



Zachodniopomorski  
Uniwersytet Technologiczny

# CHEMIA ŻYWNOŚCI



*Wydział Nauk o Żywności i Rybactwa*

**Centrum Bioimmobilizacji  
i Innowacyjnych  
Materiałów Opakowaniowych**

ul. Klemensa Janickiego 35

71-270 Szczecin



## ĆWICZENIE 3.

Reakcje nieenzymatycznego brunatnienia żywności  
(karmelizacja i reakcje Maillarda)

## Wstęp

Brazowy kolor żywności który pojawia się często podczas przetwórstwa, składowania i samego końcowego przygotowywania jest bardzo typowym zjawiskiem. Część z tych reakcji jest katalizowana enzymatycznie, gdzie w większości przypadków reakcje mają charakter katalitycznego utleniania. Inne reakcje brunatnienia żywności nazywane są ogólnie nieenzymatycznymi. Do najważniejszych z tej grupy należą reakcje karmelizacji i reakcje Maillarda. Celem tego ćwiczenia jest zapoznanie się studentów z typowymi reakcjami brunatnienia nieenzymatycznego.

## Karmelizacja

W przypadku roztworów wodnych mono-, di- i polisacharydów podczas ogrzewania w zakresie pH 3-7 nie obserwuje się zdecydowanych zmian chemicznych. Natomiast topienie czystego cukru lub ogrzewanie roztworów wodnych sacharydów w obecności kwasowych lub zasadowych katalizatorów powoduje szereg następujących po sobie reakcji chemicznych z udziałem cukrów ogólnie nazywanych procesami karmelizacji.

Gospodynie domowe i kucharze często palą cukier, aby przygotować posiłki o specyficznym smaku, barwie i aromacie. Powszechnie uważa się, że taki produkt, palony cukier, jest karmelem. Jednak karmel techniczny jest produktem znacznie głębszej termolizy cukrów prostych czy syropu skrobiowego w temperaturze do 250°C, w rygorystycznie kontrolowanych warunkach z dodatkami, które katalizują termiczne przekształcenia karmelizowanych sacharydów. Karmel taki nie służy jako środek smakowy, a jako brunatny barwnik spożywczy, chociaż nadaje on barwionym produktom charakterystyczny gorzkawy smak.

W Polsce produkuje się tylko jeden rodzaj karmelu, natomiast w świecie produkuje się cztery rodzaje i 10 typów karmeli:

- (1) karmel prosty (*caramel color plain*) - 2 typy;
- (2) karmel amoniakalny (*caramel color ammonia process*) -3 typy;
- (3) karmel siarczynowy (*caramel color caustic sulfite*) -1 typ;
- (4) karmel amoniakalno-siarczynowy (*caramel color ammonia sulfite*) - 4 typy

(Tabela poniżej. )

Poszczególne karmele różnią się przede wszystkim intensywnością zabarwienia podawanego w absorbancji przy 560 nm oraz w jednostkach EBC (Europejskiej Korporacji Browarniczej).

Niezwykle ważne są też takie wielkości, jak zawartość 4(5)-metyloimidazolu oraz punkt izoelektryczny nie podany w tej tabelicy. Ten punkt wynika ze sposobu produkcji. Predestynuje on karmele do pewnych szczególnych zastosowań. Wprawdzie punktu izoelektrycznego jako takiego nie oznacza się, lecz w oparciu o zachowanie się karmeli wobec kwasu cytrynowego i etanolu oraz ze względu na oznaczoną jakościowo zawartość azotu (stop z sodem i test Lassaigne'a) karmele dzieli się na te nadające się do barwienia napojów alkoholowych wyżej procentowych oraz piwa i napojów bezalkoholowych, ciast, cukierków itp.

Klasa	Rodzaj	Typ	EBC x 10 <sup>3*</sup>	A <sub>510</sub> x 10 <sup>3**</sup>	Sucha pozostałość [%]	4-Mei*** [mg/kg]
I	Zwykły	CP-1	2–12	5–35	55–75	25
		CP-2	15–25	40–80		
II	Siarczynowy	CCS-1	15–25	40–80	62–82	25
III	Amoniakalny	AC-1	16–24	60–90	55–75	200
		AC-2	27–37,5	100–140		
		AC-3	40–54	150–200		
IV	Amoniakalno-siarczynowy	SAC-1	8–16	35–70	55–75	200
		SAC-2	17,5–23	75–100	55–75	
		SAC-3	22,5–37	105–150	55–75	
		SAC-4	40–52	210–270	47–57	

\* Jednostki Europejskiej Korporacji Browarniczej

\*\* Absorbancja przy 510 nm 1% wodnego roztworu karmelu w 10 mm kuwecie kwarcowej

\*\*\* 4(5)-metyloimidazol

Właściwości i sposób wytwarzania karmelu, służącego jako dodatek do artykułów żywnościowych, podlegają rygorom prawa żywnościowego. Na przykład, określone są nawet dopuszczalne katalizatory stosowane w karmelizacji, zawartość metali ciężkich itp. Różne kraje mają różne przepisy w tym względzie. Zasadniczą cechą karmelu określającą jego wartość użytkową jest jego siła barwiąca. Najwyższą siłę barwiącą mają karmele amoniakalne, jednak ze względu na wysoką zawartość neurotoksycznego metyloimidazolu w Polsce jego produkcja została zabroniona.

