

非氨法制备蔗糖基焦糖色素工艺研究*

Study on the Preparation of Sucrose Caramel by Non-ammonia Method

钟映萍,谭文兴,蚁细苗,李雨虹,吴兆鹏,黄玉南**

ZHONG Yingping, TAN Wenxing, YI Ximiao, LI Yuhong, WU Zhaopeng, HUANG Yunan

(广州甘蔗糖业研究所,广东省甘蔗改良与生物炼制重点实验室,广东广州 510316)

(Guangdong Key Lab of Sugarcane Improvement & Biorefinery, Guangzhou Sugarcane Industry Research Institute, Guangzhou, Guangdong, 510316, China)

摘要:【目的】探讨一种蔗糖基焦糖色素的非氨法绿色加工工艺。【方法】以纯天然产物蔗糖为原料,研究蔗糖在油脂作为导热载体进行焦糖化反应及其产物在热辐射条件下产生的焦糖色素的性质。【结果】得到一种不含4-甲基咪唑的焦糖色素产品,其pH值为5.53,锤度为79.6°Bx,色率为19474 EBC,黄色指数为8.93,红色指数为5.70,对DPPH·自由基的半数抑制率为0.6 mg/mL。【结论】本实验得到的焦糖色素产品不含4-甲基咪唑,且具有一定的抗氧化活性,为焦糖色素的安全生产提供一种绿色加工方法。

关键词:甘蔗糖基 焦糖色素 非氨法 抗氧化

中图分类号:TS264.4 文献标识码:A 文章编号:1005-9164(2016)02-0111-04

Abstract:【Objective】A green processing was developed to produce non-sugar-based caramel with non-ammonia method. 【Methods】The natural cane sugar was used as raw material, and caramelized in oil, which served as heat conducting carrier. The properties of products from caramelization reaction were studied under the conditions of thermal radiation. 【Results】A caramel product without 4-methyl imidazole was obtained, and it was characterized by the pH at 5.53, Brix of 79.6°Bx, color ratio of 19474 EBC, yellow index of 8.93, red index of 5.70 and half DPPH· radical inhibition rate of 0.6 mg/mL. 【Conclusion】The caramel product obtained from this experiment does not contain 4-methyl imidazole and has certain activity of anti-oxidation. The processing provides a green machining method for safe production of caramel.

Key words: cane sugar group, caramel, non-ammonia method, anti-oxidation

DOI:10.13656/j.cnki.gxkx.20160512.009

0 引言

【研究意义】焦糖色素是一种复杂的混合型化合物,其中有些是以胶体聚集体形式存在,可通过加热碳水化合物单独制成或者在食用的酸、碱、盐参与下合成。焦糖色素通常为棕黑色至黑色的液体或固体,有一种烧焦的糖的气味,并有某种苦味,被广泛用于生产酱油、食醋、料酒、酱卤、腌制制品、烘制食品、糖果、药品、碳酸饮料及非碳酸饮料等,能有效提高产品品质,是食品工业中使用量最大的一种天然食用色

