

## 无氨(铵)法焦糖色素制备工艺\*

张元超<sup>1</sup>, 黄立新<sup>1</sup>, 徐正康<sup>2</sup>

1(华南理工大学轻工与食品学院, 广东 广州, 510640)

2(广州双桥股份有限公司, 广东 广州, 510280)

**摘要** 以氨基酸混合液与果葡糖浆为原料, NaOH 溶液作为催化剂, 在高温下合成液体焦糖色素的研究。考察了氨基酸混合液用量、NaOH 用量以及反应温度对焦糖色素色率、红色指数、黄色指数的影响, 并得出最佳合成工艺: 氨基酸混合液用量为 15%, NaOH 的用量为原料质量的 3.0%, 最终反应温度控制为 130℃, 反应时间 300 min。在此条件下, 焦糖色素的色率可以达到 31 842 EBC, 红色指数为 6.09, 黄色指数为 9.55。

**关键词** 焦糖色素, 色率, 红色指数, 黄色指数

焦糖色素(caramel color), 又名焦糖、酱色, 为深褐至黑色的液体、块状、粉末状或糊状物质, 是一种以糖质为原料生产的天然着色剂, 其色调受介质酸碱度的影响较小, 具有着色均匀、耐光和耐热性能好等优点, 并被广泛用于饮料、调味品、医药等中<sup>[1]</sup>。目前国内生产的焦糖色素主要是以含糖的废液以及制糖的废糖蜜等原料在亚硫酸铵、氨水等无机氨基化合物下生产的<sup>[2]</sup>, 但此法生产的焦糖色素的色率较低(一般低于 3 万 EBC 单位), 且其红色指数一般在 5 以下, 色调偏黑褐色, 用在食品中容易发黑<sup>[3]</sup>。因此, 本论文试验以果葡糖浆为原料, 采用氨基酸混合液作反应剂, 在较高温度下进行合成反应, 以色率、红色指数、黄色指数为指标确定最佳工艺条件, 得到的产物色率高, 色泽鲜艳、红润, 稳定性好, 符合国家标准。该工艺方法具有简单、操作控制方便等优点, 为高色调焦糖色素的生产开辟了不同的工艺路线, 具有较好的开发前景。

## 1 实验材料与方法

## 1.1 实验材料与仪器

果葡糖浆, 氨基酸混合液: 广州双桥股份有限公司; NaOH 等均为分析纯化学试剂。

6402 型电子继电器, 南通科学仪器厂; TDL-5-A 型低速台式离心机, 上海安亭科学仪器厂; 722N 可见分光光度计: 上海精密科学仪器有限公司。

## 1.2 实验方法

第一作者: 硕士研究生(黄立新副研究员为通讯作者)。

\* 广东省教育部产学研专项基金项目(2007B090200010)

收稿日期: 2008-09-25, 改回日期: 2008-11-27

## 1.2.1 样品的制备

在不锈钢反应容器中加入 100 g 果葡糖浆和一定配比的氨基酸混合液, 在油浴中搅拌加热至一定温度  $T$  时, 开始滴加 NaOH 溶液, 继续保持温度  $T$  加热反应至混合液树脂化后, 加入一定量的水, 搅拌均匀后, 停止加热。反应过程中, 每隔一段时间取 1 次样, 稀释至 0.2% 后测其在 460、510、610 nm 波长下的光密度(OD), 从而计算出样品溶液的色率、红色指数、黄色指数。

## 1.2.2 测定方法

焦糖色素色率的测定: 按 GB 8817-1988<sup>[4]</sup>。

红色指数的测定<sup>[5]</sup>: 分别测定 0.1% 样品稀释液在 510 nm 和 610 nm 处的吸光值  $OD_{510}$  和  $OD_{610}$ , 然后按下式计算:

$$\text{红色指数} = 10 \times \lg \frac{OD_{510}}{OD_{610}}$$

黄色指数的测定<sup>[6]</sup>: 分别测定 0.1% 样品稀释液在 460 nm 和 610 nm 处的吸光值  $OD_{460}$  和  $OD_{610}$ , 然后按下式计算:

$$\text{黄色指数} = 10 \times \lg \frac{OD_{460}}{OD_{610}}$$

## 1.2.3 红外光谱结构表征

将待分析的样品(已在较低温度下烘至绝干)和溴化钾保存于干燥器中。在红外灯的照射下, 取约 150 mg 干燥的溴化钾置于玛瑙研钵研磨 4~10 min 成粉末状, 再取约 2 mg 样品和粉末充分混合, 继续研磨 2~5 min。将研磨后的混合物粉末灌注于压模器中, 抽真空 1~2 min, 缓慢除去压力, 取出样品薄片, 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 结果与讨论