### Właściwości fizyczne karmeli

Karmel jest substancją polimeryczną dającą roztwory koloidalne. W zależności od punktu izoelektrycznego dzieli się karmele na dodatnie (5,0-7,0), ujemne (4,0-6,0) i spirytusowe

( $\leq 3,0$ ). Karmele dodatnie i spirytusowe wytwarza się wobec nieorganicznych katalizatorów kwasowych, karmele zasadowe wobec amoniaku lub niektórych aminokwasów.

Z wartości pH karmeli, które powinny wynosić od 3,1 do 3,9 dla karmeli CP-1 i CP-2, 3,0 dla CSS-1, od 3,8 do 6,3 dla karmeli AC-1 do AC-3 oraz od 3,2 do 4,1 dla karmeli SAC-1 do SAC-3, można wywnioskować, czy karmelizacja surowca została przeprowadzona do końca. Za wysokie pH wskazuje, że karmelizacja nie została zakończona lub że w karmelu znajdują się alkalia. Intensywność barwnika (siła barwienia zdefiniowana jako absorbancja przy 560 nm 0,1% (wag./obj.) wodnego roztworu karmelu w kuwecie 10 mm) wzrasta w miarę przechowywania. Obok tego oznacza się zaczerwienienie karmeli, definiowane jako logarytm stosunku absorbancji próbek karmelu o stężeniu jak powyżej przy 510 i 510 nm pomnożone przez 10.

Karmele o  $\text{pH} > 6,0$  są podatne na pleśnienie, a o  $\text{pH} < 2,5$  łatwo żywiczeją. Ważna jest rozpuszczalność karmelu w wodzie i jego lepkość. Są to parametry sprzężone. Im niższa lepkość karmelu, tym lepsza jest jego rozpuszczalność. Stopień skarmelizowania wpływa na higroskopijność produktu. Zupełnie skarmelizowane produkty nie są higroskopijne.

Smak i aromat karmeli są również ważnymi cechami. Smak karmelu ma dwie składowe, tj. smak wynikający z jego kwasowości i smak związany z jego charakterem. Pierwszy jest inny w każdym karmelu, drugi natomiast jest niezmienny.

Związki występujące w karmelach mogą mieć grupy funkcyjne posiadające albo o charakterze anionowym lub kationowym. Charakter ten ma ogromne znaczenie, gdyż przy niewłaściwym doborze karmelu do określonego typu żywności może dojść do zmiany jej struktury w wyniku tworzenia odpowiednich soli lub kompleksów anion/kation. Na przykład, karmele używane do barwienia napojów gazowanych powinny mieć charakter anionowy gdyż w tym przypadku nie dojdzie do reakcji z fosforanami występującymi w takich napojach. Karmel do barwienia gazowanych napojów typu "cola" otrzymuje się poprzez ogrzewanie sacharozy w obecności siarczku amonu. Karmel stosowany do produkcji wyrobów piekarniczych powinien mieć charakter kationowy. Otrzymuje się go z reguły poprzez ogrzewanie sacharozy wobec braku katalizatora.

### **Surowce do produkcji karmelu**

Praktycznie każdy z mono- czy disacharydów nadaje się do produkcji karmelu, jednak ekonomiczne znaczenie mają właściwie tylko syropy glukozowe i skrobiowe. Do karmelizacji można też użyć melasy, jednak wysoka zawartość potasu w zasadzie ten surowiec

dyskwalifikuje. W innych krajach do produkcji można stosować sód czy węglowodany sojowe, ale w naszym kraju te surowce są zbyt trudno dostępne.

Surowiec użyty do karmelizacji nie ma istotnego wpływu na walory karmelu. Te ostatnie zależą głównie od sposobu produkcji, a to czasu i szybkości ogrzewania, użytego katalizatora, pewne znaczenie może też mieć kontakt z powietrzem czy brak dostępu powietrza. Należy podkreślić, że karmelizacja jest procesem kapryśnym, łatwo wymykającym się spod kontroli i dlatego wymagającym olbrzymiego doświadczenia.

