



Chemia żywności
Katedra Analizy Środowiska

Instrukcja do ćwiczeń laboratoryjnych

Ćwiczenie nr 8

Karmelizacja cukrów: przebieg procesu, wpływ pH na proces karmelizacji

Chemia żywności

Gdańsk, 2016

8. Karmelizacja cukrów: przebieg procesu, wpływ pH na proces karmelizacji

1. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1.1. Karmelizacja

Karmelizacja zachodzi podczas smażenia i pieczenia potraw oraz prażenia surowców zawierających dużo węglowodanów (cukrów). W wyniku tych procesów, można nadać pożądaną barwę i zapach produktom piekarskim, produktom smażonym, ziarnom kawy i kakao, orzechom ziemnym itp. Do niepożądanych skutków karmelizacji należą zapach spalonego cukru i czarna barwa.

Karmelizacja jest jednym z najważniejszych procesów brązowienia żywności, do których należą także reakcje Maillarda i brązowienie enzymatyczne. Ponieważ w procesie karmelizacji nie uczestniczą enzymy, klasyfikuje się ją do reakcji brązowienia nieenzymatycznego. W porównaniu do innych reakcji brązowienia, karmelizacja rozpoczyna się w znacznie wyższych temperaturach i zależy od rodzaju cukru. **Tabela 1** przedstawia dane dotyczące czystych substancji. Jednakże należy pamiętać, iż w produktach żywnościowych zwykle występuje kilka różnych węglowodanów, a także inne składniki, które mogą wpłynąć na temperaturę karmelizacji i poszczególne etapy reakcji, konsekwentnie wpływając na powstające związki zapachowe i barwne.

Tabela 1 Początkowa temperatura karmelizacji typowych węglowodanów [1]

Cukier	Temperatura [°C]
Fruktoza	110
Galaktoza	160
Głukoza	160
Maltoza	180
Sacharoza	160

Największą szybkość zmiany barwy wykazuje fruktoza, ponieważ jej karmelizacja rozpoczyna się w niskiej temperaturze. Produkty piekarnicze sporządzone z miodem lub syropem fruktozowym są tym samym nieco ciemniejsze od takich samych, ale sporządzonych np. z sacharozą.

8. Karmelizacja cukrów: przebieg procesu, wpływ pH na proces karmelizacji

1.2. Przebieg procesu karmelizacji

Proces karmelizacji jest szeregiem reakcji chemicznych. Rozpoczyna się, gdy cukier stopi się w wysokiej temperaturze i zaczyna się pienić (wrzenie) zwykle od 160 do 200°C (w przypadku sacharozy). Na tym etapie sacharoza rozkłada się do glukozy i fruktozy. Następnie zachodzi proces kondensacji, w którym poszczególne cukry tracą cząsteczki wody i wzajemnie ze sobą reagują, tworząc np. bezwodnik fruktozy. W kolejnej fazie następuje izomeryzacja aldoz do ketoz i dalsze odwadnianie. W etapie końcowym zachodzi szereg reakcji zarówno rozkładu, którego świadectwem jest powstawanie związków zapachowych, jak i polimeryzacji (powstawanie barwy).

W uproszczeniu można wymienić następujące etapy karmelizacji:

- rozkład dwucukrów (np. sacharozy na glukozę i fruktozę),
- utrata wody – powstawanie bezwodników,
- bezwodniki glukozy i fruktozy mogą reagować ze sobą (temp. 185 – 190°C), dając izosacharydy, mogą również powstawać dwubezwodniki, dwucukry bądź inne połączenia,
- dalsze ogrzewanie powoduje tworzenie się brunatnych związków spolimeryzowanych, o wyraźnym charakterystycznym smaku i zapachu.

W wyniku procesu karmelizacji powstają karmele, które są złożonymi mieszaninami różnych związków o dużej masie cząsteczkowej. Można je podzielić na trzy grupy:

- karmelany ($C_{24}H_{36}O_{18}$)
- karmeleny ($C_{36}H_{50}O_{25}$)
- karmeliny ($C_{125}H_{188}O_{80}$)

Intensywność powstającego zabarwienia zależy od zawartości wody, temperatury, pH, czasu reakcji oraz obecności związków katalizujących ten proces. **Środowisko kwaśne** sprzyja polikondensacji powodującej zabarwienie. Wśród produktów karmelizacji sacharozy ogrzewanej do temperatury 200°C w środowisku kwasowym wykryto kwaśno-gorzkie kondensaty, żółty karmelan, brązowy karmelen i karmelin. Polimery te są często wykorzystywane jako **barwniki karmelowe** w produktach żywnościowych, jako napoje typu cola, sos sojowy, słodczyce i lody. Są dozwolone jako dodatki do żywności i oznaczone symbolem międzynarodowym **E 150**.

