

MARZENA A. PRZYBYSZ, ARKADIUSZ SZTERK, MONIKA ZAWIŚLAK,
ELŻBIETA DŁUŻEWSKA

WPLYW PROCESU MIKROKAPSULKOWANIA I DODATKU PRZECIWUTLENIACZY NA STABILNOŚĆ OLEJU RYBNEGO

Streszczenie

Celem badań było określenie wpływu rodzaju i ilości nośnika (materiału ścian mikrokapsulek) oraz dodatku przeciwutleniaczy na trwałość oleju rybnego mikrokapsulkowanego metodą suszenia rozpyłowego w następstwie samego procesu mikrokapsulkowania i podczas późniejszego przechowywania proszku. Rdzeń mikrokapsulek stanowił olej rybny ROPUFA '30' N-3 FOOD OIL. Nośnikami były: guma arabska, maltodekstryna (DE 16,4) oraz oktenylobursztynian skrobi (E1450). Jako przeciwutleniacze wykorzystano ekstrakt zielonej herbaty oraz butylohydroksyanizol – BHA (E320). Olej dodawano w ilości 10 % w stosunku do masy emulsji, natomiast nośnik w ilości od 20 do 30 %. Stabilność mikrokapsulkowanego oleju rybnego określono poprzez oznaczenie liczby nadtlencowej oleju wyekstrahowanego z całych mikrokapsulek i z ich powierzchni. Badania prowadzono przez 8 miesięcy.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że olej rybny został częściowo utleniony już na etapie suszenia rozpyłowego emulsji, które go zawierały. Olej rybny zamknięty w mikrokapsułki zbudowane ze skrobi modyfikowanej charakteryzował się większą stabilnością w porównaniu z olejem zamkniętym w mikrokapsułki zawierające gumę arabską. Dodatek maltodekstryny do mikrokapsulek z gumy arabskiej istotnie zwiększył stabilność oksydacyjną mikrokapsulkowanego oleju. Dodatek przeciwutleniaczy powodował poprawę stabilności oksydacyjnej mikrokapsulkowanego oleju rybnego. Efektywniejszym przeciwutleniaczem okazał się ekstrakt zielonej herbaty.

Słowa kluczowe: mikrokapsulkowanie, olej rybny, materiały ścian, przeciwutleniacze, suszenie rozpyłowe

Wprowadzenie

Zapotrzebowanie na olej rybny w przemyśle spożywczym wynika z wysokiej zawartości wielonienasyconych kwasów tłuszczowych, należących do grupy *omega-3*,

Mgr inż. M. Przybysz, mgr inż. M. Zawiślak, dr hab. E. Dłużewska, Katedra Technologii Żywności, Wydz. Nauk o Żywności, dr hab. inż. A. Szterk, Katedra Żywności Funkcjonalnej, Ekologicznej i Towaroznawstwa, Wydz. Nauk o Żywieniu Człowieka i Konsumpcji, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa. Kontakt: marzena_przybysz@sggw.pl

szczególnie kwasu eikozapentaenowego (EPA, 20:5) oraz dokozaheksaenowego (DHA, 22:6) [5]. Wykazano oddziaływanie prozdrowotne kwasów *omega-3*, zwłaszcza form długołańcuchowych EPA i DHA, które zapobiegają chorobom sercowo-naczyniowym oraz niektórym nowotworom [22, 23]. Ponadto wykazano istotną rolę tych kwasów w prawidłowym rozwoju i funkcjonowaniu centralnego układu nerwowego, mózgu [19, 20] oraz siatkówki oka [11, 20]. Organizm ludzki nie potrafi syntetyzować kwasów *omega-3*, dlatego muszą one być dostarczane wraz z pożywieniem [4, 35]. Kwasy syntetyzowane przez algi morskie spożywane są przez zooplankton, a następnie przez ryby [26]. W wielu krajach spożycie ryb jest małe, zwłaszcza ryb tłustych zawierających duże ilości *omega-3*, takich jak łosoś i tuńczyk [4]. Konieczność zwiększenia w diecie tych kwasów należy do zaleceń dietetycznych [22].

Olej rybny jest podatny na utlenianie głównie ze względu na dużą liczbę systemów 1,4-pentadienu w swojej strukturze oraz brak endogennego przeciwutleniacza [5]. Stąd wzbogacanie produktów żywnościowych w olej rybny wiąże się ze skróceniem ich okresu przydatności do spożycia. Ponadto, dodatek oleju z ryb w nadmiernych ilościach może zmniejszać sensoryczną akceptację żywności [4, 23]. Ograniczenie utleniania można osiągnąć poprzez dodatek przeciwutleniacza lub/i proces mikrokapsułkowania [5]. Wśród różnych metod mikrokapsułkowania najczęściej stosowaną techniką jest suszenie rozpyłowe [3, 4, 28, 29]. Zwykle olej homogenizuje się z nośnikiem, rozpuszczonym w wodzie, a otrzymaną emulsję suszy się bardzo szybko w komorze suszarki rozpyłowej, w wyniku czego otrzymuje się sproszkowany produkt. Mikrokapsułkowanie zatrzymuje wrażliwe materiały, takie jak długołańcuchowe kwasy tłuszczowe w ścianie matrycy i ściana ta służy jako bariera dla tlenu i wilgoci, co powoduje zwiększenie stabilności oksydacyjnej [5]. Ważnym etapem procesu mikrokapsułkowania składników żywności jest wybór odpowiednich materiałów [3]. Materiałami ścian mikrokapsulek otrzymywanych metodą suszenia rozpyłowego mogą być m.in. guma arabska, maltodekstryny, hydrofobowo modyfikowana skrobia [15].

Guma arabska jest efektywnym nośnikiem ze względu na dobrą rozpuszczalność w wodzie, tworzenie roztworów o małej lepkości oraz zdolność tworzenia ochronnego filmu wokół cząstek fazy zdyspergowanej emulsji [10, 12]. Jest to jednak stosunkowo drogi nośnik o zmiennych właściwościach poszczególnych partii [28]. Alternatywnym biopolimerem gumy arabskiej może być skrobia. Wprawdzie natywna skrobia, ze względu na jej hydrofilowy charakter, nie ma właściwości emulgujących, jednak niektóre jej pochodne uzyskane na drodze modyfikacji chemicznej, tzw. skrobie lipofile, są dobrymi emulgatorami oraz stabilizatorami emulsji i mogą być zamiennikami gumy arabskiej. Hydrofobowo modyfikowana skrobia jest rozpuszczalna w zimnej wodzie, ma bardzo słabo wyczuwalny zapach, wykazuje dobrą odporność na zmiany pH i temperatury [32]. Substytucja gumy arabskiej skrobią modyfikowaną pozwala na obniżenie kosztów produkcji emulsji [33]. Maltodekstryna jest tańsza niż guma arab-

ska, wykazuje wysoką barierowość w stosunku do tlenu, ale jest znacznie słabszym emulgatorem [4]. Najlepszym sposobem emulgowania oleju rybnego jest łączenie materiałów powłokowych [3, 30]. Jest to konieczne, aby określić, które kombinacje są najlepsze do mikrokapsułkowania odpowiedniej ilości wielonienasyconych kwasów tłuszczowych (PUFA) z oleju rybnego [3].