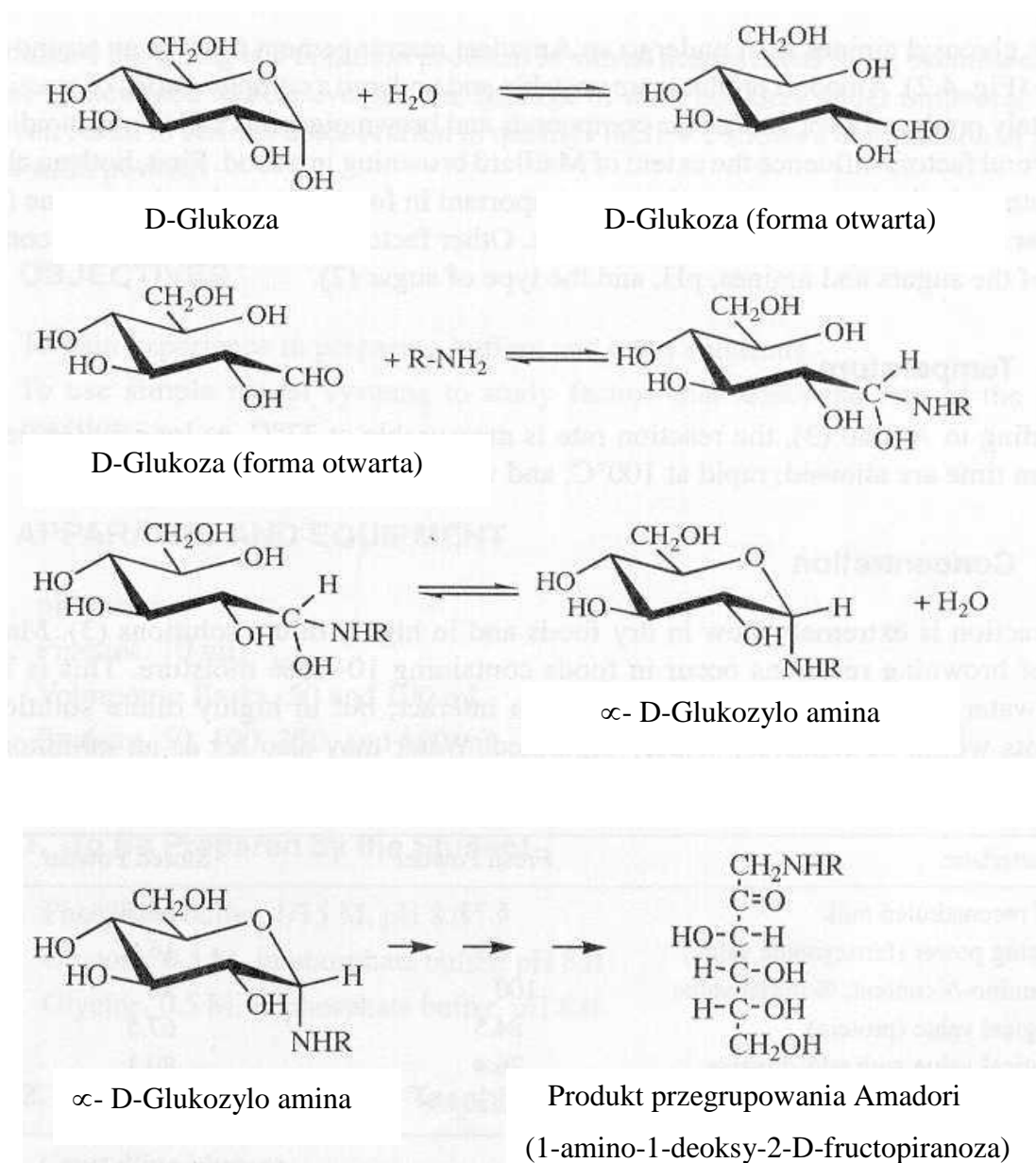
Gotowy karmel nie jest produktem stabilnym. Zmiany zachodzące w nim w miarę przechowywania nie są pozytywne i są poza kontrolą. Dlatego usiłuje się karmele stabilizować, dodając inhibitorów. Są nimi zazwyczaj chlorek lub siarczan magnezu, wodorosiarczan (IV) potasu, siarczan (IV) i (VI) lub polisiarczan sodu. Magazynowany karmel może tracić charakter koloidalny i micelle mogą się zbijać w agregaty, co manifestuje się wypadaniem osadów z karmelu. Chcąc zapobiec takiej ewentualności, należy odpowiednio ustalić punkt izoelektryczny karmelu od razu na początku produkcji, gdyż potem nie udają się próby jego zmiany.

