

Józef WARECHOWSKI¹, Lidia ZANDER¹, Paweł BANASZCZYK¹, Malwina BIEGAJ¹, Fabian DAJNOWIEC¹, Waldemar BRANDT²

e-mail: jozefw@uwm.edu.pl

¹ Katedra Inżynierii i Aparatury Procesowej, Wydział Nauki o Żywności, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn

² Katedra Mleczarstwa i Zarządzania Jakością, Wydział Nauki o Żywności, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn

Struktura mikrokapsulek olejów roślinnych suszonych rozpryskowo i poddawanych aglomeracji fluidalnej

Wstęp

Konkurencja na rynku produktów żywnościowych zmusza przemysł spożywczy do wprowadzania nowych produktów, o wysokiej wartości odżywczej z jednej strony i atrakcyjnych pod względem użytkowym z drugiej. Współczesna żywność funkcjonalna, adresowana do konkretnych grup konsumentów często zawiera składniki o właściwościach prozdrowotnych, które jednak w naturalnej postaci nie zawsze są akceptowane ze względu na niepożądane cechy sensoryczne. Do tej grupy substancji należą np. niektóre oleje roślinne lub pochodzenia morskiego, zawierające duże ilości niezbędnych, nienasyconych kwasów tłuszczowych [Klinkesorn i in., 2005].

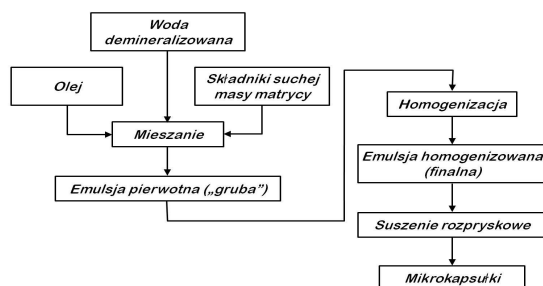
Bezpośrednie wprowadzenie oleju amarantusowego, czy np. tranu do jakiegokolwiek produktu spożywczego niekorzystnie może zmieniać jego smak i zapach, co najczęściej jest powodem braku akceptacji takich produktów przez konsumentów. Przez zastosowanie procesu mikrokapsułkowania możliwe jest zamknięcie wrażliwych na wpływy środowiska substancji hydrofobowych wewnątrz suchej matrycy cząstek określanych w zależności od ich wymiarów mianem makro- (> 5 μm), mikro- (0,2÷5000 μm) lub nanokapsulek (< 0,2 μm) [Hogan i wsp., 2001]. Otrzymuje się przy tym produkt o postaci granularnej, dogodnej zarówno do dalszego przerobu, jak i do bezpośredniego użytkowania [Poszytek i Lenart, 2006].

Celem pracy było uzyskanie podstawowych danych na temat strukturalnych cech mikrokapsulek zawierających oleje roślinne, w postaci proszku otrzymywanego w wyniku suszenia rozpryskowego emulsji typu O/W oraz poddawanych aglomeracji w złożu fluidalnym.

Materiały i metody

Matrycę mikrokapsulek komponowano z maltodekstryny (MN) o stopniu depolaryzacji DE = 7÷13% (PEPEES Łomża) i koncentratu białek mleka MPC75 (ZPM Mlecz, Wolsztyn), pełniącego jednocześnie funkcję emulgatora. W matrycy zamknięto zdyspergowany olej amarantusowy i rzepakowy zachowując stałe proporcje masowe wymienionych składników (1:1:1). Otrzymanie mikrocząstek wymagało sporządzenia emulsji O/W o wysokim stopniu zdyspergowania fazy olejowej i poddania jej suszeniu rozpryskowemu uzyskując produkt w postaci pylistego proszku, który następnie aglomerowano w celu poprawy jego właściwości użytkowych. Proces prowadzono wg schematu przedstawionego na rys. 1.

Po 24 h schłodzony proszek poddawano aglomeracji w granulatorze fluidyzacyjnym UNI-Glatt po uprzednim nawilżeniu wodą destylowaną do poziomu 10% wilgotności. Kończącą wilgotność proszku osiągnęto po dosuszeniu w granulatorze.



