

Hodnocení autenticity kvasného lihového octa (část II): Analýza vzorků z tržní sítě

Authenticity Assessment of Spirit Vinegar (Part II): Analysis of Samples from Distribution Chain

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 II): Analýza vzorků z tržní sítě. Kvasny Prum. 58, 2012, č. 11–12, s. 350–354.

Byly zhodnoceny možnosti senzorické analýzy, analýzy profilu a obsahu těkavých látek a izotopové analýzy poměrů $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ a $^2\text{H}/^1\text{H}$ k prokázání falšování lihových octů přidavkem syntetické kyseliny octové. Byl analyzován soubor 14 vzorků kvasných lihových octů stře-doevropských producentů a syntetických octových kyselin. Senzorické hodnocení i stanovení obsahu charakteristických těkavých markerů kvasného procesu (ethanolu a ethylacetátu) umožnilo rozlišit kvasný a syntetický ocet; u směsí však ani jedna metoda neposkytovala statisticky významné výsledky. Jako vhodný nástroj hodnocení autenticity octa byla potvrzena analýza izotopů, jedná se však o relativně finančně a instrumentálně náročnou techniku umožňující spolehlivý průkaz nad 15 % přídatku syntetické kyseliny octové.

Grégrová, A. – Čížková, H. – Mazáč, J. – Voldřich, M.: Authenticity assessment of spirit vinegar (Part II): Analysis of samples from distribution chain. Kvasny Prum. 58, 2012, No. 11–12, p. 350–354.

There were evaluated potentialities of sensory analysis, analysis of the profile and content of volatile compounds and isotopic analysis of the ratios of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ a $^2\text{H}/^1\text{H}$ to prove the spirit vinegars adulteration realized by adding synthetic acetic acid. A set of 14 samples of spirit vinegars produced by Central European producers and synthetic acetic acids was analysed. Sensory evaluation and content determination of characteristic volatile markers of fermentation (ethanol and ethylacetate) allowed us to distinguish spirit vinegar and synthetic acetic acid solutions; but in the case of mixtures neither of the methods provided statistically significant results. Isotope analysis has been confirmed as a suitable tool for assessing the authenticity of vinegar, but it is relatively expensive and instrumentally demanding technique which enables reliable detection of synthetic acetic acid addition into the spirit vinegars above 15 %.

Grégrová, A. – Čížková, H. – Mazáč, J. – Voldřich, M.: Die Auswertung der Authentizität des Branntweinessigs (Teil II.): Analyse von Mustern aus dem Markt. Kvasny Prum. 58, 2012, Nr. 11–12, S. 350–354.

Zur Nachweisung der Branntweinessigsverfälschung durch Zugabe synthetischer Essigsäure wurden die Möglichkeiten sensorischer Analyse, Profilanalyse, Analyse des Gehalts an flüchtigen Stoffen und Isotopenanalyse der Verhältnisse $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ a $^2\text{H}/^1\text{H}$ ausgewertet. Eine Datei von 14 Branntweinessig Mustern und synthetischen Essigsäuren von Mitteleuropäischen Herstellern und Produzenten wurden analysiert. Sensorische Auswertung und Feststellung des Gehalts an charakteristische flüchtige Gärungsprozessmarker (Ethanol und Ethylacetat) ermöglichte den Branntweinessig und synthetischer Essig zu unterscheiden, bei den Mischungen beider Methode wiesen jedoch keine statistisch bedeutende Resultate aus. Die Isotopenanalyse hat sich als ein geeignetes Instrument zur Nachweisung der Authentizität des Branntweinessigs erwiesen, es handelt sich jedoch um eine relative finanzielle und instrumentell anspruchsvolle Technik, die erst die Mischung mit über 15 % Zugabe synthetischer Essigsäure zuverlässig feststellen kann.

