

普通法焦糖色存储特性的研究

周彦斌, 郭峰, 罗建勇, 连晓东, 程世杰, 叶晓蕾

(广州双桥股份有限公司, 广东广州 510280)

摘要: 焦糖色在食用色素领域占有重要地位, 因为普通法焦糖色具有高安全性, 正日渐成为当下研究的热点。本文以普通法焦糖色为对象, 探究了保温时间、样品浓度、热处理等因素对其理化性质的影响, 试验结果显示: 保温时间越长, pH 越低且下降幅度越小, 并最终趋于平衡; 色率随保温时间的延长呈先增后减的趋势, 120 min 后基本稳定; 红色指数、黄色指数随保温时间的延长呈先减后增的趋势, 120 min 后保持稳定; 色率、红色指数、黄色指数的热处理前后变化基本遵循随保温时间延长变化值增加的趋势, 保温超过 90 min, 变化值接近; 样品制备终止后, 保温促进物质的后续反应, 促使物质稳定, 利于各指标的稳定性; 样品浓度影响焦糖色的稳定性, 高浓度焦糖色抑制物质的传递, 因此稳定性更高。

关键词: 普通法焦糖色; 保温; 浓度; 理化性质

文章编号: 1673-9078(2015)7-253-257

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.7.040

Physicochemical Properties of Stored Plain Caramel Color

ZHOU Yan-bin, GUO Feng, LUO Jian-yong, LIAN Xiao-dong, CHENG Shi-jie, YE Xiao-lei

(Guangzhou Shuangqiao Company LTD., Guangzhou 510280, China)

Abstract: Caramel color is an important component of edible coloring. Plain caramel color has a good safety profile and therefore, has currently received a lot of research interests. The effects of thermo holding time, concentration, and heat treatment on the physicochemical properties of plain caramel color were studied. The results showed that pH of plain caramel color decreased with increasing thermo holding time, which then approached an equilibrium. The color index of plain caramel color increased first and then decreased as thermo holding time increased, and then became stable after 120 min. Both, red and yellow indices of plain caramel color decreased at first and then increased as thermo holding time increased, and stabilized after 120 min. Increase in thermo holding time caused more changes in the color, namely, red and yellow indices before and after heat treatment; however, the changes were similar after 90 min. Thermo holding procedure following the plain caramel color preparation promoted further reactions of substances, improving stability and quality indices of plain caramel color. Concentration also affected the stability of plain caramel color, where higher concentration inhibited the transfer of substances within the caramel color, leading to higher stability.

Key words: plain caramel color; thermo holding; concentration; physicochemical property

焦糖色俗称酱色, 又称糖色, 是糖质原料在添加或不添加催化剂的情况下经过高温熬煮而成的一种红褐色或黑褐色具有胶体特性的复杂混合物^[1], 能完全溶于水, 不溶于常见的有机溶剂, 有特殊的甜香气和焦苦味^[2]。根据 GB 8817-2001, 焦糖色按照催化剂种类可分为氨法焦糖色、亚硫酸铵法焦糖色和普通法焦糖色, 前两者在生产过程中使用含氨(铵)化合物作为催化剂, 生产出的产品具有高色率、耐盐、耐酸等特点, 但会产生 4-甲基咪唑(4-MEI)^[3], 人如果过量摄入 4-MEI 有引起惊厥甚至引发癌症的风险^[4]。而普通法焦糖色不使用含氨(铵)化合物为催化剂, 不含

收稿日期: 2015-02-04

基金项目: 广东省技术创新项目(2013389002)

作者简介: 周彦斌(1975-), 男, 高级工程师, 研究方向: 淀粉糖及下游产品的研发

4-MEI, 具有更高的安全性, 日渐成为当下研究的重点。

焦糖色作为一种天然食用色素广泛应用于食品、医药、调味品、饮料、化妆品、酿造等行业, 占据了目前食用色素使用量的 90% 以上^[3], 随着这些行业的迅速发展, 对其质量也提出了新的要求, 焦糖色的生产面临着很大的发展机遇^[5]。相关产业或科研部门已在这方面做了不少工作, 不仅有理论性探讨, 还有实验研究和生产经验的总结, 对这方面的工作起了很大的推动作用^[6]。目前, 已研究清楚了焦糖色在制备过程中主要依赖美拉德反应^[7]、焦糖化反应和氧化反应三大反应类型, 美拉德反应主要发生含氨(铵)化合物的反应体系中, 焦糖化反应是糖质加热分解、聚合成有色成分的反应, 氧化反应促进焦糖颜色变深。然而, 目前焦糖色的研究主要集中在整体工艺方面, 对焦糖