收稿日期:2015-12-19

修回日期:2016-02-24

作者简介:钟映萍(1983-),女,工程师,主要从事制糖清净工艺、糖厂废水综合治理及制糖相关抗氧化活性研究。

* 现代农业产业技术体系建设专项经费项目(CARS-20-4-5)资助。

** 通讯作者:黄玉南(1961-),男,教授级高工,主要从事制糖澄清技术、天然产物高附加值产品分离提纯研究,E-mail: yunan-huang@hotmail.com。

素。【前人研究进展】目前主要是以蔗糖、葡萄糖、果糖、果葡糖浆、淀粉糖为主要原料,采用氨法(以氨水、亚硫酸铵等为催化剂)加工制备焦糖色素。在高温下糖料与氨反应会产生一种名为 4-甲基咪唑的化学物质副产物,据报道 4-甲基咪唑在动物试验中能引发癌症。因此,世界卫生组织已经对焦糖色素中的 4-甲基咪唑含量加以控制,我国焦糖色素标准 B8817—2001 中也规定焦糖色素中的 4-甲基咪唑含量应小于 10 mg/kg。但由于氨法生产焦糖色素反应机理非常复杂,反应条件难控制,实际上产品中的 4-甲基咪唑含量达标难度很大。近年来由 4-甲基咪唑引起的焦糖色素安全问题已成为国内外研究的热点。如美国可口可乐公司 2012 年宣布降低所生产可乐中的 4-甲基咪唑水平,要求焦糖供应商对生产过程做出必要改变;全球焦糖色素主要生产商 DDWilliamson 为了顺应消费趋势,满足食品、饮料加工业客户对配料的相应需求,在 2006 年推出第一批经过核准的有机焦糖色素。由此可见,如何减少或去除焦糖色素中 4-甲基咪唑已经是现阶段焦糖色素生产企业面临并亟待解决的难题。文献[1-2]报道了用非氨法制备蔗糖基、葡萄糖基及转化糖焦糖色素的方法,将白砂糖溶于水后在炒锅中加热 30 min,最高温度控制在 190℃,获得的焦糖色素色率较低,只能在 500 nm 下测得色率,在 610 nm 处很难测出,用转化糖制作焦糖色素则易炭化、产渣。1992 年,据《中国技术市场报》报道,湘潭大学化学系成功研制出以淀粉为原料,采用非氨法生产焦糖色素的方法,该方法获得的焦糖色素未检出 4-甲基咪唑。【本研究切入点】非氨法克服了传统氨法制备焦糖色素由于焦糖化反应时间过长,羰氨反应副产物 4-甲基咪唑形成的可能性增加的缺点,提高焦糖色素品质,成为制备焦糖色素方法的一种趋势。【拟解决的关键问题】以蔗糖为原料,采用两步焦糖化反应的非氨法,制备色率符合国际标准且无 4-甲基咪唑的安全性高的蔗糖基焦糖色素,为蔗糖基焦糖色素的工业化提供科学数据。

1 材料与方 法

1.1 材料

蔗糖和棕榈油(海皇牌,市售);甲基红、溴甲酚绿、盐酸、氢氧化钠、氯化钠、冰醋酸、1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH·)和溴化钾均为分析纯试剂;AL104 电子天平和 S40K 型 pH 计均为 METTLER TOLEDO 产品;WB 2000 -M 搅拌器,德国 WIGGENS;DHG-914385-III 电热恒温鼓风干燥箱,上海新苗医疗器械制造有限公司;DTL21B 电陶炉,

荣事达;PT3002 温度计,Anymetre;手持锤度计,ATAGO PAL-3。

1.2 制备工艺

蔗糖基焦糖色素的制备工艺流程如图 1 所示,具体操作及条件如下:

- (1)将高纯度蔗糖原料(精制白砂糖,其中蔗糖纯度 99.88%)与水按质量比例 1 : 0.75 混合、溶解;
- (2)将完全溶解的糖液与棕榈油按质量比例 0.618 : 1 混合;
- (3)将糖油混合样置于带有高速分散器的反应器中,并启动高速分散反应器,加热,搅拌,进行一次热解焦糖化反应;当反应温度达至 150℃时,加入 50 g 的沸水,继续搅拌反应;当反应温度再次达到 150℃时,再加入等量的沸水,如此重复加入 15 次沸水后,再搅拌,保温反应 20 min,反应结束;整个第一次热解焦糖化反应过程中加热的温度为 110~180℃;
- (4)将反应后混合产物移至油水分离器中静置,分离出底部产物即为焦糖色素粗品;
- (5)将焦糖色素粗品置于烘箱中,于 180℃条件下烘烤 120 min,继续二次焦糖化反应,反应结束后得到的蔗糖基焦糖色素产品可进一步浓缩或脱水得到干燥的固体成品。

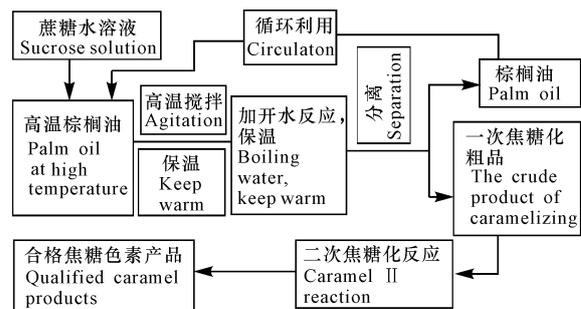


图 1 蔗糖基焦糖色素的制备工艺流程

Fig. 1 Process for preparation of sucrose caramel

1.3 性能分析

配制 1% (W/W) 样品溶液,用酸度计测定 pH 值^[3-4];锤度采用手持锤度计测定。

干燥失重参考 GB8817—2001;用已恒重过的称量瓶称取样品 2 g(准确至 0.0002 g),于 105℃干燥 2 h,冷却,称重。结果计算:

$$X_1 = (m_1 - m_2) / m \times 100\%$$

式中: X_1 为干燥失重,%; m_1 为烘干前称量瓶和样品的质量,g; m_2 为烘干后称量瓶和样品的质量,g; m 为称取的样品,g。

稳定性(耐盐、耐酸性)测定^[4]:取 10 g 焦糖色素样品,溶于 100 mL 水中,过滤,各取 10 mL 滤液置于 100 mL 的量筒中,分别向各量筒中加入质量比为

4%、8%、12%、16%、20%的氯化钠溶液和 2%、4%、6%、8%、10%的醋酸溶液至 100 mL,加氯化钠溶液的样品放置 1 d,加醋酸溶液的样品静置 1 周,观察其褪色、沉淀、浑浊情况。若无褪色和沉淀生成,说明产品的稳定性良好;反之,则稳定性差。

电荷测定^[5]:采用明胶法,将样品放置 3 d 后依然澄清,说明样品为阳性焦糖,带正电荷(由于明胶等电点约为 4.7,当其 pH 值调为 1.0,1.5,2.0,2.5 时,明胶颗粒均带正电荷,若跟带负电荷的焦糖相遇,则产生混浊)。

总氮参照 GB 5009.5-2010 测定;采用高效液相色谱法测定蔗糖糖分、还原糖,并确定其蔗糖转化率;色率、红色指数、黄色指数的测定参照文献^[5-6];4-甲基咪唑含量的测定参照 DB44/T 418-2007。

树脂化测定^[5]:取焦糖色素少许密封于玻璃管中,置于高温烘箱中并保持温度 115℃左右,观察产品出现树脂化的时间。树脂化时间在 15 h 以上,说明产品的货架期在一年以上。

对 DPPH·半数抑制率的测定^[7-8]:配制浓度分别为 0.001 mg/mL、0.010 mg/mL、0.050 mg/mL、0.100 mg/mL、0.500 mg/mL、1.000 mg/mL、2.500 mg/mL、5.000 mg/mL、10.000 mg/mL 的焦糖色素溶液,测定不同浓度焦糖色素溶液对 DPPH·抑制率。其中,IC₅₀值定义为清除率为 50%时所需抗氧化剂的浓度,以样品的浓度对 DPPH·自由基清除率作图并进行线性拟合,同时计算 IC₅₀值。

焦糖色素红外光谱结构表征参照文献^[6]制备出焦糖色素样品薄片,放入红外光谱仪的样品室内,进行全波段扫描,绘出红外光谱图。

2 结果与分析

2.1 焦糖色素产品性能分析

由表 1 可知,本实验获得的蔗糖基焦糖色素产品带正电荷,色率为 19 474 EBC,符合国家标准(13 158~157 895 EBC),且不含 4-甲基咪唑。10% 焦糖水溶液澄清透亮,加入 NaCl 溶液后出现分层,溶液上部澄清透亮,下部有少许沉淀,随着 NaCl 溶液浓度的升高,焦糖色素在盐水中的溶解度越低,生成的沉淀越多,说明其耐盐性能差(表 2);加入醋酸溶液后溶液保持澄清,基本上不受影响(表 3),说明其耐酸性能良好。

2.2 焦糖色素产品对 DPPH·半数抑制率

以样品浓度为横坐标,自由基清除率为纵坐标,绘制样品的清除率曲线,在一定质量浓度范围内计算线性回归方程,根据曲线和回归方程计算 IC₅₀值为

0.6 mg/mL,表明获得的焦糖色素产品具有一定的抗氧化活性(图 2)。

表 1 产品质量检测结果

Table 1 The quality of the product test results

项目 Item	结果 Results
pH 值 pH value	5.53±0.00
锤度 Brix(°Bx)	79.60±0.00
干燥失重 Drying loss(%)	18.55±0.045
总氮 Total nitrogen(以 N 计,%)	0.02±0.00
蔗糖转化率 Sucrose conversion rate(%)	93.04±0.00
色率 Color ratio (EBC)	19 474±0.00
红色指数 Red index	5.70±0.00
黄色指数 Yellow index	8.93±0.00
树脂化时间 Resinification time(h)	19.80±0.18
电荷性 Charge	+
4-甲基咪唑 4-Methylimidazole (μg/kg)	未检出 Not detected

