

## MOŽNOSTI DETEKCE FALŠOVÁNÍ CITRONOVÝCH ŠŤÁV A NÁPOJŮ NA BÁZI CITRONŮ

TEREZA PODSKALSKÁ<sup>a</sup>, KATEŘINA ŘÍHOVÁ<sup>a</sup>, VOJTĚCH KRUŽÍK<sup>a</sup>, TEREZA ŠKORPILOVÁ<sup>a</sup>,  
VERONIKA SMUTNÁ<sup>b</sup>, JITKA POTANČOKOVÁ<sup>a</sup> a HELENA ČÍŽKOVÁ<sup>a</sup><sup>a</sup> Ústav konzervace potravin, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 3, 166 28 Praha 6, <sup>b</sup> Státní zemědělská a potravinářská inspekce – Inspektorát v Praze, Za Opravnou 300/6, 150 00 Praha 5  
helena.cizkova@vscht.cz

Došlo 17.10.22, přijato 2.12.22.

Citronová šťáva a další nápoje na bázi citronů podléhají ekonomicky motivovaným podvodům, mezi které primárně patří snížený obsah ovoce úzce spojený s nadměrným naředěním vodou, nedeklarovaným přídavkem cukrů nebo syntetické citronové kyseliny a záměnou citronů levnějším druhem ovoce. U 8 testovaných vzorků 100% šťáv byla potvrzena dobrá shoda naměřených koncentrací s referenčními hodnotami u těchto znaků: formolové číslo (rozsah 16,9 až 26,5 ml 0,1M NaOH 100 ml<sup>-1</sup>), popel (2,5 až 3,9 g l<sup>-1</sup>), fosfor (84 až 145 mg l<sup>-1</sup>), draslík (931 až 1720 mg l<sup>-1</sup>), hořčík (81 až 114 mg l<sup>-1</sup>), jablečná kyselina (1,8 až 6,0 g l<sup>-1</sup>) a D-isocitronová kyselina (277 až 560 mg l<sup>-1</sup>). Po následném proměření nápojových koncentrátů byly jako indikátory falšování, způsobu zpracování a úpravy receptury doporučeny tyto markery: 1) obsah citronové kyseliny, jejíž nálezy mohou být zvýšeny přídavkem citronové kyseliny syntetického původu, 2) obsah vápníku, který byl u řady testovaných vzorků ovlivněn čířením nebo rekonstitucí koncentráty, 3) zvýšená hodnota glukosy a fruktosy potvrzovala exogenní přídavek cukrů, 4) pokles askorbové kyseliny pod 150 mg l<sup>-1</sup> vypovídal o nešetrném zpracování nebo dlouhodobém skladování. Profil flavonoidů charakterizovaný především poměrem eriocitrinu a hesperidinu (průměrná hodnota 0,7) slouží jako indikátor přídavku jiného citrusového druhu. Je však třeba brát v potaz, že je poměrně variabilní, což ukázal nález zjištěný pro odrůdu Interdonato a ne zcela specifický, protože obdobný poměr vykazuje i šťáva z limet.

Klíčová slova: citronová šťáva, autenticita, falšování, citronová kyselina, askorbová kyselina, eriocitrin

## Úvod

Citrony, plody citrusu limonového (latinským názvem *Citrus limon*), se vyznačují velmi kyselou a mírně nahořklou až trpkou chutí způsobenou vysokým obsahem citronové kyseliny (45–63 g kg<sup>-1</sup>), nízkým podílem mono- a disacharidů (6–30 g kg<sup>-1</sup>) a přítomností flavonoidních látek (hesperidinu, eriocitrinu, narirutinu, neoeriocitrinu, naringinu a neohesperidinu) a fenolových kyselin (majoritně chlorogenové, *p*-kumarové, ferulové a sinapové kyseliny)<sup>1–4</sup>. Z tohoto důvodu nejsou citrony konzumovány přímo, ale využívají se k okyselení a ochucení různých pokrmů a nápojů. Přibližně 75 % celkové produkce se obchoduje ve formě plodů<sup>5</sup>, zbývající podíl představují 100% citronové šťávy, nápoje a nápojové koncentráty na bázi citronů a vedlejší produkty zpracování, jako jsou silice, pektin a citronová kyselina.

Citronová šťáva, obdobně jako jiné ovocné šťávy<sup>6,7</sup>, může být cílem ekonomicky motivovaných podvodů, jež nejčastěji spočívají v těchto postupech:

- ředění 100% citronové šťávy vodou,
- nedeklarovaný přídavek cukrů a/nebo syntetické citronové kyseliny,
- přídavek šťávy z levnějšího druhu ovoce (cena citronů

a limetek byla v letech 2015–2018 cca 2× vyšší než ostatních citrusů a pohybovala se okolo 500 USD za tunu<sup>8</sup>),

- zvýšený podíl šťávy získaný extrakcí výlisků (tzv. pulpwash),
- úplná nebo částečná záměna (přímo lisované) šťávy za šťávu vyrobenou z ovocného koncentráty.

