



# VĚDECKÝ VÝBOR FYTOSANITÁRNÍ A ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

<b>Klasifikace:</b> Draft	<input type="checkbox"/> <i>Pro vnitřní potřebu VVF</i>
Oponovaný draft	<input type="checkbox"/> <i>Pro vnitřní potřebu VVF</i>
Finální dokument	<input checked="" type="checkbox"/> <i>Pro oficiální použití</i>
Deklasifikovaný dokument	<input type="checkbox"/> <i>Pro veřejné použití</i>

**Název dokumentu:**

## Stanovisko vědeckého výboru

**Poznámka:**

Pro vědecký výbor zpracoval Doc. Ing. L.Babička ,CSc.  
Ing.I. Poutková ,PhD.

Věc: **Stanovisko „Kyselina mravenčí v kysaném zelí“**

## Úvod

Jedním ze základních principů zpracování zeleniny je její konzervace kyselinou mléčnou, která vzniká anaerobní fermentací sacharidů bakteriemi mléčného kvašení za přiměřeně nízké teploty. Vedle kyseliny mléčné současně jako vedlejší produkty vznikají: kyselina octová, etanol a další látky.

Tento způsob konzervace rostlinných produktů je typický pro balkánské státy. V našich zemích je tento způsob konzervace běžný pro okurky (tzv. rychlokvašáky) a kysané zelí (cenoanabiosou).

V zemích západní Evropy je tento způsob konzervace méně obvyklý.

Tato tradiční technologie, používaná po staletí, spočívá ve správně nastavené technologii kvasného procesu v nakrouhaném, prosoleném a dobře upěchovaném zelí nebo okurek zalitých slaným nálevem. Podstatou procesu je anaerobní proces, při kterém se v co nejkratší době musí vytvořit dostatečné množství kyseliny mléčné, jakožto konzervačního činidla. Koncentrace kyseliny mléčné v konečném výrobku se pohybuje kolem 1,5 % při pH 3,4 – 3,5. Tyto dosažené parametry, při správném skladování nebo zpracování, zajišťují dostatečnou konzervaci finálního výrobku.

Správným skladováním, tj. při zachování anaerobních podmínek a skladovací teploty v rozmezí 0- 10 °C, je možné stabilitu a tudíž i kvalitu finálního produktu udržet po dostatečně dlouhou dobu bez nutnosti přidávat konzervační látky nebo opakovat kvasný proces.

## Princip mléčného kvašení

Mléčné kvašení je rozklad cukrů mléčnými bakteriemi za vzniku kyseliny mléčné a různého množství vedlejších produktů. Většina druhů mléčných bakterií zpracovává, na rozdíl od alkoholického kvašení, všechny běžné cukry – hexosy, pentosy, monosacharidy, disacharidy i vícemocné alkoholy jako glycerol, manitol apod. Nezkvašují škrob, inulin a dextriny. Vzniklá kyselina mléčná chrání prostředí před ostatními mikroby, které nesnáší kyselé prostředí a tím prodlužuje skladovatelnost mléčně vykvašených potravin. Samotná kyselina mléčná by však nestačila konzervovat, proto je výhodné, když současně s ní vznikají určitá množství kyseliny octové, etanolu apod.

Z hlediska tvorby mléčné kyseliny a vedlejších produktů se mléčné kvašení rozděluje na tři typy:

1) Čisté (homofermentativní).

Typické mléčné kysání, způsobují jej hlavně tyčinky z rodu *Lactobacillus*. Vzniká při něm z glukosy nebo jiných sacharidů mléčná kyselina.

2) Smíšené (heterofermentativní).

Vedle kyseliny mléčné vzniká i oxid uhličitý, kyselina octová a etanol. Původci těchto procesů jsou z rodu *Lactobacillus*, *Leuconostoc* a *Enterobacter*.

3) Nečisté.

Vedle kyseliny mléčné vzniká také kyselina octová, vodík, oxid uhličitý a jiné mnohdy páchnoucí látky. Původci jsou hlavně příslušníci rodů *Escherichia* a *Enterobacter*. [6]

### **Mechanismus mléčného kvašení**

Mechanismus vzniku kyseliny mléčné je shodný s etanolovým kvašením až po vznik kyseliny pyrohroznové a to cestou glykolýzy.

Za normálních podmínek se při mléčném kvašení kyselina pyrohroznová převede na kyselinu mléčnou.

Za určitých okolností, např. za aerobních podmínek se může vytvořit větší či menší podíl acetaldehydu a z něj dále vedlejší zplodiny, např. kyselina mravenčí.

