

PRACE NAUKOWE

Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu

RESEARCH PAPERS

of Wrocław University of Economics

Nr 411

Wybrane zagadnienia z bioekonomii

Redaktor naukowy
Małgorzata Krzywonos



Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu
Wrocław 2015

Redakcja wydawnicza: Anna Grzybowska
Redakcja techniczna i korekta: Barbara Łopusiewicz
Łamanie: Agata Wiszniowska
Projekt okładki: Beata Dębska

Informacje o naborze artykułów i zasadach recenzowania
znajdują się na stronie internetowej Wydawnictwa
www.pracnaukowe.ue.wroc.pl
www.wydawnictwo.ue.wroc.pl

Publikacja udostępniona na licencji Creative Commons
Uznanie autorstwa-Użycie niekomercyjne-Bez utworów zależnych 3.0 Polska
(CC BY-NC-ND 3.0 PL)



© Copyright by Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu
Wrocław 2015

ISSN 1899-3192
e-ISSN 2392-0041

ISBN 978-83-7695-567-4

Wersja pierwotna: publikacja drukowana

Zamówienia na opublikowane prace należy składać na adres:
Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu
ul. Komandorska 118/120, 53-345 Wrocław
tel./fax 71 36 80 602; e-mail: econbook@ue.wroc.pl
www.ksiegarnia.ue.wroc.pl

Druk i oprawa: TOTEM

Spis treści

Wstęp	7
Jolanta Błaszczyk, Małgorzata Krzywonos: Analiza właściwości moszczów winnych i win na przykładzie winnicy z Dolnego Śląska (Analysis of properties grape musts and wines on the example of vineyard from Dolny Śląsk)	9
Barbara Breza-Boruta, Judyta Gwardzik: Analiza mikrobiologiczna powietrza na terenie i w otoczeniu kompostowni (Microbiological analysis of the air in the composting facilities and its surroundings).....	19
Mateusz Grabowski, Paweł Ramos, Barbara Pilawa: Analiza oddziaływań resweratrolu, kwasów tłuszczowych oraz witamin rozpuszczalnych w tłuszczach z paramagnetycznym DPPH z wykorzystaniem spektroskopii EPR (Analysis of interactions of resveratrol, fatty acid, and vitamins soluble in fatty acid with paramagnetic DPPH by the use of EPR spectroscopy)	29
Jan Jagodziński, Sylwia Dziągów, Małgorzata Krzywonos: Wpływ substancji słodzących na cechy organoleptyczne cydru domowego (Influence of sweeteners on sensory properties of homemade cider).....	38
Sylwia Jarco, Barbara Pilawa, Paweł Ramos: Oddziaływanie rosuwastatyny poddanej działaniu czynnika termicznego z wolnymi rodnikami – zastosowanie spektroskopii EPR (Interactions of rosuvastatin effected by thermal factor with free radicals – applications of EPR spectroscopy).....	48
Benita Kostrzewa, Arleta Staszuk, Ryszard Tadeusiewicz, Ewa Karuga-Kuźniewska, Zbigniew Rybak: Nanotechnologia w biomedycynie (Nanotechnology in biomedicine)	59
Monika Kucharczyk, Małgorzata Krzywonos, Marta Wilk, Przemysław Seruga, Daniel Borowiak: Etnocentryzm konsumencki a produkty regionalne (Consumer ethnocentrism and regional products).....	87
Magdalena Malinowska, Elżbieta Sikora, Jan Ogonowski: Lipophilicity of lupeol semisynthetic derivatives (Lipofilowość półsyntetycznych pochodnych lupeolu)	97
Karolina Matej-Lukowicz, Ewa Wojciechowska: Opłaty za odprowadzanie wód deszczowych (Fees for the discharge of stormwater).....	104
Tomasz Podeszwa, Weronika Rutkowska: Wpływ warunków słodowania ziarna gryki na zawartość ekstraktu, barwę oraz lepkość brzeczek laboratoryjnych (kongresowych) (The impact of buckwheat seed germination conditions on the content of extract, colour and viscosity in congress mash).....	115

Weronika Rutkowska, Tomasz Podeszwa: Wpływ dodatku słodu gryczanego na właściwości przeciwutleniające brzeczek przednich (The influence of the addition of buckwheat malt to barley malt on antioxidant properties of sweet worts).....	124
Ewa Walaszczyk, Waldemar Podgórski, Elżbieta Gąsiorek: Dobór szczepu <i>Aspergillus niger</i> w procesie biosyntezy kwasu szczawowego z sacharozy (<i>Aspergillus niger</i> strain selection for oxalic acid biosynthesis from sucrose).....	133
Marta Wilk, Małgorzata Krzywonos, Przemysław Seruga, Monika Kucharczyk, Daniel Borowiak: Karmel w żywności (Caramel in food)	140

Wstęp

Mamy zaszczyt przedstawić Państwu publikację, która jest efektem II Ogólnopolskiej Konferencji Młodych Naukowców Nauk Przyrodniczych „Wkraczając w świat nauki 2015”, która się odbyła w dniach 10-11 września 2015 r. na Wydziale Inżynierjno-Ekonomicznym Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu. Organizatorem konferencji jest Katedra Inżynierii Bioprocessowej, aktywnie wspierana przez afiliowane przy niej Koło Naukowe Młodych Inżynierów, oraz Akademickie Centrum Badań i Rozwoju BioR&D.