Pro ověřování pravosti citronových, podobně jako ostatních ovocných, šťáv se dnes využívá dvou přístupů. Prvním a tradičním z nich je cílená analýza, která se zaměřuje na identifikaci a kvantifikaci charakteristických sloučenin (chemických markerů), jako jsou organické kyseliny, aminokyseliny, cukry a minerální látky, jejichž naměřené koncentrace se porovnávají s dostupnými databázemi autentických šťáv, nebo na identifikaci sloučenin, které jsou charakteristické pro falšování dané komodity. Nejčastěji je pro tyto účely využíván kodex, který byl vytvořen evropskou Asociací výrobců šťáv a nektarů (AIJN) Code of Practice<sup>3</sup>. Druhý přístup spočívá v necílené analýze (fingerprintingu nebo profilování) vzorků. Při ní je záměrem maximalizovat počet současně detegovaných znaků (angl. features, což jsou předem neznámé sloučeniny, které jsou identifikovány zpětně až po provedení statistické analýzy) pomocí jedné z instrumen-

tálních technik, jako je např. kapalinová chromatografie s hmotnostní spektrometrií (LC-MS), plynová chromatografie s hmotnostní spektrometrií (GC-MS), nukleární magnetické rezonance (NMR), infračervená spektroskopie (IČ), hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS), elektrochemické senzory atd. Tento postup je založen na pokročilé instrumentaci a chemometrickém zpracování velkého množství výsledků analýz vzorků a naměřených dat a umožňuje v ideálním případě odhalit i neočekávané nebo neznámé způsoby falšování<sup>9</sup>.

Ze skupiny výrobků na bázi citronů se na českém trhu může spotřebitel vedle 100% citronových šťáv nejčastěji setkat s nápojovými koncentráty, tzv. citronkami, které kromě citronové šťávy (v množství < 1 až 99 %) obsahují zpravidla vodu, přidané cukry, citronovou kyselinu, aroma a konzervační látky. Cílem předložené práce bylo kriticky zhodnotit obvykle používané chemické markery autenticity a posoudit shodu s deklarací u tohoto typu výrobku.

## Experimentální část

### Používané chemikálie a standardy

Hydroxid sodný, formaldehyd (36–38 %), kyselina chlorovodíková (35 %), kyselina sírová (96 %), octová kyselina (99 %), L-askorbová kyselina, molybdenan amonný tetrahydrát, dihydrogenfosforečnan draselný, *N,N*-dimethylformamid, šťavelan amonný monohydrát (vše PENTA, s.r.o.), hydrogenftalát draselný, citronová kyselina monohydrát, DL-jablečná kyselina, sacharosa, D-glukosa, D-fruktosa, D-sorbitol, aktivní uhlí, hesperidin, naringin, disodná sůl ethylendiamintetraoctové kyseliny (vše Sigma-Aldrich, s.r.o.), eriocitrin (ChemFaces Biochemical Co., Ltd.), chlorid cesný, tris pufferan (99,9 %), p.a. (vše Carl Roth GmbH & Co. KG), chlorid cesný-chlorid lanthanitů (roztok pufru podle Schinkela (10 g l<sup>-1</sup> CsCl + 100 g l<sup>-1</sup> La)), standardní roztok draslíku, hořčíku a vápníku (1000 mg l<sup>-1</sup>, Certipur<sup>®</sup>; vše Merck spol. s.r.o.).

### Analyzované vzorky

Byly analyzovány 4 vzorky autentických šťáv (označených L1–L4) čerstvě vylisovaných z různých odrůd citronů (Primofiori, Bianchetto, Interdonato a Eureka), dva vzorky citronových šťavních koncentrátů (označených K1 a K2) rekonstituovaných pitnou vodou na hodnotu rozpustné sušiny 8 °Brix (což je minimální hodnota podle AIJN Code of Practice<sup>3</sup>), 2 vzorky komerčních 100% šťáv z koncentrátu (označených S1 a S2) a 4 vzorky nápojových koncentrátů nazývaných též „citronky“ označených N1 (deklarovaný obsah šťávy 57 %), N2 (20 %), N3 (nedeklarováno) a N4 (3 %).

Pro účely průkazu záměny citrusového druhu nebo nedeklarovaného přídavku jiného druhu ovoce bylo využito stanovení profilu flavonoidů. Z tohoto důvodu byly k souboru vzorků přidány navíc 4 vzorky čerstvě vylisovaných citrusových šťáv (limeta (*Citrus limetta*), mandarinka

(*Citrus reticulata*), pomeranč (*Citrus sinensis*) a grapefruit (*Citrus paradisi*)).