Záleží také na tom, jaké mikroorganismy a enzymy se za daných okolností mohou uplatnit.

Z vedlejších produktů mléčného kvašení nás z technologického hlediska zajímá zejména kyselina octová, protože její produkce je nutným předpokladem úspěšné konzervace.

Další významnou složkou je etanol, který se podílí na tvorbě esterů, které doplňují aroma výrobku.

Z plynů má význam jedině oxid uhličitý, který pomáhá vytvářet a udržovat anaerobní podmínky v kvasící hmotě i na jejím povrchu.

### **Průběh mléčného kvašení**

Uplatňují se tři způsoby kvašení.

Proces začíná smíšeným a částečně nečistým kvašením. S postupující kyselostí vzrůstá převaha čistých mléčných bakterií, které tvoří podstatnou část mléčné kyseliny.

Na to, jak se které mikroby uplatní, má vliv především složení a úprava zpracovávaného materiálu.

Jedná se o:

#### **1) Předběžná (přípravná) fáze**

V této fázi se rozmnožují všechny druhy mikroorganismů, kterým vyhovují podmínky prostředí. Jsou to jak mléčné bakterie (homofermentativní i heterofermentativní), tak bakterie ze skupiny *Escherichia Coli* a *Enterobacter aerogenes* (dále jen Coli-aerogenes). Nálev se začíná kalit, na povrchu se tvoří pěna, vzniklá vytěsňováním vzduchem a oxidem uhličitým, který ještě vydýchává odumírající rostlinná tkáň. Rozvojem mléčných bakterií se zvyšuje kyselost prostředí a činnost doprovodné mikroflóry slábne. Nejnebezpečnější je rozvoj bakterií máselných, které jsou obligátně anaerobní a snášejí kyselé prostředí až do pH 4,2. Jejich přítomnost se vyznačuje tvorbou plynu, odporným zápachem a nepřírozenou barvou např. u zeleniny. Potlačit tyto bakterie můžeme rychlým zvýšením kyselosti, dodržením čistoty. Při dosažení kyselosti vhodné pro rozvoj kvasinek nastává symbiosa mléčných bakterií s kvasinkami. Činností kvasinek vzniká etanol a oxid uhličitý. Současně se tvoří vonné estery k vytvoření typické chuti.

#### **2) Hlavní fáze mléčného kvašení**

Tato fáze nastává, když se prodýchaly zbytky kyslíku, vlivem zvýšené kyselosti se potlačí rozvoj doprovodné mikroflóry, nad ostatními pochody převládlo typické homofermentativní mléčné kvašení. Mléčné bakterie za vhodných podmínek kvasí až do koncentrace 2 % kyseliny mléčné. Důležitým chuťovým a regulujícím činitelem je přítomnost chloridu sodného, který brání rozvoji některých hnilobných mikroorganismů, ale nepotlačuje činnost

mléčných bakterií. Proběhla-li úspěšně první fáze procesu, spočívá pak tato fáze jen v udržování teploty a anaerobních podmínek.

### 3) Škodlivá, odkyselující fáze

Po dokvašení mohou v prostředí vegetovat především aerobní odkyselující mikroorganismy, které rozkládají kyselinu mléčnou. Snižováním kyselosti se vytváří podmínky pro rozvoj máselných a hnilobných mikroorganismů. K odkyselujícím mikroorganismům patří zejména plísně *Oospora lactis*, *Penicillia* a křísovité kvasinky. Tyto mikroby odbourávají kyselinu mléčnou, octovou, plísně i kyselinu máselnou a křísovité kvasinky odbourávají dokonce i alkohol a bílkoviny. Jejich rozvoj je potlačován zamezením přístupu vzduchu k zelenině uzavřením nádob, udržováním hmoty pod nálevem, nízkou skladovací teplotou. Škodlivost odkyselujících mikrobů je tím menší, čím je větší přítomnost kyselin. Proto je nepřímým zdrojem obrany proti nim také přislažování nebo přikyselování hotových výrobků.

Dalším stupněm rozkladu jsou mikroorganismy, které mohou vegetovat jen v omezeně kyselém prostředí (při pH vyšším než 4,2). Jsou to klostridia máselného kvašení, které mohou zkvašovat nejen cukry, ale i kyselinu mléčnou na máselnou. V třetí fázi procesů souvisejících s mléčným kvašením by se za zvláštních okolností mohly uplatnit bakterie octového kvašení. Nemají však obvykle dostatek živného substrátu (alkohol), a kromě toho mohou vegetovat jen za dokonalého přístupu vzduchu. V povrchové mikroflóře kvašené zeleniny se však bakterie octového kvašení vyskytují.