Rys. 1. Schemat blokowy procesu otrzymywania mikrokapsulek oleju w matrycy białkowo-węglowodanowej

Zarówno proszek po suszeniu rozpryskowym, jak i granulaty poddawano badaniom właściwości fizycznych i użytkowych. Oznaczano: wilgotność (x' , w.b.) gęstości usypowe luźną (ρ_L) i ubitą (ρ_U), a na ich podstawie współczynnik Hausnera (HR) i indeks Carra (CI) [Svarovsky, 1987] oraz kąt naturalnego usypu (φ) z pryzmy stożkowej, zwilżalność (D), higroskopijność (H) i zdolność płynięcia (F) [Westergaard, 1984]. Wyznaczano też parametry rozkładu wielkości cząstek za pomocą miernika laserowego Mastersizer 2000 (Malvern Instruments) takie jak funkcja gęstości rozkładu, przeciętny rozmiar cząstek ($d_{0,5}$) i niejednorodność ($Span$) oraz oceniano strukturę cząstek proszku po suszeniu rozpryskowym za pomocą mikroskopu skaningowego Quanta 200 (FEI Company).

Wyniki

W wyniku suszenia rozpryskowego uzyskanych emulsji otrzymywano mikrokapsułki tworzące materiał w postaci drobnych, pylistych proszków o białej barwie zbliżonej do proszków mleczarskich.

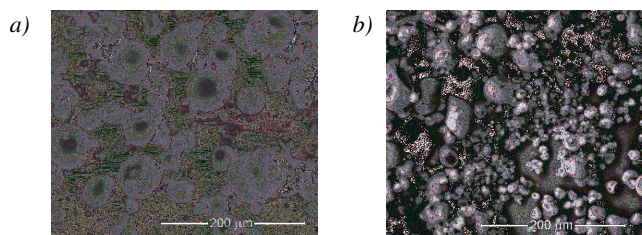
Fizyczne właściwości uzyskanych proszków i aglomeratów zestawiono w tab. 1, natomiast na rys. 2 zilustrowano strukturę obu rodzajów proszku.

Tab. 1. Właściwości fizyczne proszku i granulatu mikrokapsułkowanych olejów

Wielkość	Jednostka	Olej rzepakowy		Olej amarantusowy		
		Proszek	Granulat	Proszek	Granulat	
x'	x_{gr}	% mas.	4,15	4,30	3,92	3,60
ρ_L	x_{gr}	kg·m ⁻³	411	392	281	299
	SE		23	3	2,5	3
ρ_U	x_{gr}	kg·m ⁻³	503	446	596	593
	SE		9	7	5,4	7,5
HR	x_{gr}	-	2,055	1,974	1,733	1,734
	SE		0,014	0,026	0,015	0,014
CI	x_{gr}	-	1,055	0,974	0,423	0,423
	SE		0,014	0,026	0,005	0,004
φ	x_{gr}	deg	44,1	41,1	42	47
	SE		0,6	1,2	1,1	1,0
$d(0,5)$	x_{gr}	μm	16,905	115,216	38,874	50,417
	SE		0,024	3,969	0,089	0,953
$Span$	x_{gr}	-	1,811	4,917	2,358	7,041
	SE		0,001	0,246	0,024	0,721

x_{gr} – średnia wartość mierzonych właściwości, SE – błąd standardowy

Na rys. 2. przedstawiono mikrofotografie pylistych materiałów zawierających mikrokapsułki oleju rzepakowego (a) i amarantusowego (b). Przytoczone fotografie dobrze ilustrują różnicowanie wielkości cząstek otrzymywanych w warunkach doświadczeń, co znajduje również potwierdzenie w różnicach wyróżników fizycznych właściwości proszków (Tab. 1).



Rys. 2. Struktura proszków mikrokapsulek oleju (a) rzepakowego i (b) amarantusowego (powiększenie 400x, SEM 30kV)

Użytkowe właściwości analizowanych partii mikrokapsulek zestawiono w tab. 2. Wysokie wartości współczynnika Hausnera (HR) dla mikrokapsulek poddanych aglomeracji (Tab. 1.) świadczą o słabej zdolności płynięcia obu proszków, o czym świadczą również wyniki pomiarów zdolności płynięcia metodą NIRO i obserwacje zachowania się proszków podczas badań. Wartości współczynnika HR dla mikrokapsulek oleju rzepakowego przekraczały nawet wartość 2,0, uznawaną za teoretyczną wartość maksymalną [Svarovsky, 1987].

