

KARMEL A KSZTAŁTOWANIE BRĄZOWEJ BARWY ŻYWNOŚCI

Leszek Jarosławski, Roman Zielonka

Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego im. prof. Wacława Dąbrowskiego

Zakład Koncentratów Spożywczych i Produktów Skrobiowych w Poznaniu

ul. Starołęcka 40, 61-361 Poznań

leszek.jaroslowski@ibprs.pl

Streszczenie

W artykule przedstawiono możliwości kształtowania brązowej barwy żywności z wykorzystaniem naturalnie zachodzących reakcji między składnikami artykułów spożywczych. Skrótowno przedstawiono mechanizmy brązowienia (brunatnienia, ciemnienia) artykułów spożywczych, zachodzące na drodze enzymatycznej i nieenzymatycznej. Szerzej opisano mechanizm karmelizacji oraz produkt (karmel) otrzymywany w wyniku tej reakcji. Przedstawiono ogólną charakterystykę karmeli i ich najważniejsze wyróżniki jakościowe, w tym szczególnie karmel amoniakalny, charakteryzujący się najkorzystniejszymi wskaźnikami organoleptycznymi. Karmel amoniakalny powszechnie stosowany jest do kształtowania barwy i aromatu bardzo wielu grup artykułów spożywczych, paszowych, farmaceutycznych i kosmetycznych. Omówiono aspekt zdrowotności karmelu amoniakalnego, który w rękach świadomego technologa może być środkiem wpływającym na zwiększenie atrakcyjności danego wyrobu.

Słowa kluczowe: brązowienie żywności, barwnik spożywczy, karmelizacja, karmel

CARAMEL AND SHAPING THE BROWN COLOUR OF FOOD

Summary

It presents the possibility of development of a brown colour to food using naturally occurring reactions between components of food. It summarizes the mechanisms of browning (browning, darkening) of food products occurring by enzymatic and non-enzymatic.

Further has been described the mechanism of caramelization and the product (caramel) obtained by this reaction. The general characteristics of caramel and their most important distinguishing features of quality, particularly ammonia caramel, characterized by the most favorable organoleptic indicators. Ammonia caramel is commonly used for formation of colour and aroma of very many groups of food, feed, pharmaceutical and cosmetic products. It has been discussed the health aspect of ammonia caramel, which in the hands of

a technologist, can be a means of contributing to enhancing the attractiveness the product concerned.

Key words: browning food, food colouring, caramelization, caramel

WPROWADZENIE

Na właściwości organoleptyczne żywności, w celu zwiększenia atrakcyjności danego produktu dla konsumenta, wpływać można przez dodatek odpowiednich substancji o zdecydowanych cechach sensorycznych, wywołujących wyraźne, korzystne zmiany smaku, zapachu, barwy.

Oczekiwany efekt – jakim jest nadanie atrakcyjnego koloru środkom spożywczym, które zazwyczaj są bezbarwne (np. karmelki), wzmocnienie istniejącej barwy lub podkreślenie aromatu wyrobu spożywczego, przez co będzie łatwiejszy do rozpoznania i chętniej kupowany – można osiągnąć, stosując ekstrakty naturalnych produktów, np. z aronii [Niedworok i Brzozowski 2001; Oszmiański 2002]. Cel ten można też osiągnąć, wykorzystując substancje, jakie powstają w wyniku naturalnie zachodzących reakcji między składnikami artykułów spożywczych. Dobrym przykładem są tu reakcje wywołujące brązowienie żywności.

Brązowienie (brunatnienie, ciemnienie) surowców i produktów spożywczych jest powszechnie obserwowanym zjawiskiem. Wystarczy przeciąć jabłko nożem, a już po krótkim czasie pojawia się charakterystyczne zabarwienie jego powierzchni. Inny przykład to smażenie czipsów lub frytek ziemniaczanych w głębokim oleju. W zależności od zastosowanej temperatury i czasu jej oddziaływania, a także innych czynników, głównie zawartości cukrów redukujących [Zgórska i Frydecka-Mazurczyk 2000; Grudzińska i Zgórska 2008], czipsy lub frytki uzyskują kolor kremowy, złocisty czy nawet brązowy. Z reakcjami brązowienia mamy do czynienia podczas przetwarzania i przechowywania żywności, a intensywność tych reakcji szczególnie wzmacnia się w trakcie obróbki cieplnej. Pod wpływem operacji cieplnych żywność korzystnie zmienia swój smak i zapach, jej składniki stają się bardziej dostępne dla organizmu, a także zmniejsza się ryzyko mikrobiologicznego zatrucia pokarmowego. Reakcje brązowienia żywności towarzyszą człowiekowi od niepamiętnych czasów, w tym szczególnie od czasu odkrycia i wykorzystania ognia. Brązowienie żywności związane jest przede wszystkim ze stosowaniem operacji cieplnych, takich jak: podgrzewanie, gotowanie, przypiekanie, pieczenie, smażenie, grillowanie, prażenie, suszenie. Związki chemiczne powstające wskutek brunatnienia żywności są powszechnie spożywane od bardzo wielu pokoleń. Pod względem technologicznym

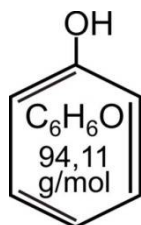
brunatnienie żywności może być odbierane jako zjawisko korzystne lub niekorzystne. Korzystny efekt brązowienia żywności wykorzystywany jest w technologii żywności do nadawania barwy różnorodnym wyrobom spożywczym, które dzięki temu uzyskują wyższy poziom atrakcyjności dla konsumenta. Jeśli wiąże się to jeszcze z wprowadzeniem odpowiedniego aromatu i smaku (np. aromat czekolady), to dodatkowo zwiększa walory danego wyrobu. Niekorzystny efekt brązowienia żywności najczęściej dotyczy owoców, warzyw i ich przetworów, szczególnie podczas przechowywania [Ziemia 1966; Anonim 2015a].

Brązowienie, brunatnienie czy ciemnienie produktów spożywczych zależy od wielu czynników, takich jak: dostępność tlenu i światła, temperatura i czas jej oddziaływania, pH, aktywność wody, zawartość jonów metali, rodzaj produktu, co wiąże się z obecnością niektórych składników, np. cukrów redukujących, enzymów [Ziemia 1966; Ames 1998, Cieślak i Biller 2011; Kruszewski i Obiedziński 2011]. Badania wykazały, że brunatnienie żywności może przebiegać wg różnych mechanizmów: zachodzi na drodze enzymatycznej i nieenzymatycznej [Ziemia 1966; Pałasiński 1972].