Zastosowanie przeciwutleniaczy, w połączeniu z odpowiednimi systemami emulgującymi, uważane jest za ważny czynnik ochronny przed utlenianiem [5]. Jednym z obserwowanych trendów w przetwórstwie żywności jest zastępowanie syntetycznych przeciwutleniaczy naturalnymi inhibitorami utleniania o różnym pochodzeniu [31]. Szczególnie silnymi właściwościami przeciwutleniającymi wyróżnia się zielona herbata. Aktywność przeciwutleniającą zielonej herbaty przypisuje się przede wszystkim katechinom [1, 6].

Mikrokapsułkowany olej rybny występuje w postaci proszku, który jest z łatwością stosowany do produktów instant, jak również został włączony do wielu produktów spożywczych typu: chleb, ciastka, batoniki owocowe itp. [23]. Produkty te, pomimo skróconego okresu przydatności do spożycia, często przechowywane są w niewłaściwych warunkach, zarówno na półce sklepowej, jak i w warunkach domowych. Stąd bardzo ważne jest zwrócenie uwagi na zmiany, do jakich może dochodzić podczas ich otrzymywania, pakowania i przechowywania.

Celem pracy było określenie wpływu rodzaju materiału ścian mikrokapsulek oraz rodzaju przeciwutleniacza na stabilność oleju rybnego mikrokapsułkowanego metodą suszenia rozpyłowego w następstwie samego procesu mikrokapsułkowania i podczas późniejszego przechowywania proszku.

Materiał i metody badań

Rdzeń mikrokapsulek stanowił olej rybny ROPUFA '30' N-3 FOOD OIL o zawartości około 30 % długołańcuchowych kwasów *omega-3*, firmy DSM Nutritional Products. Zgodnie z deklaracją producenta, ogólna zawartość EPA i DHA wynosiła łącznie 243 mg/g, natomiast liczba nadtlenkowa oznaczona bezpośrednio po otwarciu próbki – poniżej 0,1 meqO₂/kg. Jako nośniki (materiały ścian mikrokapsulek) zastosowano: gumę arabską, typ 4729, firmy Jaskulski Aromaty JAR, maltodekstrynę (DE = 16,4), firmy Jaskulski Aromaty JAR oraz oktenylobursztynian sodowy skrobi EmTex 06328, firmy Cargill (skrobia modyfikowana z kukurydzy woskowej). Jako przeciwutleniacze zastosowano ekstrakt zielonej herbaty o zawartości polifenoli minimum 98 %, firmy Bart Sp. J. lub butylohydroksyanizol – BHA (E320), firmy Kemin.

Olej rybny mikrokapsułkowano metodą suszenia rozpyłowego. Przygotowywano emulsje typu olej w wodzie. Fazę ciągłą emulsji stanowił roztwór nośnika, a fazę rozproszoną – olej rybny. Skład recepturowy emulsji ustalono na podstawie badań wstęp-

nych z różnymi materiałami ścian i proporcjami, w jakich zostały zmieszane. Skład emulsji końcowych przedstawiono w tab. 1.

Tabela 1. Skład recepturowy emulsji.

Table 1. Composition of emulsions.

Wariant Variant	Rodzaj i wielkość [%] materiału ściany mikrokapsułki Type and amount [%] of wall material of microcapsule		Rdzeń (olej rybny) Core (fish oil) [%]	Przeciwutleniacz Antioxidant	Woda destylowana Distilled water [%]
A	Guma arabska / Gum arabic	20	10	-	70
B	Guma arabska / Gum arabic	10	10	-	60
	Maltodekstryna / Maltodextrin	20			
C	Skrobia modyfikowana Modified starch	20	10	-	70
D	Skrobia modyfikowana Modified starch	10	10	-	60
	Maltodekstryna / Maltodextrin	20			
E	Guma arabska / Gum arabic	20	10	GTE	70
F	Guma arabska / Gum arabic	10	10	GTE	60
	Maltodekstryna / Maltodextrin	20			
G	Skrobia modyfikowana Modified starch	20	10	GTE	70
H	Skrobia modyfikowana Modified starch	10	10	GTE	60
	Maltodekstryna / Maltodextrin	20			
I	Guma arabska / Gum arabic	20	10	BHA	70
J	Guma arabska / Gum arabic	10	10	BHA	60
	Maltodekstryna / Maltodextrin	20			
K	Skrobia modyfikowana Modified starch	20	10	BHA	70
L	Skrobia modyfikowana Modified starch	10	10	BHA	60
	Maltodekstryna / Maltodextrin	20			

Objaśnienia: / Explanatory notes:

GTE – ekstrakt zielonej herbaty / green tea extract; BHA – butylohydroksyanizol / butylhydroksyanizole.

Materiał ścian mikrokapsulek w ilości 20 lub 30 % w stosunku do masy emulsji dyspergowano w wodzie destylowanej o temp. 20 ± 5 °C (skrobia modyfikowana) lub 40 ± 5 °C (guma arabska) przy użyciu mieszadła laboratoryjnego RW 20 DZM firmy Janke&Kunkel z prędkością 380 obr./min przez 30 min. W wariantach B, D, F, H, J, L do roztworów dodawano maltodekstrynę i kontynuowano mieszanie przez kolejne

30 min. Fazę ciągłą pozostawiano na 24 h w temp. 20 ± 2 °C celem całkowitego uwodnienia nośnika.