色存储性质变化的研究则少有报道。

本文以普通法焦糖色为对象,研究样品制备终止后,保温时间、样品浓度等后期因素对产品性质及稳定性的影响,探究焦糖色的存储特性,以期为业内人士提供一定的借鉴和参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料及试剂

葡萄糖浆,广州双桥股份有限公司提供;氢氧化钠、磷酸均为分析纯。

1.2 主要仪器

GSH-5 磁力驱动高压釜,威海化工机械有限公司;MP230 型 pH 计,美国梅特勒;Lambda 35 紫外-可见分光光度计,PerkinElmer;ML204/02 精密天平,美国梅特勒;DU-20 电热恒温油浴箱,上海一恒科学仪器有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 焦糖色制备

参照《广州双桥股份有限公司普通法焦糖色生产工艺》,制备焦糖色样品。

1.3.2 色率的测定^[6]

配制浓度 0.1%(m/V)的焦糖色溶液,用分光光度计在 610 nm 波长下测定吸光值,重复三次测定,取其平均值 A_1 ,按下式计算色率:

$$\text{色率(EBC)}=A_1 \times 20000/0.076$$

1.3.3 红色指数(简称红指)的测定^[6]

将 0.1%(m/V)的焦糖色溶液用分光光度计在 510 nm 波长下测定吸光值,重复三次测定,取其平均值 A_2 ,按下式计算红指:

$$\text{红色指数}=10 \times \lg(A_2/A_1)$$

1.3.4 黄色指数(简称黄指)的测定^[8]

将 0.1%(m/V)的焦糖色溶液用分光光度计在 460 nm 波长下测定吸光值,重复三次测定,取其平均值 A_3 ,按下式计算黄指:

$$\text{黄色指数}=10 \times \lg(A_3/A_1)$$

1.3.5 保温试验

样品制备终止后于 100 °C 保温,分别在 30 min、60 min、90 min、120 min 和 150 min 取样,即时放入冷水浴中快速降至室温,测定 pH,用 10%磷酸调节 pH 至 4.90±0.01,然后测定色率、红指、黄指。进行三组平行试验。

1.3.6 存储特性试验

1.3.6.1 稳定性试验

将保温试验样品分别调节 pH 至 4.90±0.01,然后稀释至 0.1%(m/V),分为两份,一份直接检测,一份放入沸水浴中处理 6 h,后取出即时放入冷水浴中快速降至室温,以蒸馏水为空白,测定色率、红指、黄指并计算变化值。进行三组平行试验。

1.3.6.2 焦糖色浓度试验

将保温 90 min 所取样品调节 pH 4.90±0.01,分别调节其质量浓度为 5%、10%、20%、30%、40%、50%,放入沸水浴中保温 6 h,然后取出即时放入冷水浴中快速降至室温,稀释至 0.1%(m/V),分别测定色率、红指和黄指,并与保温前样品的相关指标进行比较,探讨其稳定性。进行三组平行试验。

1.3.7 紫外-可见光谱扫描

将热处理前后的 0.1%(m/V)样品分别稀释 10 倍,以蒸馏水为空白,进行全波长(190 nm~870 nm)扫描。

1.3.8 数据分析

所有数据均以平均值±标准差表示。

2 结果与讨论

2.1 保温时间对普通法焦糖色的影响

2.1.1 保温时间对焦糖色体系 pH 的影响

焦糖色体系 pH 随保温时间的变化结果如图 1 所示,样品制备完成后,在高温条件下 pH 逐渐降低,随着时间的延长 pH 下降的幅度越来越小并趋于平稳。究其原因,在焦糖化反应体系中,糖类物质存在一定程度的高温酸化过程,结果表明样品制备终止后,体系在高温中仍有部分物质发生类似反应,导致其 pH 降低,但随着保温时间的延长发生反应的物质愈少,反应速率减慢,pH 变化率降低,直至达到平衡。