Klíčová slova: kvasný lihový ocet; syntetická octová kyselina; autenticita; GC-FID (plynová chromatografie s plamenově ionizačním detektorem); SNIF-NMR (přirozená frakcionace izotopů pomocí nukleární magnetické rezonance); IRMS (hmotnostní spektrometrie izotopových poměrů)

Keywords: spirit vinegar; synthetic acetic acid; authenticity; GC-FID; SNIF-NMR (site-specific natural isotopic fractionation-nuclear magnetic resonance); IRMS (isotope ratio mass spectrometry)

1 ÚVOD

Kvasný lihový ocet je tradičním českým výrobkem a oblíbeným ochucovadlem. Prokázání jeho falšování nahrazením nebo nedeklarovaným přidavkem syntetické octové kyseliny je zájmem poctivých výrobců, kontrolních orgánů i koncových spotřebitelů. U lihového octa je důvodem falšování obvykle výkyv v jeho dostupnosti, dostupnosti lihu či nárazové výkyvy v ceně lihu. V posledních letech bylo několik záchytů lihových octů, které byly zřetelně senzoricky výraznější a palčivější, byly popsány i záchyty koncentrovaných roztoků kyseliny octové prodávané za ceny neodpovídající kvasnému octu koncentrovanému destilačně nebo jinými procesy. Naposledy byl medializován záchyt 70% syntetické octové kyseliny, která sice nebyla vydávána za kvasný ocet, ale mohlo by dojít k záměně případně k nedeklarovanému použití zpracovatelem.

Cílem práce bylo posoudit rozdíl v senzorických a chemických vlastnostech tradičního kvasného octa a syntetické octové kyseliny a navrhnout postupy pro průkaz jejich záměny nebo nedeklarovaného přidavku.

1 INTRODUCTION

Spirit vinegar is a traditional Czech product and favourite condiment. Proof of its adulteration by substitution or undeclared addition of synthetic acetic acid is the interest of honest manufacturers, official authorities and end consumers. The reason of spirit vinegar adulteration is usually its unavailability, unavailability of alcohol or alcohol price fluctuations. In the recent years, there were several cases of spirit vinegars that were significantly more sensory intensive and sharp. The cases of concentrated acetic acid solutions sold at inadequate prices for spirit vinegar have been reported. The capture of 70% synthetic acetic acid which was not indicated as vinegar but which could be substituted or undeclared used by manufacturer was published recently.

The objective of this study was to identify and prove differences in sensory and chemical qualities of spirit vinegar and synthetic acetic acid and to propose the approaches for the detection of undeclared substitution or addition of synthetic acetic acid.

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Materiál a metody

V laboratořích Ústavu konzervace potravin VŠCHT Praha a v Celně technické laboratoři Praha bylo analyzováno 14 vzorků, z nichž 11 byly kvasné lihové octy (2 autentické a 9 z tržní sítě prokázaných jako autentické) a 3 syntetické octové kyseliny neověřeného původu.

2.1.1 Senzorická analýza

Pomocí trojúhelníkové metody byl zhodnocen rozdíl v sensorických vlastnostech vzorků. Jejich kvalita, tedy chuť, vůně a celkový vjem, byla posouzena párovým preferenčním testem (na hladině pravděpodobnosti 95 %) (ISO, 2009a,b,c; Neumann et al., 1990; Pokorný, 1997). Vzorky byly za účelem sensorického hodnocení zředěny destilovanou vodou na 1% obsah kyseliny octové a bylo do nich přidáno 1,5 g soli na 100 ml vzorku (Tsfaye et al., 2002).

2.1.2 Těkavé látky jako indikátory autenticity kvasného lihového octa

Analýza kvasných lihových octů byla provedena za těchto chromatografických podmínek: GC-FID (Agilent Technologies 6890N, USA), kolona DB-624 (Agilent Technologies, USA) 60 m×0,25 mm×1,40 μm, teplotní program: počáteční teplota 40 °C po dobu 5 minut, nárůst teploty 10 °C·min⁻¹ do teploty 260 °C, výdrž při teplotě 260 °C po dobu 2 minut, teplota detektoru (FID) 300 °C, mobilní fáze N₂, průtok 1,7 ml·min⁻¹. Kvantifikace byla provedena metodou kalibrační přímky a vnitřního standardu (Blanch et al., 1992). Identifikace látek byla provedena za obdobných podmínek za použití hmotnostního detektoru (GC-MS: Agilent Technologies 7890A/5975C, USA; teplota detektoru 280 °C, mobilní fáze He, průtok 1,8 ml·min⁻¹).

Podmínky metody byly modifikovány dle Guerrero et al. (2007) a Mejías et al. (2002).

2.1.3 Izotopová analýza

Izotopové analýzy, tedy stanovení ²H/¹H (SNIF-NMR: Avance 400, Bruker BioSpin, Rheinstetten, Germany) a ¹³C/¹²C (IRMS: Delta Plus XP + ConFlo III, Thermo Electron GmbH, Bremen, Germany; Elementar Analyzátor: EA/NA 1110, Fisons Instruments, Rodano, Italy) poměrů bylo provedeno v Celně technické laboratoři Praha dle metody Thomas a kol. (2009).