#### **Možnosti nežádoucí tvorby kyseliny mravenčí**

Jak již bylo zmíněno, v rámci správně řízeného průběhu kvašení zelí je tvorba kyseliny mravenčí minimální a neměla by přesáhnout hodnotu 100mg/kg.

Vzhledem k tomu, že za určitých podmínek, ale atypických pro řízené procesy kvašení zelí, k tvorbě kyseliny mravenčí může dojít, je vhodné je vzít v úvahu.

Například se jedná o:

1. **Oxidačně - redukční děj**, při kterém se karbonylová skupina aldehydů oxiduje na karboxylovou skupinu **vzdušným kyslíkem**, např. z formaldehydu vzniká autooxidací kyselina mravenčí.
2. Cannizzarova reakce, zvláštní případ **oxidačně - redukčního děje**, kdy z cukrů, resp. z formaldehydu vzniká metanol a kyseliny mravenčí.

#### **Kyselina mravenčí**

V přírodě je přítomna v tělech mravenců, také v potu, kopřivách, medu atd. Kyselina mravenčí, resp. kyselina methanová, acidum formicum, je nasycená monokarbonová kyselina, prvá z členů homologické řady organických nasycených acyklických kyselin se vzorcem H-COOH.

Má relativní molekulovou hmotnost 46,03, bod tání 8,6°C, bod varu 100,8°C a hustotu 1,220 g.cm<sup>-1</sup>.

Je to ostře páchnoucí bezbarvá kapalina, nejsilnější monokarbonová kyselina, rozpustná ve vodě a lehce se odpařuje.

Používá se v textilním průmyslu k barvení a moření, v kožedělném odvětví k odvápnování kůží, v chemických zařízeních při výrobě mýdel, parfémů, laků a celulózy.

V potravinářství je používána ke konzervaci (E 236) ovocných šťáv a k dezinfekci vinných a pivních sudů.

Methyl a ethylestery kyseliny mravenčí jsou jako fumigantní látky používány k hubení většiny skladištních škůdců (pilous, zrnokaz, potemník, mol, zavíječ atd.).

Její antiseptické a cytotoxické účinky se využívaly a využívají i ve včelařství.

Synteticky vyrobená kyselina mravenčí se užívá jako přídatná látka do potravin pod označením **E 236**, např. USA (US Code of Federal Regulations:21 CFR 186.1316,21 CFR 172.515).

V rámci EU však její použití není povoleno a tudíž v rámci harmonizace české legislativy též ne (viz. Vyhl. č. 4/2008, druhy a podmínky použití přídatných a pomocných látek při výrobě potravin).

Kyselina mravenčí je nejsilnější kyselinou z karboxylových kyselin, protože je bez uhlíkového řetězce a bez mezomérního efektu. Díky relativně vysoké molární hmotnosti má vysoký bod varu. Má silné antibakteriální a redukční účinky.

#### **Stanovisko k použití kyseliny mravenčí (E 236) v rámci potravinářského průmyslu**

V rámci vypracování tohoto stanoviska bylo kontaktováno 10 českých výrobců kysaného zelí.

Výsledkem tohoto šetření bylo zjištěno, že:

1. Všichni výrobci kysaného zelí používají klasický anaerobní průběh fermentace sacharidů bakteriemi mléčného kvašení;
2. nepoužívá se dvoustupňový způsob kvašení (opakovaný proces);
3. je dodržována přiměřeně nízká teplota procesu;
4. je sledováno pH a obsah hlavních složek konzervačního procesu (kyselina mléčná, octová);
5. je prováděno senzorické hodnocení výrobku před balením a expedicí;
6. při balení je dodržován chladový řetězec (max. do 10°C);
7. kyselina mravenčí, E236, se nepoužívá (konzervační a antioxidační činidlo);
8. E 236 se nepoužívá i přes snahu některých odběratelů za účelem prodloužení tržnosti baleného výrobku.
9. Při namátkové kontrole uložení balených výrobků na prodejnách bylo zjištěno, že nikde nebyl dodržen chladový řetězec a výrobky byly uloženy na prodejně při teplotě okolí.

## **Závěr**

Přestože formaldehyd je běžně obsažen v ovoci, zelenině a alkoholických nápojích, jehož oxidací může dojít ke tvorbě kyseliny mravenčí, lze nalezené hodnoty kyseliny mravenčí ve vzorcích kysaného zelí, a které vysoce překračují přirozené hodnoty kyseliny mravenčí 100 mg/kg, označit za hodnoty, které v žádném případě neodpovídají běžnému procesu výroby kysaného zelí.