Gościliśmy ponad 100 przedstawicieli z 30 jednostek naukowych z całego kraju. Wysłuchaliśmy ponad 60 referatów oraz zobaczyliśmy 80 posterów. Duże zainteresowanie konferencją świadczy o tym, jak bardzo takie inicjatywy są potrzebne w gronie młodych adeptów nauki. Mamy to szczęście, że młodzi pracownicy nauki zechcieli się podzielić z nami swoimi pasjami naukowymi. Wierzymy, że takie inicjatywy są potrzebne, a świadczyć może o tym liczba uczestników. Ufamy, że nasze spotkanie było doskonałą płaszczyzną do wymiany poglądów na temat zagadnień dotyczących bioekonomii, związanych z badaniami podejmowanymi przez studentów i doktorantów. Mamy nadzieję, że w ten sposób zachęcimy młodych pracowników nauki do podejmowania wyzwań i rozwijania pasji naukowych i że nawiązane znajomości zaprocentują w przyszłości współpracą naukową między młodymi pracownikami, a co za tym idzie, między uczelniami i ośrodkami akademickimi. Zależy nam na tym, żeby studenci jak najwcześniej wchodzili w świat nauki, a uczestnictwo w konferencji i możliwość publikacji były ich pierwszym krokiem i doskonałą okazją, by zaistnieć w świecie naukowym.

Efektym finalnym konferencji jest niniejsza publikacja zawierająca zbiór interesujących, a zarazem różnorodnych artykułów naukowych poruszających rozmaite zagadnienia i problemy z obszaru nauk przyrodniczych i bioekonomii.

Składamy podziękowania wszystkim, którzy przyczynili się do powstania niniejszej publikacji. Uczestnikom konferencji i autorom publikacji życzymy wielu sukcesów naukowych.

W imieniu Komitetu Organizacyjnego
Małgorzata Krzywonos

**Marta Wilk, Małgorzata Krzywonos, Przemysław Seruga,
Monika Kucharczyk, Daniel Borowiak**

Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu
e-mail: marta.wilk@ue.wroc.pl

KARMEL W ŻYWNOŚCI

CARAMEL IN FOOD

DOI: 10.15611/pn.2015.411.13

JEL Classification: Q160

Streszczenie: Kolor odgrywa istotną rolę podczas dokonywania wyboru i oceny atrakcyjności żywności. Barwniki dodawane do produktów spożywczych mają na celu przywrócenie barwy utraconej w trakcie obróbki żywności lub nadanie barwy wyrobom jej pozbawionym. Należy jednak pamiętać, że barwienie produktów spożywczych w celu zwiększenia ich atrakcyjności może również ułatwić ukrycie wad lub sprzyjać rozwijaniu złych nawyków żywieniowych. Celem pracy była charakterystyka karmelu jako barwnika żywności. Przybliżono pojęcie i funkcje dodatków do żywności, a następnie barwników na tle obowiązujących w tym temacie przepisów prawnych. Przedstawiono warunki, mechanizm oraz niektóre sposoby produkcji karmelu. W artykule zamieszczono także klasyfikację oraz możliwości zastosowania karmelu z uwzględnieniem cech poszczególnych jego rodzajów. Opisano również dodatkowe związki powstające podczas procesu karmelizacji z uwzględnieniem ich potencjalnie toksycznych właściwości.

Słowa kluczowe: karmel, barwienie żywności, E 150, karmelizacja.

Summary: Colour plays an important role when consumer is choosing and evaluating the attractiveness of the food. Addition of colorants to the food is used to restore or reinforce color lost during processing or storage. The aim of the study was to characterize caramel, the longest-used food colorant. The mechanism of caramel formation has been presented. The classification of caramels as well as opportunities of their application has been described. Also law regulations about caramels addition to the food products have been presented. Additional compounds formed during the caramelization with the respect to their potential toxic properties has been described.

Keywords: caramel, food colorant, E 150, caramelization.

1. Wstęp

Żywność może brązowieć w sposób naturalny, na skutek enzymatycznych lub nieenzymatycznych reakcji chemicznych. Enzymatyczne brązowienie to przeważnie katalizowane przez enzymy reakcje utleniania, np. soku podczas rozdrabniania

owoców. Najważniejsze reakcje bez udziału enzymów to reakcje Maillarda, które najczęściej zachodzą między aminokwasami a cukrami redukującymi, oraz reakcja karmelizacji, która nie wymaga obecności związków azotowych. Karmelizacja zachodzi w żywności, gdy jej powierzchnia zostaje mocno ogrzana, np. podczas pieczenia czy smażenia. Dzięki osiągnięciu brązowej barwy wiele produktów wydaje się atrakcyjne dla konsumenta. Często kolor żywności zmieniany jest celowo poprzez dodanie barwnika.