3 VÝSLEDKY A DISKUSE

3.1 Senzorická analýza

Kvalita octa je silně determinována jeho sensorickými vlastnostmi. Vedle kyseliny octové i méně významné složky ovlivňují celkové vnímání octa a umožňují rozlišení vzorků podle jejich původu (Tsfaye et al., 2002).

Rozdíl v sensorických vlastnostech vzorků byl zhodnocen pomocí trojúhelníkové metody a jejich kvalita, tedy chuť, vůně a celkový vjem, byla posouzena párovým preferenčním testem.

U 9 z 15 trojúhelníků sensoricky hodnocených vzorků (octy a syntetické octové kyseliny) byly prokázány statisticky významné rozdíly, většina hodnotitelů rozpoznala rozdíly mezi vzorky kvasných octů a syntetickou octovou kyselinou i mezi různými kvasnými octy (tab. 1). Na druhou stranu výsledky párového preferenčního testu nebyly statisticky průkazné, přestože převažovalo pozitivní hodnocení kvasných octů.

Z výše uvedeného vyplývá, že konzumenti pravděpodobně zaznamenají rozdíl mezi výrobky kvasného a syntetického původu, ale jen někteří budou považovat za chutnější a kvalitnější kvasný lihový ocet.

3.2 Těkavé látky jako indikátory autenticity kvasného lihového octa

Stanovení profilu těkavých látek metodou plynové chromatografie je užitečným nástrojem pro ověření pravosti kvasného octa (Mejías et al., 2002). Podle očekávání však nebyly profily těkavých látek našich analyzovaných kvasných lihových octů příliš bohaté, charakteristické markery kvasného procesu typické pro vinné a ovocné octy (Mejías et al., 2002; Caligiani et al., 2007; Crews, 2004), jako 3-hydroxy-2-butanon, butanediol, 5-acetoxymethyl-2-furfural, další alifatické alkoholy a jiné látky, nebyly ve vzorcích identifikovány. Pouze pět těkavých látek bylo přítomno ve všech testovaných octech v takové

2 EXPERIMENTAL PART

2.1 Materials and methods

In total 14 samples were analysed in the laboratories of the Institute of Food Preservation at ICT Prague and Customs technical laboratory Prague. 11 samples were spirit vinegars (2 were authentic and 9 proved to be authentic samples from the distribution chain) and 3 samples were synthetic acetic acid of unverified origin diluted with water.

2.1.1 Sensory analysis

Sensory differences between samples were determined by the triangular method and quality of the samples (taste, aroma and overall impression) was evaluated by the paired preference test (both in the probability level 95%) (ISO, 2009a,b,c; Neumann et al., 1990; Pokorný, 1997). For sensory analysis, the samples of spirit vinegars and synthetic acetic acids were diluted to 1% acetic acid concentration and 1.50 g of sodium chloride per 100 ml was added (Tsfaye et al., 2002).

2.1.2 Volatiles as markers for vinegar authentication

The analysis of the samples was done under these chromatographic conditions: GC-FID (Agilent Technologies 6890N, USA), column DB-624 (Agilent Technologies, USA) 60 m×0.25 mm×1.40 μm, temperature program: initial temperature held at 40 °C for 5 min, then ramped at 10 °C·min⁻¹ to 260 °C, held at 260 °C for 2 min, the detector temperature 300 °C, the carrier gas was nitrogen at a flow rate of 1.70 ml·min⁻¹. Quantification was performed using the method of calibration curve and internal standard (Blanch et al., 1992). The identification of the analytes was performed under the similar conditions using gas chromatography with mass detector (GC-MS: Agilent Technologies 7890A/5975C, USA; the detector temperature 280 °C, the carrier gas He, a flow rate 1.80 ml·min⁻¹).

The conditions of method were modified from Guerrero, et al. (2007) and Mejías, et al. (2002).

2.1.3 Isotopic analysis

Isotopic analysis, determination of the ratios of ²H/¹H (SNIF-NMR: Avance 400, Bruker BioSpin, Rheinstetten, Germany) and ¹³C/¹²C (IRMS: Delta Plus XP + ConFlo III, Thermo Electron GmbH, Bremen, Germany; Elementar Analyzátor: EA/NA 1110, Fisons Instruments, Rodano, Italy), was performed in the Customs technical laboratory Prague according to Thomas, et al. (2009).