### 2.1 NaOH 用量的影响

选用氨基酸混合液加入量为果葡糖浆质量的15%，反应温度为120℃，用NaOH溶液作催化剂，改变其用量分别为原料(果葡糖浆和氨基酸混合液)总质量的4.0%、3.0%、2.0%、1.0%，以及不添加NaOH溶液的情况，按实验步骤进行试验，考察NaOH的用量对焦糖色素率、红色指数、黄色指数的影响，实验结果见图1~图3。

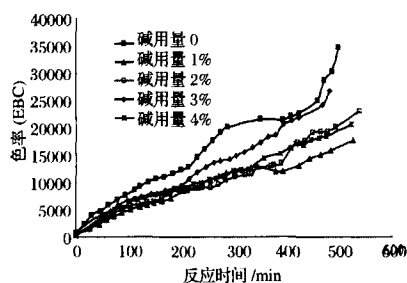


图1 NaOH用量对产物色率的影响曲线

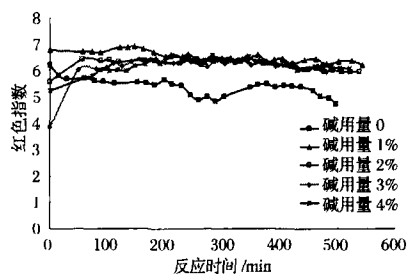


图2 NaOH用量对产物红色指数的影响曲线

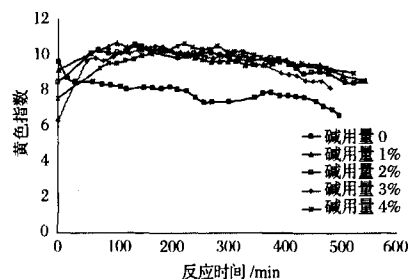


图3 NaOH用量对产物黄色指数的影响曲线

由图1可见，当NaOH的用量为0和3.0%时，色率增大的速度较快，且最终的色率最高，而其他3种用量条件下的色率曲线的变化趋势和增大幅度相近。分析图2和图3可知，红色指数和黄色指数在反应过程中随反应时间的延长而缓慢下降，其中碱用量为0的红黄指数均是最低的。而在反应的初始阶段，

碱用量越大，2种指数就越小，随着反应时间的延长，不同碱用量的指数曲线趋近相同，并缓慢减小。因此，NaOH的用量以3.0%为宜。

### 2.2 反应温度的影响

为了确定适宜的反应温度，采用单因素实验法，在氨基酸混合液加入量为果葡糖浆的15%，NaOH加入量为原料(果葡糖浆和氨基酸混合液)总质量的3.0%条件下，考察反应温度对焦糖色素率、红色指数、黄色指数的影响，实验结果见图4~图6。

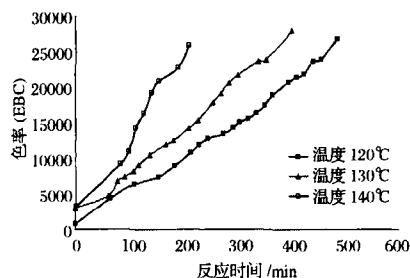


图4 反应温度对产物色率的影响曲线

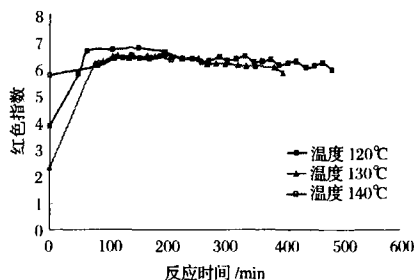


图5 反应温度对产物红色指数的影响曲线

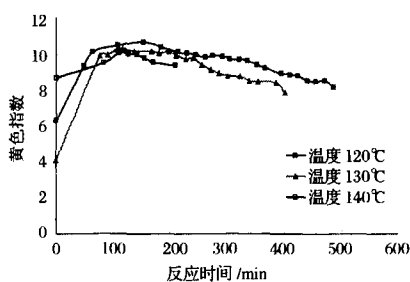


图6 反应温度对产物黄色指数的影响曲线

由图4可见，焦糖色素的色率是随反应温度的增加而提高，值得指出的是，当反应温度为140℃时，焦糖色素率提高明显，但反应时间也明显缩短，树脂化更快，这将不利于实际生产中的操作控制。相对地，120℃时，反应比较温和，达到需要的色率的时间较长。在图5和图6中，红色指数和黄色指数仍是随反应时间的延长而缓慢下降，且温度越高，曲线下降