### Analytické metody

V celém souboru vzorků byly stanoveny kvalitativní znaky vybrané z AIJN Code of Practice<sup>3</sup>. Obsah rozpustné sušiny byl stanoven podle ČSN EN 12143 (cit.<sup>10</sup>) pomocí digitálního refraktometru Excellence R4 (Mettler Toledo, s.r.o.) a výsledky byly vyjádřeny v °Brix. Měření titrační kyselosti bylo provedeno volumetricky pomocí automatického titrátoru Excellence R4 (Mettler Toledo, s.r.o.) podle ČSN EN 12147 (cit.<sup>11</sup>) a formolového čísla podle metodiky definované ČSN EN 1133 (cit.<sup>12</sup>). Obsah popela byl stanoven gravimetricky podle normy ČSN EN 1135 (cit.<sup>13</sup>), obsah draslíku, vápníku a hořčíku metodou atomové absorpční spektrometrie na přístroji Agilent 240FS AA (Agilent Technologies, Inc.) podle ČSN EN 1134 (cit.<sup>14</sup>) a obsah fosforu spektrofotometrickou metodou na přístroji Spekol 1300 (Carl Zeiss AG, Jena) podle ČSN EN 1136 (cit.<sup>15</sup>). Citronová kyselina a jablečná kyselina byly stanoveny metodou HPLC převzatou z článků<sup>16,17</sup>. Sacharosa, glukosa a fruktosa byly stanoveny metodou HPLC podle ČSN EN 12630 (cit.<sup>18</sup>). D-Isocitronová kyselina byla stanovena enzymovým setem (Megazyme, Ltd. (K-ISOC, IRL)) spektrofotometrickou metodou<sup>19</sup> na přístroji Spekol 1300 (Carl Zeiss AG, Jena) vycházející z článků<sup>20–22</sup>. Pro stanovení askorbové kyseliny byla použita kolorimetrická metoda s testovacími proužky od Merck spol. s.r.o. (příručka kolorimetrického testu<sup>23</sup>). Flavonoidy byly stanoveny metodou HPLC podle článku Abad-García B. a spol.<sup>24</sup>.

Naměřená data byla prezentována jako průměry paralelních analýz a porovnána *t*-testem (Microsoft Office Excel 2019). Pro grafické zobrazení a hierarchické shlukování dat byl využit program XLSTAT (Addinsoft, New York, USA), funkce Heat mapy s využitím centralizace a redukce řad proměnných.

## Výsledky a diskuse

Výsledky stanovení sledovaných chemických markerů v porovnání s referenčními požadavky na 100% autentické citronové šťávy uvedenými v AIJN Code of Practice<sup>3</sup> jsou uvedeny v tab. I. Analyzované nápoje jsou rozděleny do 3 skupin.

První skupina (4 autentické laboratorně vylisované 100% šťávy označené L1–L4) představuje etalon standardního zastoupení sledovaných chemických markerů a plně odpovídá požadavkům AIJN Code of Practice<sup>3</sup>.

Do druhé skupiny byly zařazeny komerční 100% šťávy vyrobené z koncentrátu (rekonstituované v laboratoři K1 a K2 a z obchodní sítě, tj. rekonstituované průmyslově, S1 a S2). Jejich fyzikálně-chemické vlastnosti ve většině sledovaných parametrů odpovídaly požadavkům AIJN Code of Practice<sup>3</sup> a shodovaly se s nálezy pro první skupinu. Výjimku představuje oproti 100% autentickým

Tabulka I

Naměřené hodnoty chemických markerů autenticity a vybraných flavonoidů testovaných citronových nápojů

Parametr	Jednotky	Rozsah dle Code of Practice <sup>3</sup>	Autentické 100% šťávy (n = 4)	Komerční 100% šťávy (n = 4)	Nápojové koncentráty (n = 4)
Rozpustná sušina	° Brix	7/8	7,9 ± 0,6	8,4 ± 0,4	4,6 ± 1,6
Titrační kyselost	g l <sup>-1</sup>	44,8–62,0	56,9 ± 3,3	54,9 ± 7,2	39,7 ± 10,9
Formolové číslo	ml 0,1M NaOH 100 ml <sup>-1</sup>	13–26	19,5 ± 4,0	20,5 ± 1,5	2,2 ± 2,8
Popel	g l <sup>-1</sup>	2,2–4,3	3,2 ± 0,5	3,4 ± 0,4	0,9 ± 0,7
Fosfor	mg l <sup>-1</sup>	80–150	113 ± 20	109 ± 21	21 ± 24
Draslík	mg l <sup>-1</sup>	1100–2000	1336 ± 318	1475 ± 148	222 ± 272
Hořčík	mg l <sup>-1</sup>	70–120	109 ± 5	99 ± 15	45 ± 24
Vápník*	mg l <sup>-1</sup>	45–160	88 ± 19	152 ± 9	133 ± 75
Citronová kyselina	g l <sup>-1</sup>	45–63	53,4 ± 3,7	47,5 ± 5,8	35,6 ± 10,4
Jablečná kyselina	g l <sup>-1</sup>	1–7,5	2,5 ± 0,8	4,2 ± 1,4	0,3 ± 0,4
Sacharosa	g l <sup>-1</sup>	max. 7,0	0,5 ± 0,8	0,6 ± 0,7	< 0,1
Glukosa	g l <sup>-1</sup>	3–12	5,2 ± 1,0	7,6 ± 2,0	3,3 ± 2,6
Fruktosa	g l <sup>-1</sup>	3–11	5,7 ± 1,0	7,9 ± 1,7	3,0 ± 2,4
Sorbitol	g l <sup>-1</sup>	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
D-Isocitronová kyselina	mg l <sup>-1</sup>	230–500	429 ± 78	309 ± 24	51 ± 56
Poměr kyselin citronová/ D-isocitronová		max. 200	127 ± 17	154 ± 17	5718 ± 6336
Askorbová kyselina*	mg l <sup>-1</sup>	min. 150	375 ± 83	199 ± 99	< 50
Hesperidin	mg l <sup>-1</sup>		246 ± 183	449 ± 359	117 ± 151
Naringin	mg l <sup>-1</sup>		4 ± 8	6 ± 9	3 ± 3
Eriocitrin	mg l <sup>-1</sup>		203 ± 37	292 ± 219	131 ± 184
Poměr eriocitrin/hesperidin			3,8 ± 5,1	1,3 ± 1,2	0,7 ± 0,5