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Sensory analysis

Vinegar quality is strongly determined by sensory properties. Next to the acetic acid also minor components affect the overall impression of vinegar and allow distinguishing of the samples according to their origin (Tsfaye et al., 2002).

Sensory differences between samples were determined by the triangular method and quality of the samples (taste, aroma and overall impression) was evaluated by the paired preference test.

9 out of 15 pairs of the samples (spirit vinegars and synthetic acetic acids) have shown statistically significant differences; majority of assessors detected the sensory differences between the pairs of the samples of spirit vinegars and synthetic acetic acid solutions and between different spirit vinegars (Tab. 1). On the other hand, the results of paired preference test were not statistically significant, although positive evaluation for spirit vinegars prevailed.

It follows that consumers will likely be able to register the difference between the products of fermentation and synthetic origin, but only some of them will consider as tastier and better spirit vinegar.

3.2 Volatiles as markers for vinegar authentication

Determination of the volatiles profile using GC method seems to be useful tool for the authentication of the vinegar origin (Mejías et al., 2002). According to the expectation the volatile profiles were not too rich; characteristic fermentation markers which are characteristic for wine and fruit vinegars (Mejías et al., 2002; Caligiani et al., 2007; Crews, 2004), such as 3-hydroxy-2-butanone, butanediol, 5-acetoxymethyl-2-furfural and other aliphatic alcohols and other com-

koncentraci, aby mohly být stanoveny jako indikátory pravosti kvasného octa: acetaldehyd, aceton, ethanol, ethylacetát a octová kyselina. Z nich byly s ohledem na variabilitu jako markery kvasného procesu kvantifikovány ethanol a ethylacetát.

V *tabulce 1* je možné vidět, že u vzorků kvasných lihových octů (8% obsah kyseliny octové) byly koncentrace ethanolu a ethylacetátu stanoveny v rozmezí od 0,47 do 3,36 g·l⁻¹ pro ethanol a 0,10 do 0,52 g·l⁻¹ pro ethylacetát (*obr. 1 a 2*). V roztocích syntetické octové kyseliny se tyto látky nevyskytovaly (*obr. 3*).

3.3 Izotopová analýza

Izotopové metody, tedy stanovení ²H/¹H poměru methylové skupiny octové kyseliny pomocí SNIF-NMR a ¹³C/¹²C poměru prostřednictvím IRMS, poskytují komplementární informace k charakterizování botanického původu octové kyseliny a k detekci falšování octa syntetickou octovou kyselinou (Thomas a Jamin, 2009).

Původ kyseliny octové je „přirozený“, pokud jsou její prekursori (cukry a alkohol) biologického původu. Lze očekávat nízké (u C₃-rostlin: 90–100 ppm) až střední (pro C₄-rostliny: cca 110 ppm) hodnoty ²H/¹H poměru pro ocet kvasného původu; octová kyselina získaná chemickou syntézou se vyznačuje vyšší hodnotou daného poměru (130–140 ppm) (Hermann, 2001).

Z hlediska poměru ²H/¹H byly u sledovaných vzorků prokázány rozdíly mezi kvasným lihovým octem a syntetickou octovou kyselinou. V souladu s literaturou (Thomas a Jamin, 2009; Hermann, 2001; Remaud et al., 1992; Hattori et al., 2010) se poměry ²H/¹H pro kvasný lihový ocet pohybovaly v rozmezí od 90,30 do 109,60 ppm a pro syntetickou octovou kyselinu v rozmezí od 114,20 do 124,90 ppm (*tab. 1, obr. 4*).

Přídavek syntetické kyseliny octové do kvasného octa je možno potvrdit pomocí stanovení poměru izotopů uhlíku ¹³C/¹²C (Hermann, 2001). Naměřené hodnoty se pohybovaly od -12,30 do -28,80 ‰ pro kvasný lihový ocet a od -32,50 do -42,40 ‰ pro syntetickou octovou kyselinu (*tab. 1, obr. 5*). ¹³C/¹²C poměry vzorků číslo 3, 10 a 11 ukazují, že pro výrobu octa byla využita vstupní surovina pocházející z C₄-rostliny, a to pravděpodobně cukrová třtina. Kvasný původ neznámých komerčních vzorků byl tímto potvrzen. Podle literatury je možné pomocí metody SNIF-NMR a IRMS odhalit již 15 % přídavku syntetické octové kyseliny do kvasného lihového octa (Remaud et al., 1991).

pounds were not identified in the samples. Only five volatile substances were present in all tested vinegars in such concentration to be considered as the indicators of vinegar authenticity: acetaldehyde, acetone, ethanol, ethyl acetate and acetic acid. According to their variability only ethanol and ethylacetate were successfully quantified as the markers of the fermentation process.