表 2 稳定性(耐盐性)的测定

Table 2 Stability (salt tolerance) measurement

项目 Item	OD ₅₆₀					
	10% 焦糖水溶液 10% Caramel solution	NaCl(W/W)				
		4%	8%	12%	16%	20%
上清液 Supernate	1.113	0.101	0.089	0.078	0.044	0.039

表 3 稳定性(耐酸性)的测定

Table 3 Stability (acid resistance) measurement

时间 Time	OD ₅₆₀					
	10% 焦糖水溶液 10% Caramel solution	醋酸溶液 Acetic acid solution(W/W)				
		2%	4%	6%	8%	10%
Day 1	1.113	1.114	1.113	1.112	1.113	1.113
Day 2	1.113	1.113	1.112	1.113	1.113	1.113
Day 3	1.113	1.113	1.113	1.113	1.113	1.113
Day 4	1.114	1.113	1.111	1.112	1.113	1.113
Day 5	1.113	1.113	1.112	1.113	1.114	1.113
Day 6	1.113	1.112	1.113	1.113	1.113	1.114
Day 7	1.113	1.114	1.114	1.113	1.113	1.113

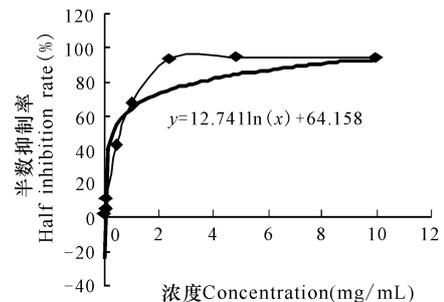


图 2 焦糖色素产品对 DPPH·半数抑制率
—●— 半数抑制率曲线 Curve of the half inhibition rate
— 拟合曲线 Fitted curve

图 2 焦糖色素产品对 DPPH·半数抑制率

Fig. 2 The half DPPH·inhibition rate of caramel products

2.3 焦糖色素红外光谱结构表征

如图 3 所示,在 3 500~3 100 cm⁻¹(3 330 cm⁻¹

左右)处有宽展圆滑吸收峰,为—OH的伸缩振动;3 000~2 800 cm^{-1} (2 900 cm^{-1} 、1 994 cm^{-1})处有吸收峰,为— CH_3 、— CH_2 、— CH 等的C—H伸缩振动;1 700~1 550 cm^{-1} (1 625 cm^{-1})处有吸收峰,为C=O的伸缩振动及C=O的非对称伸缩振动,1 675~1 400 cm^{-1} 是苯环骨架振动吸收峰,说明该产物具有芳香族化合物;1 450~1 250 cm^{-1} (1 332 cm^{-1})处有吸收峰,为C—H键的变角振动;1 200~1 000 cm^{-1} (1 100 cm^{-1})处有吸收峰,为C—O—C和C—O—H的伸缩振动。890 cm^{-1} 附近是 β -吡喃糖苷键的特征吸收峰;830 cm^{-1} 附近是吡喃糖的 α -糖苷键的特征吸收峰。