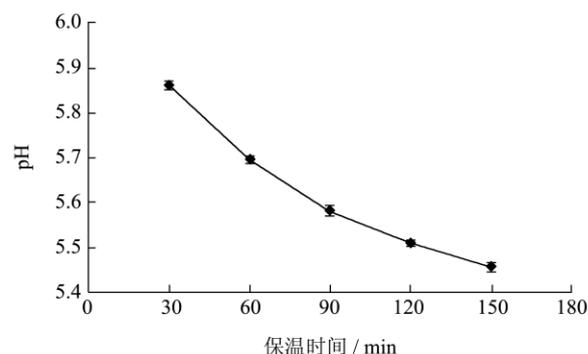


图 1 不同保温时间对 pH 的影响

Fig.1 Effect of thermo holding time on the pH of caramel color

2.1.2 保温时间对普通法焦糖色色率、红指、黄指的影响

样品经过不同时间保温处理后, 其色率、红指、黄指的变化情况如图 2~4 所示。

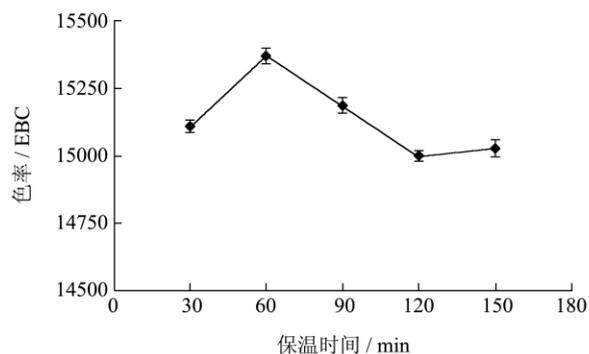


图 2 不同保温时间下色率的变化

Fig.2 Effect of thermo holding time on color index

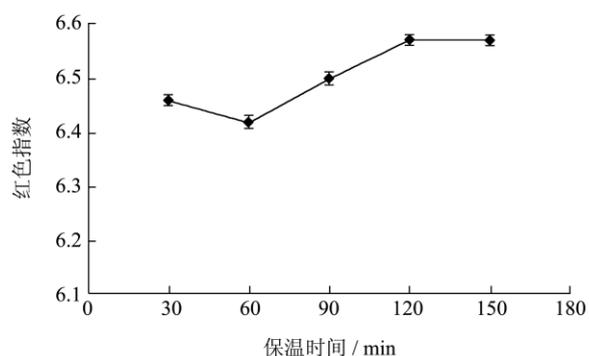


图 3 不同保温时间下红指的变化

Fig.3 Effect of thermo holding time on red index

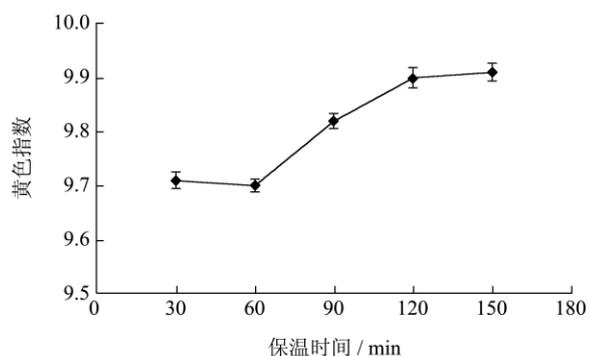


图 4 不同保温时间下黄指的变化

Fig.4 Effect of thermo holding time on yellow index

从图 2 看出, 保温时间 30~60 min, 色率略有上升, 保温 60 min 时色率达到最高点, 后随着保温时间的延长, 色率持续下降, 当保温时间达到 120 min 后色率趋于稳定, 120~150 min, 色率几乎相同。

从图 3 看出, 红指变化趋势基本符合色率与红指成负相关的规律, 30~60 min 随着色率的上升, 红指略有下降, 然后随着色率下降, 红指持续上升, 120 min 后随着色率的稳定, 红指也稳定在 6.57。

