sweet spicy flavour gets up after several years of aging in barrels) and their cheaper alternatives made from malt and alcohol and/or b) vinegar adulterated with diluted synthetic acetic acid. Although vinegar is not the major commodity, its adulteration significantly harms both producers and consumers. Moreover, there is a danger that used synthetic acetic acid, but unmarked on the product label, does not comply with the food additive and include unhealthy substances derived from oil.

In the Czech Republic there are sometimes problems with available amount of vinegar; the price per liter of vinegar varies according to the price and availability of ethanol in the market. Prominent Czech producers of vinegar have repeatedly warned against suspected vinegar in the distribution chain. The indicators were mainly price, non-standard sensory properties (vinegar contains ingredients from the original raw materials and fermentation metabolites that affect the taste, aroma and content of biologically active substances) and also higher concentration of acetic acid in vinegar, which can not be achieved during the fermentation. In January 2012 Germany informed through the Rapid Alert System for Food and Feed (RASFF) about a hazardous product originated from Lithuania (likelihood of confusion with drink, inadequate labeling) containing concentrated 70% synthetic acetic acid supplied to the Czech market (SZPI, 2012).

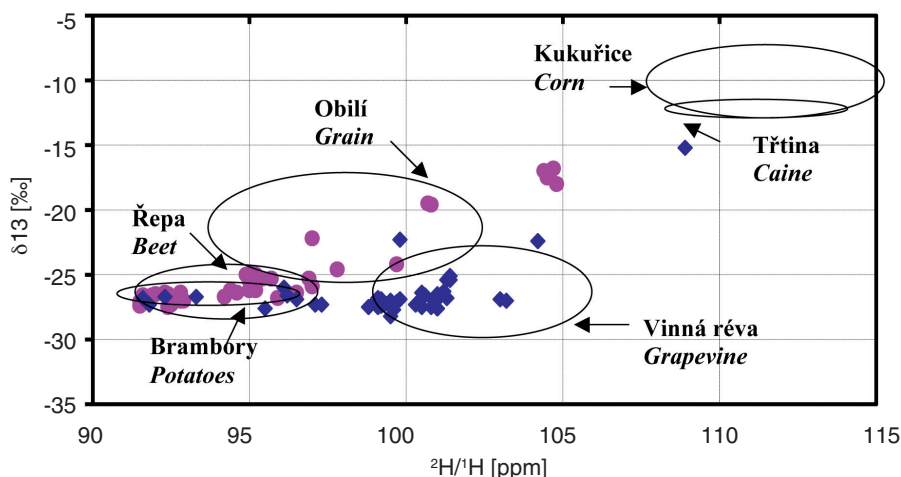
It can be expected to find canning products in our market, in which synthetic acetic acid diluted with water is intentionally used (partially or totally) as the substitute for vinegar and subsequently the addition of synthetic acetic acid is not indicated on the product label. The current market situation is such that 90% of manufacturers declare using of vinegar in their products and 10% using of acetic acid.

4 METHODS OF AUTHENTICITY ASSESSMENT

The determination of synthetic acetic acid in vinegars is a specific interest in the food industry. According to the literature, the following methods or approaches can be generally used for this purpose:

- Vinegar contains the volatiles which are typical for the raw materials used for vinegar production and the volatiles produced during the fermentation process (aliphatic alcohols, acetaldehyde, 3-hydroxy-2-butanon, butanediol, 5-acetoxymethyl-2-furfural); synthetic acid may contain adulterants depending on the production method (e.g. catalysts, compounds derived from oil) (Tesfaye et al., 2002; Caligiani et al., 2007)
- The macro and microelement profiles in synthetic acetic acid are significantly different from that of the authentic vinegar (e.g. higher content of heavy metals) (Crews, 2004)
- D-amino acids (D-alanine, D-aspartic and D-glutamic acid), which are produced during the fermentation process and which can be present also in vinegars, can be used as the markers indicated the presence and activity of bacteria (for vinegars produced in two-stage method can be used as the markers of the fermentation process) (Erbe a Brückner, 1998)
- The above parameters affect the sensory properties, for the quality and authenticity assessment of vinegar sensory analysis can be used; low concentrations of the metabolites derived from fermentation affect taste of vinegars, similarly it can be assumed that residues of the precursors from the production of synthetic acetic acid increase the intensity of taste and aroma (Tesfaye et al., 2002)
- The isotopic methods based on the determination of the ratios of stable isotopes of hydrogen ($^2\text{H}/^1\text{H}$) and carbon ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$), i.e. SNIF-NMR and IRMS, are used to characterize the botanical origin of acetic acid and to detect adulteration of vinegar by synthetic acetic acid (Caligiani et al., 2007; Remaud et al., 1992; Hermann, 2001; Thomas a Jamin, 2009). The ratios of $^2\text{H}/^1\text{H}$ range from 90 to 110 ppm for authentic vinegar (depending on botanical

Obr. 1 Určení botanického původu na základě poměru izotopů (uvedeno se souhlasem z Havelec P. a kol.) (Havelec et al., 2011) / Fig. 1 Determination of botanical origin based on the ratio of isotopes (reprinted with permission from Havelec P., et al.) (Havelec et al., 2011)



na botanickém původu, poměry pro syntetickou octovou kyselinu jsou v rozmezí 120 až 130 ppm. Hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ se pro ocet kvasného původu pohybují od -30 do -10 ‰, pro syntetickou kyselinu octovou od -40 do -30 ‰. Jak je vidět z obr. 1, je pro spolehlivé rozlišení původu vzorku nutné stanovení izotopů obou prvků.

origin) and from 120 to 130 ppm for synthetic acetic acid; the values of $\delta^{13}\text{C}$ range from -30 to -10 ‰ for fermented vinegar and from -40 to -30 ‰ for synthetic acetic acid; from Fig. 1 it is obvious that it is necessary to determine both isotope ratios for reliable distinguishing of the sample origin.

5 ZÁVĚR

Kvasný lihový ocet je tradičním českým výrobkem a oblíbeným ochucovadlem. Prokázání jeho falšování nahrazením nebo nedeklarovaným přidáním syntetické kyseliny octové je zájmem poctivých výrobců, kontrolních orgánů i koncových spotřebitelů. Metody kontroly autenticity octa, které reflektují základní vlastnosti a možné způsoby výroby, jsou založené především na stanovení charakteristických složek původní suroviny a metabolitů proběhlého kvasného procesu. Protože kvasný lihový ocet je na tyto markery poměrně chudý, je pro hodnocení jeho autenticity nutno použít stanovení většího počtu nezávislých parametrů nebo využít relativně finančně a instrumentálně náročnou analýzu stabilních izotopů vodíku a uhlíku.

Poděkování

Projekt byl financován z účelové podpory na specifický vysok školský výzkum MŠMT č. 21/2012 projektu MŠMT č. 6046137305 a z podpory projektu MZe č. QI91B283. Autoři děkují Ing. Kozlíkové z OKL a.s. Bzenec za poskytnuté vzorky a konzultaci naměřených výsledků.

