

MARZENA A. PRZYBYSZ, ELŻBIETA DŁUŻEWSKA, MICHAŁ KORSZEŃ

WPLYW RODZAJU NOŚNIKA NA TRWAŁOŚĆ PRZECHOWALNICZĄ NATURALNEGO B-KAROTENU MIKROKAPSULKOWANEGO METODĄ SUSZENIA ROZPYŁOWEGO

Streszczenie

Naturalne dodatki do żywności (szczególnie barwniki) w porównaniu ze swoimi syntetycznymi odpowiednikami wykazują małą stabilność przechowalniczą. Trwałość preparatów barwiących β -karotenu można w znaczny sposób zwiększyć stosując proces mikrokapsułkowania. Dobór odpowiedniego nośnika mikrokapsułkowanego preparatu pozwala na zwiększenie jego stabilności.

Celem badań było określenie wpływu rodzaju i ilości materiału ściący (nośnika) na trwałość przechowalniczą mikrokapsułkowanego β -karotenu. Olejowy preparat β -karotenu otrzymano z marchwi i poddano procesowi mikrokapsułkowania metodą suszenia rozpyłowego. Jako nośniki zastosowano skrobię modyfikowaną (E 1450), gumę arabską, maltodekstryny oraz mieszaniny tych substancji. Barwnik dodawano w ilości 5 % w stosunku do masy emulsji, natomiast materiał ściący w ilości 30 %. Określono wpływ rodzaju materiału ściący na czas połowicznego rozpadu i stałą szybkości reakcji rozpadu β -karotenu. Zawartość β -karotenu na powierzchni, wewnątrz mikrokapsułek oraz w olejowym preparacie oznaczono spektrofotometrycznie. Otrzymano napoje z wykorzystaniem mikrokapsułkowanego β -karotenu i oznaczono ich barwę. Badania prowadzono przez 90 dni.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że najbardziej stabilne były próbki mikrokapsułkowanego β -karotenu otrzymane z emulsji zawierającej gumę arabską i maltodekstrynę w stosunku 1:2. Stwierdzono ponadto, że możliwe jest zastąpienie gumy arabskiej przez skrobię modyfikowaną (E 1450) bez statystycznie istotnych różnic w stabilności preparatu β -karotenu.

Słowa kluczowe: mikrokapsułkowanie, β -karoten, guma arabska, maltodekstryny, skrobia modyfikowana

Wprowadzenie

β -karoten jest zarówno efektywnym przeciwutleniaczem, jak również prowitaminą A. Charakteryzuje się pomarańczową barwą. Naturalne barwniki, w porównaniu ze

swoimi syntetycznymi odpowiednikami, wykazują małą stabilność przechowalniczą. Podczas przechowywania, a także w czasie procesów technologicznych β -karoten może ulegać izomeryzacji oraz degradacji. W wyniku utleniania następuje osłabienie lub nawet zanik barwy. Trwałość preparatów barwiących β -karotenu można w znaczny sposób zwiększyć stosując proces mikrokapsułkowania [6, 15].

Mikrokapsułkowanie określane jest jako technologia pozwalająca zamknąć ciała stałe, ciecze lub gazy w miniaturowe kapsułki, które mogą zostać uwolnione w sposób kontrolowany [3]. Materiał zamykany bądź otaczany nazywa się rdzeniem, natomiast materiał pokrywający rdzeń materiałem ściany, membraną, kapsułką, nośnikiem lub powłoką [13]. Mikrokapsułkowanie ma na celu zmniejszenie wrażliwości substancji rdzenia na czynniki zewnętrzne, ograniczenie wydobywania się substancji do otoczenia, kontrolowane uwalnianie składników, ułatwienie dozowania, maskowanie smaku rdzenia [23]. Pomimo opracowania wielu metod mikrokapsułkowania, najczęściej stosowaną metodą jest suszenie rozpyłowe, głównie ze względu na niską cenę procesu oraz dostępność aparatury [11].