Barwniki dodawano do żywności już w starożytności, a za najstarszy uznawany jest karmel. Wytwarzany jest w postaci brązowoczarnej, lepkiej cieczy lub higroskopijnego proszku, który stanowi mieszaninę związków o dużej masie molekularnej, powyżej 10 kDa. Charakteryzuje go zapach palonego cukru. Substancje te mają zdolność barwienia na kolory od bladej żółci po głęboki brąz i stanowią ponad 80% wag. wszystkich barwników dodawanych do żywności [Kamuf i in. 2003, s. 64-69]. Szeroki wachlarz kolorów sprawia, że karmel jest wszechstronnym narzędziem wykorzystywanym w projektowaniu wizualnie atrakcyjnych produktów.

Celem pracy była charakterystyka karmelu jako barwnika żywności. Przybliżono pojęcie i funkcje dodatków do żywności, a następnie barwników według obowiązujących w tym temacie przepisów prawnych. Przedstawiono warunki, mechanizm oraz niektóre sposoby produkcji karmelu. W artykule zamieszczono także klasyfikację oraz możliwości zastosowania karmelu z uwzględnieniem cech poszczególnych jego rodzajów. Opisano również dodatkowe związki powstające podczas procesu karmelizacji z uwzględnieniem ich potencjalnie toksycznych właściwości.

2. Podstawy prawne

Podstawowym aktem wykonawczym, dotyczącym dodatków do żywności dopuszczonych do stosowania w środkach spożywczych (m.in. karmelu), obowiązującym w krajach Unii Europejskiej, jest Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie dodatków do żywności z późniejszymi zmianami w załączniku do tego dokumentu [Rozporządzenie Komisji ... 2011]. Zgodnie z tym rozporządzeniem dodatki do żywności to substancje, które w normalnych warunkach nie są spożywane same jako żywność, ale dodawane są do niej celowo, ze względów technologicznych. Substancje te nie mogą stanowić zagrożenia dla zdrowia konsumentów, a przynosić mu określone korzyści, np. zachowując wartość odżywczą środka spożywczego. Stosowanie dodatków do żywności nie może ponadto przyczyniać się do wprowadzania konsumenta w błąd [Rozporządzenie Parlamentu ... 2008].

Substancje dodatkowe stosowane w żywności zarówno w Polsce, jak i pozostałych krajach Wspólnoty Europejskiej oznaczane są literą „E” wraz z odpowiednim numerem. Wykaz tych substancji przedstawiono w Rozporządzeniu Komisji (UE) nr 1129/2011 z dnia 11 listopada 2011 r. zmieniającym załącznik II do Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1333/2008 poprzez ustanowienie unijnego

wykazu dodatków do żywności. Lista zawiera ok. 320 pozycji, z czego ponad 13% to barwniki, do których zalicza się karmel. Barwniki te znane są pod symbolem E 150. Substancje barwiące mają na celu przywrócenie pierwotnego wyglądu zewnętrznego produktom, których barwa uległa zmianie w wyniku przetwarzania, przechowywania, pakowania i dystrybucji. Substancje te nadają również barwę żywności pierwotnie bezbarwnej lub powodują, że staje się ona wizualnie bardziej atrakcyjna i zgodna z oczekiwaniami konsumenta [Rozporządzenie Ministra Zdrowia ... 2010]. Ocena wzrokowa dokonywana jest jako pierwsza w sensorycznej ocenie jakości żywności. Barwienie produktów spożywczych poprzez zwiększenie ich atrakcyjności może również ułatwić ukrycie wad lub sprzyjać rozwijaniu złych nawyków żywieniowych [Baranowska 2005].

3. Produkcja karmelu

Określenie karmel stosowane jest m.in. w cukiernictwie. Odnosi się ono do masy wykorzystywanej jako wypełnienie pralin, batonów, czekolad czy jako polewa do deserów. Może być przygotowywany na bazie mleka skondensowanego, masła oraz glukozy i sacharozy. Karmel sporządzany z wody, glukozy i sacharozy służy do produkcji cukierków, tzw. karmelków. Konsumentom zazwyczaj kojarzą karmel właśnie ze słodyczami, natomiast rzadko z barwnikami, których technologia produkcji jest nieco inna. Polega na ogrzewaniu cukru w kontrolowanych warunkach i przez odpowiedni czas. Karmelizacja zachodzi w temperaturze przekraczającej 120°C i pH wyższym od 9 i niższym od 3. Temperatura i czas ogrzewania wpływają na najważniejszy czynnik decydujący o strukturze karmelu, czyli na jego wilgotność. O późniejszym zastosowaniu barwnika decydują również jego smak oraz stabilność koloru. Reakcje karmelizacji łatwiej ulegają cukry redukujące. Do produkcji karmelu wykorzystuje się więc ksylozę, rybozę, fruktozę, glukozę, syrop glukozowy czy cukier inwertowany, ale też sacharozę i skrobię [Arimi i in. 2014, s. 34-43; Barra, Mitchell 2013, s. 15-25; Mitka, Nowak 2005, s. 32-34].