Celem niniejszego opracowania jest przedstawienie możliwości kształtowania brązowej barwy żywności, z wykorzystaniem do tego celu substancji tworzących się w wyniku naturalnie zachodzących reakcji między składnikami artykułów spożywczych na drodze przemian enzymatycznych i nieenzymatycznych, ze szczególnym uwzględnieniem roli karmelu jako produktu wytwarzanego z użyciem jednego z omawianych mechanizmów, produktu powszechnie stosowanego nie tylko do barwienia bardzo wielu różnych grup artykułów spożywczych i niespożywczych.

BRĄZOWIENIE ENZYMATYCZNE

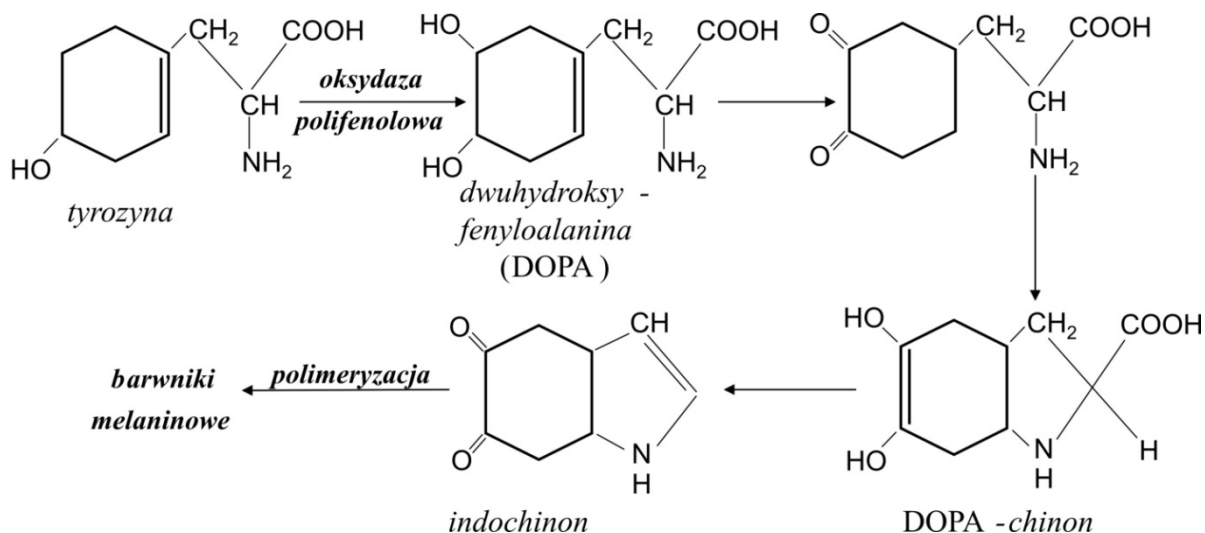
Brązowienie enzymatyczne jest procesem oksydoredukcyjnym i polega na utlenianiu monofenoli (rysunek 1) przez tyrozynazę lub difenoli przez oksydazy polifenolowe [Ziemia



Rysunek 1. Fenol
Phenol

1966; Pałasiński 1972; Sawicka 2002; Anonim 2015a]. W wyniku tej reakcji wytwarzają się

barwniki melaninowe, nadające ciemne (czerwonobrunatne, brązowe) zabarwienie, przede wszystkim owocom i warzywom, co jest łatwo zauważalne po ich rozdrobnieniu (np. ciemnienie miazgi jabłkowej czy ziemniaczanej). Przykładem reakcji brązowienia enzymatycznego jest przemiana aminokwasu tyrozyny, przedstawiona na rysunku 2 [Pałasiński 1972]. Warunkiem przebiegu reakcji brązowienia enzymatycznego jest obecność substratu zawierającego związki fenolowe, enzymu (oksydazy polifenolowej) oraz tlenu. W obecności tlenu z powietrza oksydaza polifenolowa katalizuje przemianę związków



Rysunek 2. Schemat przemiany aminokwasu tyrozyny do barwników melaninowych pod wpływem oksydazy polifenolowej

Scheme conversion of the amino acid tyrosine in to melanin pigments under the influence of polyphenol oxidase

fenolowych do chinonów, które w wyniku polimeryzacji tworzą nierozpuszczalne polimery – barwniki melaninowe. Reakcja najszybciej przebiega w zakresie pH od 5 do 8 oraz w roztworze wodnym, co jest związane z aktywnością enzymu. Melaniny wykazują właściwości przeciwdrobnoustrojowe, zapobiegając rozwijaniu się zakażenia w tkankach roślinnych. Stwierdzono, że rośliny charakteryzujące się znaczną odpornością na zmiany klimatu odznaczają się wysoką zawartością oksydazy polifenolowej [Anonim 2015a].

BRĄZOWIENIE NIEENZYMATYCZNE

Nieenzymatyczne brązowienie żywności może przebiegać trojako.

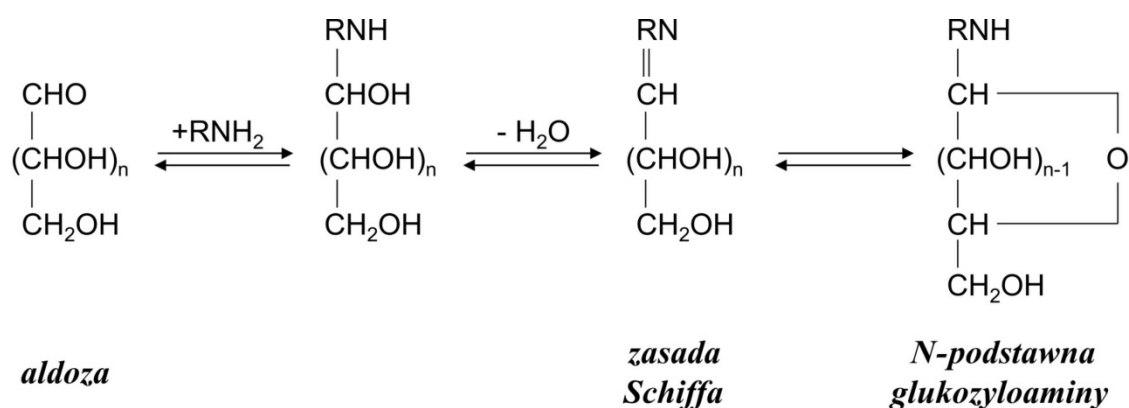
Pierwsza droga: **utlenianie difenoli w obecności jonów żelaza.**