Do fazy rozproszonej dodawano przeciwutleniacze: ekstrakt zielonej herbaty w ilości 1 % w stosunku do masy emulsji, BHA w ilości 200 mg/kg oleju – zgodnie z rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 22 listopada 2010 r. w sprawie dozwolonych substancji dodatkowych. Emulsje wstępne otrzymywano mieszając roztwór nośnika i olej rybny mieszałem laboratoryjnym RW 20 DZM, firmy Janke & Kunkel z prędkością 380 obr./min przez 10 min. Emulsje wstępne homogenizowano przy użyciu homogenizatora typu T25 ultra-turrax, firmy Janke & Kunkel z prędkością 24000 obr./min przez 15 min. Emulsje podgrzewano do temp. 40 ± 2 °C w celu zmniejszenia ich lepkości (ułatwia to rozpylenie emulsji w komorze suszarki i zapewnia większą efektywność mikrokapsułkowania), a następnie wprowadzano do laboratoryjnej suszarki rozpyłowej typu A/S Niro Atomizer, firmy Denmark (mechanizm rozpylania – dysk), wykorzystując w tym celu pompę perystaltyczną Elpan typu 372,1 (przy minimalnym natężeniu podawania emulsji). Stosowano następujące parametry suszenia: temp. powietrza wlotowego: 180 ± 5 °C, temp. powietrza wylotowego: 80 ± 5 °C. Każdy rodzaj proszku otrzymywano w dwóch powtórzeniach.

Ciekły olej rybny (próbka kontrolna) przechowywano przez 34 tygodnie, a olej mikrokapsułkowany – przez 32 tygodnie w szklanych bezbarwnych słoikach, w temp. 20 ± 2 °C z dostępem światła dziennego. Celem tego postępowania było zbadanie zmian utleniania wielonienasyconych kwasów tłuszczowych, które w postaci mikrokapsułek wkomponowywane są do suchych mieszanek spożywczych i przechowywane w temp. pokojowej zarówno na półce sklepowej, jak również w trakcie ich przechowywania w warunkach domowych oraz zbadanie zagrożeń wynikających z długoterminowego magazynowania tego typu produktów.

Ekstrakcję oleju z mikrokapsułek prowadzono metodą Wagnera i Warthesena [34] z modyfikacjami. Do kolbek stożkowych o pojemności 50 ml odważano ok. 2,00 g proszku (z dokładnością do 0,01 g), dodawano 6 ml wody destylowanej i mieszano 5 min przy użyciu magnetycznego mieszadła laboratoryjnego LME-1. Następnie dodawano 30 ml mieszaniny acetonu i heksanu (1: 1, v/v) i kontynuowano mieszanie przez następne 30 min. Fazę organiczną przenoszono do krystalizatora i przedmuchiowano azotem w celu odparowania rozpuszczalnika. Przedmuchiwanie prowadzono do momentu osiągnięcia stałej masy.

Olej ekstrahowano z powierzchni mikrokapsułek, postępując jak w przypadku ekstrakcji oleju z mikrokapsułek bez uprzedniego ich rozpuszczania w wodzie.

Oznaczanie liczby nadtlencowej (LOO), jako wskaźnik charakteryzujący zawartość pierwotnych produktów utlenienia, ciekłego oleju rybnego, oleju wyekstrahowanego z mikrokapsułek oraz z ich powierzchni przeprowadzono zgodnie z normą PN-ISO 3960:2005 [27].

Każdy rodzaj proszku otrzymany w dwóch powtórzeniach analizowano trzykrotnie (wyniki oznaczeń stanowią średnią arytmetyczną z sześciu powtórzeń, $n = 6$). Na wykresach zamieszczono wartości średnie oznaczeń oraz odchylenia standardowe w postaci znaków graficznych.

Analizę statystyczną otrzymanych wyników wykonywano za pomocą programu Statgraphics Plus 4. 1. firmy Statistical Graphics Corporation. Ocena istotności różnic pomiędzy wartościami średnimi liczby nadtlenkowej mikrokapsułkowanego oleju rybnego, oznaczonej bezpośrednio po procesie mikrokapsułkowania, określono z użyciem modelu jednoczynnikowej analizy wariancji (One-Way ANOVA), na poziomie istotności $p = 0,05$, a najmniejszą istotną różnicę wyznaczono testem Tukeya.

Ogólny przebieg reakcji utleniania oleju rybnego zbadano od strony kinetycznej. W celu ustalenia szybkości powstawania pierwotnych produktów utlenienia zastosowano analizę regresji. Dla każdego rodzaju mikrokapsułek określano równanie kinetyczne reakcji chemicznej o postaci ogólnej: $y = ax + b$, gdzie y to liczba nadtlenkowa mikrokapsułkowanego oleju rybnego wyrażona w meqO_2/kg , a x – czas przechowywania [doba]. Stopień dopasowania stosowanego modelu do danych doświadczalnych wykazano wielkością współczynnika determinacji R^2 . Szybkość utleniania mikrokapsułkowanego oleju rybnego wyrażono jako pochodną funkcji liniowej (wielkość współczynnika regresji).

Wyniki i dyskusja

Z danych przedstawionych w tab. 2. wynika, że olej rybny w czasie przechowywania charakteryzował się niską jakością, tj. wysokim stopniem utlenienia triacylogliceroli.

Tabela 2. Liczba nadtlenkowa ciekłego oleju rybnego przechowywanego przez 34 tygodnie.
Table 2. Peroxide value of liquid fish oil stored over 34 week period.

Parametr Parameter	Czas oznaczenia [tygodnie] Time period when parameters were determined [weeks] ($\bar{x} \pm s / \text{SD}$)											
	1	2	3	4	5	6	9	10	30	31	32	34
Liczba nadtlenkowa [milirównoważniki aktywnego tlenu/kg] Peroxide value [meq O ₂ /kg]	1,2 ± 0,0	3,9 ± 0,1	8,8 ± 0,4	16,9 ± 3,4	13,8 ± 0,3	27,5 ± 3,5	33,9 ± 5,5	32,6 ± 0,0	70,2 ± 16,1	64,3 ± 0,7	49,6 ± 6,8	80,0 ± 2,3

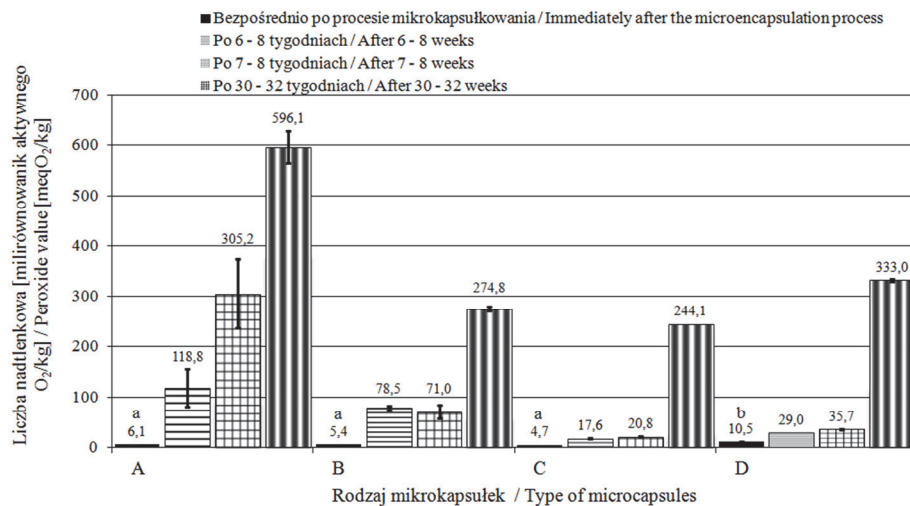
Objaśnienia: / Explanatory notes:

\bar{x} – wartość średnia / mean value; s – odchylenie standardowe / SD – standard deviation.