Statisticky významný rozdíl ( $p \leq 0,05$ ) mezi skupinou Autentické 100% šťávy a Komerční šťávy je označen \*

šťávám statisticky průkazně ( $p = 0,05$ ) nižší koncentrace askorbové kyseliny, která se pohybovala v rozsahu 100 až 303 mg l<sup>-1</sup>, což je pravděpodobně způsobeno podmínkami zpracování (pasterací) a skladováním<sup>25</sup>. Zároveň byl u všech vzorků zjištěn zvýšený obsah vápníku (143 až 166 mg l<sup>-1</sup>,  $p < 0,05$ ); příčinou této skutečnosti může být použití tvrdé vody pro rekonstituci, vysokým tlakem aplikovaným při lisování nebo použití čířícího činidla – bentonitu, obsahujícího vápenaté kationty<sup>26</sup>.

Nejvíce variabilní byla třetí skupina zahrnující 4 nápojové koncentráty (N1–N4). Poněvadž byl u všech vzorků nápojových koncentrátů deklarován přírůstek citronové kyseliny a u 2 vzorků (N1 a N4) přírůstek cukru (na výsledcích se projevil jako nárůst glukosy a fruktosy po hydrolyze sacharosy v kyselém prostředí), není zařazení těchto parametrů pro hodnocení autenticity obdobných výrobků vhodné. U všech vzorků byl naměřen vysoký obsah vápníku (81 až 266 mg l<sup>-1</sup>), askorbová kyselina nebyla v těchto vzorcích detegována (< 50 mg l<sup>-1</sup>). Porovnáním ostatních naměřených markerů s hodnotami uvede-

nými v AIJN Code of Practice<sup>3</sup> bylo zjištěno, že vzorek N1 odpovídá 50% podílu citronové šťávy, zatímco u ostatních vzorků nebyla přesná kvantifikace možná s ohledem na přítomnost dalších složek a přídatných látek a vypočtený podíl ovocné šťávy se ve shodě s deklarací pohybuje mezi 5 až 20 %.

Profil flavonoidů byl na základě literárních údajů (tab. II) použit pro zjištění/potvrzení botanického původu ovoce použitého pro výrobu nápojového koncentrátu<sup>24,27–31</sup>. V případě citronových šťáv má být profil přibližně z 60 % tvořen hesperidinem a z 36 % eriocitrinem<sup>24</sup>. V tab. I jsou prezentovány naměřené koncentrace hesperidinu, eriocitrinu a naringinu. Kolísavá hladina flavonoidů je ovlivněna použitou technologií. Vyšší naměřené hladiny u většiny vzorků komerčních 100% šťáv odpovídají jejich průmyslové extrakci oproti vzorkům vylisovaných autentických 100% šťáv, které byly získané manuálním lisováním. Variabilní je také poměr eriocitrin/hesperidin, který pro 10 z 12 testovaných vzorků nabývá průměrné hodnoty 1,1, v rozmezí od 0,4 do 3,5. To je v dobré shodě s literárními

Tabulka II

Zastoupení flavonoidů v čerstvě vylisované citrusové šťávě [ $\text{mg l}^{-1}$ ] vycházející z literárních zdrojů<sup>24,27–31</sup>