Ortodifenole (np. kwas chlorogenowy, kwas kawowy) lub flawony mogą utlenić się pod wpływem tlenu z powietrza przy udziale jonów żelaza Fe^{++} . Jony żelaza Fe^{++} tworzą bezbarwne kompleksy z fenolami, natomiast w wyniku utlenienia jonu żelaza Fe^{++} do żelaza Fe^{+++} tworzą się ciemno zabarwione kompleksy z fenolami. Przykładem takiego mechanizmu

jest ciemnienie miąższu gotowanych ziemniaków [Pałasiński 1972; Sawicka 2002]. Ciemnieniu takiemu przeciwdziałają kwasy organiczne, naturalnie występujące w bulwach, które z jonami żelaza tworzą bezbarwne kompleksy [Sawicka 2002].

Druga droga: **reakcja Maillarda**.

Mianem reakcji Maillarda określa się kolejno następujące reakcje, zapoczątkowane między związkami zawierającymi wolną grupę karbonylową (głównie cukry redukujące) a związkami zawierającymi wolne grupy aminowe (aminokwasy, peptydy, białka). Nazwa reakcji pochodzi od nazwiska francuskiego chemika – Louisa Camille’a Maillarda, który w 1912 roku opisał przemiany zachodzące między cukrem redukującym (glukoza) a aminokwasem (glicyna). Reakcje te są bardzo złożone, prowadzą do powstania związków barwnych i zapachowo-smakowych. Według Hodge’a [Ziembra 1966; Michalska i Zieliński



Rysunek 3. Początkowe stadium reakcji Maillarda
Maillard's initial stage of reaction

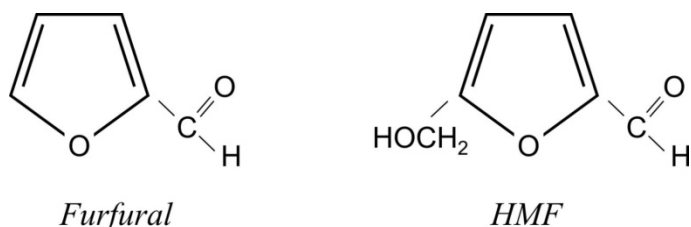
2007; Kruszewski i Obiedziński 2011] przebiegają w trzech stadiach: wczesnym, zaawansowanym, końcowym.

W stadium wczesnym (rysunek 3) [Michalska i Zieliński 2007] powstają związki bezbarwne, które nie pochłaniają światła w zakresie ultrafioletu (ok. 280 nm).

W stadium zaawansowanym powstają produkty będące bezpośrednimi prekursorami brunatnienia, bezbarwne lub żółte, które pochłaniają światło w zakresie ultrafioletu.

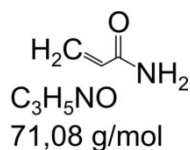
W końcowym stadium reakcji Maillarda zachodzą reakcje cyklizacji, dehydratacji, izomeryzacji i kondensacji [Ziembra 1966; Michalska i Zieliński 2007; Kruszewski i Obiedziński 2011], w wyniku których wytwarzają się albo niskocząsteczkowe związki, albo wysokocząsteczkowe melanoindy, nadające charakterystyczny brązowy kolor oraz smak i zapach różnym produktom spożywczym (np. kakao, kawa, chleb, miód). Badania wykazały, że pentozy są bardziej aktywne w tworzeniu barwnych związków niż heksozy, a aminokwasy

niż białka [Ziamba 1966]. W wyniku reakcji Maillarda powstają też niskocząsteczkowe produkty uboczne [Masłowska i Więdołcha 2004; Michalska i Zieliński 2007; Mojska i in. 2009; Kruszewski i Obiedziński 2011; Orzeł i Biernat 2011], pochodne furanu (rysunek 4): furfural i 5-hydroksymetylofurfural (HMF) – charakterystyczne związki zapachowe, a także akryloamid (rysunek 5). Z pentoz wytwarza się furfural, z heksoz powstaje HMF [Ziamba



Rysunek 4. Furfural i 5-hydroksymetylofurfural (HMF)
Furfural and 5-hydroxymethylfurfural (HMF)

1966; Michalska i Zieliński 2007; Biller i Cieślak 2011]. Akryloamid wytwarza się przy stosowaniu obróbki termicznej, szczególnie powyżej 120°C [Tajner-Czopek i in. 2012], a optimum jego tworzenia zaobserwowano z zastosowaniem temperatury od 140 do 180°C



Rysunek 5. Akryloamid
Acrylamide

[Anonim 2013]. Chociaż przemiany reakcji Maillarda badane są już od ponad 100 lat, to jednak nie wszystkie cząstkowe reakcje zostały do końca wyjaśnione, co świadczy o bardzo dużym stopniu ich złożoności. Wpływ na ich przebieg wywiera bardzo wiele czynników: rodzaj związku karbonylowego (np. cukru) i aminowego (np. aminokwasu), kwasowość, czas i temperatura, zawartość wody, inne składniki produktów spożywczych.

Trzecia droga: **karmelizacja**.

Karmelizacja zachodzi podczas ogrzewania cukrów zarówno w postaci suchej, jak i roztworów, najczęściej stężonych roztworów, bez dodatków lub częściej z dodatkiem związków nieorganicznych lub organicznych [Tomasik i in. 1989; Mitka i Nowak 2005a; Mitka i Nowak 2005b]. Skutkiem ogrzewania cukrów, w temperaturze powyżej 100°C, jest pojawienie się słabszego lub wyraźniejszego zbrązowienia i wytworzenie związków zapachowo-smakowych. Karmelizacja jest ważnym procesem w technologii żywności, np. zachodzącym podczas prażenia kawy. Innym przykładem znaczenia karmelizacji są produkty

piekarskie, które w wyniku jej przebiegu osiągają odpowiednią barwę, zapach i smak.