Liczba nadtlenkowa ciekłego oleju rybnego oznaczona po 1., 2. i 3. tygodniu przechowywania wyniosła odpowiednio: 1,2, 3,9 oraz 8,8 meq O₂/kg. Po 34 tygodniach wartość ta wzrosła do 80,0 meq O₂/kg. Zgodnie z PN-ISO 3960:2005 [27] dopuszczalna zawartość nadtlenków w próbce oleju, wyrażona jako liczba miligramów aktywnego tlenu na kg oleju, nie powinna przekraczać 5,0. Wartość LOO oleju rybnego już po 3. tygodniu przechowywania przekraczała wartość normatywną. Tendencja do szybkiego wzrostu pierwotnych produktów utlenienia w oleju rybnym wynika z zawartości w nim wielonienasyconych kwasów tłuszczowych (głównie EPA i DHA), które ze względu na obecność podwójnych wiązań nienasyconych w cząsteczce szczególnie łatwo ulegają zmianom oksydacyjnym, prowadząc do powstania nieodpowiedniego zapachu i smaku. Dodatkowo, na wysoki stopień utlenienia triacylogliceroli miały wpływ warunki przechowywania ciekłego oleju rybnego, które były identyczne jak dla mikrokapsulek.

Stopień utlenienia oleju rybnego wyekstrahowanego z mikrokapsulek zbadano czterokrotnie: bezpośrednio po procesie mikrokapsułkowania oraz trzykrotnie w czasie przechowywania. Liczba nadtlenkowa oznaczona bezpośrednio po procesie mikrokapsułkowania mieściła się w granicach od 4,7 do 10,5 meq O₂/kg, natomiast po 32 tygodniach przechowywania wartości te znacznie wzrosły i wyniosły od 244,1 do 596,1 meq O₂/kg, w zależności od zastosowanej matrycy (rys. 1). Kolanowski i wsp. [23] po zamknięciu oleju rybnego w matrycach zbudowanych z mieszaniny metylocelulozy i maltodekstryny metodą suszenia rozpyłowego stwierdzili bezpośrednio po procesie mikrokapsułkowania wartości liczby nadtlenkowej na poziomie 2,1 lub 4,1 meq O₂/kg w zależności od rodzaju mikrokapsulek, a już po 4 tygodniach przechowywania proszków w temp. pokojowej z dostępem powietrza wartości te wzrosły do 211,4 lub 171,7 meq O₂/kg. Heinzelnann i Franke [18] uważają wartość 20 meq O₂/kg za górną granicę zawartości pierwotnych produktów utlenienia w mikrokapsułkowanym oleju rybnym.

Wysoka liczba nadtlenkowa oleju bezpośrednio po mikrokapsułkowaniu wynika z mieszania i homogenizacji emulsji, podczas których temperatura roztworów znacznie wzrasta, jednak nie powinna być wyższa niż 35 °C [23]. Olej narażony jest wówczas na przyspieszenie reakcji utleniania w wyniku kontaktu z powietrzem (podczas napowietrzania roztworu może dochodzić do nadmiernego wiązania cząsteczek tlenu przez nienasycone kwasy tłuszczowe w bardzo krótkim czasie). Dodatkowo, w komorze suszarki rozpyłowej olej rybny poddawany jest działaniu powietrza, wysokiego ciśnienia i wysokiej temperatury, co prowadzi do wzrostu szybkości utlenienia [5, 23]. Baik i wsp. [5] wykazali, że liczba nadtlenkowa stopniowo wzrasta w poszczególnych etapach otrzymywania mikrokapsułkowanego oleju rybnego od wartości ok. 5 do ok. 9 meq O₂/kg. Drusch i Schwarz [14] wskazują, że utlenianie oleju rybnego podczas suszenia rozpyłowego zależy od temperatury procesu.



Objaśnienia: / Explanatory notes:

a, b – jednorodne grupy obiektów pod względem średniej liczby nadtlenkowej / homogeneous groups of objects in terms of the storage of peroxide value; oznaczenia A - D jak w tab. 1. / determined values from A to D as in Tab. 1.

Rys. 1. Liczba nadtlenkowa oleju rybnego wyekstrahowanego z mikroksułek niezawierających przeciwutleniaczy.

Fig. 1. Peroxide value of fish oil extracted from microcapsules without antioxidant.

W tab. 3. przedstawiono szybkość reakcji utleniania mikroksułkowanego oleju rybnego w ciągu 32 tygodni przechowywania. Po przeanalizowaniu procesu utleniania mikroksułkowanego oleju rybnego bez dodatku przeciwutleniaczy pod względem szybkości zmian liczby nadtlenkowej stwierdzono, że olej rybny utleniał się najszybciej w mikroksułkach z gumy arabskiej (zawartość gumy arabskiej – 20 % w stosunku do masy emulsji).

Dodatek maltodekstryny do mikroksułek z gumy arabskiej (przy jednoczesnym zwiększeniu zawartości nośnika w emulsji do 30 %) wpłynął na zmniejszenie szybkości utleniania oleju rybnego w czasie przechowywania ($K = 1,13 \text{ meq O}_2/\text{kg}/\text{dobę}$). Wyraźnie większa stabilność oleju zamkniętego w kapsułki zbudowane z mieszaniny gumy arabskiej i maltodekstryny w porównaniu ze stabilnością oleju wyekstrahowanego z mikroksułek zbudowanych z samej gumy arabskiej wynika z właściwości maltodekstryn, które wykazują większą barierowość w stosunku do tlenu niż guma arabska. Zdolność maltodekstryn do ochrony rdzenia mikroksułek przed utlenianiem zależy od ich równoważnika glukozy DE. Absorpcja tlenu zmniejsza się wraz ze wzrostem DE [8]. Zastąpienie gumy arabskiej skrobią modyfikowaną (wariant C)

Tabela 3. Szybkość reakcji utleniania mikroekapsulowanego oleju rybnego w ciągu 32 tygodni przechowywania.

Table 3. Speed of oxidation reaction of microencapsulated fish oil over a period of 32 weeks of storage.