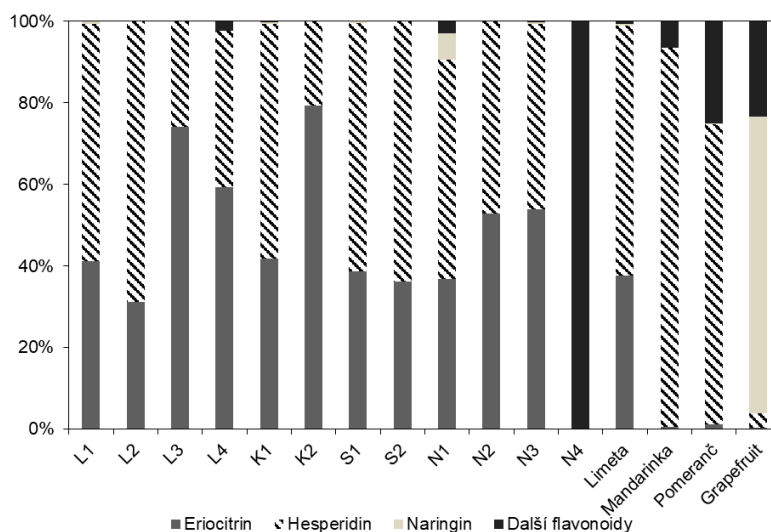
Druh citrusu	Počet vzorků	Hesperidin	Eriocitrin	Naringin	Neohesperidin	Narirutin	Ostatní	Lit.
Citron	4	289–806	168–480	nd	nd	3–20	8–27	24
	4	266–900	163–538	nd	nd	3–21	1–29	27
	3*	88–197	84–298	–	–	–	25–67	28
	13	20–122	110–198	0–8	0–2	0–10	0–14	29
Limeta	1	102	97	nd	nd	6	< 0,1	29
	10*	3–5	1–2	–	–	–	0–1	30
	7	100–400	0–100	nd	nd	< 0,1	nd	31
Pomeranč	9	339–1039	2–12	nd	nd	70–223	20–74	24
	9	203–1074	2–13	nd	nd	66–237	17–75	27
	2	321–374	2–3	nd	nd	148–229	0–3	29
Mandarinka	10	166–879	3–9	nd	nd	15–184	2–156	24
	11	144–984	3–9	nd	nd	13–203	1–174	27
	2	153–301	1–3	< 0,1	nd	36–264	< 0,1	29
Grapefruit	5	28–36	nd	705–1410	45–77	185–365	5–17	24
	5	24–37	nd	652–1472	42–80	164–381	1–151	27
	2	5–9	10	270–3900	15–29	85–186	0–2	29

\* Ručně vylisovaná šťáva, nd pod mezí detekce

zdroji, které nejčastěji uvádí poměr eriocitrin/hesperidin 0,6 (cit.<sup>27</sup>), zatímco Caristi C. a spol.<sup>28</sup> prezentují u analyzovaných odrůd C. limon 'Feminello', C. limon 'Monachello' a C. limon 'Interdonato' rozmezí poměru eriocitrin/hesperidin 0,6 až 2,6 a tedy významné ovlivnění odrůdou. Atypickou se jeví autentická 100% šťáva L3, která vykazuje poměr 12,6 a vzorek nápojového koncentrátu N4, který neobsahuje hesperidin ani eriocitrin, ale

neznámý flavonoid elující se z chromatografu mezi těmito sloučeninami a indikující možnou přítomnost jiného botanického druhu ovoce.

Na obr. 1 jsou prezentovány profily flavonoidů jednotlivých vzorků vyhodnocené metodou vnitřní normalizace. Zastoupení hesperidinu u 100% šťáv se pohybuje od 20 do 69 %, eriocitrinu od 31 do 79 %, obdobný profil vykazují i nápojové koncentráty s výjimkou již výše dis-



Obr. 1. Profil flavonoidů testovaných citronových nápojů a vybraných citrusových šťáv

kutovaného vzorku N4. Profilem se také odlišují pro tyto účely laboratorně připravené šťávy z mandarinky a pomeranče, které majoritně obsahují hesperidin (93 a 74 %) a ve stopách eriocitrin, a šťáva z grapefruitu, pro kterou byl typický vysoký podíl (72 %) naringinu. Naopak pro průkaz záměny limetkové šťávy, která je zastoupením hesperidinu (38 %) a naringinu (61 %) srovnatelná s citronovou šťávou, by musely být provedeny další doplňkové analýzy, jako například stanovení herniarinu (7-methoxykumarinu), jak uvádí Lehner N. a spol.<sup>32</sup>