Proszki obu analizowanych partii mikrokapsulek charakteryzowały się niską gęstością nasypową luźną, przy czym proszki z olejem amarantusowym miały gęstość prawie o $100 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ niższą niż mikrokapsułki z olejem rzepakowym. Oznacza to, że właściwości oleju decydowały o fizycznych cechach otrzymywanych mikrokapsulek, gdyż zarówno proporcje składników, jak i warunki procesowe w obu przypadkach były takie same.

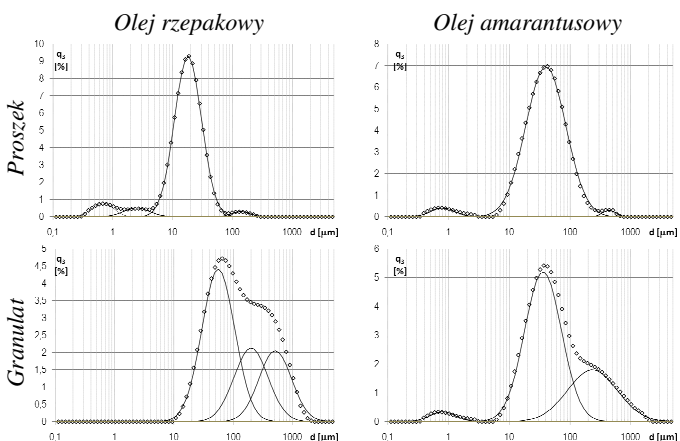
Tab. 2. Właściwości użytkowe proszku i granulatu mikrokapsulek

Właściwość	Jednostka	Olej rzepakowy		Olej amarantusowy	
		Proszek	Granulat	Proszek	Granulat
H	x_{sr}	10,1	7,0	8,7	6,7
	SE	0,1	0,1	0,1	0,1
F	x_{sr}	132	210	116	170
	SE	21	17	19	19
D	x_{sr}	> 300	> 300	> 300	> 300

x_{sr} – średnia wartość mierzonej właściwości, SE – błąd standardowy

Po wstrząsaniu proszek złożony z mikrokapsulek oleju amarantusowego stawał się bardziej zwarty i gęstość ubita stawała się większa niż otrzymywana dla kapsulek oleju rzepakowego prawdopodobnie z powodu większej liczebności bardzo drobnych cząstek (Rys. 2). W każdym przypadku proces granulacji prowadził do obniżenia gęstości nasypowej ubitej materiału. Jednocześnie badane proszki i granulaty charakteryzowały się bardzo dużymi wartościami kąta naturalnego usypu z przymy stożkowej (ponad 40°), co jest charakterystyczne dla materiałów pylistych trudno płynących i kohezyjnych [Svarovsky, 1987]. Pozytywną cechą otrzymywanych mikrokapsulek i aglomeratów jest stosunkowo niska higroskopijność, co pozwala uznać je za materiały niehigroskopijne [Westergaard, 2004].

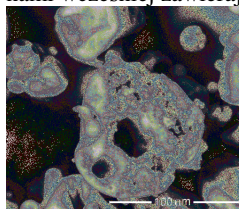
Produkty otrzymywane w wyniku suszenia rozpryskowego emulsji były zdecydowanie poldispersyjne. W rozkładach wielkości cząstek można było wyodrębnić 3 – 4 frakcje ziarnowe (Rys. 3, Tab. 3). Wskaźnik poldispersyjności (*Span*) przyjmował wartości z zakresu od $1,8 \div 2,4$ dla proszków oraz $5 \div 10$ dla granulatów. Granulaty charakteryzowały się prawie dwa razy większą wartością wskaźnika *Span* niż proszki, z których je otrzymywano. Był to skutek niskiego stopnia zaglomerowania ϕ [Gluba i Obraniak, 1996]. Prawdopodobnie był to skutek słabej zwilżalności badanych proszków i granulatów spowodowanej obecnością oleju w składzie mikrokapsulek (Tab. 2).



Rys. 3. Skład granulometryczny mikrokapsulek z olejem rzepakowym oraz amarantusowym

Może to wskazywać na konieczność użycia do zwilżania cząstek w procesach aglomeracji tego rodzaju materiałów roztworów wykazujących właściwości amfifilowe [Kulawik i in., 2011].

