

Mgr inż. Emilia JANISZEWSKA
Prof. dr hab. Dorota WITROWA-RAJCHERT
Wydział Technologii Żywności, SGGW w Warszawie

*Autorzy dziękują firmie Etol Polska Sp. z o. o. za udostępnienie aromatów do badań.
Badania realizowano w ramach grantu MNiSW nr N312-086 32/4117*

MIKROKAPSULACJA AROMATU ROZMARYNOWEGO PODCZAS SUSZENIA ROZPYŁOWEGO®

W artykule przedstawiono wyniki badań zamykania olejku rozmarynowego w trakcie suszenia rozpyłowego w mikrokapsułce z maltodekstryny. Zastosowano dodatek olejku rozmarynowego w ilości 0,5 oraz 1 ml na 100 g roztworu. Stosowano temperaturę powietrza wlotowego 200°C oraz trzy strumienie surowca. Stwierdzono, iż najlepsze wyniki zamknięcia związków aromatycznych otrzymuje się przy wyższym dodatku aromatu do roztworu. Jednak ubytek tych związków w trakcie suszenia rozpyłowego nie jest proporcjonalny do dwukrotnie większego dodatku aromatu. Mikrokapsułkowaniu aromatów sprzyja także mniejsza zawartość wody w proszkach, mniejsza gęstość nasypowa luźna oraz większa porowatość złoża.

Słowa kluczowe: mikrokapsułkowanie, rozmaryn, suszenie rozpyłowe, SPME, właściwości fizyczne proszków.

WSTĘP

Mikrokapsulacja jest szybko rozwijającą się technologią. Polega na tworzeniu ścianki wokół stałego lub płynnego materiału. Zamknięty materiał jest chroniony przed czynnikami z zewnątrz. Substancje zakapsułkowane odznaczają się większą trwałością, są lepiej chronione przed działaniem mikroorganizmów, uzyskuje się stabilizację nietrwałych substancji, często także zostaje zamaskowany niepożądany zapach [1, 2, 5, 7, 12, 14, 16, 18].

Mikrokapsulacja oferuje wiele metod zamykania różnych postaci wyjściowych aromatów, np.: proszku, olejków i esencji. Ilość metod wiąże się z różnorodnością aromatów, zwłaszcza iż bardzo często nie są to pojedyncze związki, ale grupy związków. Aromaty, jakie otrzymuje się w wyniku procesu, mają postać proszku, dzięki czemu łatwe staje się ich odmierzenie. Tak przygotowane substancje aromatyczne są bardziej odporne na utlenianie, przez co wydłuża się ich okres przydatności [4, 5, 13, 19].

Rozmaryn jest to wiecznie zielony krzew o aromatycznych liściach podobnych do lawendy, należący do rodziny Wargowatych. Surowcem do otrzymywania olejku rozmarynowego są liście lub gałązki krzewu zbierane w stanie kwitnienia. Olejek rozmarynowy znalazł zastosowanie głównie w lecznictwie, jako środek między innymi przeciwbólowy i antyseptyczny. W przemyśle spożywczym stosowany jako przyprawa do mięs, głównie dziczyzny i baraniny, zup, sałatek, dań rybnych i sosów. Stosowany dotychczas w formie suszonych liści. Nadaje on potrawom przyjemny aromat i smak oraz polepsza ich strawność [7].

Ze względu na to, iż na aromat składają się mało stabilne lotne związki organiczne, które łatwo ulegają odparowaniu i są nietrwałe w procesach technologicznych, wybrano suszenie rozpyłowe jako sposób wytwarzania mikrokapsulek aromatu rozmarynowego. W trakcie procesu suszenia rozpyłowego dochodzi do szybkiego zestalenia się powłoki, a następnie odparowania rozpuszczalnika z wnętrza mikrokapsułki, co zapobiega utracie najbardziej lotnych składników aromatu.