Reakcja degradacji cukru zachodzi pod wpływem wstępnej enolizacji, a następnie poprzez odwodornienie lub β -eliminację, rozszczepienie dikarbonyłowe, reakcję retroaldolową, kondensację aldolową i ostatecznie reakcją rodnikową [De Bruijn, Kieboom, Van Bekkum 1986, s. 21-52]. Ponieważ w wyniku reakcji uwalniane są jony H^+ , dochodzi do obniżenia pH nawet do poziomu 4-5. Lekko zabarwione, o przyjemnym karmelowym smaku produkty powstają w początkowej fazie karmelizacji, natomiast w późniejszym etapie tworzą się ciemniejsze, złożone związki o wyższej masie cząsteczkowej i zmienionych walorach smakowych na bardziej gorzkie [Kamuf i in. 2003]. Intensywność zabarwienia zależy między innymi od czasu reakcji, który można skrócić, dodając do cukru różnego rodzaju katalizatory w postaci kwasów, zasad bądź soli. Istnieje wiele receptur na produkcję karmelu, a część z nich jest chroniona patentami bądź stanowi *know-how* przedsiębiorstw. Pomysł na nowe sposoby produkcji karmelu często dyktuje rynek. Na przykład wraz ze wzrostem popularności

produktów typu *instant* wzrosło zapotrzebowanie na barwniki w proszku. Jedną z metod ich produkcji jest zastosowanie suszenia rozpyłowego. Metoda ta charakteryzuje się jednak wysokim kosztem. Alternatywą może być rozwiązanie patentowe z wykorzystaniem ekstruzji, zaproponowane w pracy [Ohira, Hara, Tagaki 1979]. W patencie zawarto informacje na temat przygotowania surowców do produkcji karmelu, tj. wstępnie żelatynizowanej skrobi i dekstryny o określonej wilgotności i mających określone kwaśne pH. Sposób wytwarzania karmelu oraz zastosowane surowce wpływają na obniżenie kosztów procesu [Ohira, Hara, Tagaki 1979]. Mając na uwadze aspekt ekonomiczny produkcji karmelu, zaprojektowano proces, w którym barwniki te wytwarza się z wykorzystaniem soku owocowego [Anwar, Calderon 1971]. Biorąc pod uwagę to, że karmel jest stosowany zarówno do produkcji żywności, jak i paszy dla zwierząt, opracowano barwnik zawierający oligosacharydy fruktozy. Taki karmel jest odżywczy i w pozytywny sposób wpływa na florę jelitową układu pokarmowego [Richards 1995]. Popularność i duże zapotrzebowanie na produkty bezcukrowe przyczyniły się do opracowania receptury karmelu, którego głównymi surowcami są 6-O- α -D-glukopiranozylo-D-sorbitol oraz 1-O- α -D-glukopiranozylo-D-mannitol [Rapp, Willibald-Ettle 2003].

4. Rodzaje, charakterystyka i zastosowanie karmelu

Ze względu na wszechobecność i długą historię stosowania karmelu jest on często utożsamiany z jednym rodzajem produktu, podczas gdy znanych jest kilka jego rodzajów. Według Europejskiego Technicznego Stowarzyszenia Karmelowego (EUTECA, European Technical Caramel Association) i Międzynarodowego Technicznego Stowarzyszenia Karmelowego (ITCA, International Technical Caramel Association) produkcja komercyjna obejmuje cztery klasy i 10 typów karmelu w zależności od możliwości ich zastosowania (tab. 1).

Tabela 1. Klasyfikacja typów karmelu

Klasa	Rodzaj	Typ	Symbol wg UE
I	Karmel kaustyczny	CP-1 CP-2	E 150a
II	Karmel siarczynowy	CCS-1	E 150b
III	Karmel amoniakalny	AC-1 AC-2 AC-3	E 150c
IV	Karmel amoniakalno-siarczynowy	SAC-1 SAC-2 SAC-3 SAC-4	E 150d

Źródło: [Sengar, Sharma 2014; Tomasiak 2003].

Każdy rodzaj barwników karmelowych ma specyficzne właściwości funkcjonalne, które są kompatybilne z określonym produktem i eliminują niepożądane skutki, takie jak mętnienie, flokulacja czy separacja [Sengar, Sharma 2014].

Karmel kaustyczny należy do grupy barwników naturalnych, które w zasadzie charakteryzują się słabszą siłą barwienia, są bardziej wrażliwe na działanie światła, temperatury, pH i czynników utleniających lub redukujących w porównaniu do znacznie tańszych barwników syntetycznych. W celu ułatwienia karmelizacji do jego produkcji można zastosować kwasy, zasady i sole, z wyjątkiem związków amonu oraz siarczynów. Karmel E 150a stosowany jest w produkcji napojów spirytusowych, brandy, ciastek, ciast, leków, słodocy, aromatów i przypraw [Baranowska 2005; Rozporządzenie Komisji ... 2012; Tomasiak 2003, s. 858-862; Zawirska-Wojtasik 2005, s. 2-10].