Rodzaj materiału ścienny mikroekapsułki Type of wall material of microcapsule	Bez dodatku przeciwutleniaczy Without antioxidants added		GTE		BHA	
	Szybkość reakcji utleniania K [meq O ₂ /kg/dobę] Oxidation reaction speed [meq O ₂ /kg/24 hours]	Współczynnik determinacji R ² Determination coefficient	Szybkość reakcji utleniania K [meq O ₂ /kg/dobę] Oxidation reaction speed [meq O ₂ /kg/24 hours]	Współczynnik determinacji R ² Determination coefficient	Szybkość reakcji utleniania K [meq O ₂ /kg/dobę] Oxidation reaction speed [meq O ₂ /kg/24 hours]	Współczynnik determinacji R ² Determination coefficient
Guma arabska Gum arabic	2,42	0,81	2,29	0,97	2,46	0,97
Guma arabska Gum arabic	1,13	0,98	1,39	0,98	1,49	0,97
Maltodekstryna Maltodextrin						
Skrobia modyfikowana Modified starch	1,13	0,97	2,94	0,99	5,60	0,96
Skrobia modyfikowana Modified starch	1,54	0,98	1,50	0,99	3,16	0,98
Maltodekstryna Maltodextrin						

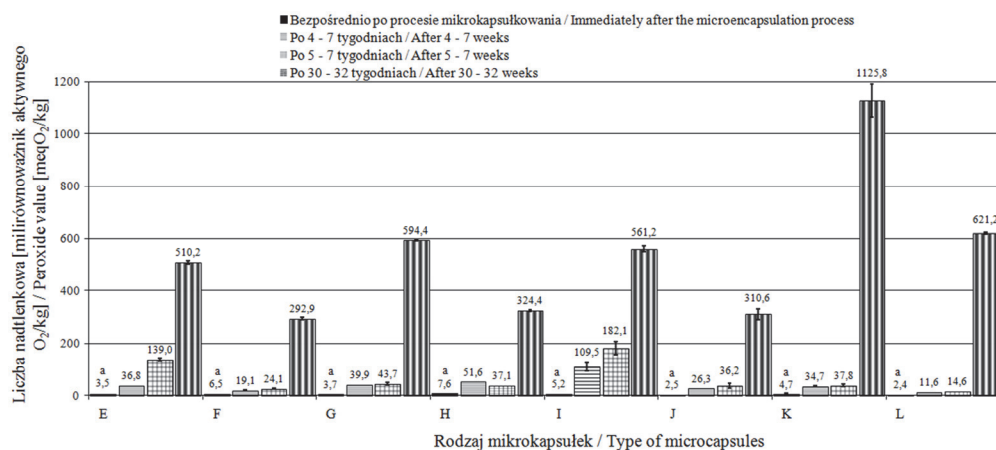
Objaśnienia jak pod tab. 1. / Explanatory notes as in Tab. 1.

wpłynęło na zmniejszenie szybkości powstawania pierwotnych produktów utlenienia oleju rybnego w całym okresie przechowywania i pozwoliło uzyskać szybkość utlenienia na takim samym poziomie, jak w przypadku zastosowania mieszaniny gumy arabskiej i maltodekstryny (K = 1,13 meq O₂/kg/dobę). Natomiast zastosowanie maltodekstryny razem ze skrobią modyfikowaną – wariant D (przy zawartości nośnika 30 % w stosunku do masy emulsji), wpłynęło na zwiększenie szybkości utlenienia oleju rybnego (K = 1,54 meq O₂/kg/dobę) w porównaniu z mikroekapsułkami zbudowanymi jedynie ze skrobi modyfikowanej. Wyniki badań własnych pozwalają wnioskować, że

skrobia modyfikowana lepiej chroni olej rybny przed utlenianiem niż guma arabska i stanowi jej lepszy, a przede wszystkim tańszy substytut. Natomiast dodatek maltodekstryny okazał się korzystny jedynie w przypadku mikrokapsulek zbudowanych z gumy arabskiej. Wiadomo, że stabilność oksydacyjna substancji rdzenia jest związana z przepuszczalnością tlenu przez ścianę matrycy i zależy od jej porowatości [21, 25]. Stąd wykorzystanie skrobi modyfikowanej, jako materiału powłokowego, mogło doprowadzić do skuteczniejszej ochrony kropelek oleju w wyniku wytworzenia ściany o większej gęstości i mniejszej porowatości niż w przypadku zastosowania pojedynczego nośnika w postaci gumy arabskiej. Mniejsza stabilność oleju rybnego zamkniętego w kapsułkach z gumy arabskiej w porównaniu ze stabilnością oleju rybnego zamkniętego w kapsułkach ze skrobi modyfikowanej może być również związana z ich większą zawartością wody (dane niepublikowane).

Według literatury przedmiotu [21], bardzo dobrym materiałem ścian mikrokapsulek oleju rybnego są wysoko rozgałęzione cyklodekstryny (HBCD) w połączeniu z kazeinianem sodu. Znacząco opóźniają one proces utleniania oleju rybnego w czasie przechowywania (wartości liczby nadtlencowej po 90 dniach przechowywania nie przekroczyły 10 meq O₂/kg). Pojedyncze nośniki: kazeinian sodu lub mieszanina HBCD z izolatem białka serwatkowego nie zapewniały tak dobrej ochrony. Kolanowski i wsp. [23] stwierdzili, że stosunek ilości oleju rybnego do ilości materiału ściany powoduje znaczące różnice pod względem stabilności oksydacyjnej. Stosunek ilości ścianki do oleju 3 : 1 w porównaniu do 1,5 : 1 wpływał na dużo lepszą ochronę przed zmianami oksydacyjnymi.

Wartości liczby nadtlencowej mikrokapsułkowanego oleju rybnego stabilizowanego dodatkiem przeciwutleniaczy przedstawiono na rys. 2. Stwierdzono przeciwutleniające działanie jedynie ekstraktu zielonej herbaty dodanego do oleju zamkniętego w matrycach gumy arabskiej oraz mieszaniny skrobi modyfikowanej i maltodekstryny (szybkość utleniania mniejsza niż w przypadku mikrokapsułkowanego oleju rybnego bez dodatku przeciwutleniaczy). Natomiast w pozostałych przypadkach zaobserwowano proutleniające działanie zarówno przeciwutleniacza naturalnego, jak i syntetycznego (tab. 3). Należy podkreślić, że działanie przeciwutleniaczy zależy od zastosowanej dawki. Przy zbyt wysokich dawkach zmienia się ich rola i z substancji ochronnych same stają się prooksydantami, prowadząc do objawów chorobowych [7, 17]. Sam proces technologiczny otrzymywania mikrokapsulek może w mniejszym lub większym stopniu wpływać na skład i aktywność naturalnych przeciwutleniaczy. Uważa się, że krótkie ogrzewanie powoduje zmniejszenie całkowitego potencjału przeciwutleniającego w wyniku degradacji części naturalnych przeciwutleniaczy roślinnych, podczas gdy przedłużone ogrzewanie, do jakiego dochodzi w komorze suszarki rozpyłowej, może skutkować wzrostem tego parametru do wartości początkowej lub nawet jej



Objaśnienia: / Explanatory notes:

a – jednorodne grupy obiektów pod względem średniej liczby nadtlenkowej / homogeneous groups of objects in terms of the storage of peroxide value; oznaczenia E - L jak w tab. 1. / determined values from E to L as in Tab. 1.