Mikrokapsułkowanie metodą suszenia rozpyłowego polega na emulgowaniu substancji aktywnej w roztworze substancji powlekającej i rozpyleniu powstałej dyspersji w gorącej komorze suszarki rozpyłowej. W wyniku gwałtownego odparowania wody wokół cząstek rdzenia tworzą się otoczki z materiału powlekającego [4, 6, 7, 20]. W mikrokapsułkowaniu metodą suszenia rozpyłowego pewna ilość materiału rdzenia pozostaje na powierzchni mikrokapsułki, przez co może szybciej ulegać niekorzystnym procesom m.in. utlenianiu [4]. Ponadto głównym ograniczeniem mikrokapsułkowania metodą suszenia rozpyłowego jest fakt, że materiał ściany musi być dobrze rozpuszczalny w wodzie, w związku z czym liczba materiałów ściany jest ograniczona [20].

Typowymi materiałami ścian mikrokapsułek stosowanymi w suszeniu rozpyłowym są maltodekstryny, guma arabska lub hydrofobowo modyfikowana skrobia [2, 7, 11, 14].

Maltodekstryny są produktami hydrolizy skrobi. Ich podstawowym wyróżnikiem jest równoważnik glukozowy DE (ang. dextroseequivalent) [23]. Jako materiał ściany najlepsze właściwości chroniące przed niekorzystnymi procesami utleniania mają maltodekstryny o wysokim DE. Im wyższy jest równoważnik glukozowy, tym większa jest stabilność przechowalnicza substancji, takich jak aromaty czy β -karoten [4]. Do zalet maltodekstryń jako nośnika mikrokapsułek należą: niska cena, dobra rozpuszczalność w wodzie, tworzenie roztworów o niskiej lepkości, brak obcych i niepożądanych posmaków, dostępność w różnych wariantach DE oraz, szczególnie przydatne w procesie mikrokapsułkowania, tworzenie szklistych barierowych powłok, co korzystnie wpływa na stabilność mikrokapsułek. Do wad maltodekstryń należy brak właściwości emulgujących [27].

Guma arabska należy do najczęściej stosowanych nośników w procesie mikrokapsułkowania metodą suszenia rozpyłowego. Jest bardzo skutecznym emulgatorem oraz stabilizatorem [8]. Do wad gumy arabskiej można zaliczyć brak wyrównania jakości poszczególnych partii gumy oraz jej stosunkowo wysoką cenę [19].

Skrobie modyfikowane chemicznie uważa się za przydatne w procesie mikrokapsułkowania i kontrolowanego uwalniania substancji aktywnej ze względu na mikroporowatą strukturę [10] oraz możliwość otaczania substancji przez sieć cząstek amylozy, które dodatkowo wiążą substancje wiązaniami wodorowymi [1]. Chemicznie modyfikowane skrobie mogą zastępować gumę arabską jako materiał ściany mikrokapsulek, gdyż w wyniku modyfikacji zyskują nowe cechy np. zdolność stabilizowania emulsji [12]. Skrobia modyfikowana (E 1450) dzięki przyłączeniu łańcucha grupy oktenylobursztynianowej zyskuje charakter amfifilowy, a przez to właściwości emulgujące i stabilizujące emulsję [24], jednak nie chroni tak dobrze rdzenia mikrokapsulek przed utlenianiem jak guma arabska [18].

Mieszanki gumy arabskiej z maltodekstrynami i (lub) skrobią modyfikowaną mogą stanowić materiał ścian mikrokapsulek o lepszych właściwościach niż pojedyncze substancje [7].

Celem pracy było określenie wpływu rodzaju i ilości nośnika na stabilność β -karotenu mikrokapsułkowanego metodą suszenia rozpyłowego oraz efektywność procesu mikrokapsułkowania.

Material i metody badań

Do badań użyto olejowego preparatu naturalnego β -karotenu otrzymanego z marchwi odmiany Daucuscarota. Jako nośniki mikrokapsulek zastosowano: skrobię modyfikowaną (E 1450) – sól sodową oktenylobursztynianu skrobiowego C*EmTex 06328, firmy Cargill, gumę arabską (E 414), firmy Jaskulski Aromaty JAR i maltodekstrynę średnio scukrzoną (DE 16,5), firmy Jaskulski Aromaty JAR.