Karmel siarczynowy otrzymuje się w wyniku kontrolowanej obróbki cieplnej węglowodanów z ewentualnym dodatkiem kwasów lub zasad, w obecności związków siarczynowych: kwas siarkawy, siarczyn potasu, disiarczyn potasu, siarczyn sodu i disiarczyn sodu. W produkcji tej związki amonu nie są stosowane. Ma on bardzo ograniczone zastosowanie. Wykorzystuje się go bardziej jako przyprawę do napojów spirytusowych niż jako substancję barwiącą [Rozporządzenie Komisji ... 2012; Tomasiak 2003, s. 858-862].

Karmel amoniakalny otrzymuje się w obecności związków amonu: wodorotlenek amonu, węglan amonu, wodorowęglan amonu i fosforan amonu. Do wytwarzania tego rodzaju barwnika nie stosuje się związków siarczynowych. Służy on do barwienia piwa, pieczywa, ciastek, ciast, zup, sosów, konserw, mięsa, tytoniu i niektórych przypraw [Rozporządzenie Komisji ... 2012; Tomasiak 2003, s. 858-862].

Do produkcji karmelu amoniakalno-siarczynowego wykorzystuje się zarówno związki amonu, jak i związki siarczanowe, a więc kwas siarkowy (IV), siarczan (IV) potasu, disiarczan (IV) potasu, siarczan (IV) sodu, disiarczan (IV) sodu, wodorotlenek amonu, węglan amonu, wodorowęglan amonu, fosforan amonu, siarczan amonu, siarczan (IV) amonu oraz wodorosiarczan (IV) amonu. Karmel tej klasy stosuje się do produkcji napojów typu cola, napojów bezalkoholowych, wermutów i octów. Barwnik ten posiada właściwości emulgujące, a więc ułatwia wprowadzanie do napojów olejków smakowo-zapachowych [Gasik, Mitek 2005, s. 36-41; Rozporządzenie Komisji ... 2012; Tomasiak 2003].

Oprócz tradycyjnych katalizatorów chemicznych podejmowano próby katalizy karmelizacji ultrafioletem, mikrofalami, ultradźwiękami czy promieniowaniem γ . Próbowano zwiększyć siłę barwiącą karmelu klasy I poprzez dodanie do gotowego karmelu takich substancji, jak wodorotlenek magnezu i wapnia, fosforan wapnia oraz tlenek magnezu, wapnia, cynku i kobaltu (II). Zmiana barwy tego typu karmelu ma swoje granice, ponieważ odpowiedzialne za najciemniejszą barwę melanoidyny są w ich składzie nieobecne. Do zwiększenia trwałości barwiarskiej karmelu były testowane takie metody, jak ultrafiltracja, wirowanie w połączeniu z chromatografią żelową czy zastosowanie kolumny wymiany jonowej. Dotychczas żadne z powyższych rozwiązań nie zostało jednak zastosowane na skalę przemysłową [Gasik, Mitek 2005].

O zastosowaniu barwnika w procesie produkcyjnym, oprócz siły barwienia, decyduje między innymi ładunek koloidów, który kształtuje się podczas reakcji powstawania karmelu. Karmel klasy I, ze względu na małą liczbę reagentów użytych do ich produkcji, posiada słaby, ujemny ładunek elektryczny. Klasy II i IV karmelu, powstające w reakcji katalizowanej siarczanami (IV) są silnie naładowane ujemnie. Karmel klasy III, gdzie w produkcji stosowane są tylko katalizatory amonowe, posiada ładunek dodatni. Ładunek karmelu jest silnie uzależniony od pH. Przy zmianie odczynu barwnika może zostać osiągnięty jego punkt izoelektryczny, a po jego przekroczeniu zostanie zmieniony ładunek elektryczny. Dlatego na przykład karmel amoniakalny poleca się, gdy w procesie wymagana jest stabilność wobec dodatnio naładowanych koloidów. Karmel amoniakalno-siarczynowy natomiast jest szczególnie efektywny w środowisku kwaśnym i dlatego jest szczególnie polecany do bezalkoholowych napojów orzeźwiających. Jeżeli punkt izoelektryczny karmelu jest niezgodny z tymże punktem produktu, do którego jest wprowadzany, wówczas barwnik się wytrąca. Przykładem może być karmel kaustyczny, który wytrąca się w obecności tanin i w środowisku kwaśnym [Gasik, Mitek 2005; Kamuf i in. 2003; Rutkowski i in. 1997].

Dobór barwnika do procesu technologicznego jest bardzo ważny. Błędnie wybrany karmel może powodować zmętnienie i flokulację napojów, a także niejednolite odcienie wyrobów gotowych. Karmel dodawany do piwa (klasa III) musi być odporny na warunki panujące podczas fermentacji. Karmel w brandy (0,2% v/v) przyspiesza jej starzenie. Dodatek aspartamu do napojów jest stabilizowany przez dodatek karmelu. Orientalne kuchnie często wykorzystują go do barwienia zup, sosów i sosów aromatycznych, np. sosu sojowego [Tomasik 2003].