从图 4 看出, 黄指变化趋势与红指的变化趋势基本一致, 在 30~60 min 略有下降后持续升高, 到 120

min 后基本稳定, 150 min 达到最大值 9.91。

综上所述, 样品制备终止后, 随着保温时间的延长, 色率呈先增后减的趋势, 保温 120 min 后基本稳定, 之后变化平缓; 而红指与黄指则随着保温时间的延长呈先减后增的趋势, 到 120 min 后保持稳定。由此可知, 保温处理有利于焦糖色的稳定。保温过程中, 焦糖色中的不稳定物质加快反应, 生成稳定物质, 各指标逐渐趋于稳定, 这也验证了保温过程中 pH 的变化规律。

2.2 不同保温时间样品的热稳定性研究

2.2.1 热处理对不同保温时间样品的影响

不同保温时间样品经过热处理后的色率、红指、黄指如图 5~图 7 所示。

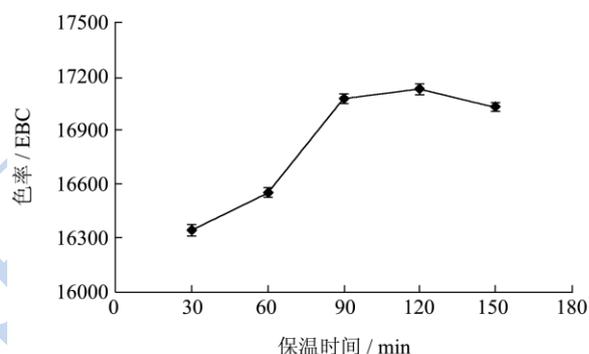


图 5 不同保温时间样品热处理后的色率

Fig.5 Color indices of samples after heat treatment with different thermo holding time

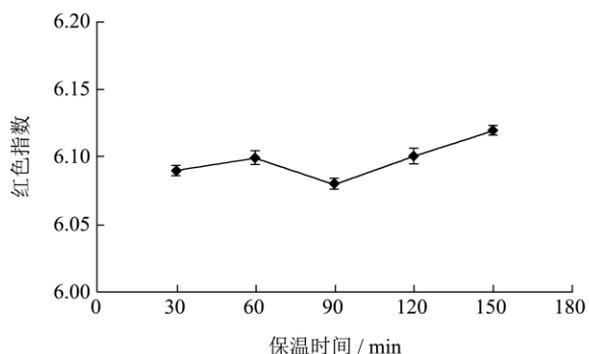


图 6 不同保温时间样品热处理后的红指

Fig.6 Red indices of samples after heat treatment with different thermo holding time

经过热处理后, 焦糖色的色率升高, 且与保温时间存在一定的关系。保温时间越长, 热处理后色率越高, 保温 30 min、60 min、90 min 的样品热处理后色率差距明显, 而保温时间超过 90 min 的样品热处理后色率基本稳定在 17100±100 范围, 导致这现象的原因可能是保温时间的长短对样品中物质组成产生了一定的影响, 随着保温时间的延长, 样品中物质组成趋同,

保温超过 90 min 后的各样品成分组成已基本没有差异，且后期变化趋于稳定。结合 2.1.2 结果可以看出，保温能够促进焦糖体系中物质组成趋于稳定，有利于焦糖色产品特性的稳定及产品储存。

各样品在经过 6 h 热处理后，红指与黄指的差异已经很小，红指基本稳定在 6.1 ± 0.2 范围，黄指基本稳定在 9.3 ± 0.5 范围。结合图 3、图 4 分析，保温时间对样品中影响红指、黄指的物质的浓度有一定的影响，但经过热处理后，这些物质的含量最后都会下降到平衡浓度。

不同保温时间样品经过热处理后的各项指标变化值如表 1 所示，可以看出各组样品色率、红指、黄指的变化基本遵循随前期保温时间延长变化值增加的趋势，但前期保温时间超过 90 min 的样品，其后期变化值间已基本无差异，这与保温超过 90 min 后的各样品成分组成已基本没有差异有关。

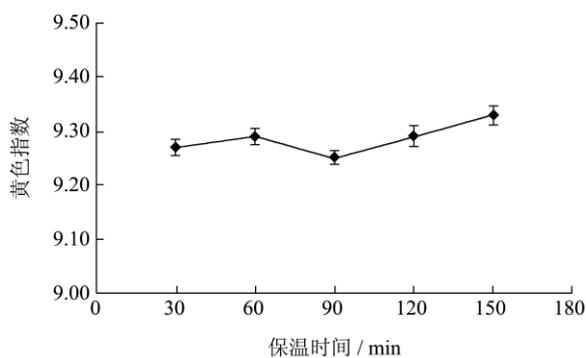


图 7 不同保温时间样品热处理后的黄指

Fig.7 Yellow indices of samples after heat treatment with different thermo holding time