Otrzymywanie olejowego preparatu β -karotenu

Preparat β -karotenu otrzymano z marchwi zmodyfikowaną metodą Szterka i wsp. [25]. Wyciśnięty sok poddawano koagulacji kwasowej za pomocą 1 M HCl w temp. ok. 95 °C, doprowadzając go do pH = 4,8. Po 24-godzinnej sedymentacji w warunkach chłodniczych koagulat wirowano w wirówce Sigma Centrifuge MPW-340, przy prędkości 8000 obr./min, przez 15 min. Odwirowany koagulat poddawano 24-godzinnej liofilizacji przy użyciu aparatu ChristAlpha 1-4 LSC FreezeDryer (temp. półki 25 °C, temp. kondensatora -60 °C, temp. mrożenia -80 °C, ciśnienie 0,9 mbar). Ekstrakcję barwnika z koagulatu prowadzono przy użyciu n-heksanu, stosując homogenizację liofilizatu z rozpuszczalnikiem przy użyciu homogenizatora T25 firmy Janke&Kunkel

(prędkość 13500 obr./min, czas 5 min). Koagulat odfiltrowywano, stosując zestaw do filtracji próżniowej, a rozpuszczalnik z wyekstrahowanym barwnikiem odparowywano w wyparce BuchiRotavapor RE 111. β -karoten w postaci krystalicznej mieszano z olejem rzepakowym i przechowywano w zamrażarce (temp. ok. $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) w szczelnie zamkniętej butelce z ciemnego szkła do momentu poddania go mikrokapsułkowaniu.

Otrzymywanie mikrokapsulek β -karotenu

Materiał ściący w ilości 30 % w stosunku do masy emulsji, dyspergowano w wodzie destylowanej o temp. $40 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 30 min, stosując w tym celu mieszadło laboratoryjne typu RW 20 DZM firmy Janke&Kunkel z prędkością 370 ± 10 obr./min. Nośnik dodawano dwustopniowo, w pierwszym stopniu gumę arabską lub skrobię modyfikowaną, w drugim (po 30 min) – maltodekstrynę. Po 24-godzinnym przechowywaniu fazy wodnej w temp. $20 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, celem całkowitego uwodnienia nośnika sporządzano preemulsje, mieszając roztwór nośnika (fazę wodną) i preparat barwnika (fazę olejową) przez 10 min mieszadłem laboratoryjnym z prędkością 370 ± 10 obr./min. Emulsje homogenizowano przez 15 min przy prędkości 13500 obr./min, stosując homogenizator typu T25 firmy Janke & Kunkel ultra – turrax. Skład recepturowy emulsji przedstawiono w tab. 1.

Tabela 1

Skład recepturowy emulsji.
Composition of emulsion.

Wariant Variant	Rodzaj i wielkość [%] materiału ściący mikrokapsułki Type and amount of microcapsule wall material		Rdzeń preparat β -arotenu Core of β -carotene preparation [%]	Woda destylowana Distilled water [%]
A	Guma arabska / Gum arabic	15	5	65
	Maltodekstryny / Maltodextrins	15		
B	Guma arabska / Gum arabic	30	5	65
	Maltodekstryny / Maltodextrins	0		
C	Guma arabska / Gum arabic	10	5	65
	Maltodekstryny / Maltodextrins	20		
D	Guma arabska / Gum arabic	20	5	65
	Maltodekstryny / Maltodextrins	10		
E	Skrobia modyfikowana Modified starch	15	5	65
	Maltodekstryny / Maltodextrins	15		
F	Skrobia modyfikowana Modified starch	10	5	65
	Maltodekstryny / Maltodextrins	20		

Emulsje wprowadzono do suszarki rozpyłowej typu A/S Niro Atomizer Denmark, wykorzystując pompę perystaltyczną typu 372.1, firmy Lubawa. Ciśnienie powietrza zasilającego dysk rozpyłowy wynosiło $2,0 \pm 0,2$ bar. Temp. powietrza na wlocie do komory suszarki wynosiła 190 ± 5 °C, a powietrza wylotowego 80 ± 5 °C.