Całkowity czas przebywania poszczególnych mikrokapsułek w komorze suszarki rozpyłowej wynosi około 30-120 s. Kolejną zaletą suszenia rozpyłowego jest to, iż jest metodą ekonomiczną i elastyczną, a urządzenia, których się używa, są ogólnie dostępne, zaś otrzymywany produkt jest dobrej jakości [5, 9]. W przypadku suszenia rozpyłowego aromatów nośniki najczęściej stosowane to: maltodekstryna, guma arabska, skrobia modyfikowana oraz mieszaniny tych nośników [1, 2, 3, 4, 6, 11, 12, 13]. Kirshnan i wsp. [10, 11] badali wpływ różnych nośników na ilość zakapsułkowanej substancji. Kapsułowali aromat z 30%-owym roztworem poszczególnych nośników. Otrzymane wyniki wskazują na najlepsze zakapsułkowanie i dobre utrzymywanie aromatu w trakcie przechowywania przy stosowaniu jako nośnika – gumy arabskiej, a następnie maltodekstryny oraz mieszaniny tych nośników. Potwierdzać to mogą badania prowadzone przez Adamca i Marciniaka [2]. Oceniali oni wpływ parametrów suszenia rozpyłowego i ilości aromatu na efektywność procesu kapsułkowania olejków eterycznych mięty i eleni. Jako nośnika użyli maltodekstryny o DE=16 i uzyskali zadowalające wyniki dla olejku mięty przy zadanych parametrach procesu. Stwierdzili, iż zbyt duży dodatek aromatu na początku procesu obniżać może efektywność zamknięcia. Potwierdzili także zdolności ochronne powłoki z maltodekstryny.

Skuteczność procesu kapsułkowania, szczególnie aromatów, zależy od zastosowanego nośnika, metody, a w przypadku suszenia rozpyłowego w znacznym stopniu, od temperatury panującej w suszarce rozpyłowej. Temperatura wlotowa powietrza powinna zapewnić szybkie odparowanie rozpuszczalnika z powierzchni kapsułki, jednak nie na tyle, aby wywołać utratę związków aromatycznych posiadających niską temperaturę wrzenia [5, 8, 9, 16, 19]. Temperatury podawane w literaturze wynoszą 150-210°C na wlocie do suszarki rozpyłowej, a na wylocie 78-98°C. Temperatura na wylocie jest uzależniona nie tylko od temperatury wlotowej, ale także od wielkości strumienia surowca. Kapsułki otrzymane przy tych parametrach mają na ogół wielkości poniżej 100 µm [5, 9, 10, 16].

Analizując literaturę naukową, dotyczącą mikrokapsulacji aromatów metodą suszenia rozpyłowego, można zauważyć, że największej uwagi zwraca się na rodzaj nośników, które zapewnią odpowiednią retencję aromatu. Natomiast inne

parametry procesu suszenia omawiane są znacznie rzadziej. Dlatego celem prezentowanych badań było określenie wpływu wielkości strumienia zasilania surowcem i ilości aromatu rozmarynowego w roztworze poddawanym suszeniu na ilość zakapsułkowanych podczas suszenia rozpyłowego substancji zapachowych. Ponadto podjęto próbę analizy wydajności zamknięcia aromatu w odniesieniu do wybranych właściwości fizycznych proszków.

MATERIAŁY I METODY

Roztwory do suszenia rozpyłowego przygotowano stosując jako nośnik roztwory wodne maltodekstryny niskoskroźkowej o DE=8 (firmy Barents Sp. z o. o.) o stężeniu 25%. Do nośnika dodawano 0,5 lub 1 ml olejku rozmarynowego (na 100 g roztworu). Roztwory poddawano homogenizacji przez 90 sekund przy 11000 obr/min.