In *Tab. 1* there is possible to see that in spirit vinegars (8% w/v of acetic acid) ethanol concentrations ranged from 0.47 to 3.36 g·l⁻¹ and ethyl acetate concentrations ranged from 0.10 to 0.52 g·l⁻¹ (*Fig. 1, 2*). In the solutions of synthetic acetic acid these two volatiles were not present (*Fig. 3*).

3.3 Isotopic analysis

Isotopic methods, namely determination of the ²H/¹H ratio of acetic acid methyl group using SNIF-NMR and ¹³C/¹²C ratio of acetic acid by IRMS, provide complementary information to characterize the botanical origin of acetic acid and to detect vinegar adulteration with synthetic acetic acid (Thomas and Jamin, 2009).

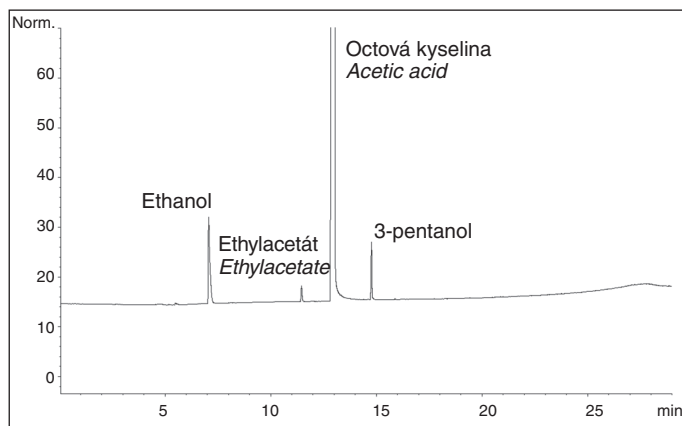
Carbohydrates and alcohol originated from plant photosynthesis are “natural” precursors of acetic acid. The values of ²H/¹H ratio for C₃-plants ranges from 90 to 100 ppm, for C₄-plants it is about 110 ppm and for complete chemical synthesized acetic acid it ranges from 130 to 140 ppm (Hermann, 2001).

The ratios of ²H/¹H (Thomas and Jamin, 2009; Hermann, 2001; Remaud et al., 1992; Hattori et al., 2010) for our samples of spirit vinegars and synthetic acetic acids ranged from 90.30 to 109.60 ppm and from 114.20 to 124.90 ppm respectively (*Tab. 1, Fig. 4*). Differences between spirit vinegars and synthetic acetic acids were proved.

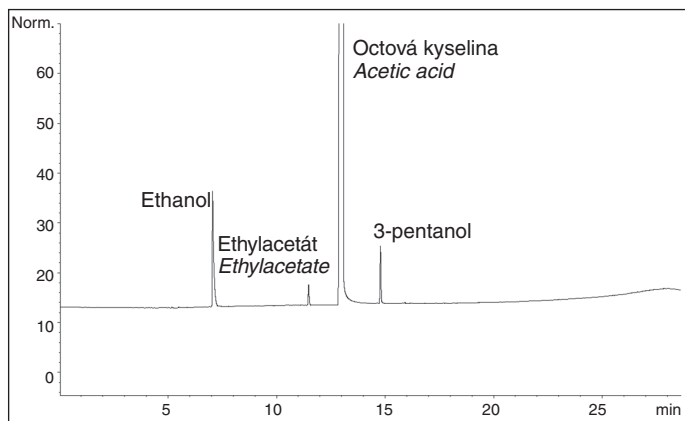
The addition of synthetic acetic acid into vinegar can be confirmed by determination the ¹³C/¹²C ratio (Hermann, 2001). Measured data ranged from -12.30 to -28.80 ‰ for spirit vinegar and from -32.50 to -42.40 ‰ for synthetic acetic acid (*Tab. 1, Fig. 5*). The ¹³C/¹²C ratios

of samples no. 3, 10 and 11 show that the C₄-plant based spirit has been used for the vinegar production, probably cane. Declared origin of the unknown commercial samples was confirmed. According to the literature the coupled SNIF-NMR and IRMS methods are able to reveal as low as 15% synthetic acid addition into the spirit vinegar (Remaud et al., 1991).