Obecność oleju wewnątrz cząstek mikrokapsulek jest czynnikiem decydującym o zachowaniu się proszku w kontakcie z wodą, podczas aglomeracji i badania zdolności płynięcia. Na rys. 4 widoczna jest wewnętrzna struktura cząstki proszku uszkodzonej podczas preparowania materiału do wykonania mikrofotografii za pomocą mikroskopu skaningowego. Wprawdzie na powierzchni cząstki występuje zwarta otoczka tworząca się w pierwszej fazie suszenia kropli emulsji, ale wewnątrz kapsułki jest porowate ze stosunkowo dużymi kavernami wcześniej zawierających kropelki oleju amarantusowego.



Rys. 4. Przykładowy obraz mikroskopowy proszku mikrokapsulek oleju amarantusowego (powiększenie 800x, SEM 30kV)

Tab. 3. Skład frakcyjny proszku i granulatu mikrokapsulek olejowych; aproksymowany funkcjami rozkładu logarytmiczno-normalnego (LN)

Frakcja	Jednostka	Olej rzepakowy		Olej amarantusowy	
		Proszek	Granulat	Proszek	Granulat
F1	x_m	0,68	56,00	0,80	0,80
	s_{LN}	0,41	0,64	0,46	0,49
	U	%	51,0	51,1	3,3
F2	x_m	2,50	200,00	40,00	36,00
	s_{LN}	0,51	0,66	0,76	0,70
	U	%	4,6	25,5	95,3
F3	x_m	18,10	510,00	445,00	234,00
	s_{LN}	0,52	0,63	0,25	0,94
	U	%	87,5	23,4	1,4
F4	x_m	138,00	-	-	-
	s_{LN}	0,36	-	-	-
	U	%	1,9	-	-
R^2	-	0,9996	0,9987	0,9986	0,9988

x_m – mediana frakcji ziarnowej, s_{LN} – odchylenie standardowe frakcji ziarnowej, U – procentowy udział masowy frakcji w materiale, R^2 – współczynnik determinacji

Wnioski

- Mikrokapsułki z olejami roślinnymi otrzymywane metodą suszenia rozpryskowego emulsji mają słabą zdolność płynięcia, co wskazuje na potrzebę stosowania obróbki powierzchniowej cząstek proszku;
- Aglomeracja wypełnionych olejem cząstek proszku wymaga użycia do zwilżania substancji o właściwościach amfifilowych;
- Ze względu na zróżnicowanie fizykochemicznych właściwości olejów roślinnych konieczna jest optymalizacja składu emulsji i parametrów procesowych dla każdego rodzaju oleju oddzielnie.

LITERATURA

Gluba T., Obraniak A., 1996. Badania niektórych warunków granulacji piasków szklarskich. *Fizykochem. Probl. Mineralurgii*, **30**, 157-165

Hogan S.A., McNamee B.F., O’Riordan E.D., O’Sullivan M., 2001. Emulsification and microencapsulation properties of sodium caseinate/carbohydrate blends. *Int. Dairy J.*, **11**, 137-144. DOI: S0958-6946(01)00091-7

Klinkesorn U., Sophanodora P., Chinachoti P., Decker E.A., McClements D.J., 2005. Encapsulation of emulsified tuna oil in two-layered interfacial membranes prepared using electrostatic layer-by-layer deposition. *Food Hydrocolloids*, **19**, 1044-1053. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2005.01.006

Kulawik A., Tal-Figiel B., Warzeł M., 2011. Lecytyna i jej rola w farmaceutycznych emulsjach suchych. *Inż. Ap. Chem.*, **50**, 5, 62-63

Poszytek K., Lenart A., 2006. Granulacja żywności w formie proszku. *Postępy Tech. Przetw. Spoż.*, **16**, nr 1, 43-46

Svarovsky L., 1987. Powder testing guide: Methods of measuring the physical properties of bulk powders. Elsevier, London

Westergaard V., 2004. Analytical methods raw milk, concentrate and powder properties. Nirol A/S. Copenhagen, Denmark

Badania były finansowane przez Narodowe Centrum Nauki jako projekt nr N N312 214539.