MECHANIZM KARMELIZACJI

W wyniku procesu karmelizacji zachodzą skomplikowane reakcje chemiczne, ogólnie nazywane reakcją karmelizacji. Karmelizacja rozpoczyna się rozkładem kilkucukrowców do monomerów, a następnie przebiega kondensacja, wskutek czego monomery tracą cząsteczkę wody. Z kolei zachodzi izomeryzacja aldoz do ketoz, a w końcu przebiegają reakcje rozkładu, w wyniku których wytwarzają się związki barwne. Karmelizacji łatwiej ulegają cukry redukujące. W początkowej fazie karmelizacji charakterystyczny zapach wywołuje diacetyl (2,3-butanodion). Wytwarza się również bardzo wiele innych związków, jak np. hydroksydymetylofurfuranon (HDF) czy maltol lub hydroksymaltol. Reakjom karmelizacji przebiegającym w bardzo wysokich temperaturach ($> 240^{\circ}\text{C}$) może towarzyszyć termiczny rozkład cukrów (piroliza), co skutkuje powstawaniem lotnych i nielotnych niskocząsteczkowych związków (np. kwasy, aldehydy, węglowodory, ditlenek węgla), oddziałujących na smak i zapach. Tak więc karmelizacja to szereg zachodzących po sobie złożonych reakcji chemicznych, których przebieg nadal nie został dostatecznie poznany.

Wraz ze wzrostem temperatury i wydłużaniem czasu jej oddziaływania rośnie stopień brunatnienia i wzrasta intensywność smaku gorzkiego. W procesie karmelizacji wytwarzają się różne grupy związków o dużej i zróżnicowanej masie cząsteczkowej. Ogólnie dzieli się je na trzy grupy [Tomasik i in. 1989]:

- karmelany ($\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_{18}$),
- karmeleny ($\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{O}_{25}$),
- karmeliny ($\text{C}_{125}\text{H}_{188}\text{O}_{80}$).

Te główne składniki karmelu zostały wyizolowane przez Gelisa na drodze dializy. Można też stosować inne techniki rozdziału, np. elektrofiltrację przy użyciu membrany jonowymiennej.

Karmelan – jest jasnobrązową stałą substancją o gorzkim smaku, topi się w temperaturze 138°C , jest dobrze rozpuszczalny w wodzie i alkoholu, wymiar cząsteczki – $0,46\ \mu\text{m}$.

Karmelen – jest brązową substancją o wyraźnie intensywniejszej barwie i bardziej gorzkim smaku niż karmelan, topi się w temperaturze $153,5\text{--}154^{\circ}\text{C}$, jest nierozpuszczalny w alkoholu, wymiar cząsteczki – $0,95\ \mu\text{m}$.

Karmelin – występuje w trzech różnych odmianach: rozpuszczalny w zimnej wodzie, rozpuszczalny w gorącej wodzie, nierozpuszczalny w większości rozpuszczalników, jest znacznie ciemniejszy niż karmelan i karmelen, wymiar cząsteczki – $4,33\ \mu\text{m}$.

Karmelizacja rozpoczyna się w wyższych temperaturach niż inne formy brązowienia nieenzymatycznego. Poszczególne cukry rozpoczynają karmelizowanie w różnych temperaturach. Najwyższą intensywność karmelizacji (najszybszy przyrost barwy brązowej) wykazuje fruktoza, ponieważ zaczyna karmelizować w niższych temperaturach niż inne jedno- i dwucukry. W tabeli 1 [Anonim 2015b] podano początkową temperaturę karmelizacji niektórych cukrów.

Tabela 1. Początkowa temperatura karmelizacji wybranych cukrów (wg Anonim 2015b)
Initial caramelization temperature of selected sugars

Rodzaj cukru	Początkowa temperatura karmelizacji [°C]
Fruktoza	110
Glukoza	160
Galaktoza	160
Sacharoza	160
Maltoza	180

WYKORZYSTANIE REAKCJI KARMELIZACJI

Proces karmelizacji i naturalnego wytwarzania brązowej barwy, zachodzący podczas termicznej obróbki żywności, wykorzystany został do produkcji barwnika spożywczego. W wyniku celowo prowadzonej i kontrolowanej reakcji karmelizacji uzyskuje się produkt zwany karmelem, karmelem spożywczym lub barwnikiem karmelowym [Tomasik i in. 1989; Mitka i Nowak 2005a; Szafulera 2010], który jest powszechnie stosowany do barwienia bardzo wielu wyrobów spożywczych, paszowych, kosmetycznych, a nawet farmaceutycznych, zapewniając uzyskanie zróżnicowanej barwy – od jasnożółtej przez barwy pośrednie do ciemnobrązowej. Reakcje karmelizacji mniej lub bardziej świadomie były stosowane, a także obserwowane przez setki lat. Dlatego uważa się, że karmel należy do najstarszych barwników spożywczych, o czym może świadczyć pierwsza pisemna wzmianka o karmelu, pochodząca z okresu starożytności, sporządzona przez rzymskiego filozofa Senekę [Tomasik i in. 1989].

Przemysłowe wytwarzanie karmelu oraz pierwsze naukowe publikacje dotyczące tego produktu zaczęły się pojawiać w XIX wieku (E. Peligot 1838, A. Galis 1858 i 1862) [Tomasik i in. 1989; Pizło i Jankowska 1992]. Produkcję karmelu w Polsce, na skalę przemysłową, podjęto w roku 1924 [Grot 1966]. Przez ponad 90 lat zmianom podlegała technika

wytwarzania, co doprowadzało do coraz wyższej jakości gotowego produktu. Obecnie karmel jest dostępnym produktem, wytwarzanym na skalę przemysłową, o stabilnej jakości, umożliwiającym technologowi żywności kształtowanie barwy, smaku i aromatu wyrobu, do którego został dodany.

Przez wiele lat karmel był uznawany za produkt naturalny. Aktualnie, w świetle przepisów o znakowaniu żywności, karmel należy do produktów określanych jako dodatki do żywności w grupie barwników i wg numerycznego systemu oznaczeń Unii Europejskiej [Compendium 2011, Rozporządzenie Komisji UE 2012] jest znakowany symbolem E150.

Karmel stosowany jest do barwienia, a także aromatyzowania i nadawania nuty goryczki licznym grupom wyrobów, między innymi: napojom bezalkoholowym i alkoholowym, wódkom (szczególnie rumom), winom i miodom pitnym, cydrom, piwom ciemnym, ciastkom, piernikom, herbatnikom, karmelkom, wyrobom czekoladowym, lodom i deserom mrożonym, konserwom i przetworom owocowo-warzywnym oraz mięsnym, marynatom, sosom i zupom, przyprawom, musztardom, octom, wyrobom paszowym (karma dla zwierząt domowych), a także ekstraktom farmaceutycznym [Mitka i Nowak 2005a; Ulotka 2009; Ścibisz i in. 2016]. Karmel stosowany jest również w kosmetyce jako barwnik ogólnego zastosowania. Przemysł chemiczny wykorzystuje karmel do barwienia żywic termoplastycznych, z których wytwarza się powłoki przypominające korek [Tomasik i in. 1989].