W reakcji karmelizacji powstają także związki zapachowe. Ważnym związkiem zapachowym, wytwarzanym w pierwszych fazach karmelizacji, jest **diacetyl**. Odpowiada on za zapach maślany lub mlecznych cukierków. Diacetyl powstaje nie tylko w procesie karmelizacji, ale może być także wytwarzany przez bakterie w fermentowanych produktach, takich jak śmietana, piwo

8. Karmelizacja cukrów: przebieg procesu, wpływ pH na proces karmelizacji

i jogurt. Poza diacetylem powstają inne związki zapachowe, np. **furany**: jak hydroksymetylofurfural (HMF) i hydroksyacetylofurfuran (HAF), **furanony**: jak hydroksydimetylofuranon (HDF), dihydroksydimetylofuranon (DDF), oraz maltol z dwucukrów i hydroksymaltol z cukrów prostych. **HMF** jest składnikiem pszczelego miodu, soków owocowych, mleka, a także tytoniu papierosowego. **HAF** ma słodkawy zapach i niski próg wykrywalności. Maltol ma smak przypominający świeży chleb i jest stosowany jako dodatek dozwolony wzmacniający smak E 636 w chlebie i ciastkach.

Środowisko obojętne lub zasadowe sprzyja cyklizacji prowadzącej do intensywnego aromatu (maltol, furfanon, furfural sodowy, oksymetylofurfural).

1.3. Standaryzacja i zastosowanie barwników karmelowych

Komitet do spraw dodatków do żywności FAO/WHO (Joint Committee on Food Additives) sklasyfikował barwniki karmelowe w cztery grupy:

Klasa I – Karmel naturalny (CP – plain caramel),

Klasa II – Karmel siarczanowy (VI) (CSC – caustic sulfite caramel),

Klasa III – Karmel amoniakalny (AC – ammonia caramel),

Klasa IV – Karmel amoniakalno-siarczanowy (IV) (SAC – sulfite-ammonia caramel)

Barwę karmelu określają dwie wielkości:

- **Siła barwiąca** (*Tinctorial Power*) – określa absorbancję 0,1% - 1% roztworu mierzona na spektrofotometrze w 1-centymetrowej szklanej kuwecie przy długości fali 560 lub 610 nm. Wysokie wartości absorbancji świadczą o dużej intensywności zabarwienia karmelu.
- **Ton barwy** (*Hue index*) – został opracowany przez Linnera w 1970 roku i dotyczy stosunku absorbancji mierzonej przy długości fali 610 nm i 510 nm, zgodnie ze **Wzorem 1**. Zasadniczo, im wyższa siła barwiąca, tym niższy ton barwy.

$$\text{Hue Index} = \log \frac{\text{absorbancja przy 510 nm}}{\text{absorbancja przy 610 nm}} \times 10 \quad (1)$$

Korzystając z wyżej wymienionej formuły można liczbowo określić ton zabarwienia karmelu. Rozpiętość wartości indeksu Hue wynosi od **3,5 do 7,5**. Wyższa wartość świadczy o intensywności zabarwienia czerwonego, a niższa o intensywności zabarwienia żółtego.

8. Karmelizacja cukrów: przebieg procesu, wpływ pH na proces karmelizacji

Tabela 2 Wymagania jakościowe i zastosowanie dla poszczególnych klas karmeli [2]

Klasa	Rodzaj	Typ	Siła barwiąca (610 nm)	Zastosowanie
I	Karmel naturalny	CP-1	0,01 – 0,14	Napoje alkoholowe (rum, brandy), leki, ciasta, aromaty, przyprawy
		CP-2		
II	Karmel siarczynowy	CCS-1	0,05 - 0,13	Alkohole specjalne
III	Karmel amoniakalny	AC-1	0,08 – 0,36	Piwo, chleb, ciasta, zupy
		AC-2		Sosy, konserwy, mięso
		AC-3		Tytoń, przyprawy
IV	Karmel amoniakalno-siarczynowy	SAC-1	0,10 – 0,60	Coca-cola, pepsi-cola
		SAC-2		Wermut, ocet winny
		SAC-3		
		SAC-4		

Karmelizacja zachodzi najszybciej w obecności kwasów lub zasad i z tego powodu w praktyce przemysłowej, aby przyspieszyć karmelizację, stosuje się dodatek soli amonowych i potasowych, kwasu fosforowego, węglowego i cytrynowego. To zapewnia tworzenie zarówno aromatu karmelowego, jak i substancji barwiących. Dla takich karmeli wystarcza temperatura 130 – 200°C (mniejsza niż karmele naturalne 200 – 240°C). Do produkcji karmeli dopuszcza się stosowanie węglanu i siarczanu (IV) sodu, amoniaku i siarczanu (IV) amonu. Wybór katalizatora nie jest dowolny, ponieważ wpływa on na punkt izoelektryczny karmelu, a zatem na jego przeznaczenie. Przy braku zgodności punktów izoelektrycznych karmelu i produktu, do którego się go dodaje, karmel się wytrąca. **Karmel naturalny** mimo swej głębokiej brunatnej barwy ma niewielką siłę barwiącą i stosuje się go jako dodatek do produktów żywnościowych, który w mniejszym stopniu wpływa na ich barwę, a w większym na aromat i smak.