Mikrokapsułki przechowywano przez 90 dni w temp. pokojowej (20 ± 2 °C) w opakowaniach szklanych z pełnym dostępem do światła dziennego.

Ekstrakcję β -karotenu z mikrokapsułek oraz z ich powierzchni prowadzono metodą Wagnera i Wartehesena [26]. W przypadku oznaczania całkowitej zawartości β -karotenu w mikrokapsułkowanym preparacie mikrokapsułki rozpuszczano w wodzie, a β -karoten ekstrahowano mieszaniną acetonu i heksanu, w stosunku 1 : 1. Natomiast oznaczając zawartość barwnika na powierzchni mikrokapsułek, prowadzono ekstrakcję bez uprzedniego rozpuszczania mikrokapsułek w wodzie. Zawartość β -karotenu oznaczano zgodnie z Polska Normą [17]. Absorbancję otrzymanych roztworów mierzono przy długości fali $\lambda = 454$ nm. Pomiary prowadzono przy użyciu spektrofotometru Helios β -ThermoSpectronic. Równoległe do prowadzonych badań oznaczano stabilność płynnego preparatu β -karotenu w teście przechowalniczym przez 90 dni. W czasie przechowywania próbek pomiary wykonywano trzykrotnie.

Otrzymywanie napojów z wykorzystaniem mikrokapsułkowanego β -karotenu

Modelowe napoje otrzymywano rozpuszczając 0,2 g mikrokapsułkowanego barwnika w 99,8 ml wody destylowanej i oznaczano kolorymetrycznie parametry ich barwy, używając spektrofotometru typu Cm-3600d, firmy Konica-Minolta. Zakres spektralny urządzenia wynosił 360 - 740 nm. Oznaczano parametry współrzędnych barwy żółtej (a^*), a także współczynnika jasności (L^*). Pomiary wykonywano przy długości fali $\lambda = 450$ nm wobec wody destylowanej jako próby kontrolnej.

Statystyczne opracowanie wyników

Analizę statystyczną otrzymanych wyników wykonano za pomocą programu Statgraphics Centurion XVI (StatPoint Technologies, Inc.).

Czas połowicznego rozpadu wyliczano z równań regresji o postaci:

$$y = at + b,$$

gdzie: y – stężenie barwnika [mg/100 g]; t – czas przechowywania [dni].

Czas połowicznego rozpadu β -karotenu ($T_{1/2}$) wyznaczano podstawiając za „ y ” połowę początkowej zawartości β -karotenu.

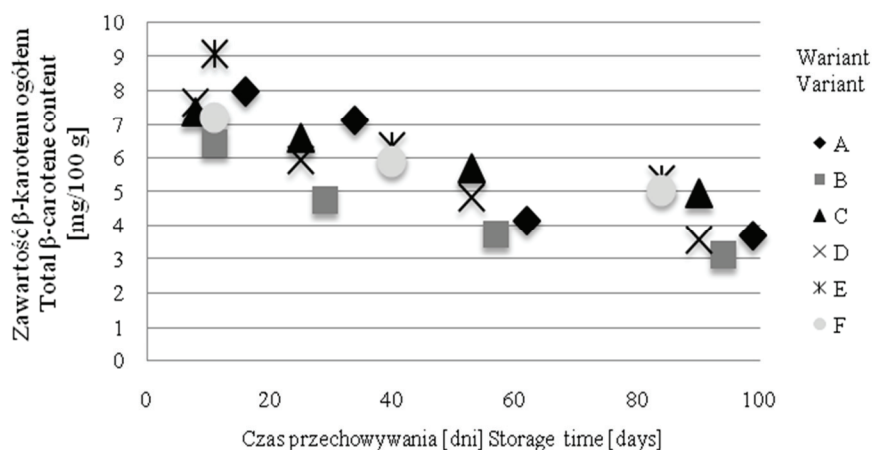
Stałą szybkości reakcji rozpadu β -karotenu (K) wyliczano z równania:

$$K = (CA_0 - CA) / T,$$

gdzie: K – stała szybkości reakcji rozpadu β -karotenu [mg/100 g/dzień]; CA_0 i CA – początkowa i końcowa zawartość β -karotenu [mg/100 g], T – czas [dni].