Niedozwolone jest stosowanie karmelu do barwienia: mąki i innych produktów przemiału zboża, chleba i innych rodzajów pieczywa, makaronów, wyrobów kakaowych, środków spożywczych dla niemowląt i małych dzieci (środki spożywcze specjalnego przeznaczenia żywieniowego) [Rozporządzenie MZ 2010a; Szafulera 2010].

PODZIAŁ KARMELI

Ze względu na stosowane reagenty, zwane też katalizatorami, wyróżnia się 4 klasy karmeli [Tomasik i in. 1989; Mitka i Nowak 2005a; Rozporządzenie Komisji UE 2012].

- I klasa – karmel naturalny (E150a),
- II klasa – karmel siarczynowy (E150b),
- III klasa – karmel amoniakalny (E150c),
- IV klasa – karmel siarczynowo-amoniakalny (E150d).

Ich ogólną charakterystykę przedstawiono w tabeli 2 [Rozporządzenie MZ 2010a; Compendium 2011; Rozporządzenie Komisji UE 2012]. Karnele wszystkich klas, wg Europejskiego Spisu Substancji Chemicznych (EINES), mają jednakowy numer: 232-435-9

[Rozporządzenie MZ 2010b]. Aktualnie w kraju wytwarzany jest karmel naturalny (E150a) oraz karmel amoniakalny (E150c) w postaci syropowatej cieczy o barwie ciemnobrązowej [Charakterystyka produktu 2016a; Charakterystyka produktu 2016b]. W odróżnieniu od najczęściej stosowanego karmelu amoniakalnego, karmel naturalny jest mniej aromatyczny, daje nieco mniej intensywną barwę, lecz za to charakteryzuje się intensywniejszą goryczką, bardzo pożądaną w niektórych wyrobach.

Tabela 2. Charakterystyka poszczególnych klas karmeli (wg Rozporządzenie MZ 2010a; Compendium 2011; Rozporządzenie Komisji UE 2012)
Characteristics of each class of caramel

Klasa	Nr wg ozn. UE	Nr wg Europ. Spisu Subst. Chem. (EINECS)	Nazwa w j. polskim <i>Nazwa w j. angielskim</i>	Sposób otrzymywania	Czystość	Sucha substancja [%]
I.	E150 a	232-435-g	Karmel, Karmel naturalny <i>Plain caramel</i>	Kontrolowana obróbka cieplna węglowodanów. W celu ułatwienia karmelizacji można stosować kwasy, zasady, sole, z wyjątkiem związków amonowych oraz siarczynów	- azot ogółem: nie więcej niż 0,1% - siarka ogółem: nie więcej niż 0,2%	62-77
II.	E150 b	232-435-g	Karmel siarczynowy <i>Caustic sulphite caramel</i>	Kontrolowana obróbka cieplna węglowodanów z dodatkiem kwasów lub zasad, lub bez tych dodatków, w obecności związków siarczynowych (kwas siarkawy, siarczyn potasu, disiarczyn potasu, siarczyn sodu, disiarczyn sodu). Związki amonu nie są stosowane.	- azot ogółem: nie więcej niż 0,3% - siarka ogółem: 0,3 ÷ 0,35% - dwutlenek siarki: nie więcej niż 0,2%	65-72
III.	E150 c	232-435-g	Karmel amoniakalny <i>Ammonia caramel</i>	Kontrolowana obróbka cieplna węglowodanów z dodatkiem kwasów lub zasad, lub bez tych dodatków, w obecności związków amonu (wodorotlenek amonu, węglan	- azot ogółem: 0,7 ÷ 3,3% - azot amoniakalny : nie więcej niż 0,3% - siarka ogółem: nie więcej niż 0,2%	53-83

				amonu, wodorowęglan amonu, fosforan amonu). Związki siarczynowe nie są stosowane.	– 4-metyloimida zól (4-MeI): nie więcej niż 200 mg/kg – 2-acetylo-4-tetrahydroksybutyloimi-dazol (THI): nie więcej niż 0,2%	
IV.	E150 d	232-435-g	Karmel amoniakalno-siarczynowy <i>Sulphite ammonia caramel</i>	Kontrolowana obróbka cieplna węglowodanów z dodatkiem kwasów lub zasad, lub bez tych dodatków, w obecności zarówno związków amonu, jak i siarczynowych (kwas siarkawy, siarczyn potasu, disiarczyn potasu, siarczyn sodu, disiarczyn sodu, wodorotlenek amonu, wodorowęglan amonu, fosforan amonu, siarczyn amonu, wodorosiarczyn amonu).	– azot ogółem: 0,3 ÷ 1,7% – azot amoniakalny : nie więcej niż 0,6% – siarka ogółem : 0,8 ÷ 2,5% – dwutlenek siarki: nie więcej niż 0,2% – 4-metyloimida zól (4-MeI): nie więcej niż 250 mg/kg	40-75

OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA KARMELU

Karmel jest polimerem o właściwościach koloidalnych. Składniki karmelu mogą wykazywać ładunek dodatni, ujemny lub nie wykazywać ładunku. Wartość pH, przy którym karmel nie ma ładunku, określana jest jako jego punkt izoelektryczny. W zależności od punktu izoelektrycznego, karmele dzieli się na [Tomasik i in. 1989]:

- karmele dodatnie, punkt izoelektryczny pomiędzy pH 5,0–7,0;
- karmele ujemne, punkt izoelektryczny pomiędzy pH 4,0–6,0;
- karmele spirytusowe, punkt izoelektryczny pH poniżej 3,0.

Karmele spirytusowe tym różnią się od dodatnich i ujemnych, że ich ładunek ma słaby charakter jonowy. Karmele dodatnie wytwarza się w środowisku kwaśnym, a karmele ujemne w środowisku alkalicznym. Istotnymi wyróżnikami jakościowymi karmelu są: smak i zapach, siła barwienia, pH, stężenie suchej substancji, zawartość cukrów redukcyjnych, stabilność roztworów.