Suszenie otrzymanych roztworów prowadzono w suszarce rozpyłowej firmy Anhydro, przy prędkości dysku rozpyłowego 39000 obr/min i trzech strumieniach surowca: 51,4; 64,2 i 79,5 ml/min. Suszenie odbywało się w sposób prądowy, a temperatura powietrza wlotowego wynosiła 200°C. Suchą substancję proszkową oznaczano zgodnie z normą PN-A-79011-3 [13]. Oznaczenia gęstości pozornej proszku i gęstości luźnej złoża dokonano w piknometrze helowym Stereopycnometr firmy Quantachrome.

Gęstość pozorna cząstek proszku (ρ_p) jest stosunkiem masy proszku (m) i objętości cząstek proszku V_p . Objętość ta uwzględnia objętość porów wewnątrz cząstek. Pomiar piknometryczny, w których jako medium stosuje się hel, zapewniają maksymalną dokładność pomiaru objętości cząstek, gdyż sprężony gaz penetruje nawet najmniejsze pory umieszczonego w aparacie materiału. Pomiar polega na sprężaniu gazu w komorze pomiarowej o objętości (V_c), w której umieszczono próbkę proszku o znanej masie (m) i nieznaną objętości (V_p). Piknometr rejestruje wartość ciśnienia (P_1). Następnie otwierany zostaje zawór komory odniesienia o objętości (V_A). W wyniku połączenia komór dochodzi do spadku ciśnienia, którego wartość jest rejestrowana (P_2).

Objętość próbki wyliczana jest z równania:

$$V_p = \frac{V_c + V_A}{1 - \frac{P_1}{P_2}} \quad (1)$$

Gęstość nasypową (ρ_L) luźną określano na podstawie masy proszku znajdującego się w określonej objętości. Korzystano ze wzoru:

$$\rho_L = \frac{m}{V_c} \quad (2)$$

Porowatość złoża proszku obliczano ze wzoru:

$$\varepsilon = \frac{\rho_p - \rho_L}{\rho_p} \quad (3)$$

Oznaczenie składu aromatu wykonano metodą HS-SPME w bazowym olejku rozmarynowym, w proszku i w roztworze odtworzonym z proszku. W tym celu umieszczano w buteleczce o pojemności 100 ml 1 g suchej substancji proszku.

W przypadku bazowego olejku pobierano 0,0054 g olejku i dodawano do 40 ml wody destylowanej. Olejek wyjściowy używany był jako wzorzec dla dalszych porównań i obliczeń dotyczących ogólnej zawartości związków tworzących aromaty jak i dla poszczególnych związków. Roztwór odtwarzany z proszku był przygotowywany (w stężeniu równym stężeniu roztworu do suszenia) poprzez dodanie odpowiedniej ilości wody destylowanej. Pobierano z niego 0,2 ml i dodawano do 40 ml wody destylowanej.

Do umieszczonych w buteleczkach próbek wprowadzono włókno SPME na 15 minut, po czym wykonywano analizę w chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrem masowym firmy Shimadzu model GC-MS QP-2010.

Użyto kolumny BPX 90 o grubości 0,25 μm . Parametry spektrometru masowego były następujące: napięcie jonizacji 0,2 kV, stosunek masy do ładunku na początku 40 na końcu 500, temperatura źródła jonizacji 190°C, a parametry chromatografu gazowego: ciśnienie 30 kPa, nośnik hel. Początkowa temperatura procesu rozdzielania wynosiła 40°C i wzrastała do osiągnięcia temperatury 180°C, natomiast temperatura nastriku była równa 220°C.