表 1 各样品热处理后的指标变化

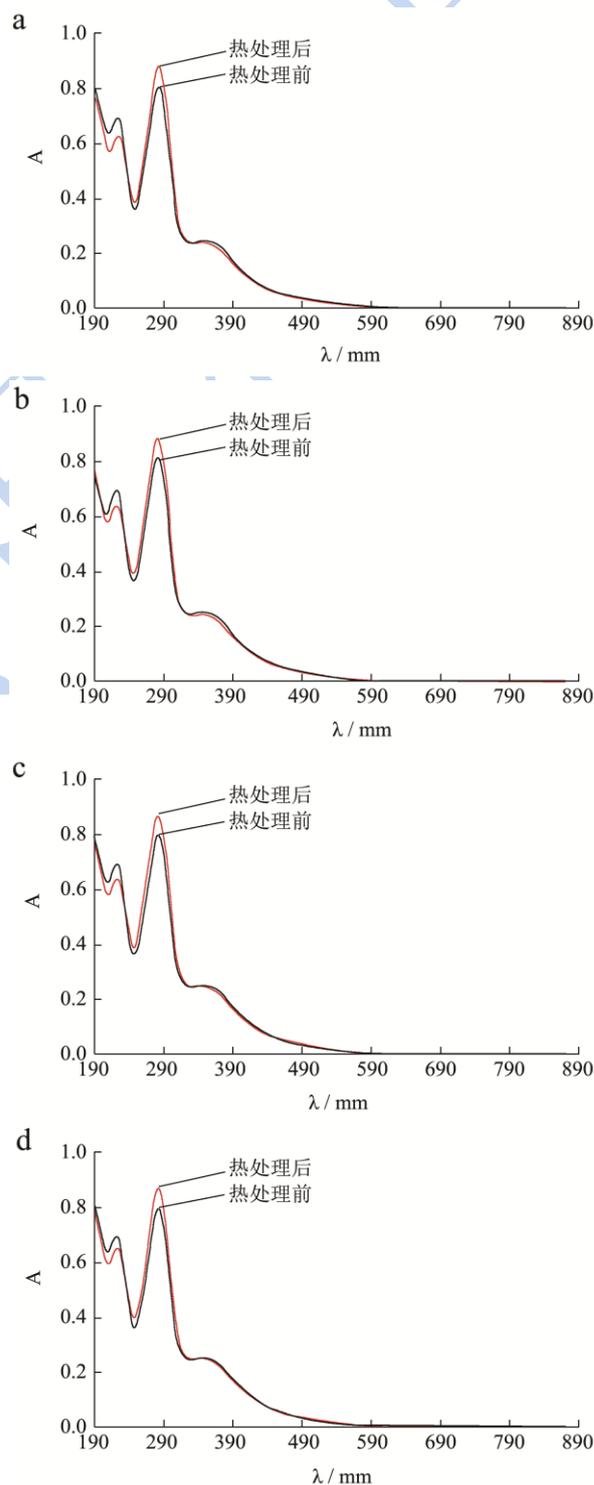
Table 1 Changes in indices after heat treatment

样品	色率上升值	红指下降	黄指下降
保温 30 min	1236.85 ± 16.46	0.37 ± 0.030	0.44 ± 0.031
保温 60 min	1184.21 ± 14.32	0.32 ± 0.010	0.41 ± 0.050
保温 90 min	1894.74 ± 29.97	0.42 ± 0.031	0.57 ± 0.025
保温 120 min	2131.58 ± 25.23	0.47 ± 0.047	0.61 ± 0.042
保温 150 min	2000.00 ± 4.55	0.45 ± 0.035	0.58 ± 0.026