### **Reakcja Maillarda**

Jedną z bardziej interesujących z punktu widzenia chemizmu jest reakcja Maillarda (nazwa od nazwiska francuskiego chemika zajmującego się takimi reakcjami).

Praktyczne znaczenie w chemii żywności mają reakcje z grupy hydroksylowej -OH i N-nukleofilami, które są  $\alpha$ -hydroksykwasami,  $\alpha$ -aminokwasami, nukleotydami, białkami, a nawet amoniakiem. Reakcje te prowadzą do brunatnych barwników spożywczych oraz wtórnych aromatów żywności. We wczesnym etapie reakcji cukier redukujący reaguje ze związkiem zawierającym wolną grupę aminową. Produktem tej reakcji są skondensowane N-podstawne glukozyloaminy – aldozyloamina lub ketozyloamina, które ulegają przegrupowaniu Amadori (tworząc produkty przegrupowania Amadori) bądź przegrupowaniu Heynsa (dla ketozyloamin – nie ulegają one przegrupowaniu Amadori).

Produkty przyłączenia takich N-nukleofili do aldoz (aldozyloaminy) po *przegrupowaniu Amadori* ulegają w kolejnych reakcjach przekształceniu się w brunatne produkty nazywane ogólnie karmelem.



Produkty przegrupowania Amadori są niestabilne i przechodzą kolejno przez serię reakcji które ostatecznie prowadzą do skomplikowanej mieszaniny związków powodujących zmiany smaku i zapachu jak również powstawanie brązowego pigmentu. Brązowy kolor powstający podczas reakcji Maillarda związany jest z tworzącymi się związkami należącymi do grupy melanoidów, które z reguły są wielkocząsteczkowymi cząsteczkami o skomplikowanej budowie chemicznej.

Reakcje te mogą być w niektórych przypadkach pożądane (aromat, smak i kolor ziaren kakao które powstają podczas ich prażenia) oraz niepożądane (ciemno-brązowa barwa frytek podczas smażenia w oleju).

Rodzaj i udział poszczególnych związków barwiących i zapachowych zależy od składu chemicznego i struktury substratów wyjściowych, dostępności prekursorów, temperatury i czasu jej działania oraz aktywności wody i pH.

### **Brązowienie podczas obróbki cieplnej mleka w proszku, proteiny serwatkowej i laktozy.**

Reakcje brunatnienia Maillarda jest częstym problem podczas przechowywania odtłuszczonego mleka w proszku, co związane jest z dużą zawartością protein i laktozy. Nieprawidłowe przechowywanie może doprowadzić już w krótkim czasie do niekorzystnych zmian takiego produktu. Poniżej w tabeli porównano skład i właściwości mleka w proszku świeżego i przechowywanego w nieodpowiednich warunkach.

Tabela 1. Wpływ przechowywania na własności odtłuszczonego mleka

<b>Parametr</b>	<b>Świeży sproszkowane mleko</b>	<b>Przechowywane sproszkowane mleko</b>
pH po rozpuszczeniu	6,73	6,50
Zdolność redukcyjna	0,9	16
Zawartość wolnych aminokwasów [%]	100	36
Wartość biologiczna białek	84,5	67,5

## Ćwiczenie 1.

### Badanie wpływu warunków karmelizacji sacharozy na jej właściwości

#### Opis ćwiczenia

1. Przygotować z folii aluminiowej 12 foremek. Do każdej z nich dodać wyszczególnione w tabelce składniki.

Probówka	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sacharoza [g]	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Siarczyn sodu [g]	-	-	-	-	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-
Siarczyn amonu [g]	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	0,1	0,1	0,1
Czas ogrzewania [min]	0	1	2	3	0	1	2	3	0	1	2	3

2. Ogrzewać wyszczególnione foremki na płycie grzejnej do momentu powstania karmelu.
3. Po wykonaniu każdorazowego ogrzewania opisać zachodzące zmiany i dodać po 5 cm<sup>3</sup> wody destylowanej (obserwować szybkość rozpuszczania i intensywność barwy otrzymanego produktu)- wszystkie obserwacje zestawić i opisać w sprawozdaniu.

## Ćwiczenie 2.

Każdą z badanych próbek (mleka w proszku, proteiny serwatkowej i sacharozy) umieścić na płytce Petriego (delikatnie rozprowadzić oddzielnie niewielką ilość (ok. 1 g) każdej z substancji - tak aby była możliwie duża powierzchnia).

Umieścić płytki z każdym z produktów w suszarce w temp 125°C i następnie wyciągać je i sprawdzać jakie zmiany zachodzą odpowiednio po 10, 20, 30 i 60 minutach.