WYNIKI I DISKUSJA

Zwiększenie prędkości strumienia zasilającego przy nie zmienionej prędkości obrotowej dysku, spowodowało spadek intensywności odparowania, co doprowadziło, (niezależnie od dodatku aromatu) do obniżenia temperatury powietrza wylotowego oraz wzrostu zawartości wody w proszkach (tab. 1). Podwojenie dodatku aromatu spowodowało obniżenie zawartości wody, chociaż analiza statystyczna nie potwierdziła istotnych różnic, oraz obniżenia temperatury powietrza wylotowego przy każdym z zastosowanych strumieni surowca. Zwiększenie strumienia zasilania było przyczyną powstawania w czasie rozpylania większych kropeł, co w efekcie prowadziło do wzrostu wielkości cząstek proszków i nieznacznego wzrostu ich gęstości pozornej oraz gęstości nasypowej luźnej. Im większa gęstość nasypowa luźna, tym porowatość złoża (w większości przypadków) jest mniejsza. Parametr ten ma istotne znaczenie podczas przechowywania proszków. Większa porowatość wiąże się z możliwością szybszego przebiegu procesów utleniania oraz dyfuzji, co w efekcie prowadzi do obniżenia zawartości związków aromatycznych. Porównując badane właściwości fizyczne otrzymanych suszy zaobserwowano, że wraz ze wzrostem zawartości wody w proszkach rośnie gęstość nasypowa luźna oraz zmniejsza się porowatość złoża proszku. Natomiast brak jest zależności pomiędzy zawartością wody i gęstością pozorną proszków.

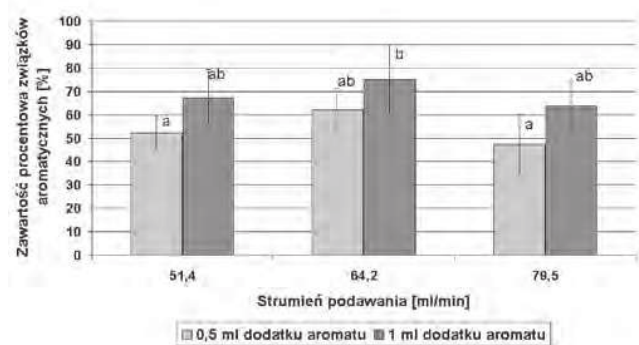
Jako podstawowe substancje aromatyczne wykryto w wyjściowym aromacie rozmarynowym: dwupierścienowy [3.1.1]hept-2-en, 2,6,6-trzymetyl (19,05%), dwupierścienowy [2.2.1]heptan, 2,2-dwumetyl-3-metylen (10,5%), dwupierścienowy [3.1.1]-hepten 6,6-dwumetyl-2-metylen (2,51%), kamforę (0,1%), borneol (0,28%), kwas octowy (1,31%), benzen 1-metyl-4-metylen (9,68%) oraz cycloheksen 1-metyl-4-(1-metyletyl) (48%). Wyniki te potwierdzają dane uzyskane przez Zawirską-Wojtasiak [19].

Podczas analizy ilości związków tworzących aromat rozmarynu obecnych nad powierzchnią roztworu odtworzonego z proszku stwierdzono, iż większe ilości są kapsułkowane przy wyższym dodatku aromatu do emulsji poddawanej

Tabela 1. Charakterystyka otrzymanych proszków

Dodatek aromatu na 100ml emulsji [ml]	Strumień surowca [ml/min]	Temperatura na wylocie [°C]	Zawartość wilgoci [%] x±SD	Gęstość pozorną [g/cm ³] x±SD	Gęstość nasypowa luźna [g/cm ³] x±SD	Porowatość złoża x±SD
0,5	51,4	98	2,60±0,034 ^{ab}	0,758±0,0026 ^a	0,214±0,02 ^c	0,718±0,005 ^a
1		94,5	1,99±0,8 ^a	0,807±0,036 ^a	0,194±0,0002 ^{ab}	0,759±0,01 ^c
0,5	64,2	95,5	3,33±0,629 ^{ab}	0,775±0,015 ^a	0,214±0,015 ^{abc}	0,723±0,023 ^{ab}
1		91	2,75±1,1 ^{ab}	0,766±0,09 ^a	0,191±0,01 ^a	0,75±0,016 ^c
0,5	79,5	93	3,86±0,601 ^b	0,836±0,059 ^a	0,221±0,02 ^{bc}	0,73 ±0,01 ^{ab}
1		90	3,49±0,04 ^{ab}	0,848±0,004 ^a	0,233±0,005 ^c	0,725±0,0047 ^{ab}

a, b, c – wartości średnie w kolumnach oznaczone różnymi indeksami różnią się między sobą statystycznie