得越快。130℃时,反应速度快,色率和红黄指数都比较高,所以最终反应温度控制为130℃最佳。

### 2.3 氨基酸混合液的用量的影响

氨基酸混合液作为反应底物,其加入量对反应有着很大的影响,为了进一步探讨氨基酸混合液的用量对焦糖色素色率、红色指数、黄色指数的影响,本实验在120℃、NaOH用量为3.0%条件下,改变氨基酸混合液的用量分别为果葡糖浆的10%、15%、20%、25%、30%,考察氨基酸混合液的用量对焦糖色素色率、红色指数、黄色指数的影响,实验结果见图7~图9。

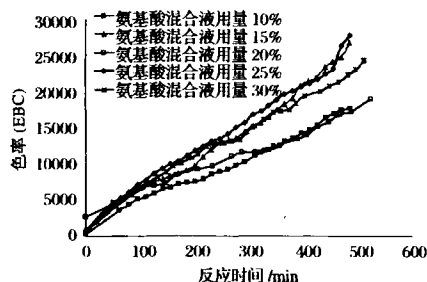


图7 氨基酸混合液用量对产物色率的影响曲线

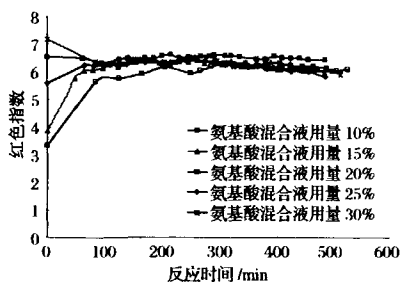


图8 氨基酸混合液用量对产物红色指数的影响曲线

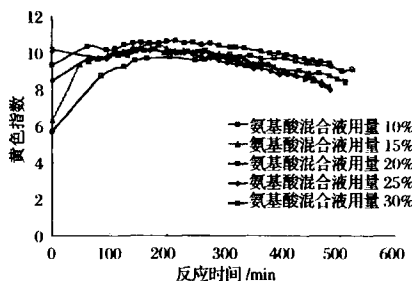


图9 氨基酸混合液用量对产物黄色指数的影响曲线

分析图7发现,增加氨基酸混合液用量并不能使产物的色率提高,当氨基酸混合液用量>15%时(除20%外),产物的色率较高,但反应过程中色率提高的速率相近,而用量为10%时,其产物色率较低,且色率提高较慢。由图8和图9可见,不同氨基酸混合液

用量对产物2种指数的影响不大,红色指数都在6~7内,黄色指数都在9~10。综合考虑生产成本及安全性等各种因素,氨基酸混合液的用量以15%为宜。

### 2.4 最佳反应条件的确定

综上所述,合成工艺的最佳反应条件为:氨基酸混合液用量为果葡糖浆质量的15%,NaOH的用量为原料质量(果葡糖浆和氨基酸混合液的总质量)的3%,最终反应温度控制为130℃,反应时间300 min。在最佳反应条件下,焦糖色素的色率可以达到31 842 EBC,红色指数为6.09,黄色指数为9.55。

### 2.5 红外光谱结构表征

红外光谱可以反映物质结构特征,焦糖色素是经过一系列反应生成的复杂成分的混合物,通过红外光谱可以了解其结构信息。

图10和图11分别显示了本实验产品和上海爱普牌焦糖色素产品的红外光谱图,从图10中可以看到,体现焦糖色素结构特征的集团吸收峰主要存在于3 100~3 500  $\text{cm}^{-1}$ 和1 400~1 675  $\text{cm}^{-1}$ 这2个波长段。其中3 100~3 500  $\text{cm}^{-1}$ 段主要是缔合 $\text{NH}_2$ ,游离的 $\text{NH}_2$ ,缔合OH的伸缩振动区,而1 400~1 675  $\text{cm}^{-1}$ 是苯环骨架振动吸收峰,说明该产物具有芳香族化合物。比较图10与上海爱普牌焦糖色素产品的红外光谱图11,可看出两者的特征峰比较一致,这说明两者的基本基团是相同的。