Wyniki i dyskusja

Czas przechowywania wpływał na zawartość β -karotenu ogółem w mikrokapsułkach niezależnie od zastosowanego materiału ściany (rys. 1) przy $p = 0,05$ (poziom istotności $p = 0,05$ odnosi się do istotności współczynników regresji liniowej przy zmiennej czasowej). Jednocześnie całkowita zawartość β -karotenu w mikrokapsułkach zależała od rodzaju i wielkości nośnika, a w przypadku zastosowania mieszaniny dwóch nośników od proporcji w jakich zostały zmieszane.



Oznaczenia A - F jak w tab. 1. / Designations from A to F as in Tab. 1

Rys. 1. Wpływ czasu na zawartość β -karotenu ogółem w mikrokapsułkach.

Fig. 1. Effect of time on total content of β -carotene in microcapsules.

W zależności od rodzaju zastosowanego nośnika początkowa zawartość β -karotenu ogółem zawierała się w granicach od 6,3 do 9,1 mg/100 g, natomiast po 90-dniowym okresie przechowywania wynosiła od 2,9 do 4,9 mg/100 g. Uzyskane wyniki są zgodne z danymi literaturowymi. Desobry i wsp. [4, 5], Elizalde i wsp. [9] oraz Lokuwan [14] wykazali, że pomimo zastosowania procesu mikrokapsułkowania zawartość β -karotenu zmniejszała się w czasie przechowywania. Najmniejszą stratę barwnika w czasie przechowywania, świadczącą o największej jego retencji, oznaczono w próbce otrzymanej z emulsji zawierającej 10 % skrobi modyfikowanej i 20 % maltodekstryn.

Stwierdzono statystycznie istotne różnice ($p = 0,05$) pod względem zawartości β -karotenu ogółem między wariantem E, w którym materiał ściany stanowiła mieszanina

15 % skrobi modyfikowanej i 15 % maltodekstryn a wariantem B, w którym jako materiał nośnikowy zastosowano jedynie gumę arabską (poziom istotności $p = 0,05$ odnosi się do istotnej różnicy zawartości β -karotenu ogółem oznaczonej w próbkach B i E po 11 dniach przechowywania). Mniejsza zawartość β -karotenu w mikrokapsułkach otrzymanych z gumy arabskiej może wynikać z fizycznych i chemicznych właściwości materiału nośnikowego. Guma arabska wykazuje zdolność do zatrzymywania dużych ilości wody, w wyniku czego może dochodzić do utrudnienia dehydratacji w komorze suszarki rozpyłowej i wpływać na większą wilgotność mikrokapsulek, a tym samym na mniejszą zawartość barwnika. Robert i wsp. [21] wykazali, że na początkową zawartość β -karotenu istotny wpływ ma materiał ściany kapsułki. Autorzy udowodnili, że mikrokapsułkowane preparaty z żelatyną jako materiałem nośnikowym zawierały o 23 % więcej β -karotenu niż mikrokapsułki wykonane z zastosowaniem skrobi modyfikowanej.

Podczas procesu mikrokapsułkowania metodą suszenia rozpyłowego na powierzchni mikrokapsulek pozostaje część niezamkniętego w mikrokapsułkach materiału rdzenia. Barwnik znajdujący się na powierzchni mikrokapsulek szybciej ulega utlenianiu, co wpływa na obniżenie stabilności. Największą początkową zawartość β -karotenu na powierzchni mikrokapsulek (5,4 mg/100 g) stwierdzono w próbkach, w których jako materiał nośnikowy zastosowano skrobię modyfikowaną – wariant E i F (tab. 2).