2.2.2 热处理对不同保温时间样品吸收光谱的影响

分别对各组热处理前后样品进行可见-紫外全波长扫描，结果如图 8 所示。各组样品热处理前后都在 223 nm 和 283 nm 处出现吸收峰，说明样品中含有单双键交替的化合物^[9]；可见光波段无特征吸收峰，且吸收相对较弱，随着波长的增加吸光值降低，700 nm 以上基本没有光吸收的发生。从全波长图谱趋势分析，光吸收主要发生在紫外波段 200~300 nm 间，吸光度

从短波到长波总体呈现下降趋势，说明普通法焦糖色中存在的主要物质可能含有共轭双键^[10]。另外，热处理前后样品出峰时间基本一致，可见保温处理对样品结构基本没有影响，但在热处理后各样品在 223 nm 处的吸收皆有减弱，而 283 nm 处皆有加强，可见热处理对焦糖色中不同组分的影响不一样，体系中可能存在短波光吸收物质在受热后往更长波长光吸收物质衍变的现象和紫外光吸收物质衍变为可见光吸收物质的可能，从而造成体系颜色变化。



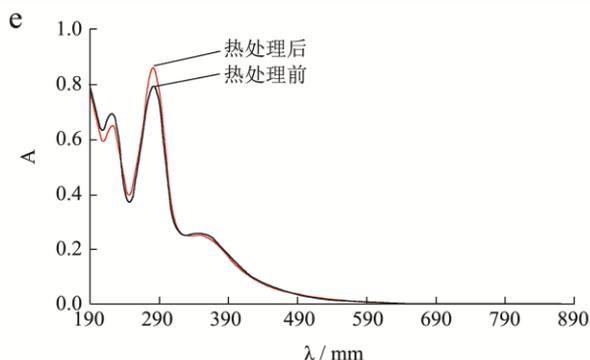


图 8 各样品热处理前后的扫描图谱

Fig.8 Scanned spectrograms of caramel colorsamples before and after heat treatment

注: a: 保温 30 min, b: 保温 60 min, c: 保温 90 min, d: 保温 120 min, e: 保温 150 min.

因此, 推测体系色率、红指与黄指的变化与体系紫外区光吸收特性存在一定的联系, 有待后续验证。

2.3 样品浓度对焦糖色稳定性的影响

不同浓度样品热处理后各指标变化如图 9、图 10 所示。

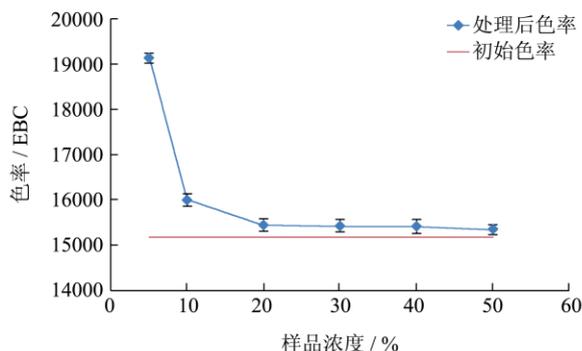


图 9 不同浓度样品的色率热稳定性

Fig.9 Thermostability of color index of samples with different concentrations

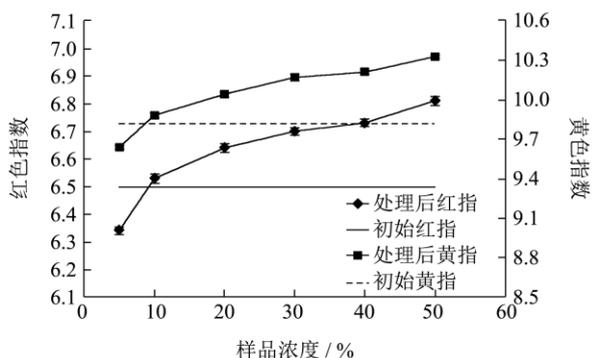


图 10 不同浓度样品的红、黄指热稳定性

Fig.10 Thermostability of red and yellow indices of samples with different concentrations

通过与初始色率对比发现, 样品浓度越低, 热处

理后色率增加越多, 稳定性越差, 当样品浓度大于 10% 后, 热稳定性明显变好, 且受浓度变化的影响越来越小, 色率逐步接近于初始值。

热处理后的红指随浓度提高而持续上升, 当浓度达到 50% 时, 红指为 6.81, 显著高于初始红指, 当浓度为 5% 时红指为 6.34, 低于初始值。热处理后 5% 浓度样品的黄指为 9.64, 低于初始值, 随着浓度的增加黄指变大, 都高于初始值, 50% 浓度时达到最大值。