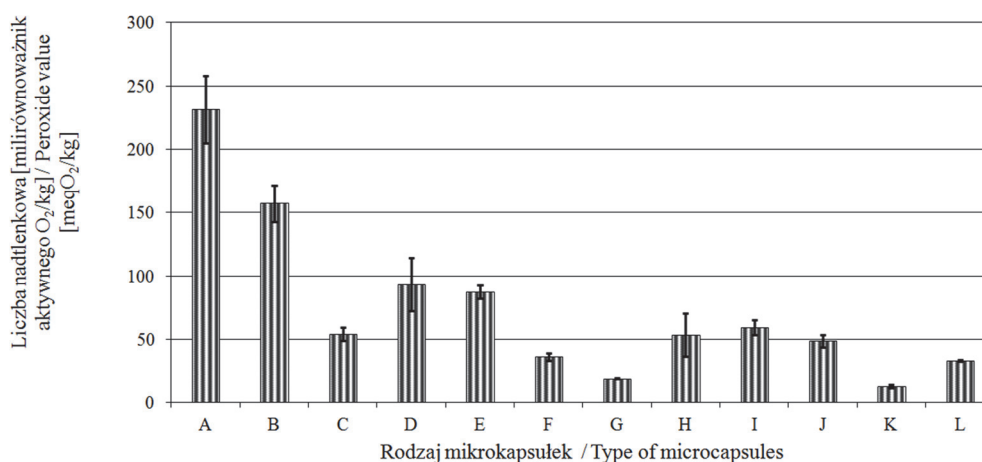
Rys. 2. Liczba nadtlenkowa oleju rybnego z dodatkiem przeciwutleniaczy, wyekstrahowanego z mikrokapsulek.

Fig. 2. Peroxide value of fish oil extracted from microcapsules, with antioxidants added.

przekroczeniem w efekcie powstawania, właśnie w takich warunkach, nowych związków przeciwutleniających np. produktów reakcji Maillarda i karmelizacji [9, 17, 24]. Niewiele wiadomo natomiast na temat reakcji przeciwutleniaczy w bardziej złożonych systemach żywnościowych, w których może dochodzić do interakcji z matrycą oraz katalizatorami utleniania. Z danych literaturowych [23] wynika, że dodatek α -tokoferolu lub likopenu do ciekłego oleju rybnego nie powodował poprawy jego stabilności oksydacyjnej, a liczba nadtlenkowa ciekłego oleju rybnego podczas przechowywania wzrosła i była znacząco większa w porównaniu z olejem rybnym bez dodatku przeciwutleniaczy. Autorzy tłumaczą, że efekt ten mógł być wywołany zbyt dużym dodatkiem przeciwutleniaczy. Natomiast Baik i wsp. [5] wykazali, że α -tokoferol (zastosowany w dawkach 250 i 1000 ppm) skutecznie opóźnia proces utleniania mikrokapsulkowanego oleju rybnego, przechowywanego w temp. 30 °C, przy wilgotności względnej 11 %, przez 7 dni w przeciwieństwie do palmitynianu askorbylu (dawka 250 ppm). Badacze, wybierając rodzaj przeciwutleniacza, nie wzięli jednak pod uwagę warunków otrzymywania mikrokapsulek. Powszechnie wiadomo, że palmitynian askorbylu, podgrzewany, łatwo ulega rozkładowi. Zmniejszenie liczby nadtlenkowej mikrokapsulkowanego oleju stabilizowanego dodatkiem ekstraktu zielonej herbaty, zamkniętego w mikrokapsułkach stanowiących mieszaninę skrobi modyfikowanej i maltodekstryn, oznaczonej po 36 dniach przechowywania (51,6 meq O₂/kg) w sto-

sunku do oznaczonej po 44 dniach przechowywania (37,1 meq O₂/kg) można tłumaczyć rozpadem pierwotnych produktów utlenienia (wodorotlenków, nadtlenków) do wtórnych produktów utlenienia (aldehidów, ketonów, kwasów, węglowodorów).

Niezakapsułkowany olej znajdujący się na powierzchni mikrokapsulek narażony jest na większe zmiany oksydacyjne [13]. Stopień utlenienia lipidów na powierzchni mikrokapsulek (rys. 3) oznaczono w analizowanych próbkach po 3 - 6 tygodniach przechowywania mikrokapsulek.



Objaśnienia: / Explanatory notes:

oznaczenia A - L jak w tab. 1. / Determined values from A to L as in Tab. 1.

Rys. 3. Liczba nadtlenkowa oleju rybnego wyekstrahowanego z powierzchni mikrokapsulek.

Fig. 3. Peroxide value of fish oil extracted from surfaces of microcapsules.

Zaobserwowano, że w przypadku mikrokapsulek niezawierających przeciwutleniacza największą wartość liczby nadtlenkowej ma olej z powierzchni mikrokapsulek zbudowanych z gumy arabskiej (231,6 meq O₂/kg), natomiast najmniejszą – olej z powierzchni mikrokapsulek składających się ze skrobi modyfikowanej (54,0 meq O₂/kg). Dodatek maltodekstryny do mikrokapsulek zbudowanych z gumy arabskiej wpływał na zmniejszenie stopnia utlenienia oleju rybnego występującego na ich powierzchni. Odwrotną sytuację zaobserwowano w przypadku dodatku maltodekstryny do mikrokapsulek zbudowanych ze skrobi modyfikowanej. Zastosowanie mieszaniny tych nośników powodowało zmniejszenie trwałości oleju rybnego, występującego na powierzchni mikrokapsulek, podobnie jak to miało miejsce w przypadku oleju wyekstrahowanego z mikrokapsulek. Dodatek przeciwutleniaczy wpłynął na zwiększenie trwałości oleju na powierzchni mikrokapsulek. Po przeanalizowaniu wyników badań próbek z dodatkiem przeciwutleniacza naturalnego (próbki E - H) oraz syntetycznego

(próbki I - L) stwierdzono, że olej na powierzchni mikroksułek lepiej chronił przeciwutleniacz syntetyczny (wyjątek stanowią mikroksułki, w których jako nośnik zastosowano mieszaninę gumy arabskiej i maltodekstryny). Wyniki badań własnych są zgodne z danymi literaturowymi. Ahn i wsp. [2] w badaniach nad wpływem naturalnych przeciwutleniaczy na stabilność oleju słonecznikowego stwierdzili, że olej na powierzchni mikroksułek, które nie zawierały przeciwutleniaczy, utlenia się znacznie szybciej. Drusch i Schwarz [14] również stwierdzili, że głównie olej niezakapsułowany, znajdujący się na powierzchni mikroksułek ulega utlenieniu, a dodatek przeciwutleniaczy powoduje zwiększenie jego stabilności.