Tabela 2

Zawartość β -karotenu w mikrokapsułkach i na powierzchni.
Content of β -carotene in microcapsules and on surface.

Wariant / Variant	A	B	C	D	E	F
Średnia początkowa całkowita zawartość β -karotenu Average initial total content of β -carotene [mg/100 g]	8,7	6,3	7,4	7,5	9,1	7,3
Średnia całkowita zawartość β -karotenu [mg/100 g] po 90 dniach Average total content of β -carotene [mg/100 g] after 90 days	3,7	2,9	4,8	3,4	4,8	4,8
Średnia początkowa zawartość β -karotenu [mg/100 g] na powierzchni Average initial content of β -carotene [mg/100 g] on surface	2,2	1,8	2,0	1,6	5,4	5,4
Średnia zawartość β -karotenu [mg/100 g] na powierzchni po 90 dniach Average content of β -carotene [mg/100 g] on surface after 90 days	0,0	0,0	0,0	0,0	4,3	4,5
Stosunek zawartości β -karotenu na powierzchni do całkowitej zawartości β -karotenu na początku próby przechowalniczej [%] Ratio of β -carotene content on surface to total content of β -carotene at the beginning of storage test [%]	25	29	27	21	59	74
Degradacja β -karotenu zawartego na powierzchni w ciągu 90 dni [%] Degradation of β -carotene contained on surface within a period of 90 days [%]	100	100	100	100	20,3	16,7
Degradacja β -karotenu zawartego w rdzeniu w ciągu 90 dni [%] Degradation of β -carotene contained in the core within a period of 90 days [%]	43	36	11	42	86	84

Oznaczenia A - F jak w tab. 1. / Designations from A to F as in Tab. 1.

Uzyskane wyniki są zgodne z danymi literaturowymi. Dłużewska i wsp. [6] wykazali, że mikrokapsułki zawierające skrobię modyfikowaną charakteryzowały się większym stężeniem β -karotenu na powierzchni niż mikrokapsułki zawierające gumę arabską, niezależnie od wielkości dodatku skrobi. Jak podają Rosenberg i wsp. [22], duża lepkość roztworu wydłuża czas tworzenia się kropli w suszarce rozpyłowej, co najprawdopodobniej sprzyja migracji barwnika na powierzchnię mikrokapsułki. W badaniach własnych zawartość β -karotenu na powierzchni mikrokapsulek zmniejszała się wraz z upływem czasu. Tempo zachodzących zmian warunkował rodzaj i wielkość zastosowanego materiału ściący. Najmniejszą utratę barwnika na powierzchni mikrokapsulek w czasie przechowywania zaobserwowano w próbkach otrzymanych ze skrobi modyfikowanej. Stwierdzono statystycznie istotne różnice pod względem degradacji barwnika zawartego na powierzchni mikrokapsulek otrzymanych z emulsji zawierających gumę arabską (warianty A – D) oraz mikrokapsulek, w których jako materiał nośnikowy zastosowano skrobię modyfikowaną (warianty E i F). W wariantach A – D cała ilość barwnika zawartego na powierzchni uległa degradacji w ciągu 90 dni, natomiast w wariantach E i F w tym samym czasie wykazano stratę od 16,7 do 20,3 % barwnika na powierzchni (tab. 2). Mniejsza strata barwnika występującego na powierzchni związana jest ze strukturą przestrzenną skrobi modyfikowanej sprzyjającą powstawaniu wiązań wodorowych między cząsteczkami β -karotenu, co powoduje poprawę stabilności barwnika [14]. Osiągnięcie największej efektywności procesu mikrokapsułkowania umożliwia zastosowanie jako nośnika 20 % gumy arabskiej i 10 % maltodekstryny.

Tabela 3

Czas połowicznego rozpadu i stała szybkości rozpadu β -karotenu w mikrokapsułkach.
Half-life and decay constant for β -carotene in microcapsules.