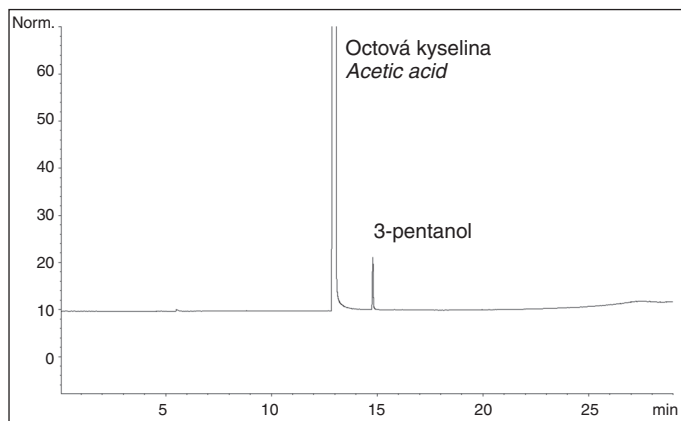
Obr. 1 Chromatogram těkavých látek v kvasném lihovém octu (autentický) / Fig. 1 Chromatogram of volatiles in spirit vinegar (authentic sample)



Obr. 2 Chromatogram těkavých látek v kvasném lihovém octu (prokázán jako autentický) / Fig. 2 Chromatogram of volatiles in spirit vinegar (proved to be authentic sample)



Obr. 3 Chromatogram těkavých látek v syntetické octové kyselině / Fig. 3 Chromatogram of volatiles in synthetic acetic acid



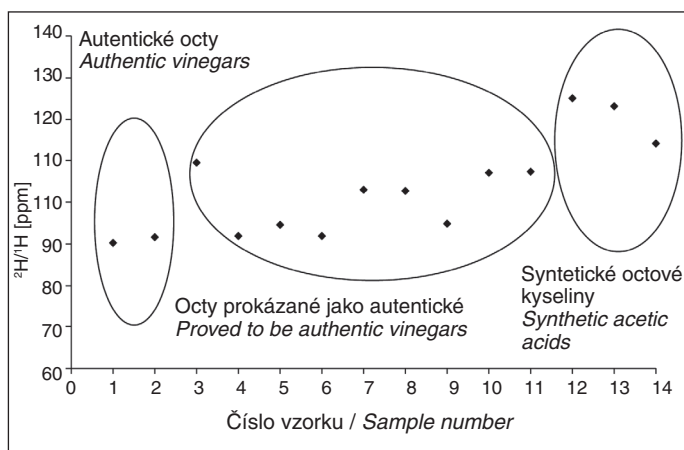
4 ZÁVĚR

Zatímco k odhalení syntetické octové kyseliny vydávané za kvasný ocet lze využít výše uvedených relativně jednoduchých postupů, detekce přidané syntetické octové kyseliny do kvasného lihového octa je obtížná. Většina metod uvedených v literatuře je bohužel vhodná pouze pro ověřování pravosti octů vinného nebo ovocného původu. Avšak v případě lihového octa, který se vyrábí z melasového, bramborového či obilného lihu, je problémem snížený obsah markerů vstupní suroviny a kvasného procesu. Senzorické hodnocení umožňuje rozlišovat mezi různými vzorky octů a také mezi octy a syntetickými octovými kyselinami ředěnými vodou, ale neprokáže přídavek syntetické octové kyseliny do kvasného octa. Z chromatografického měření je patrné, že vzorky kvasných lihových octů se oproti syntetickým octovým kyselinám zředěným vodou liší ve slože-