LOO to wskaźnik stopnia zjełczenia oleju, przy czym nie jest to najskuteczniejszy miernik kontroli jakości olejów, która zmienia się niesystematycznie w wyniku rozpadu pierwotnych do wtórnych produktów utlenienia, a dodatkowo wymaga dużej precyzji wykonania samego oznaczenia. W analizie stopnia utlenienia oleju rybnego ciekłego i zakapsułowanego stwierdzono większą trwałość oleju ciekłego. Dla porównania, po 217 dniach przechowywania LOO ciekłego oleju rybnego wyniosła 64,3 meq O₂/kg, podczas gdy LOO mikroksułowanego oleju rybnego stabilizowanego ekstraktem zielonej herbaty (osłonka – mieszanina gumy arabskiej i maltodekstryny, stanowiąca najlepszy wariant mikroksułek z dodatkiem przeciwutleniacza) oznaczona po 221 dniach przechowywania wyniosła 292,9 meq O₂/kg. Prawdopodobnie mniejsza stabilność oleju mikroksułowanego była związana z jego częściowym utlenieniem, zarówno podczas otrzymywania emulsji, jak również samego procesu mikroksułowania oraz z szybkim utlenianiem oleju na powierzchni mikroksułek, tym bardziej, że powierzchnia ta jest bardzo rozbudowana. Według literatury przedmiotu, stabilność oksydacyjna mikroksułowanego oleju rybnego zależy w dużej mierze od warunków przechowywania proszku. Badania Kolanowskiego i wsp. [23] dowiodły, że mikroksułowany olej rybny utleniał się znacznie wolniej w obniżonej temp. (5 ± 0,5 °C), z dostępem powietrza niż w temp. pokojowej, a największą trwałość mikroksułowanego oleju rybnego stwierdzono w proszkach pakowanych próżniowo (po 30 dniach przechowywania liczba nadtlenkowa nie przekroczyła 10 meq O₂/kg). Wyniki badań własnych potwierdzają, że w aspekcie jakości produktów wzbogacanych w wielonienasycone kwasy tłuszczowe bardzo ważne są odpowiednie warunki przechowywania.

Wnioski

1. Rodzaj nośnika ma istotny wpływ na stabilność oleju rybnego mikroksułowanego metodą suszenia rozpyłowego. Najbardziej skutecznym nośnikiem okazała się skrobia modyfikowana oraz mieszanina gumy arabskiej i maltodekstryny.
2. Olej rybny zamknięty w mikroksułkach zbudowanych ze skrobi modyfikowanej (E1450) charakteryzował się większą stabilnością w porównaniu z olejem zamkniętym w mikroksułkach z gumy arabskiej.

3. Poprawę stabilności mikrokapsułkowanego oleju rybnego można uzyskać stosując dodatek przeciwutleniaczy. Ekstrakt zielonej herbaty okazał się efektywniejszy niż BHA w zapobieganiu utleniania oleju rybnego zamkniętego w matrycach gumy arabskiej oraz w matrycach stanowiących mieszaninę skrobi modyfikowanej i maltodekstryny.
4. Mikrokapsułkowanie oleju rybnego metodą suszenia rozpyłowego jakkolwiek jest możliwe, jednak nie przedłuża w stopniu zadowalającym jego trwałości. Ciekły olej rybny charakteryzował się większą stabilnością w porównaniu z olejem rybnym zamkniętym w mikrokapsułkach.
5. Produkty spożywcze wzbogacane w mikrokapsułkowany olej rybny wymagają odpowiednich warunków przechowywania. Ich przechowywanie w temperaturze pokojowej, z dostępem powietrza, prowadzi do powstawania w bardzo krótkim czasie produktów utleniania lipidów.

Praca była prezentowana podczas XVIII Sesji Naukowej Sekcji Młodej Kadry Naukowej PTTŻ i II Sesji Międzynarodowej „Quo Vadis Alimentum”, Poznań - Puszczykowo, 14 - 16 maja 2013 r.

Literatura

- [1] Ahmad N., Mukhtar H.: Green tea polyphenols and cancer: biologic mechanisms and practical implications. *Nutrition Review*, 1999, **57** (3), 78-83.
- [2] Ahn J.H., Kim Y.P., Kim H.S.: Effect of natural antioxidants on the lipid oxidation of microencapsulated seed oil. *Food Control*, 2012, **23**, 528-534.
- [3] Anwar S.H., Kunz B.: The influence of drying methods on the stabilization of fish oil microcapsules: Comparison of spray granulation, spray drying, and freeze drying. *J. Food Eng.*, 2011, **105**, 367-378.
- [4] Anwar S.H., Weissbrodt J., Kunz B.: Microencapsulation of fish oil by spray granulation and fluid bed film coating. *J. Food Sci.*, 2010, **75** (6), E359-E371.
- [5] Baik M.-Y., Suhendro E.L., Nawar W.W., McClements D.J., Decker E.A., Chinachoti P.: Effects of antioxidants and humidity on the oxidative stability of microencapsulated fish oil. *JAACS*, 2004, **81** (4), 355-360.
- [6] Barbosa D.S.: Green tea polyphenolic compounds and human health. *J. Verbr. Lebensm.*, 2007, **2**, 407-413.
- [7] Bast A., Haenen G.R.M.M.: The toxicity of antioxidants and their metabolites. *Environ Toxicol. Pharmacol.*, 2002, **11**, 251-258.
- [8] Buffo R., Reineccius G.: Optimization of gum acacia/modified starch/maltodextrin blends for the spray drying of flavors. *Perfumer & Flavorist*, 2000, **25**, 45-54.
- [9] Cadenas E., Packer L.: *Handbook of Antioxidants*. Marcel Dekker, New York 1996.
- [10] Chanamai R., McClements D.J.: Comparison of gum arabic, modified starch and whey protein isolate as emulsifiers: influence of pH, CaCl₂ and temperature. *J. Food Sci.*, 2002, **67** (1), 120-125.
- [11] Connor W. E.: Importance of n-3 fatty acids in health and disease. *Am. J. Clin. Nutr.*, 2000, **71** (1 suppl), 171S-175S.
- [12] Dickinson E., Elverson D.J., Murray B.S.: On the film-forming and emulsion stabilizing properties of gum arabic: dilution and flocculation aspects. *Food Hydrocol.*, 1989, **3** (2), 101-114.