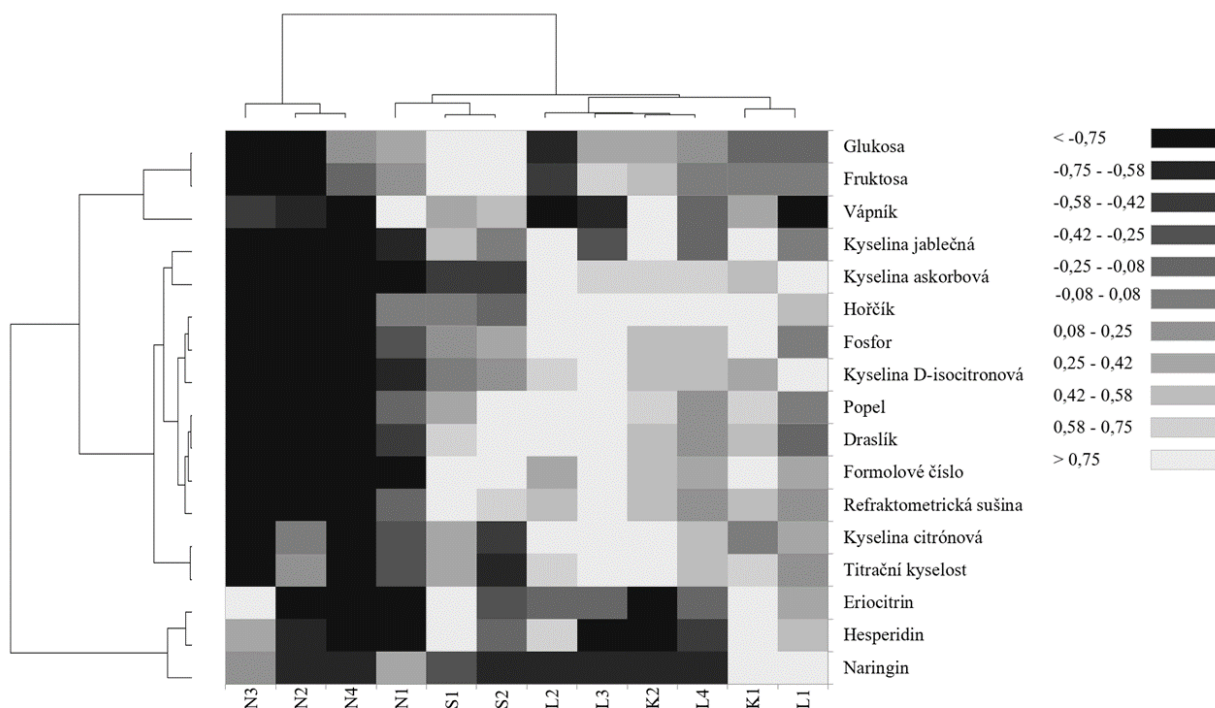
Vizualizace centralizovaného obsahu chemických markerů a vybraných flavonoidů a hierarchické shlukování analyzovaných vzorků citronových nápojů je znázorněná na obr. 2 ve formě Heat mapy, na které tmavá barva značí nízký a světlá barva vysoký obsah konkrétní sloučeniny. Tři nápojové koncentráty (N2, N3, N4), které oproti ostatním vzorkům mají nízký obsah citronové šťávy, tvoří oddělený shluk a jsou charakteristické nízkým obsahem všech složek s výjimkou flavonoidů ve vzorku N3. V další skupině jsou zastoupeny 100% šťávy z tržní sítě (S1 a S2) a nápojový koncentrát N1. Nejvíce homogenní shluk tvoří zbývající 100% šťávy, pro které je typický střední obsah glukosy a fruktosy, vysoký obsah citronové kyseliny a D-isocitronové kyseliny, hořčiku a fosforu. Hlavní shlukování proměnných (tj. sledovaných markerů) odpovídá opět složení výrobku a původu použité ovocné suroviny. Horní shluk zahrnuje parametry nejvíce ovlivnitelné recepturou (cukry) a zpracováním (vápník). Spodní shluk

vybraných flavonoidů reprezentuje možnou variabilitu v rámci jednoho botanického druhu. Pro zbývající chemické markery (s výjimkou citronové kyseliny a titrační kyselosti) zhruba platí, že čím vyšší koncentrace, tím vyšší podíl ovocné složky výrobek obsahuje.

## Závěr

Zhodnocení, zda se jedná o 100% citronové šťávy, případně zda deklarovaný podíl citronů v nápojích odpovídá skutečnosti, bylo provedeno na základě těchto parametrů: formolové číslo, popel, fosfor, draslík, hořčík, jablečná kyselina a D-isocitronová kyselina. Při shrnutí spolehlivosti markerů autenticity využívaných pro průkaz falšování citronových nápojů se jako omezeně spolehlivé markery pro výpočet ovocného podílu a zároveň jako indikátory konkrétního způsobu falšování jeví:

- Obsah citronové kyseliny a hodnota titrační kyselosti. Jejich nálezy mohou být ovlivněny přidávkou citronové kyseliny syntetického původu. Pro zvýšení spolehlivosti tohoto markeru by byla vedle zhodnocení poměru citronová kyselina /D-isocitronová kyselina vhodná aplikace metod rozlišujících původ citronové kyseliny. Jedná se například o využití isotopových metod<sup>35</sup>.
- Obsah vápníku, který byl u řady testovaných vzorků ovlivněn způsobem zpracování.