Smak i zapach

Na smak karmelu wpływają dwa czynniki: smak związany z kwasowością, która zwiększa się w miarę przebiegu procesu karmelizacji, i smak wynikający z natury karmelu. Na ogół smak karmelu zmienia się od łagodnego do silnie spalonego smaku cukru. Dobry karmel odznacza się przyjemnym słodko-gorzkawym smakiem i charakterystycznym aromatem. Zły karmel ma nieprzyjemny, gorzki smak i zapach spalenizny. Karmele wytwarzane w warunkach ciśnienia atmosferycznego charakteryzują się łagodniejszym smakiem i zapachem niż karmele otrzymywane w aparatach ciśnieniowych [Tomasik i in. 1989].

Siła barwienia

Siła barwienia jest głównym wyróżnikiem służącym do charakteryzowania karmelu. Jest to ważny wyróżnik zarówno dla producenta, jak i odbiorcy (stosunek intensywności barwienia danego produktu do ceny karmelu). Do oceny siły barwienia karmelu można stosować metody oparte na:

- porównaniu wizualnym ze wzorcem odniesienia – są to metody półobiektywne i dlatego mają ograniczoną możliwość stosowania, głównie do oceny przebiegu procesu karmelizacji, gdzie – przy zachowaniu stałości parametrów produkcyjnych – uzyskuje się rzetelne wyniki;
- pomiarze współczynnika ekstynkcji roztworu karmelu (w świetle monochromatycznym przy wybranej długości fali, przy użyciu spektrofotometru) – są to metody obiektywne, stosowane do oceny jakości gotowego produktu.

Rozpuszczalność w wodzie i stabilność roztworów

Rozpuszczalność w wodzie jest istotnym parametrem karmelu. Karmele o niższej lepkości, przy tej samej zawartości suchej substancji, rozpuszczają się łatwiej i mają trwalszą barwę [Tomasik i in. 1989]. Stabilność roztworów karmelu w warunkach stosowania ocenia się stopniem tworzenia zmętnienia w próbach z kwasem, piwem, alkoholem, taniną [Polska Norma 1996]. Niekorzystne zmętnienie tworzy się, jeżeli występuje niezgodność między punktami izoelektrycznymi karmelu i danego produktu. Takie próby umożliwiają dobór odpowiedniego rodzaju karmelu do danej grupy produktów spożywczych.

Karmele dodatnie, o wysokiej tolerancji na kwasy, stosowane są w takich produktach jak np. ocet, sosy, piwo.

Karmele ujemne stosowane są do barwienia np. napojów bezalkoholowych.

Karmele spirytusowe stosuje się w produktach alkoholowych, takich jak np. rum, whisky, brandy.

Zdolność buforowania i pH

Upraszczając można stwierdzić, że karmelizacja jest reakcją wytwarzania kwasu, ponieważ w trakcie karmelizacji następuje stopniowe obniżanie wartości pH. Końcowe pH karmelu najczęściej wynosi od 3 do 5. Tak więc karmel oddziałuje na dany produkt jak kwas, lecz w praktyce to oddziaływanie nie jest istotne, ze względu na stosowanie jego niskich dawek. Wartość pH jest istotnym wskaźnikiem charakteryzującym karmel. Wyższe wartości pH mogą wskazywać na niepełny przebieg reakcji karmelizacji. Karmel wykazuje własności antibakteryjne, lecz przy pH powyżej 6 nie jest odporny na działanie mikroorganizmów, szczególnie pleśni. Karmele o pH poniżej 2,5 wykazują silną tendencję do „żywiczenia” [Tomasik in. 1989], co jest poważną wadą karmelu. „Żywiczenie” karmelu polega na jego przekształceniu w amorficzny żel, przez co karmel nieodwracalnie traci swą użyteczność.

Sucha substancja

Karmele wytwarza się w formie niezbyt lepkich cieczy, najczęściej o zawartości od 65 do 75% suchej substancji, dzięki czemu są odporne na oddziaływania bakterii. W przypadku znacznego obniżenia zawartości suchej substancji – karmele stają się bardziej narażone na rozwój mikroorganizmów, szczególnie pleśni. Lepkość karmelu wzrasta wraz ze wzrostem zawartości suchej substancji, zwłaszcza obserwuje się to w zakresie od 40% do 70% [Zielonka i in. 2009].

Cukry redukujące

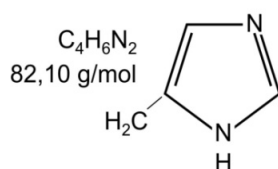
Zawartość cukrów redukujących świadczy o przebiegu reakcji karmelizacji. Im bardziej zaawansowana reakcja, tym niższa zawartość cukrów redukujących. Karmele o podwyższonej zawartości cukrów redukujących, szczególnie glukozy, wykazują zdolność chłonięcia wilgoci.

Przechowywanie karmelu

Reakcje karmelizacji nie ustają wraz z zakończeniem procesu produkcyjnego, zachodzą dalej w czasie przechowywania karmelu, lecz w znacznie zwolnionym tempie. Wpływa to na ograniczoną trwałość karmelu, która na ogół nie wynosi więcej niż 12 miesięcy od daty wytworzenia. Przejawem pogarszania się jakości karmelu jest możliwość występowania zmętnienia jego roztworów. W celu spowolnienia dalszych przemian karmel po wytworzeniu należy przechowywać w obniżonej temperaturze.