Karmel charakteryzuje się wysoką dyspergowalnością w układach wodnych i ciastowatych, a te jego typy, które należą do klas III lub IV, są najczęściej stosowane w piekarnictwie. Karmel pomaga również zniwelować różnice w kolorystyce poszczególnych partii produkcyjnych. Jest chętnie wykorzystywany ze względu na dużą siłę barwiącą w porównaniu do barwników alternatywnych, takich jak syrop słodowy czy melasa o czystości spożywczej. W zależności od parku technologicznego i metod produkcji, producenci żywności mogą stosować karmel w proszku lub w płynie. Ze względu na dużą koncentrację barwnika w proszku, praktycznie odwodnionego, ma on ciemniejszą barwę, a więc jest bardziej wydajny od tego w płynie. Na przykład piekarz, aby otrzymać taką samą barwę chleba wieloziarnistego barwionego 1 kg płynnego karmelu klasy III, może zastąpić go karmelem w proszku w ilości 0,5-0,6 kg. Proszek charakteryzuje się również dłuższym okresem trwałości i jest mniej podatny na zakażenia mikrobiologiczne. Pomaga on w zachowaniu standardu barwy coraz powszechniej stosowanych mieszanek piekarniczych. Barwnik karmelowy może zastąpić mieszanek certyfikowanych barwników w kolorach czerwonym, zielonym i żółtym. Zabieg ten stosowany jest na przykład w produkcji karmy dla zwierząt domowych w celu poprawy jej strawności [Kamuf i in. 2003; Sengar, Sharma 2014].

Tabela 2. Warunki stosowania karmelu E 150a-d na zasadzie *quantum satis* w kategoriach żywności

	Kategoria	Ograniczenia
Owoce i warzywa przetworzone	Owoce i warzywa suszone	Tylko konserwy z czerwonych owoców
	Owoce i warzywa w occie, oleju lub solance	Tylko konserwy z czerwonych owoców Tylko warzywa (z wyłączeniem oliwek)
	Owoce i warzywa w puszkach lub w słoikach	Tylko konserwy z czerwonych owoców
	Przetwory owocowe i warzywne, z wyłączeniem owoców w wodnym roztworze cukru, poddanych obróbce cieplnej	Tylko konserwy z czerwonych owoców
	Dżemy, galaretki i marmolady oraz słodzony przecier z kasztanów	Z wyjątkiem przecieru z kasztanów
Wyroby piekarskie	Chleb i bułki	Tylko chleb słodowy
Mięso	Surowe wyroby mięsne	Tylko <i>breakfast sausages</i> o zawartości zboża nie mniejszej niż 6% i <i>burger meat</i> o zawartości warzyw lub zboża nie mniejszej niż 4%, zmieszanych z mięsem
	Mięso przetworzone niepoddane obróbce cieplnej	Tylko kielbasy
	Mięso przetworzone poddane obróbce cieplnej	Tylko kielbasy i pasztety
Ryby i produkty rybołówstwa	Przetworzone ryby i produkty rybołówstwa, w tym mięczaki i skorupiaki	Tylko pasty rybne i pasty ze skorupiaków Tylko wstępnie obgotowane skorupiaki
Octy		
Napoje alkoholowe, w tym ich odpowiedniki bezalkoholowe i o niskiej zawartości alkoholu	Piwo i napoje słodowe	Tylko piwo
	Cydr i perry	Tylko <i>cidre bouché</i>
	Napoje spirytusowe	Z wyjątkiem: napojów spirytusowych owocowych i okowit (uzupełnionych nazwą owocu) otrzymywanych w wyniku maceracji i destylacji, <i>London gin</i> , <i>Sambuca</i> , <i>Maraschino</i> , <i>Marrasquino</i> lub <i>Maraskino</i> i <i>Mistrà</i> . <i>Whisky</i> i <i>whiskey</i> mogą zawierać tylko substancję E 150a
Aromatyzowane produkty na bazie wina	Wina aromatyzowane	Tylko <i>americano</i> i <i>bitter vino</i>
Aromatyzowane napoje na bazie wina		Tylko <i>bitter soda</i>

Źródło: [Rozporządzenie Komisji ... 2011].

W porównaniu z innymi barwnikami naturalnymi karmel jest odporny na działanie wysokiej temperatury i ciśnienia, które towarzyszą procesom produkcji żywności z wykorzystaniem ekstruzji, np. produkcji płatków śniadaniowych czy przekąsek. W tego typu procesach najczęściej stosowany jest karmel klas I, III lub IV. Karmel w proszku służy do ujednolicenia mieszanek przyprawowych dodawanych do przekąsek typu *snack* oraz do wyrobów cukierniczych. Barwniki te zwiększają ponadto adhezję w produkcji ekstrudowanych ciastek, muesli i batonów energetycznych [Tomasik 2003].