Literatura / References

- BezKonzervantů: E 260 – kyselina octová [on-line], 2012: <http://www.bezkonzervantu.cz/ecka/e-260-kyselina-octova/> [cit. 20. 1. 2012].
- Caligiani, A., Acquotti, D., Palla, G., Bocchi, V., 2007: Identification and quantification of the main organic components of vinegars by high resolution ^1H NMR spectroscopy. *Anal. Chim. Acta* **585** (1): 110–119.
- Crews, C., 2004: Authenticity of vinegars. Final Report. In: foodbase [online]. London: Food Standards Agency, April 2004–http://www.foodbase.org.uk/admintools/reportdocuments/272-1-493_Vinegar_authenticity_draft_final_report.pdf [cit. 20. 2. 2012].
- Erbe, T., Brückner, H., 1998: Chiral amino acid analysis of vinegars using gas chromatography – selected ion monitoring mass spectrometry. *Z. Lebensm. Unters. Forsch. A* **207** (5): 400–409.
- Havelec, P., Mazáč, J., Schoula, R., 2011: Celně technická laboratoř a její úloha v oblasti kontroly potravin. Metody a kritéria pro ověřování autenticity potravin a potravinářských surovin. KEY Publishing, Ostrava. 22–28. ISBN 978-80-7418-124-5.
- Hermann, A., 2001: Determination of D/H isotope ratio in acetic acid from vinegars and pickled products by ^2H -NMR-spectroscopy. *Eur. Food. Res. Technol.* **212** (6): 683–686.
- Kadlec, P., Melzoch, K., Voldřich, M. et al., 2009: Technologie potravin, Co byste měli vědět o výrobě potravin? KEY Publishing s.r.o., Ostrava, 536 s. ISBN 978-80-7418-051-4.
- Remaud, G., Guillou, C., Vallet, C., Martin, G. J., 1992: A coupled NMR and MS isotopic method for the authentication of natural vinegars. *J. Anal. Chem.* **342** (4–5): 457–461.

5 CONCLUSIONS

Spirit vinegar is a traditional Czech product and favourite condiment and so possibilities of proving its adulteration made by substitution or undeclared addition of synthetic acetic acid are in the interest of honest manufacturers, official authorities and end consumers. Methods for monitoring the vinegar authenticity, while reflecting fundamental properties and possible production ways, are based mainly on determination of characteristic components of raw materials and fermentation metabolites. Because spirit vinegar is relatively poor in these markers, for its authentication it is necessary to use more independent parameters or to use relatively expensive and instrumentally demanding analysis of stable isotopes of hydrogen and carbon.

Acknowledgments

The research was supported by the Ministry of Education, Youth and Sports project No. 21/2012 and project No. 6046137305 and the Ministry of Agriculture project No. QI91B283. The authors express thanks to Ing. Kozlíková from the OKL Bzenec Company for the provided samples and consultation of the measured results.

- Sellmer-Wilsberg, S., 2009: Wine and Grape Vinegars, Chapter 9.: In: Vinegars of the World. 2009, 145–156. [on-line]. <http://www.springerlink.com/content/q3233776359675p5/fulltext.pdf> [cit. 15. 3. 2012].
- Svoboda, J. et al., 2005: Organická chemie I. VŠCHT v Praze, 310 s. ISBN 80-7080-561-7.
- SZPI [online], 2012: <http://www.szpi.gov.cz/docDetail.aspx?docid=1035109&docType=ART&nid=11913> [30. 1. 2012].
- Tesfaye, W., Morales, M. L., García-Parrilla, M. C., Troncoso, A. M., 2002: Wine vinegar: technology, authenticity and quality evaluation. *Trends in Food. Sci. & Technol.* **13** (1): 12–21.
- Thomas, F., Jamin, E., 2009: ^2H NMR and ^{13}C -IRMS analyses of acetic acid from vinegar, ^{18}O -IRMS analysis of water in vinegar: International collaborative study report. *Anal. Chim. Acta* **649** (1): 98–105.
- Vyhlaška č. 335/1997 Sb., kterou se provádí § 18 písm. a), d), h), i), j) a k) zákona č. 110/1997 Sb., o potravinách a tabákových výrobcích a o změně a doplnění některých souvisejících zákonů, pro nealkoholické nápoje a koncentráty k přípravě nealkoholických nápojů, ovocná vína, ostatní vína a medovinu, pivo, konzumní lih, lihoviny a ostatní alkoholické nápoje, kvasný ocet a droždí. Sbírka zákonů České republiky, 1997, částka 111/1997: 6834–6854.