KARMEL AMONIAKALNY

Najkorzystniejszymi wskaźnikami organoleptycznymi (barwa, smak, zapach) charakteryzuje się karmel amoniakalny, który umożliwia uzyskanie barwy od jasnożółtej przez miodową, bursztynową, czerwono-brązową do ciemno-brązowej, przy jednoczesnym tzw. zaokrągleniu smaku danego wyrobu [Ulotka 2009]. Dlatego karmel tej klasy tak chętnie stosowany jest do barwienia bardzo wielu produktów spożywczych, w tym szczególnie pierników, miodowników, herbatników, lodów, wyrobów cukierniczych, sosów, zup. Karmel amoniakalny należy dodawać do żywności na zasadzie *quantum satis*, czyli w dawce najniższej, niezbędnej do osiągnięcia zamierzonego skutku technologicznego. Reakcje brązowienia żywności, wykorzystywane do przemysłowego wytwarzania karmelu amoniakalnego, są bardzo skomplikowane; nie wszystkie cząstkowe reakcje zostały wyjaśnione. To powoduje, że w złożonym procesie karmelizacji, przez praktyków często określanym jako *kapryśny*, znaczenia nabiera doświadczenie produkcyjne poszczególnych wytwórców, którzy – wytwarzając karmel w sposób kontrolowany – gwarantują uzyskanie gotowego produktu o powtarzalnych parametrach, zgodnie z wymogami władz sanitarnych. Na ogół odbiorcy dążą do otrzymania produktu o dużej sile barwienia (źródło barwnika), co może wiązać się z uzyskiwaniem produktu o podwyższonej zawartości substancji szkodliwej. Poza tym zbyt daleko posunięta reakcja karmelizacji powoduje nadmierne zmniejszenie zawartości cukrów w karmelu, skutkujące pogorszeniem jego walorów smakowo-aromatycznych, a także zwiększoną tendencją do występowania wytrąceń (zmętnień). Tak więc w praktyce produkcyjnej należy zachować właściwą proporcję między siłą barwienia a innymi ważnymi parametrami karmelu.



Rysunek 6. 4-metyloimidazol
4-methylimidazol

Karmel amoniakalny tym się charakteryzuje, że w trakcie prowadzenia procesu produkcyjnego – wskutek obecności jonu amonowego (NH_4^+), stosowanego jako reagent (najczęściej w formie wodnego roztworu NH_4OH – 25%) – wytwarza się 4-metyloimidazol (4-MeI). Związek ten, którego wzór chemiczny przedstawiono na rysunku 6, uważany jest za

potencjalnie szkodliwy dla zdrowia człowieka [Oleksy 2011; Rozporządzenie Komisji UE, 2012]. Dlatego zawartość tej substancji w karmelu amoniakalnym jest kontrolowana i limitowana przez władze sanitarne. Poziom stężenia 4-MeI może zatem stanowić jedno z kryteriów jakości zdrowotnej tego tak powszechnie stosowanego barwnika wyrobów spożywczych. Aktualnie prawo Unii Europejskiej [Compendium 2011; Rozporządzenie Komisji UE 2012] dopuszcza zawartość 4-MeI w karmelu amoniakalnym nie wyższą niż 200 mg/kg i jednocześnie zobowiązuje producentów do maksymalnego, jak tylko jest to możliwe, stopniowego obniżania stężenia tego związku. Przeprowadzone badania [Jarosławski i in. 2016] wykazały, że produkowany w kraju karmel amoniakalny, w warunkach ciśnienia atmosferycznego (temperatura reakcji poniżej 120°C), odznacza się niską zawartością 4-MeI, nie wyższą niż 30 mg/kg, tj. kilka razy niższą od wartości granicznej.

PODSUMOWANIE

Z reakcjami wywołującymi oczekiwane brązowienie i korzystne zmiany smakowo-zapachowe cieplnie obrabianych surowców i artykułów spożywczych związane jest tworzenie się substancji mogących wpływać zarówno pozytywnie, jak i negatywnie na zdrowie człowieka. Przykładem substancji niekorzystnych są np. akryloamid, pochodne furanu (furfural, 5-hydroksymetylofurfural), pochodne imidazolu (4-metyloimidazol) [Mojska i in. 2009; Orzeł i Biernat 2011; Sadowska i Biller 2011]. Trzeba jednak pamiętać, że reakcje brązowienia żywności prowadzą także do otrzymywania związków o korzystnym oddziaływaniu na zdrowie człowieka. Melanoidynom, uważanym niegdyś za antyodżywczy składnik produktów spożywczych, aktualnie przypisuje się właściwości prozdrowotne: antymutagenne, przeciwutleniające, obniżające poziom cholesterolu [Michalska i Zieliński 2007; Kruszewski i Obiedziński 2011], a poprzez uleganie fermentacji w jelicie grubym człowieka – za mające właściwości stymulowania wzrostu pożądaných bakterii probiotycznych [Kruszewski i Obiedziński 2011]. Należąca do melanoidyn pronylo-L-lizyna, obecna między innymi w skórce chleba [Michalska i Zieliński 2007], wykazuje właściwości przeciwnowotworowe. Korzyścią związaną z brązowieniem artykułów spożywczych, w wyniku reakcji Maillarda czy karmelizacji, jest zdolność wytwarzanych związków do usuwania tworzących się wolnych rodników [Bober i Oszmiański 2004; Sadowska i Biller 2011].

Wyczerpanie opinii społecznej na sprawy bezpieczeństwa żywności oraz presja coraz bardziej świadomego społeczeństwa powodują, że producenci karmelu – produktu

powszechnie stosowanego do barwienia i nadawania odpowiedniego aromatu różnorodnym grupom wyrobów spożywczych, paszowych, farmaceutycznych i kosmetycznych – dążą do opracowywania metod produkcyjnych, które nie tylko zagwarantują otrzymywanie gotowego produktu ściśle odpowiadającego obowiązującym wymaganiom technologicznym, lecz także o coraz niższej zawartości substancji szkodliwych. Z punktu widzenia zdrowia konsumenta ważne jest, że karmel podlega systematycznym kontrolom przez władze sanitarne, szczególnie pod kątem zawartości substancji szkodliwej, jaką – w przypadku karmelu amoniakalnego – jest 4-metyloimidazol. Oznacza to, że karmel w rękach świadomego technologa żywności może być bezpiecznym środkiem umożliwiającym kształtowanie barwy od koloru jasnożółtego aż do ciemnobrązowego, przy jednoczesnym oddziaływaniu na smak i aromat żywności, a tym samym podnoszącym jej atrakcyjność dla coraz bardziej wymagającego konsumenta.