Rys. 1. Wpływ strumienia surowca i ilości aromatu na ilość zatrzymanych w proszku aromatów. a, b – wartości oznaczone różnymi indeksami różnią się między sobą statystycznie.

procesowi suszenia. Dla dodatku 0,5 ml aromatu uzyskano zakapsułkowanie na poziomie 50-60% aromatów obecnych w wyjściowej emulsji, natomiast dla dodatku 1 ml aromatu na 100 ml emulsji otrzymano zakapsułkowanie na poziomie 60-70%. (rys. 1). Zauważyć można także wpływ strumienia podawania na ilość zakapsułkowanych związków aromatycznych. Największą efektywność zamknięcia otrzymano, dla obu dodatków aromatu, przy średnim strumieniu podawania. Jednak statystyczna analiza wyników wykazała brak istotnego zróżnicowania pomiędzy badanymi wariantami procesu suszenia.

Analizując substancje aromatyczne nad powierzchnią otrzymanych proszków stwierdzono obecność tylko niektórych związków i to w niewielkich ilościach w porównaniu do wyjściowego olejku (przykładowo nonanal – 2,5%, benzen 1-metyl-4-metylen – 0,02%, alfa-kariofillen – 0,01%). Świadczy to o dobrym utrzymywaniu związków zapachowych wewnątrz mikrokapsulek.

Porównując otrzymane wyniki zamknięcia związków lotnych z właściwościami fizycznymi proszków można zaobserwować tendencję, że mikrokapsulacji aromatów sprzyja mniejsza zawartość wody w proszkach, mniejsza gęstość nasypowa luźna oraz większa porowatość złoża. Nie stwierdzono zależności pomiędzy efektywnością mikrokapsulacji związków zapachowych aromatu rozmarynowego a gęstością pozorną proszku.

WNIOSKI

Na podstawie uzyskanych danych można stwierdzić, iż większe ilości substancji zapachowych są kapsułkowane przy wyższym dodatku aromatu rozmarynowego do emulsji poddawanej procesowi suszenia. Jednakże ubytek tych związków w trakcie suszenia rozpyłowego nie jest proporcjonalny do dwukrotnie większego dodatku aromatu. Nie stwierdzono jednoznacznego

wpływu wielkości strumienia surowca na efektywność zamknięcia składników aromatu.

Analizując chromatogramy otrzymane podczas badania związków z nad powierzchni proszków stwierdzono dobre zakapsułkowanie aromatów wewnątrz kapsulek.

Wraz ze wzrostem zawartości wody w proszkach rośnie gęstość nasypowa luźna oraz zmniejsza się porowatość złoża proszku. Natomiast brak jest zależności pomiędzy zawartością wody i gęstością pozorną proszków.

Lepsze zamknięcie związków lotnych uzyskano dla proszków charakteryzujących się mniejszą zawartością wody w proszkach, mniejszą gęstością nasypową luźną oraz większą porowatością złoża.