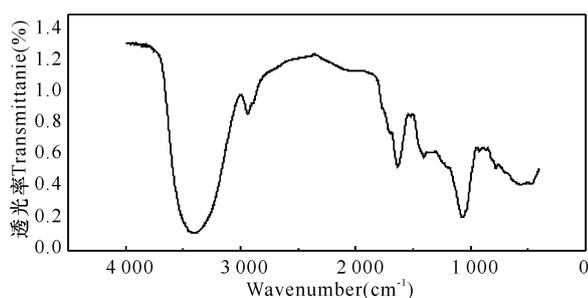


图3 焦糖色素产品红外光谱图

Fig. 3 The infrared spectrogram of caramel pigment products

3 讨论

本研究创新之处在于:(1)蔗糖溶液与食用油脂在高速分散器作用下形成非均相焦糖化反应体系,在反应体系中蔗糖溶液形成微细液滴分散于油相之中,在油相载体的热传导下构成微细的独立的焦糖化反应个体,使焦糖化反应更加均一,产物更加稳定,避免反应的局部过热使糖质碳化;(2)利用高温热辐射使一次焦糖化的色素物进一步聚合产生较高色率的产物;(3)制备工艺较易实现仪表自动控制,便于规模化生产。本研究制备出的焦糖色素产品不含4-甲基咪唑,保证其在食品应用中的安全性;色率达到GB8817—2001标准,但还有较大的提升空间;带正电荷,但耐盐性不好,焦糖耐盐性的好坏,涉及的内因很复杂,包括电荷、等电点、pH值等问题,下一步将在改进原料与实验工艺方面做进一步的研究;具有较好的抗氧化活性,我们认为焦糖色素以后的发展方向不是一味追求高色率,而是把重点放在抗氧化活性方面,所以,找到产品的高色率与高抗氧化活性之间的平衡点至关重要,这也是以后我们需要探索的方向。

4 结论

本研究以纯天然产物蔗糖为原料,通过研究蔗糖

在纯天然产物油脂作为导热载体中进行焦糖化反应,以及焦糖化反应产物在热辐射条件下产生的焦糖色素的性质,开拓了一种蔗糖基焦糖色素的非氨法绿色加工方法。该方法得到一种不含4-甲基咪唑且具有一定的抗氧化活性的焦糖色素产品,其pH值为5.53,锤度为79.6°Bx,色率为19 474 EBC,黄色指数为8.93,红色指数为5.70,对DPPH·自由基的半数抑制率为0.6 mg/mL。

参考文献:

- [1] 朱蓓薇.不同生产工艺对焦糖理化性质影响的研究[J].食品工业科技,1993(1):3-7.
ZHU B W. Research on the effects of different production process on caramel physical and chemical properties [J]. Science and Technology of Food Industry, 1993(1): 3-7.
- [2] 朱蓓薇.不同糖质对焦糖理化性质的影响[J].食品科学,1993(2):13-16.
ZHU B W. Research on the effects of different saccharic on caramel physical and chemical properties [J]. Food Science, 1993(2): 13-16.
- [3] 秦祖赠,龙明贵.焦糖色素的色率及红色指数与pH值关系的研究[J].中国调味品,2003(1):27-28.
QIN Z Z, LONG M G. Research on the relationship of caramel color ratio and red index and pH value [J]. Chinese Condiment, 2003(1): 27-28.
- [4] 房健,陈洪兴,闻伯芹.微波法制备焦糖色素的研究[J].中国调味品,2006(12):45-47.
FANG J, CHEN H X, WEN B Q. Studies on the preparation of caramel pigment by microwave irradiation [J]. China Condiment, 2006(12): 45-47.
- [5] 史文慧.氨法焦糖色素品质优化与4-甲基咪唑含量控制的研究[D].广州:华南理工大学,2012.
SHI W H. Optimization of Ammonia Caramel Color Quality and Control of the Content of 4-Methylimidazole [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.
- [6] 张元超,黄立新,徐正康.无氨(铵)法焦糖色素制备工艺[J].食品与发酵工业,2009,35(1):74-76.
ZHANG Y C, HUANG L X, XU Z K. Study on preparation of caramel color without ammonia (ammonium) [J]. Food and Fermentation Industries, 2009, 35(1): 74-76.
- [7] 李彩芳,宋艳丽,刘瑜新,等.珍珠菜的抗氧化活性[J].精细化工,2008,25(12):1192-1193.
LI C F, SONG Y L, LIU Y X, et al. Antioxidant activity of extracts from *Lysimachia clethroides* [J]. Fine Chemicals, 2008, 25(12): 1192-1193.
- [8] 钟映萍,邓广华,蚁细苗,等.精炼糖厂离交洗脱液色素黄酮总酚含量的测定及抗氧化物活性的研究[J].甘蔗糖业,2014(6):50-51.
ZHONG Y P, DENG G H, YI X M, et al. Determination of total phenol content and total flavone in the eluent of refined sugar mill and the study of antioxidant activity [J]. Sugarcane and Canesugar, 2014(6): 50-51.

(责任编辑:陆雁)