以上结果表明, 样品浓度对焦糖色的稳定性存在明显影响。原因可能是, 当浓度过低时, 水分活度高, 有利于体系内物质变化, 稳定性差; 浓度升高, 水分含量降低, 抑制分子间的运动, 稳定性高, 可见高浓度更有利于焦糖色的存储。

3 结论

本文以普通法焦糖色为对象, 研究样品制备终止后保温处理及样品浓度对焦糖色性质及稳定性的影响, 得出如下结论:

- 3.1 样品制备终止后, 在高温条件下 pH 逐渐下降, 随着时间的延长 pH 降低的幅度减小并趋于平衡。
- 3.2 随着保温时间的延长, 色率呈先增后减的趋势, 保温 120 min 后基本稳定, 之后变化平缓; 红指与黄指随着保温时间的延长呈先减后增的趋势, 到 120 min 后保持稳定; 保温处理有利于焦糖色各指标的稳定。
- 3.3 热稳定性试验表明, 样品制备终止后保温能够促进焦糖色体系中物质组成趋于稳定, 保温时间越长, 热处理后色率越高, 而保温时间超过 90 min, 色率基本稳定; 样品中影响红指、黄指的物质随着加热处理都会分别趋向平衡; 色率、红指、黄指的热处理前后变化基本遵循随保温时间延长变化值增加的趋势, 保温时间超过 90 min, 变化值接近。
- 3.4 样品浓度对焦糖色的稳定性存在影响, 浓度低时, 稳定性差, 浓度升高, 稳定性提高。

总之, 焦糖色制备完成后仍存在物质反应, 保温有利于反应的进行, 促进物质的稳定, 增加储存稳定性; 高浓度焦糖色能够抑制体系中物质的传递, 体系稳定性更高。

参考文献

- [1] Kamuf W, Nixon A, Parker O, et al. Overview of Caramel Colors [J]. Cereal Foods World, 2003(2): 64-69
- [2] Williamson D D. Close-up on Caramel [J]. Food Manufacture, 1985, 60(1): 49-51
- [3] Moon J K, Shibamoto T. Formation of Carcinogenic 4(5)-Methylimidazole in Maillard Reaction Systems [J].

- Agric. Food Chem., 2011, 59(2): 615-618
- [4] Grosse Y, Baan R, Secretan-Lauby B, et al. Carcinogenicity of Chemicals in Industrial and Consumer Products, Food Contaminants and Flavourings, and Water Chlorination Byproducts [J]. *Lancet Onc.*, 2011, 12(4): 328-329
- [5] Chappel C I, Howell J C. Caramel colours—A Historical Introduction [J]. *Food Chem. Toxic.*, 1992, 30: 351-357
- [6] 杨红兵,王进卿,张先进,等.焦糖色素的色率与红色指数的关系及应用[J].*中国酿造*,2002,2:40-42
YANG Hong-bing, WANG Jin-qing, ZHANG Xian-jin, et al. The relationship and application of the color ratio of the caramel pigment and its red index [J]. *China Brewing*, 2002, 2: 40 - 42
- [7] 蔡妙颜,肖凯军,袁向华.美拉德反应与食品工业[J].*食品工业科技*,2003,7:90-93
CAI Miao-yan, XIAO Kai-jun, YUAN Xiang-hua. Maillard reaction and food industry [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2003, 7: 90-93
- [8] 秦祖赠,陈永梅,粟春富.焦糖色素黄色指数的测定[J].*中国调味品*,2003,7:37-39
QIN Zu-zeng, CHEN Yong-mei, SU Chun-fu. The determination of caramel yellow index [J]. *China Condiment*, 2003, 7: 37-39
- [9] 王军.热解酸化蔗糖制备低聚焦糖的研究[D].广州:华南理工大学,2011
WANG Jun. Study on sucrose thermal oligosaccharides caramel (stoc) from the thermolysis of acidified sucrose [D]. Guang Zhou: South China University of Technology, 2011
- [10] 王福荣.生物工程分析与检测[M].北京:中国轻工业出版社,2008
WANG Fu-rong. Biological Engineering Analysis and detection [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2008