LITERATURA

- [1] Adamiec J., Kalembe D.: Ocena zdolności mikrokapsulacji olejków eterycznych podczas suszenia rozpyłowego; Proceedings of the 11th Polish Drying Symposium XI PSS, 2005, materiały dostępne na CD-romie.
- [2] Adamiec J., Marciniak E.: Zastosowanie suszenia rozpryskowego dla uzyskania suchego produktu mikrokapsulacji; X Sympozjum Suszarnictwa, Łódź, 17 – 19 września 2003, 281-289.
- [3] Bruschi M.L., Cardoso M.L.C., Lucchesi M.B., Gremião M.P.D.: Gelatin microparticles containing propolis obtained by spray-drying technique: preparation and characterization; International Journal of Pharmaceutics 264, 2003, 45–55.
- [4] Dłużewska E., Leszczyński K.: Wpływ rodzaju nośnika na jakość mikrokapsułkowanych aromatów; Folia Univ. Agric. Stetin. 246 (4), 2005, 47-58.
- [5] Dziezak J.D.: Microencapsulation and encapsulated ingredients; Food Technology 4, 1988, 136-151.
- [6] Gouin S.: Microcapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends; Trends in Food Science and Technology 15, 2004, 330-347.
- [7] Janiszewska E., Witrowa-Rajchert D.: Mikrokapsułkowanie aromatów; Przem. Spoż. 5, 2006, 40-45.
- [8] Jankowski T.: Mikrokapsułkowanie składników żywności.; Food Product Development [red. J. Czapski] Wyd. Akademia Rolnicza, Poznań, 1995, 259-276.

- [9] Korus J., Achremowicz B., Sikora M.: Mikrokapsułkowanie substancji spożywczych; *Żywność Technologia Jakość* 1(10), 1997, 30-40.
- [10] Krishnan S., Amol C. Kshirsagar, Rekha S. Sighal R.S.: The use of gum arabic and modified starch in the microencapsulation of food flavoring agent; *Carbohydrate Polymers* 62, 2005, 309-315.
- [11] Krishnan S., Bhosale R., Sighal R. S.: Microencapsulation of cardamon oleoresin: Evaluation of blends of gum arabic, maltodextrin and a modified starch as wall materials; *Carbohydrate Polymers*; 61, 2005, 95-102.
- [12] Mutka J.R., Nelson D.B.: Preparation of Encapsulated flavors with high flavor level; *Food Technology* 4, 1988, 154-157.
- [13] Polska Norma [PN-A-79011-3] 1998, Polski Komitet Normalizacyjny, Koncentraty spożywcze- metody badań-oznaczenia zawartości wody.
- [14] Ré M.I.: Microencapsulation by spray drying; *Drying Technology*, 16(6), 1998, 1195-1236.
- [15] Shahidi F., Xiao-Qing Han: Encapsulation of food ingredients; *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 33 (6), 1993, 501-547.
- [16] Soottitantawat A., Bigeard F., Yoshii H., Furuta T., Ohkawara M., Linko P.: Influence of emulsion powder size on the stability of encapsulated D-limonene by spray drying; *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 6, 2005, 163– 170.
- [17] Taylor A.H.: Encapsulated systems and their applications in the flavour industry.; *Food Flav. Ingrid. Proc. Pckg.* 5, 1983, 9-48 .
- [18] Yoshii H., Soottitantawat A., Xiang-Dong Liu, Atarashi T., Furuta T., Aishima S., Ohgawara M., Linko P.: Flavor release from spray-dried maltodextrin-gum arabic or soy matrices as a function of storage relative humidity; *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 2, 2001, 55-61.
- [19] Zawirska-Wojtasiak R.: Identyczne z naturalnymi czy nieidentyczne?, *Przemysł Spożywczy* 2006, 5; 18-21.

SPRAY DRYING MICROCAPSULATION OF ROSEMARY AROMA

SUMMARY

The microencapsulation of rosemary oil in the maltodextrin during spray drying research results were the subject of the work. One inlet air temperatures and three raw material flux were applied. It was found that the best results of microencapsulation were received for higher addition of aroma to raw material flux. However, the amount of microencapsulated compounds loss during spray drying was not proportional to aroma addition, what was twice bigger in mass. Smaller water content, smaller loosed bulk density and bigger bed porosity helped aroma microencapsulation.

Key words: microcapsulation, rosemary, spray drying, SPME, powders physical properties.