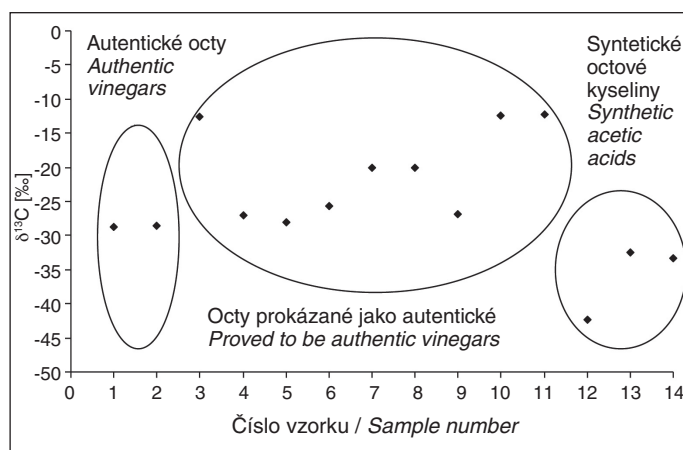
4 CONCLUSIONS

It is possible to use the above mentioned and relatively simple procedures for determination of synthetic acetic acid presented as vinegar, but detection of added synthetic acetic acid into spirit vinegar remains difficult. Unfortunately, most of the methods mentioned in the literature are only suitable for authentication of so called first grade vinegars (of wine or fruit origin). In the case of spirit vinegar, which is produced from raw molasses, potatoes or grain alcohol, there is a lack of fermentation and raw material markers. The sensory evaluation allows distinguishing between different samples of vinegars and also between vinegars and synthetic acetic acids diluted with water. However, it is not possible to confirm the synthetic acetic acid addition. From chromatographic measurements it is obvious that the samples of spirit vinegars differ from the samples of

Obr. 4 $^2\text{H}/^1\text{H}$ poměry pro octovou kyselinu u sledovaných vzorků (SNIF-NMR) / Fig. 4 $^2\text{H}/^1\text{H}$ ratios for acetic acid in determined samples (SNIF-NMR)



Obr. 5 $\delta^{13}\text{C}\%$ hodnoty pro octovou kyselinu u sledovaných vzorků (IRMS) / Fig. 5 $\delta^{13}\text{C}\%$ values for acetic acid in analysed samples (IRMS)



Tab. 1 Výsledky měření vzorků octů a syntetických octových kyselin / Results of measurement of spirit vinegar and synthetic acetic acid samples

Popis vzorku / Indication of samples	Koncentrace ethanolu / Ethanol concentration [g·l ⁻¹]	Koncentrace ethylacetátu / Ethylacetate concentration [g·l ⁻¹]	$^2\text{H}/^1\text{H}$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	Určený botanický původ výchozí suroviny / Determined botanical origin of material	Senzorické hodnocení (trojúhelníkovou metodou) / Sensory evaluation of vinegars (triangular method)
Autentické octy / Authentic spirit vinegars	1.19–1.60	0.20–0.21	90.30–91.60	-28.50 až -28.80	cukrová řepa / beet	autentický ocet vs. syntetická kyselina octová → statisticky průkazné dvě třetiny posuzovaných trojúhelníků vzorků /authentic spirit vinegar vs. synthetic acetic acid → statistically significant two thirds of determined triangles of samples
Octy prokázané jako autentické / Proved to be authentic spirit vinegars	0.47–3.36	0.10–0.52	91.80–109.60	-12.30 až -28.40	cukrová třtina, slad, víno, mošt, cukrová řepa / cane, malt, wine, cider, beet	ocet prokázaný jako autentický vs. syntetická kyselina octová → statisticky průkazné dvě třetiny posuzovaných párů vzorků / proved to be authentic spirit vinegar vs. synthetic acetic acid → statistically significant two thirds of determined pairs of samples
Syntetické octové kyseliny / Synthetic acetic acids	0	0	114.20–124.90	-32.5 až -42.4	chemická syntéza / chemical synthesis	×

ní těkavých látek, a to především obsahem ethanolu a ethylacetátu (indikátory kvasného procesu). Zhodnocení profilu těkavých látek je tak užitečným nástrojem pro rychlý screening a vytipování podezřelého vzorku. Na druhou stranu stanovení izotopů pomocí SNIF-NMR a IRMS umožňuje zjištění 15% přídavku octové kyseliny do kvasného lihového octa a zůstává tak jediným dostatečně robustním postupem detekce přídavku syntetické kyseliny octové do tradičního kvasného lihového octa.