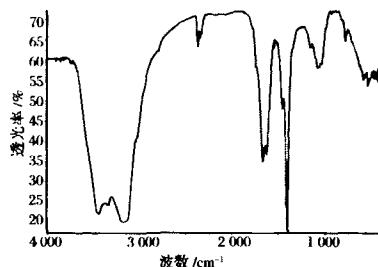


图10 本实验产品的红外光谱图

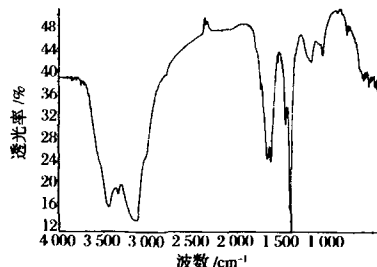


图11 上海爱普牌焦糖色素产品的红外光谱图

## 3 结论

## 参考文献

(1)以果葡糖浆和氨基酸混合液为原料,能够制备符合国家色率标准的,高红色指数和黄色指数的焦糖色素产品。合成工艺的最佳反应条件为:氨基酸混合液用量为果葡糖浆质量的15%,NaOH的用量为原料质量(果葡糖浆和氨基酸混合液的总质量)的3%,最终反应温度控制为130℃,反应时间300 min。在最佳反应条件下,焦糖色素的色率可以达到31842 EBC,红色指数为6.09,黄色指数为9.55。

(2)本合成方法以果葡糖浆为原料,采用氨基酸混合液加碱作反应剂,加热进行美德拉等反应,得到的产品色率高,色泽鲜艳、红润,稳定性好。

- 1 黄强,罗兴发,扶雄. 焦糖色素及其研究进展[J]. 中国食物与营养, 2004, (11): 23~25
- 2 曹岚,杨旭. 焦糖色素的生产现状及其在食品工业中的应用[J]. 中国调味品, 2005, (4): 52~55
- 3 汤兴俊,卢林海,杨明智. 利用甘蔗糖蜜生产焦糖色素的研究[J]. 中国酿造, 2003, (5): 11~13
- 4 凌关庭主编. 食品添加剂手册(第三版)[M]. 北京:化学工业出版社, 2003, 968
- 5 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
- 6 秦祖赠,陈永梅,栗春富. 焦糖色素黄色指数的测定[J]. 中国调味品, 2003, (7): 37~39

## Study on Preparation of Caramel Color without Ammonia (Ammonium)

Zhang Yuanchao<sup>1</sup>, Huang Lixin<sup>1</sup>, Xu Zhengkang<sup>2</sup>

1(College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

2(Guangzhou Shuangqiao Company Ltd., Guangzhou 510280, China)

**ABSTRACT** The method of synthesis of caramel color from amino acids and fructose—glucose liquid under sodium hydroxide catalyzing was introduced. The effects of reaction temperature, amino acids and NaOH usage were studied. The best preparation technology of the product was: reaction temperature 130℃, reaction time 300 min, amino acids 15%, NaOH 3.0 % of raw material. The color ratio of caramel color can reach to 31842 EBC. The red index and yellow index were 6.09 and 9.55.

**Key words** caramel color, color ratio, red index, yellow index

市场动态

## 我国液态食品包装市场分析

随着我国饮料、乳品等液态食品行业的高速发展,液态食品的包装行业也随之进入快速发展时期,逐渐形成目前市场上纸制、塑料、玻璃和金属四大材质占主流的包装行业竞争格局。这四大材质又以塑料袋、PET塑料瓶、纸包装、玻璃瓶和铁罐这几大包装形式为主。

Canadean 咨询公司的数据显示,以市场占有率来看,1)PET塑料瓶占20%以上;2)铝罐、巴氏塑料袋和无菌砖型纸包装各占10%~20%;3)玻璃瓶、二次灭菌塑料瓶和无菌塑料袋各占5%~9%。

与塑料瓶、玻璃瓶相比,砖型和枕型的纸制利乐包、屋顶包等,容积率相对较大,而且这种包装形状更易于装箱、运输和存储。同时纸制包装外层纸片可以根据不同产品的诉求,印刷不同的花纹、图案等。

相对其他材质的包装产品,PET塑料瓶价格便宜、透明性、气密性、耐压强度好而且易塑造型。它既解决了玻璃容器的瓶形设计、安全、运输等问题,也避免了金属容器的形状设计、不透明等问题。以上诸多特点使其在饮料包装中得到越来越广泛的应用。

但是易拉铝罐在饮料市场,尤其是碳酸饮料市场的主打市场地位依然无法被其他材质的产品所替代。

虽然各种材质的包装产品各具市场,但随着PET塑料瓶技术的不断改进和升级产品的出现,加上现代消费者对饮料携带方便等特点的需求提高,PET塑料瓶正在逐渐蚕食其他包装产品的市场份额。

可以预计,品类不同的液态食品包装产品的竞争趋向激烈,无菌塑料袋将瓜分无菌枕型纸包装的纯奶市场份额;高密度聚乙烯塑料瓶将争夺屋顶型纸包装的乳酸菌饮料、酸奶等产品的市场份额;塑料瓶也将分享无菌纸包装的果汁饮料的份额等等。