Tyto hodnoty vedou k opodstatněnému podezření, že kyselina mravenčí byla záměrně použita jako konzervační látka, což je v rozporu s platnou legislativou.

Stanovisko zpracoval:

Doc. Ing. Luboš Babička, CSc.  
Ing. Ivana Poutková, PhD.  
Katedra kvality zemědělských produktů,  
FAPPZ, ČZU v Praze

Příloha

## **BEZPEČNOSTNÍ LIST**

dle vyhlášky 460/2005 Sb. a podle předpisu (EU) č. 1907/2006



Datum vydání: 2.4.2009

**BEZPEČNOSTNÍ LIST**

dle vyhlášky 460/2005 Sb. a podle předpisu (EU) č. 1907/2006

Strana: 1 / 4

<b>Název výrobku:</b> KYSELINA MRAVENČÍ 85 %			
<b>1. Identifikace látky nebo přípravku a výrobce nebo dovozce:</b>			
1.1 Chemický název látky/obchodní název přípravku: Kyselina mravenčí 85 - 87% Další názvy látky:			
1.2 Použití látky: Organická chemikálie			
1.3 Identifikace výrobce/dovozce: MACH CHEMIKÁLIE spol. s r.o. Telefon: 596 2448 41 711 00 Ostrava-Hrušov, Plechanovova 163/19 Fax: 596 244 841 IČO: 25818104 1.4 Nouzové tel. číslo, adresa: 224919293, e-mail: mach-chem@volny.cz Toxikologické informační středisko, 224914575, Na Bojišti 1, 128 08 Praha 2 224915402			
<b>2. Informace o složení látky nebo přípravku:</b>			
Výrobek obsahuje tyto nebezpečné látky ve smyslu kritérií zákona č. 356/2003 Sb.:			
Chemický název:	Obsah (v %):	Číslo: CAS EINECS Indexové číslo	Výstražný symbol nebezpečnosti, čísla R-vět a S-vět čisté látky:
Kyselina mravenčí	85-87	64-18-6	C
CH202; 46,03		200-579-1	R: 34
		607-001-01-8	S: (1/2-)23-26-45
<b>3. Údaje o nebezpečnosti látky nebo přípravku:</b>			
Nejzávažnější nepříznivé účinky na zdraví člověka při používání látky/přípravku: Způsobuje poleptání.			
Nejzávažnější nepříznivé účinky na životní prostředí při používání látky/přípravku:			
Možné nesprávné použití látky/přípravku: při styku se zásadami živě reaguje a uvolňuje teplo			
Další údaje: hořlavá kapalina III. třídy nebezpečnosti			
<b>4. Pokyny pro první pomoc:</b>			
4.1 Všeobecné pokyny:	Při zdravotních potížích a i v případě pochybností vyhledejte lékařskou pomoc. Při stavech ohrožujících život je třeba provádět resuscitaci: postížený nedýchá – je nutné okamžitě provádět umělé dýchání; zástava srdce – je nutné okamžitě zahájit nepřímou masáž srdce; bezvědomí – je nutné postiženého uložit do stabilizované polohy.		
4.2 Při nadýchání:	přemístit na čerstvý vzduch		
4.3 Při styku s kůží:	odstranit potřísněný oděv, pokožku omýt vodou a mýdlem, vzniklé puchýře nepropichovat – sterilně ošetřit, podle závažnosti vyhledat lékaře		
4.4 Při zasažení očí:	doširoka rozevřít oční víčka, vymývat proudem čisté vody nejméně 15 minut, zajistit ošetření očním lékařem		
4.5 Při požití:	vypláchnout ústa čistou vodou, vypít 2 až 4 sklenice studené vody; ZVRACENÍ NEVYVOLÁVAT, co nejdříve zajistit lékařské ošetření		
4.6 Další údaje:			
<b>5. Opatření pro hasební zásah:</b>			
5.1 Vhodná hasiva:	vodní mlha, prášek, CO <sub>2</sub> , halony, roztržité vodní proudy, pěna na pol. kapaliny		
5.2 Nevhodná hasiva:			
5.3 Zvláštní nebezpečí:	při zahřátí nebezpečí vznícení, páry se mohou shromažďovat pod úrovní terénu, při požáru se tvoří toxické plyny		
5.4 Zvláštní ochranné prostředky pro hasiče:	maska s filtrem typu V, ochranný oděv		