PIŚMIENNICTWO

1. Ames J. M. (1998). Applications of the Maillard reaction in the food industry. *Food Chem.*, 62 (4), 431-439
2. Anonim (2013). Akrylamid. <http://pl.wikipedia.org/wiki/Akrylamid>.
3. Anonim (2015a). Enzymatic Browning
http://www.fao.org/AG/ags/agsi/ENZYMFINAL/Enzymatic_browning.htm
4. Anonim (2015b). Karmelizacja. <http://www.food-info.net/pl/colour/caramel.htm>
5. Biller E., Ceślak B. (2011). Charakterystyka związków nieenzymatycznego brązowienia otrzymywanych w reakcji lizyny z rybozą, zachodzących podczas obróbki termicznej żywności. *Post. Tech. Przet. Spoż.*, 1, 56-59
6. Bober I., Oszmiański J. (2004). Zastosowanie wyłoków aronii do naparów herbat owocowych. *Acta Sci. Pol., Techn. Aliment.*, 3 (1), 63-72
7. Charakterystyka produktu. (2016a). Karmel naturalny E 150a. Chemet Sp. z o.o.
8. Charakterystyka produktu. (2016b). Karmel amoniakalny E 150c. Chemet Sp. z o.o.
9. Cieślak B., Biller E. (2011). Wpływ zawartości wody na intensywność reakcji nieenzymatycznego brązowienia. *Post. Tech. Przet. Spoż.*, 1, 38-40
10. Compendium of Food Additive Specifications. (2011). Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, 74th Meeting
11. Grot K. (1966). 80 lat Zakładów Przemysłu Ziemiaczanego we Wronkach 1886-1966. Wydanie I, Zjednoczenie Przemysłu Ziemiaczanego, Poznań

12. Grudzińska M., Zgórska K. (2008). Wpływ zawartości cukrów w bulwach ziemniaka na barwę czipsów. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 60 (5), 107-115
13. Jarosławski L., Przygoński K., Zielonka R. (2016). Przebieg procesu karmelizacji w warunkach przemysłowej produkcji karmelu amoniakalnego. *Nowoczesne technologie produkcji żywności. Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu, U. P. w Poznaniu*, 90-99
14. Kruszewski B., Obiedziński M. (2011). Kontrowersyjne produkty reakcji Maillarda w żywności. *Aparatura Badawcza i Dydaktyczna*, 4, 37-42
15. Masłowska J., Więdłocha M. (2004). Badanie miodu. *Cukiernictwo*, 6, 40-42
16. Michalska A., Zieliński H. (2007). Produkty reakcji Maillarda w żywności. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 51 (2), 5-16
17. Mitka K., Nowak K. (2005a). Karmel (E 150) – najstarszy barwnik spożywczy (1). *Przem. Ferm. Owoc.-Warz.*, 1 (49), 27-28
18. Mitka K., Nowak K. (2005b). Karmel (E 150) – najstarszy barwnik spożywczy (2). *Przem. Ferm. Owoc.-Warz.*, 2 (49), 32-34
19. Mojska H., Gielecińska L., Ołtarzewski M., Szponar L. (2009). Akrylamid w żywności – ocena narażenia populacji polskiej. *Bromatol. Chem. Toksykol.*, XLII (3), 436-441
20. Niedworok J., Brzozowski F. (2001). Badania nad biologicznymi i fitoterapeutycznymi właściwościami antocyjanin aronii czarnoowocowej E. *Postępy Fitoterapii*, 1, 20-24
21. Oleksy K. (2011). Wyniki ponownej oceny barwników karmelowych. *Przem. Ferm. Owoc.-Warz.*, 3 (55), 44
22. Orzeł D., Biernat J. (2011). Furan i akrylamid w żywności. *Bromatol. Chem. Toksykol.*, XLIV (3), 225-232
23. Oszmiański J. (2002). Stabilizacja i zastosowanie barwnika antocyjaninowego aronii do barwienia napoi. *Technol. Aliment.*, 1 (1), 37-45
24. Pałasiński M. (1972). Ziemniak jako surowiec przemysłowy. W: *Technologia przetwórstwa ziemniaczanego*. Red. Nowotny F. Warszawa: WNT, II, 24-76
25. Pizło A., Jankowska D. (1992). Syrop karmelowy z cukru i jego przydatność do produkcji wódek. *Przem. Ferm. Owoc.-Warz.*, 6 (42), 6-7
26. Polska Norma. (1996). PN-A-74772. Karmel
27. Rozporządzenie Komisji UE (2012) Nr 231/2012 z dnia 9 marca 2012 r. ustanawiające specyfikacje dla dodatków do żywności. *Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej*, L 83/1
28. Rozporządzenie Ministra Zdrowia (2010a) z dnia 22 listopada 2010 r. w sprawie dozwolonych substancji dodatkowych. *Dziennik Ustaw* Nr 232, 2010

29. Rozporządzenie Ministra Zdrowia (2010b) z dnia 23 grudnia 2010 r. w sprawie specyfikacji i kryteriów czystości substancji dodatkowych. Dziennik Ustaw Nr 2, 2011
30. Sadowska A., Biller E. (2011). Brunatnienie nieenzymatyczne wybranych produktów spożywczych – skutki negatywne i pozytywne. *Post. Tech. Przet. Spoż.*, 2, 85-88
31. Sawicka B. (2002). Syntetyczne regulatory wzrostu Mival i Moddus 250 ME w uprawie ziemniaka. Część III. Wpływ regulatorów wzrostu na ciemnienie mięszu bulw surowych i gotowanych. *Biuletyn IHAR*, 223/224, 301- 314
32. Szafuła W. (2010). Do jakich środków spożywczych można stosować barwniki: E 150a, E 150b, E 150c, E 150d? *Prz. Piek. Cukier.*, 5 (58), 8-9
33. Ścibisz I., Mitek M., Ziarno M., Markowski J. (2016). Jakie czynniki kształtują barwę cydru? *Przem. Ferm. Owoc.-Warz.*, 7-8 (60), 40-42
34. Tajner-Czopek A., Rytel E., Nemś A. (2012). Zawartość akrylamidu w wybranych produktach ziemniaczanych w zależności od użytego surowca. *Biuletyn IHAR*, 266, 163-171
35. Tomasiak P., Pałasiński M., Wiejak S. (1989). The thermal decomposition of carbohydrates. Part I. Decomposition of mono-, di-, and oligo-sacharides. *Advan. Carbohydrate Chem. Biochem.*, 47, 203-278
36. Ulotka (2009). Zastosowanie karmelu. ZPZ Wronki
37. Zagórska K., Frydecka-Mazurczyk A. (2000). Wpływ warunków w czasie wegetacji oraz temperatury przechowywania na cechy jakości ziemniaków przeznaczonych do przetwórstwa. *Biuletyn IHAR*, 213, 239-248
38. Zielonka R., Józwiak I., Starogardzka G., Buszka M. (2009). Wpływ stężenia karmelu na jego lepkość i przydatność do spożycia. XXXIX Sesja Naukowa KNoŻ PAN, Poznań
39. Ziemia Z. (1966). Reakcje brunatnienia w żywności. *Przem. Spoż.*, 7 (20), 476-487