Wariant / Variant	A	B	C	D	E	F
Czas połowicznego rozpadu [dni] Half-life [days]	79	85	132	82	95	131
Stała szybkości rozpadu [mg/100 g/dzień] Decay constant [mg/100 g/day]	0,055	0,037	0,028	0,046	0,048	0,028

Oznaczenia A - F jak w tab. 1. / Designations from A to F as in Tab. 1.

Czas połowicznego rozpadu β -karotenu ($T_{1/2}$) oraz stała szybkości rozpadu β -karotenu (K) w analizowanych próbkach przedstawiono w tab. 3. Czas połowicznego rozpadu zwany również okresem półtrwania określa liczbę dni, w ciągu których ulegnie rozpadowi połowa zawartego w próbce barwnika, natomiast stała szybkości rozpadu wskazuje, jaka ilość (mg/100 g) barwnika ulega rozpadowi w ciągu jednego dnia. Przy analizie wyników stała szybkości reakcji ma przewagę nad połowicznym czasem

rozpadu, ponieważ uwzględnia w równaniu różnicę między początkową a końcową zawartością β -karotenu. Czas połowicznego rozpadu jest zależny od początkowej zawartości β -karotenu w mikrokapsułkach, która jest zmienna dla poszczególnych wariantów, jednak obie wartości pozwalają scharakteryzować materiał ściany kapsułki i ocenić jego przydatność w procesie mikrokapsułkowania β -karotenu. Najdłuższym czasem połowicznego rozpadu charakteryzowały się mikrokapsułki otrzymane z emulsji zawierającej 10 % gumy arabskiej i 20 % maltodekstryn oraz mikrokapsułki, w których materiał ściany stanowiła mieszanina 10 % skrobi modyfikowanej i 20 % maltodekstryn (odpowiednio 132 i 131 dni). Próbkę te charakteryzowały się również najmniejszą stałą szybkości reakcji rozpadu β -karotenu (0,028 mg/100 g/dzień), co świadczy o ich największej stabilności.

Tabela 4

Zawartość β -karotenu ogółem i na powierzchni mikrokapsulek, determinowana czasem przechowywania.
Total content of β -carotene and content of β -carotene on microcapsule surfaces defined by storage time.

Wariant Variant	Rodzaj β -karotenu Type of β -carotene	Zawartość β -karotenu Content of β -carotene[mg/100 g]			
		Czas [dni] / Time [days]	16	34	62
A	β -karoten całkowity / Total β -carotene	8,0	7,1	4,2	3,7
	β -karoten powierzchniowy Surface β -carotene	2,1	1,0	0,3	0,0
B	β -karoten całkowity / Total β -carotene	6,4	4,7	3,7	3,1
	β -karoten powierzchniowy Surface β -carotene	1,5	1,6	0,4	0,0
C	β -karoten całkowity / Total β -carotene	7,3	6,6	5,7	4,9
	β -karoten powierzchniowy Surface β -carotene	1,8	1,6	0,8	0,0
D	β -karoten całkowity / Total β -carotene	7,6	5,9	4,8	3,6
	β -karoten powierzchniowy Surface β -carotene	1,6	1,1	0,0	0,0
E	β -karoten całkowity / Total β -carotene	9,1	6,4	5,4	
	β -karoten powierzchniowy Surface β -carotene	5,2	5,1	4,4	
F	β -karoten całkowity / Total β -carotene	7,2	5,9	5,0	
	β -karoten powierzchniowy Surface β -carotene	5,2	5,1	4,5	

Oznaczenia A - F jak w tab. 1. / Designations from A to F as in Tab. 1.

Stwierdzono, że stabilność barwnika ogółem związana jest z barwnikiem zawartym na powierzchni. W wariacie B, w którym oznaczono najmniejszą zawartość β -karotenu zarówno ogółem, jak i na powierzchni mikrokapsulek, ponad połowa straty barwnika dotyczyła barwnika na powierzchni (tab. 4). W wariacie C obserwowano bardzo powolny rozpad β -karotenu zawartego na powierzchni (całkowita degradacja nastąpiła dopiero po 90 dniach), w przeciwieństwie do wariantu D, w którym tempo degradacji było znacznie szybsze, a barwnik na powierzchni uległ całkowitemu rozkładowi po 53 dniach przechowywania (tab. 4). W przypadku próbek A, B i D za całkowitą degradację barwnika odpowiadała w 37 - 55 % degradacja barwnika na powierzchni mikrokapsulek (tab. 5).