Możliwości stosowania barwników karmelowych określone są przez przepisy. Określono produkty spożywcze, do których zabrania się stosowania barwników, w tym karmelu. Do grupy tej należą na przykład naturalne wody mineralne, mleko, oleje, soki owocowe, Sangria czy miód pszczeli. Dla części produktów dopuszcza się stosowanie tylko niektórych barwników w dawce zgodnej z zasadą *quantum satis*. Zasada ta oznacza, że nie określono maksymalnego poziomu liczbowego i dopuszcza się stosowanie substancji zgodnie z zasadami dobrej praktyki produkcyjnej, na poziomie nie wyższym niż poziom niezbędny do osiągnięcia zamierzonego celu i pod warunkiem, że konsument nie jest wprowadzany w błąd. Wszystkie typy karmelu (E 150a-d) mogą być stosowane na zasadzie *quantum satis* do przetworów owocowych, pieczywa, mięsa czy wyrobów alkoholowych (tab. 2).

Do śniadaniowych przetworów zbożowych ekstrudowanych, spęcznionych lub z owocowymi dodatkami smakowymi lub środkami aromatyzującymi, na zasadzie *quantum satis*, może być natomiast stosowany tylko karmel amoniakalny (E 150c) [Rozporządzenie Komisji ... 2011; Rozporządzenie Parlamentu ... 2008].

5. Toksyczność karmelu

Karmel i jego typy są barwnikami umieszczonymi w wykazie dodatków do żywności. Lista ta sporządzana jest przez Komitet Naukowy Technologii Żywności Unii Europejskiej, który zapewnia, że są one bezpieczne. Jednak obecność niektórych substancji w karmelu budzi pewne obawy. Podczas karmelizacji powstają pośrednie związki α -dikarbonylowe zwane deoksyozonami, które prowadzą do tworzenia substancji odpowiedzialnych za charakterystyczne dla karmelu smak i barwę. Deoksyozony są zaangażowane w tworzenie trzech typowych O-heterocyklicznych związków: 5-hydroksymetylofurfuralu (5-HMF), hydroksydimetylofuranonu (DMF) i hydroksyacetylofuranu (HDF) [Kroh 1994, s. 373-379]. 5-HMF oraz jego pochodne to substancje prawdopodobnie cytotoksyczne, genotoksyczne, mutagenne i rakotwórcze [Teixidó i in. 2011, s. 1902-1908]. Wiele przeprowadzonych badań potwierdziło toksyczne działanie typów karmelu otrzymanych z połączenia cukru i związków amonu, czyli karmelu klas III i IV. Podczas ogrzewania cukru ze związkami amonowymi powstaje szereg związków heterocyklicznych, między innymi pochodne imidazoli. Do grupy tej należą m.in. 2- i 4-metyloimidazol (2-MeI, 4-MeI) oraz 2-acetylo-4-(1,2,3,4)-tetrahydroksybutyloimidazol (THI), których profil toksykologiczny badany jest

w ostatnich latach. W eksperymentach na gryzoniach rakotwórcze działanie wykazano zarówno dla 2-MeI, jak i 4-MeI [National Institutes of Health ... 2004; 2007], a Międzynarodowa Agencja Badań nad Nowotworami (IARC – International Agency for Research on Cancer) określiła te związki jako prawdopodobnie rakotwórcze dla człowieka [IARC Working Group ... 2012a; 2012b]. Ze względu na zidentyfikowanie THI tylko w grupie karmelu E 150c, Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności (EFSA – European Food Safety Authority) zaleca spożywanie trzykrotnie mniejszej dziennej dawki, $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała, tego barwnika niż wszystkich typów karmelu spożywanych łącznie. THI uznawany jest za prawdopodobnie immunotoksyczny [European Food Safety Authority ... 2012]. W Polsce od 2010 roku w Ustawie o bezpieczeństwie żywności i żywienia [2010], znajdują się ujednolicone z przepisami Unii Europejskiej, szczegółowe regulacje na temat dopuszczalnych dawek składników karmelu. Dla grupy karmelu E 150c ustalono maksymalną dawkę 4-MeI, nieprzekraczającą $250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ oraz THI, którego może być w karmelu nie więcej niż $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Taką samą dawkę 4-MeI ustalono dla karmelu z grupy E 150d.

Pomimo związków toksycznych zawartych w karmelu amoniakalnym, barwnik ten jest wysoce ceniony przez producentów żywności ze względu na jego dużą siłę barwiącą. Rozwiązaniem problemu toksyczności tych typów karmelu mogłoby być zastosowanie katalizatora nieamoniakalnego w postaci metalicznych soli biogennych α -aminokwasów, np. soli sodowych, magnezowych lub wapniowych. Taki barwnik charakteryzuje się ponadto dużą siłą barwiącą oraz wzbogaconym aromatem [Tomasik, Pałasiński, Sikora 1989].