UWAGA!!!

Student zobowiązany jest do zapoznania się także z informacjami zawartymi w **Rozdziale 3.1.3. (Sacharydy, str. 25 – 30)** oraz **Rozdziale 4.3.3. (Spektrofotometria UV-VIS, str. 154 – 161)** zawartych w pozycji: Kumirska J., Gołębiowski M., Paszkiewicz M., Bychowska A., *Analiza żywności, skrypt elektroniczny* dla studentów Ochrony Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, 2010, ISBN 978-83-7326-711-4, Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk 2010. [3]

http://chemia.ug.edu.pl/sites/default/files/_nodes/strona-chemia/33539/files/analiza_zywnosci.pdf

8. Karmelizacja cukrów: przebieg procesu, wpływ pH na proces karmelizacji

2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

2.1. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zbadanie wpływu pH na przebieg procesu karmelizacji, tj. na powstawanie związków barwnych i zapachowych. Poprzez pomiary spektrofotometryczne obliczenie siły barwiącej i tonu zabarwienia uzyskanych karmeli i zakwalifikowanie ich do odpowiednich klas jakościowych.

2.2. Aparatura i odczynniki [2]

Analizowane cukry

- Sacharoza
- Fruktaza
- Glukoza

Odczynniki chemiczne

- Kwas solny – 0,1 M
- Zasada sodowa – 0,5 M
- Papierki wskaźnikowe

Szkoło laboratoryjne, sprzęt i akcesoria

- Cylinder miarowy o poj. 25 ml - 1 szt.
- Lejek średni - 3 szt.
- Kolbka stożkowa o poj. 100 ml ze szlifem i korkiem- 3 szt.
- Kolba miarowa o poj. 100 ml- 3 szt.
- Pipeta o poj. 1 ml - 1 szt.
- Pipeta o poj. 2 ml - 1 szt.
- Waga techniczna i waga analityczna.
- Łopatką i łyżeczką do ważenia odczynników – 1 szt.
- Szkiełko zegarkowe – 3 szt.
- Płyta grzejna.
- Szczypek do chwytania gorącego szkła – 1 szt.
- Spektrofotometr i kuweta 1 cm – 1 szt.
- Tryskawka z wodą destylowaną – 1 szt.
- Stalowy koszyczek – 1 szt.

8. Karmelizacja cukrów: przebieg procesu, wpływ pH na proces karmelizacji

2.3. Sposób wykonania

Przed rozpoczęciem wykonywania doświadczenia, należy odpowiednio zaplanować pracę, tak aby optymalnie wykorzystać czas zajęć. Nieprawidłowym podejściem jest np. wykonanie wszystkich czynności na jednym roztworze i dopiero rozpoczęcie pracy z drugim.

- 1) Zważyć na wadze technicznej masę używanych kolb stożkowych.
- 2) Wykorzystując wodę destylowaną, sporządzić **trzy** stężone roztwory **jednego** wybranego cukru:
 - a. sacharozy – 20 g/10 ml
 - b. fruktozy – 37,5 g/10 ml
 - c. glukozy – 9 g/10 ml

W tym celu, należy naważyć odpowiednie ilości węglowodanów na wadze technicznej w kolbach stożkowych i po odważeniu wprowadzić 10 ml wody destylowanej, odmierzonej w cylindrze miarowym. Następnie, zamknąć kolby korkami i mieszać intensywnie (ok 15 minut) do rozpuszczenia składników próbki (uzyskanie klarownego roztworu). Aby przyspieszyć proces, można roztwór delikatnie podgrzać na płycie grzejnej, tak by kolba była ciepła w dotyku, ale nie gorąca (max. 3 minuty przy ustawieniu regulatora mocy na pozycję 3).