- [13] Domian E., Wąsak I.: Microencapsulation of rapeseed oil based on the spray drying method. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2008, **58** (4), 477-483.
- [14] Drusch S., Schwarz K.: Microencapsulation properties of two different types of n-octenylsuccinate-derivatised starch. *Eur. Food Res. Technol.*, 2006, **222**, 155-164.
- [15] Fuchs M., Turchiuli C., Bohin M., Cuvelier M.E., Ordonnaud C., Peyrat-Maillard M.N., Dumoulin E.: Encapsulation of oil in powder using spray drying and fluidized bed agglomeration. *J. Food Eng.*, 2006, **75**, 27-35.
- [16] Grajek W. (Red.): *Przeciwutleniacze w żywności. Aspekty zdrowotne, technologiczne, molekularne i analityczne*. WNT, Warszawa 2007.
- [17] Grajek W.: Rola przeciwutleniaczy w zmniejszeniu ryzyka wystąpienia nowotworów i chorób układu krążenia. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2004, **1** (38), 3-11.
- [18] Heinzelmann K., Franke K.: Using freezing and drying techniques of emulsions for the microencapsulation of fish oil to improve oxidation stability. *Colloids Surf.*, 1999, **12**, 223-229.
- [19] Horrocks L.A., Yeo Y.K.: Health benefits of docosahexaenoic acid (DHA). *Pharmacol. Res.*, 1999, **40** (3), 211-225.
- [20] Innis S.M.: Dietary omega 3 fatty acids and the developing brain. *Brain Res.*, 2008, **1237**, 35-43.
- [21] Kagami Y., Sugimura S., Fujishima N., Matsuda K., Kometani T., Matsumura Y.: Oxidative stability, structure, and physical characteristics of microcapsules formed by spray drying of fish oil with protein and dextrin wall materials. *J. Food Sci.*, 2003, **68** (7), 2248-2255.
- [22] Kolanowski W., Laufenberg G.: Enrichment of food products with polyunsaturated fatty acids by fish oil addition. *Eur. Food Res. Technol.*, 2006, **222**, 472-477.
- [23] Kolanowski W., Ziółkowski M., Weißbrodt J., Kunz B., Laufenberg G.: Microencapsulation of fish oil by spray drying – impact on oxidative stability. Part 1. *Eur. Food Res. Technol.*, 2006, **222**, 336-342.
- [24] Madhavi D.L., Deshpande S.S., Salunkhe D.K.: *Food antioxidants: Technological: Toxicological and health perspectives*. Marcel Dekker, New York 1996.
- [25] Moreau D.L., Rosenberg M.: Oxidative stability of anhydrous milkfat microencapsulated in whey proteins. *J. Food Sci.*, 1996, **61**, 39-43.
- [26] Pike I.H., Jackson A.: Fish oil: production and use now and in the future. *Lipid Technology*, 2010, **22** (3), 59-61.
- [27] PN ISO 3960:2005. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby nadtlenkowej.
- [28] Przybysz M.A., Dłużewska E., Korszeń M.: Wpływ rodzaju nośnika na trwałość przechowalniczą naturalnego β -karotenu mikrokapsułkowanego metodą suszenia rozpyłowego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2012, **5** (8), 84-98.
- [29] Serfert Y., Drusch S., Schmidt-Hansberg B., Kind M., Schwarz K.: Process engineering parameters and type of n-octenylsuccinate-derivatised starch affect oxidative stability of microencapsulated long chain polyunsaturated fatty acids. *J. Food Eng.*, 2009, **95**, 386-392.
- [30] Sheu T.Y., Rosenberg M.: Microstructure of microcapsules consisting of whey proteins and carbohydrates. *J. Food Sci.*, 1998, **63** (3), 491-494.
- [31] Szajdek A., Borkowska J.: Właściwości przeciwutleniające żywności pochodzenia roślinnego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2004, **4** (41) Supl., 5-28.
- [32] Tan Ch.-T.: Beverage emulsions. Chap. 12. In: *Food emulsions*. S. Friberg, K. Larsson and J. Sjoblom (Eds). Marcel Dekker, New York 2004, pp. 37-44.
- [33] Turbiano P.C.: The role of specialty food starches in flavor emulsions. *American Chemical Society Symposium Series*, 1995, **610**, 199-209.
- [34] Wagner L.A., Warthesen J.J.: Stability of spray-dried encapsulated carrot carotenes. *J. Food Sci.*, 1995, **60** (5), 1048-1053.

- [35] Zatsick N.M., Mayket P.: Fish oil getting to the heart of it. *The Journal for Nurse Practitioners*, 2007, **3** (2), 104-109.

EFFECT OF MICROENCAPSULATION PROCESS AND ADDITION OF ANTIOXIDANTS ON STABILITY OF FISH OIL

S u m m a r y

This objective of the research study was to determine the effect of type and amount of the carrier (wall material of microcapsules) as well as of the addition of antioxidants on stability of spray-dried microencapsulated fish oil after the microencapsulation process and during subsequent storage of the powder obtained. The 'ROPUFA '30' N-3 FOOD OIL' fish oil constituted the core of microcapsules. The carriers (walls of microcapsules) were made of arabic gum, maltodextrin (glucose equivalent 16.4), and starch sodium octenyl succinate (E1450). Green tea extract and butylated hydroxyanisole – BHA (E320) were applied as antioxidants. The amount of fish oil added equalled 10 % of the emulsion weight, and the amount of the carrier added ranged from 20 to 30 %. The stability of microencapsulated fish oil was determined by measuring the peroxide value of oil extracted from the whole microcapsules and from their surfaces. The research analysis was conducted over a period of eight months.

Based on the results obtained, it was found that the fish oil analysed was already partially oxidized during the stage of spray drying of emulsions, which contained this oil. Fish oil, enclosed in microcapsules composed of modified starch, was characterized by a higher stability compared to the oil contained in microcapsules with gum Arabic. The adding of maltodextrin to microcapsules made of gum Arabic caused the oxidative stability of microencapsulated fish oil to increase significantly. The adding of antioxidants caused the oxidative stability of microencapsulated fish oil to improve. The green tea extract appeared to be a more effective antioxidant.

Key words: microencapsulation, fish oil, wall materials, antioxidants, spray drying ☒