6. Podsumowanie

Powszechność i przyczyny stosowania karmelu w barwieniu żywności pozwalają stwierdzić, że będziemy je spożywać przez kolejne dziesięciolecia. Można jednak przypuszczać, że ze względu na dotychczasową wiedzę na temat substancji powstających przy produkcji karmelu zostaną opracowane i zastosowane na skalę przemysłową nowe technologie jego otrzymywania, które ograniczą lub uniemożliwią tworzenie związków podejrzanych o szkodliwe działanie na zdrowie człowieka.

Literatura

- Anwar M.H., Calderon M., 1971, *Caramel color manufacture*, patent amerykański, US 3618588 A.
- Arimi M.M., Zhang Y., Götz G., Kiriamiti K., Geißen S.-U., 2014, *Antimicrobial colorants in molasses distillery wastewater and their removal technologies*, International Biodeterioration Biodegradation, vol. 87, s. 34-43.
- Baranowska I., 2005, *Spożywcze organiczne barwniki syntetyczne. Charakterystyka, metody analityczne*, Przemysł Chemiczny, nr 84.
- Barra G., Mitchell J.R., 2013, *The Rheology of Caramel*, Current Nutrition & Food Science, vol. 9, s. 15-25.

- De Bruijn J.M., Kieboom A.P.G., Van Bekkum H., 1986, *Reactions of monosaccharides in aqueous alkaline solutions*, Sugar Technology Reviews, vol. 13, s. 21-52.
- European Food Safety Authority, 2012, *Refined exposure assessment for caramel colours (E 150a, c, d)*, EFSA Journal, 10(12).
- Gasik A., Mitek M., 2005, *Bezalkoholowe napoje orzeźwiające. Cz. I. Surowce i materiały pomocnicze*, Przemysł Spożywczy, nr 6, s. 36-41.
- IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 2012, *4-Methylimidazole*, IARC IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 101, s. 447-459.
- IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 2012, *2-Methylimidazole*, IARC IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to humans, 101, s. 142-145.
- Kamuf W., Nixon A., Parker O., Barnum G.C.J., 2003, *Overview of caramel colors*, Cereal Foods World, vol. 48, s. 64-69.
- Kroh L.W., 1994, *Caramelisation in food and beverages*, Food Chemistry, vol. 51, s. 373-379.
- Mitka K., Nowak K., 2005, *Karmel (E 150) – najstarszy barwnik spożywczy (2)*, Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny, vol. 2, s. 32-34.
- National Institutes of Health, 2004, *NTP technical report on the toxicity studies of 2- and 4-Methylimidazole (CAS No. 693-98-1 and 822-36-6) administered in feed to F344/N rats and B6C3F1 mice*, Toxicity report series.
- National Institutes of Health, 2007, *NTP technical report on the toxicology and carcinogenesis studies of 4-methylimidazole in F344/N rats and B6C3F1 mice (feed studies)*, Toxicity report series.
- Ohira T., Hara E., Takagi Y., 1979, *Process for preparing caramel*, patent amerykański, US 4138271 A.
- Rapp K.M., Willibald-Ettle I., 2003, *Hard caramel product*, patent amerykański, US 6562392 B1.
- Richards G.N., 1995, *Production of caramel having a high content of fructose oligosaccharides and caramel product*, patent amerykański, US 5454874 A.
- Rozporządzenie Komisji (UE) nr 231/2012 dnia 9 marca 2012 r. ustanawiające specyfikacje dla dodatków do żywności wymienionych w załącznikach II i III do rozporządzenia (WE) nr 1333/2008 Parlamentu Europejskiego i Rady.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 22 listopada 2010 r. w sprawie dozwolonych substancji dodatkowych, DzU, nr 232, poz. 1525.
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1333/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie dodatków do żywności.
- Rozporządzenie Komisji (UE) nr 1129/2011 z dnia 11 listopada 2011 r. zmieniające załącznik II do rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1333/2008 poprzez ustanowienie unijnego wykazu dodatków do żywności.
- Rutkowski A., Gwiazda S., Dąbrowski K., Czapski J., Kamiński E., Pluta A., 1997, *Substancje dodatkowe i składniki funkcjonalne żywności*, Agro & Food Technology, Warszawa.
- Sengar G., Sharma H.K., 2014, *Food caramels: a review*, Journal of Food and Science Technology, vol. 51, s. 1686-1696.
- Teixidó E., Núñez O., Santos F.J., Galceran M.T., 2011, *5-Hydroxymethylfurfural content in foodstuffs determined by micellar electrokinetic chromatography*, Food Chemistry, vol. 126, s. 1902-1908.
- Tomasik P., 2003, *Caramel: Methods of Manufacture*, Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition, vol. 7, s. 858-862.
- Tomasik P., Pałasiński M., Sikora M., 1989, *Sposób wytwarzania karmelu*, patent polski, PL 161737 B1.
- Ustawa z dnia 8 stycznia 2010 r. o zmianie ustawy o bezpieczeństwie żywności i żywienia oraz niektórych innych ustaw, Dz.U, nr 21, poz. 105.
- Zawirska-Wojtasiak R., 2005, *Aromaty, barwniki, konserwanty perspektywy stosowania*, Przemysł Spożywczy, nr 4, s. 2-10.