Obr. 2. Vizualizace obsahu chemických markerů a vybraných flavonoidů a hierarchické shlukování analyzovaných vzorků citronových nápojů pomocí Heat mapy (tmavá barva – nízký obsah, světlá – vysoký obsah)

- Zvýšená hodnota glukosy a fruktosy by mohla indikovat exogenní přídavek cukrů. Pro zvýšení spolehlivosti závěrů by stejně jako v případě citronové kyseliny bylo vhodné aplikovat isotopové metody<sup>33</sup>.
- Obsah a profil flavonoidů, který kolísá v závislosti na odrůdě a extrakčním systému v průběhu výrobního procesu (tab. II), přesto však může být indikátorem přídavku šťávy jiného citrusového druhu (s výjimkou šťávy z limet)<sup>24,27–31</sup>.

Pro zvýšení spolehlivosti závěrečného rozhodnutí, zda je výrobek autentický či falšovaný, je vždy důležité zohlednit všechny vlivy, které mohou u markerů autenticity ovlivnit interpretaci výsledků. Nicméně obecně platí, že čím více markerů autenticity bude zahrnuto do rozhodnutí, zda je výrobek autentický či falšovaný, tím vyšší spolehlivost bude závěrečné rozhodnutí vykazovat. V případě citronových šťáv by bylo vhodné doplnit výše uvedené markery např. o phlorin<sup>34</sup>, jakožto marker přídavku pulpwash, dále o profil a stanovení karotenoidů a aminokyselin<sup>35</sup>.

#### LITERATURA

1. Goodrich R., v knize: *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition* (Caballero B., Finglas P., Toldrá F., ed.), kap. Citrus fruits – Lemons, str. 1354. Academic Press, Oxford 2003.
2. Klimek-Szczykutowicz M., Szopa A., Ekiert H.: *Plants* 9, 119 (2020).
3. Association of the Industry of Juices and Nectars from Fruits and Vegetables (AIJN): Code of Practice AIJN, <https://aijn.eu/en/the-aijn-code-of-practice>, staženo 26. 7. 2022.
4. Drašar P. (ed.): *Barevné a chuťové látky v přírodě a potravinách*. Česká společnost chemická, Praha 2016.
5. USDA Foreign Agricultural Service, Report Citrus: world markets and trade, <https://www.fas.usda.gov/data/citrus-world-markets-and-trade>, staženo 26. 7. 2022.
6. Průšová P., Kružík V., Seidl J., Čížková H.: *Chem. Listy* 111, 258 (2017).
7. Výbor Evropského parlamentu pro životní prostředí, veřejné zdraví a bezpečnost potravin: Zpráva č. 2013/2091(INI) o potravinové krizi, podvodech v potravinovém řetězci a jejich potírání (14.1. 2014, Štrasburk), [https://www.europarl.europa.eu/doceo/document/TA-7-2014-0011\\_CS.html?redirect](https://www.europarl.europa.eu/doceo/document/TA-7-2014-0011_CS.html?redirect), staženo 26. 7. 2022.
8. FAOSTAT Database: <https://www.fao.org/faostat/en/#home>, staženo 26. 7. 2022.
9. Xu L., Xu Z., Liao X.: *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 62, 6081 (2021).
10. ČSN EN 12143 (560414): *Ovocné a zeleninové šťávy: Odhad obsahu rozpustné sušiny - Refraktometrická metoda* (1998).
11. ČSN EN 12147 (560418): *Ovocné a zeleninové šťávy: Stanovení titrační kyselosti* (1998).
12. ČSN EN 1133 (560404): *Ovocné a zeleninové šťávy: Stanovení formolového čísla*; (1996).
13. ČSN EN 1135 (560406): *Ovocné a zeleninové šťávy: Stanovení popela* (1996).
14. ČSN EN 1134 (560405): *Ovocné a zeleninové šťávy: Stanovení obsahu sodíku, draslíku, vápníku a hořčíku atomovou absorpční spektrometrií (AAS)* (1996).
15. ČSN EN 1136 (560407): *Ovocné a zeleninové šťávy: Stanovení fosforu – Spektrofotometrická metoda* (1996).
16. Scherer R., Rybka A. C. P., Ballus C. A., Meinhardt A. D., Teixeira Filho J., Godoy H. T.: *Food Chem.* 135, 150 (2012).
17. Rajchl A., Čížková H., Ševčík R., Jodasová A., Voldřich M.: *J. Food Nutr. Res.* 52, 71 (2013).
18. ČSN EN 12630 (560421): *Ovocné a zeleninové šťávy: Stanovení glukosy, fruktosy, sorbitolu a sacharosy – Metoda využívající HPLC* (1999).
19. Megazyme: D-isocitric acid (D-isocitrate), K-ISOC 11/19 2019 (Irsko), str. 1. [https://www.megazyme.com/documents/Assay\\_Protocol/K-ISOC\\_DATA.pdf](https://www.megazyme.com/documents/Assay_Protocol/K-ISOC_DATA.pdf), staženo 26. 7. 2022.
20. ČSN EN 1139 (560410): *Ovocné a zeleninové šťávy: Enzymové stanovení obsahu kyseliny D-isocitronové – NADPH Spektrofotometrická metoda* (1996).
21. Wallrauch S., Greiner G.: *Flüssiges Obst* 44, 241 (1977).
22. Podskalská T., Kvasnička F., Čížková H.: *Chem. Listy* 115, 615 (2021).
23. Supelco: MQuant® Ascorbic Acid Test 2021 (Německo), User Guide (IFU) - 1.10023, str. 1. [https://www.merckmillipore.com/CZ/cs/product/Ascorbic-Acid-Test,MDA\\_CHEM-110023#anchor\\_UG](https://www.merckmillipore.com/CZ/cs/product/Ascorbic-Acid-Test,MDA_CHEM-110023#anchor_UG), staženo 26. 7. 2022.
24. Abad-García B., Garmón-Lobato S., Sánchez-Ilárduya M. B., Berrueta L. A., Gallo B., Vicente F., Alonso-Salces R. M.: *Eur. Food Res. Technol.* 238, 803 (2014).
25. Sindhu R., Khatkar B. S.: *Int. J. Adv. Res. Eng. Sci. Technol.* 5, 76 (2018).
26. Uçan F., Akyildiz A., Ağçam E.: *J. Food Process.* 2014, 1.
27. Abad-García B., Berrueta L. A., Garmon-Lobato S., Urkaregi A., Gallo B., Vicente F.: *J. Agric. Food Chem.* 60, 3635 (2012).
28. Caristi C., Bellocco E., Panzera V., Toscano G., Vadalà R., Leuzzi U.: *J. Agric. Food Chem.* 51, 3528 (2003).
29. Miyake Y., Yamamoto K., Morimitsu Y., Osawa T.: *Food Sci. Technol. Int. Tokyo*, 4 (1), 48 (1998).
30. Barreca D., Bellocco E., Caristi C., Leuzzi U., Gattuso G.: *Food Chem.* 129, 417 (2011).
31. Berhow M., Tisserat B., Kanes K., Vandercook C.: Survey of Phenolic Compounds Produced in Citrus, Agricultural Research Service, Technical Bulletin No. 1856, 158, USDA 1998. <https://www.ars.usda.gov/ARUserFiles/34764/MABSsurveyCitrus.pdf>, staženo 23. 11. 2022.