- 3) Dodając odpowiednie ilości roztworów za pomocą oznakowanych pipet, jeden roztwór zakwasić do pH ~ 2,5 (0,5 ml - 0,1 M HCl), drugi zalkalizować do pH ~ 9,5 (0,5 ml – 0,5 M NaOH), trzeci pozostawić obojętny. Uzyskane pH sprawdzić za pomocą papierka wskaźnikowego, w razie potrzeby dodać odpowiednio kwasu lub zasady.
- 4) Rozgrzać płytę grzejną do pożądanej temperatury. Rozpoczynając od roztworu o **najwyższym pH**, **mierzając czas**, ogrzewać na płycie grzejnej (regulacja mocy od 4 do 5) w celu odparowania wody, aż do wytworzenia intensywnego brunatnego zabarwienia (13 – 16 minut). **UWAGA: Nie zamykać korkiem**

8. Karmelizacja cukrów: przebieg procesu, wpływ pH na proces karmelizacji

kolby! Nie spalić karmelu!. W czasie ogrzewania **nie mieszać roztworu**. Obserwować **zmiany barwy i zapachu**. Po roztworze zasadowym, każdy następny ogrzewać przez **dokładnie taki sam czas**. Gotowy karmel odstawić do stalowego koszyka za pomocą odpowiedniego narzędzia i ostudzić.

- 5) Po ostudzeniu, kolby z powstałym karmelem ponownie zważyć na wadze technicznej i obliczyć masę produktu po procesie karmelizacji.
- 6) Uzyskany karmel rozpuścić w takiej ilości wody destylowanej, aby stężenie roztworu wynosiło 1%.

W tym celu należy naważyć odpowiednią ilość karmelu (dopuszczalny błąd ± 1 mg) na szkiełku zegarkowym, wykorzystując wagę analityczną. Czynność dodawania lub odejmowania karmelu na szkiełku wykonywać **poza wagą**, aby nie zabrudzić urządzenia.

Następnie **bardzo ostrożnie**, dodając wody destylowanej i mieszając **uprzednio wyczyszczonej** łopatką, przez lejek przeprowadzić odważony karmel do kolb miarowych (poj. 100 ml) i uzupełnić wodą do kreski. Gotowy roztwór zamknąć korkiem i wymieszać.

- 7) Przy asyście prowadzącego uruchomić spektrofotometr. Włączyć lampy i pozwolić im się rozgrzać (ok 5 minut). Wykorzystując funkcję „Fixed wavelength” zmierzyć absorbancję uzyskanych roztworów przy długościach fal 510 i 610 nm.

Do pomiarów wykorzystać kuwetkę szklaną 1 cm. Przed pomiarami **należy wykonać ślepa próbę** (sama woda destylowana) używając opcji „Blanc”. Następnie pomiary przygotowanych roztworów wykonywać używając opcji „Read samples”. Pomiary każdej próby (poza ślepa) **wykonujemy trzykrotnie** i obliczamy średnią ważoną, która stanowić będzie ostateczny wynik. Wyniki zapisujemy w **Tabeli 3**.

Pomiędzy pomiarami należy kuwetę przepłukiwać tryskawką z wodą destylowaną a następnie dokładnie wysuszyć z zewnątrz za pomocą ręczników papierowych. Nie

8. Karmelizacja cukrów: przebieg procesu, wpływ pH na proces karmelizacji

dotykać kuwety z przezroczystej strony.

- 8) Na podstawie uzyskanych wyników, obliczyć: **siłę barwiącą** (przy dł. fali 610 nm), oraz **ton barwy** dla otrzymanych karmeli.

Tabela 3 Wyniki pomiaru absorbancji przygotowanych roztworów karmelu

Roztwór węglowodanu	Długość fali	Pomiar absorbancji 1	Pomiar absorbancji 2	Pomiar absorbancji 3	Średnia wartość absorbancji
pH zasadowe	510 nm				
	610 nm				
pH neutralne	510 nm				
	610 nm				
pH kwasowe	510 nm				
	610 nm				

3. OPRACOWANIE WYNIKÓW

Sprawozdanie powinno zawierać opis części eksperymentalnej, zestawienie uzyskanych wyników oraz dyskusję otrzymanych rezultatów. Dyskusja powinna obejmować wpływ pH na przebieg reakcji karmelizacji, zmiany barwy, zmiany zapachu, różnice obliczonych właściwości karmeli jak i klasyfikację otrzymanego karmelu.

LITERATURA

1. Zenkevich G, Pimenov AI, Sokolova LI, Makarov VG. Caramel standardization with respect fo 5-hydroxymthylfurfurol. Pharm Chem J. 2002;36(1):51–4.
2. Rutkowska J. Przewodnik do ćwiczeń z chemii żywności. Wydawnictwo SGGW; 2008. 1-137 p.
3. Kumirska J, Gołębiowski M, Paszkiewicz M, Bychowska A. Analiza żywności. In: Skrypt z ochrony środowiska. 2010. p. 1–281.