Poděkování

Projekt byl financován z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum MŠMT č. 21/2012 a 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

- Blanch, G. P., Tabera, J., Sanz, J., Herraiz, M., Reglero, G., 1992: Volatile composition of vinegars. Simultaneous distillation-extraction and gas chromatographic-mass spectrometric analysis. *J. Agric. Food. Chem.* **40**: 1046–1049.
- 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].
- Guerrero, E. D., Marín, R. N., Mejías, R. C., Barroso, C. G., 2007: Stir bar sorptive extraction of volatile compounds in vinegar: Validation study and comparison with solid phase microextraction. *J. of Chromatogr. A*, **1167** (1): 18–26.
- Hattori, R., Yamada, K., Shibata, H., Hirano, S., Tajima, O., Yoshida, N., 2010: Measurement of the isotope ratio of acetic acid in vinegar by HS-SPME-GC-TC/C-IRMS. *J. Agric. Food Chem.* **58** (12): 7115–7118.
- 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.
- ISO 4120:2007, 2009a: Senzorická analýza – metodologie – trojúhelníkový test. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 20 s.
- ISO 6658:2005, 2009b: Senzorická analýza – metodologie – Všeobecné pokyny. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 24 s.

synthetic acetic acids diluted with water in the composition of volatile compounds, mainly ethanol and ethyl acetate (indicators of the fermentation process). Assessment of volatiles profile is a useful tool for fast screening and identification of the suspicious samples. On the other hand, determination of the isotopes by SNIF-NMR and IRMS enables detection of more than 15% of synthetic acetic acid added to the spirit vinegar. Therefore, the isotopic methods remain the only methods that are sufficiently capable of detecting the synthetic acetic acid addition into the traditional spirit vinegar.

Acknowledgments

The research was supported by the Ministry of Education, Youth and Sports project No. 21/2012 and 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.

- ISO 5495:2007, 2009c: Senzorická analýza – metodologie – Párová porovnávací zkouška Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2009, 24 s.
- Mejías, R. C., Marín, R. N., Moreno, M. de V. G., Barroso, C. G. 2002: Optimisation of headspace solid-phase microextraction for analysis of aromatic compounds in vinegar. *J. of Chromatogr. A*, **953** (1-2): 7–15.
- Neumann, R., Molnár, P., Arnold, S., 1990: Senzorické skúmanie potravín. Bratislava: Alfa, 352 s. ISBN 80-05-00612-8.
- Pokorný, J., Valentová, H., Pudil, F. 1997: Sensorická analýza potravin: Laboratorní cvičení. VŠCHT v Praze, 62 s. ISBN 80-7080-278-2.
- Remaud, G., Guillou, C., Vallet, C., Martin, G. J., 1992: A coupled NMR and MS isotopic method for the authentication of natural vinegars. *Fresenius J. Anal. Chem.* **342** (4-5): 457–461.
- 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.

Recenzovaný článek / Reviewed paper

Do redakce došlo / Manuscript received: 18. 4. 2012

Přijato k publikování / Accepted for publication: 20. 7. 2012

Státní vyznamenání profesorce Basařové



Mezi osobnostmi, které dostaly letos 28. října na Pražském hradě nejvyšší státní vyznamenání z rukou prezidenta republiky, byla i představitelka pivovarského oboru prof. Ing. Gabriela Basařová, DrSc.

Paní profesorce byla udělena Medaile za zásluhy o stát v oblasti vědy, výchovy a školství.

Je to významné ocenění, kterého se této vynikající osobnosti českého pivovarství dostalo za celoživotní vědeckou a pedagogickou práci.

Výzkumný ústav pivovarský a sladařský paní profesorce Basařové k udělení vyznamenání gratuluje a je hrdý, že se této pocty dostalo ženě, která byla a stále je s ústavem spojena.

Vyznamenání paní profesorky si váží všichni, kteří se v oblasti pivovarství a sladařství pohybují, protože ocenění její osoby je i uznáním kvality oboru, který reprezentuje.

Gabriela Basařová vystudovala na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze specializaci kvasná chemie a bioinženýrství. Po absolutoriu nastoupila do Plzeňských pivovarů, n. p., kde pracovala v letech 1957–1967. Následně odešla do Výzkumného ústavu pivovarského a sladařského v Praze, kde založila a vedla biochemické oddělení a v letech 1978 až 1982 byla ředitelkou ústavu. V roce 1982 přešla na VŠCHT v Praze, kde vedla 15 let katedru, později Ústav kvasné chemie a bioinženýrství.

V roce 2002 byla jako první žena uvedena do Síně slávy českého pivovarství a sladařství. (Její podrobný životopis zveřejněný při této příležitosti je na stránkách Českého svazu pivovarů a sladoven).

Ve VÚPS stále působí jako členka vědecké rady a členka redakční rady časopisu Kvasný průmysl.