32. Lehner N., Ara V.: *Fruit Process.* 24, 242 (2014).
33. Guyon F., Auberger P., Gaillard L., Loublanches C., Viateau M., Sabathié N., Salagoity M.-H., Médina B.: *Food Chem.* 146, 36 (2014).
34. Jungen M., Schütz B., Schweiggert R.: *LWT – Food Sci. Technol.* 134, 109949 (2020).
35. Multari S., Carlin S., Sicari V., Martens S.: *Eur. Food Res. Technol.* 246, 1991 (2020).

**T. Podskalská<sup>a</sup>, K. Říhová<sup>a</sup>, V. Kružík<sup>a</sup>, T. Škorpilová<sup>a</sup>, V. Smutná<sup>b</sup>, J. Potančoková<sup>a</sup>, and H. Čížková<sup>a</sup>** (<sup>a</sup> *Department of Food Preservation, University of Chemistry and Technology, Prague,* <sup>b</sup> *Czech Agriculture and Food Inspection Authority, Prague, Czech Republic*): **Possibilities for Detection of Adulteration of Lemon Juices and Lemon-based Beverages**

Lemon juice and other lemon-based beverages are subject to economically motivated fraud, primarily including a reduced fruit content closely related to excessive dilution with water, undeclared addition of sugars or synthetic citric acid, and substitution of lemons with cheaper fruit. Eight tested samples of 100% juices showed good agreement between the measured concentrations and the

reference values for the following markers: formol number (range from 16.9 to 26.5 mL of 0.1M NaOH 100 mL<sup>-1</sup>), ash (2.5 to 3.9 g L<sup>-1</sup>), phosphorus (84 to 145 mg L<sup>-1</sup>), potassium (931 to 1720 mg L<sup>-1</sup>), magnesium (81 to 114 mg L<sup>-1</sup>), malic acid (1.8 to 6.0 g L<sup>-1</sup>), and D-isocitric acid (277 to 560 mg L<sup>-1</sup>). The following markers were suggested as an evidence of adulteration, processing method, and recipe alteration after the subsequent analysis of the beverage concentrates: 1) Citric acid is a substance whose content can be increased by adding synthetic citric acid. 2) Calcium content was impacted by clarification or reconstitution in some beverage concentrate samples tested. 3) Increased content of glucose and fructose confirmed exogenous sugar addition. 4) Ascorbic acid levels below 150 mg L<sup>-1</sup> indicated severe processing or long-term storage. The flavonoid profile, characterized mainly by the ratio of eriocitrin and hesperidin (average value 0.7), serves as an indicator of the addition of another citrus species. However, the finding for the Interdonato variety suggests that this ratio is quite variable and not entirely specific because lime juice exhibits a similar value.

**Keywords:** lemon juice, authenticity, adulteration, citric acid, ascorbic acid, eriocitrin