Tabela 5

Zawartość β -karotenu ogółem w mikrokapsułkach.
Total content of β -carotene in microcapsules.

Wariant / Variant	A	B	C	D
Degradacja β -karotenu z powierzchni [mg/100 g] Degradation of β -carotene contained on surface [mg/100 g]	2,16	1,84	2,03	1,55
Całkowita degradacja β -karotenu [mg/100 g] Total degradation of β -carotene [mg/100 g]	4,95	3,33	2,52	4,14
Ilość zdegradowanego barwnika z powierzchni w stosunku do całkowitej ilości w mikrokapsułkach [%] Quantity of degraded colorant on surface vs. total quantity in microcapsules [%]	44	55	81	37

Oznaczenia A - D jak w tab. 1. / Designations from A to D as in Tab. 1.

Najlepszą ochronę przed utlenianiem β -karotenu stanowi materiał ścienny zastosowany w wariacie C (barwnik związany we wnętrzu rdzenia mikrokapsułki uległ rozkładowi jedynie w 19 %).

Duża zawartość barwnika na powierzchni mogłaby sugerować jego małą trwałość, czego nie potwierdzono w próbie przechowalniczej oraz w oznaczeniu zawartości β -karotenu ogółem po 90 dniach w przypadku mikrokapsulek otrzymanych z zastosowaniem skrobi modyfikowanej. Mimo że wariant E cechował się większą zawartością barwnika w początkowym okresie przechowywania w porównaniu z wariantem F, to po 90 dniach przechowywania większą stratą barwnika charakteryzowała się próbka E, na podstawie czego można wskazać lepszą stabilność wariantu F, co jest potwierdzone dłuższym czasem połowicznego rozkładu oraz niższą stałą szybkości reakcji. Prawdopodobnie większa stabilność β -karotenu zawartego w mikrokapsułkach w wariacie F wynika z większego udziału w nich maltodekstryn.

Tabela 6

Barwa napojów z dodatkiem mikrokapsułkowanego β -karotenu.
Colour of beverages with microencapsulated β -carotene added.

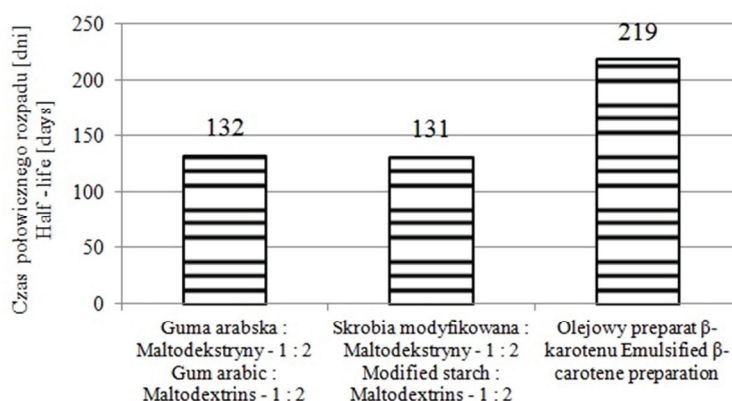
Wariant Variant	Pierwszy pomiar (S*) 1 st measurement (S*)		Drugi pomiar (S*+70 dni) 2 nd measurement (S*+70 days)		Bezwzględna różnica Absolute difference	
	Jasność Brightness (L*)	Nasylenie barwy żółtej Yellow colour saturation (a*)	Jasność Brightness (L*)	Nasylenie barwy żółtej Yellow colour saturation (a*)	% Δ L*	% Δ a*
A	88,66	0,74	89,18	0,49	1	34
B	84,94	0,99	86,07	0,87	1	12
C	88,49	0,80	90,20	0,47	2	42
D	85,36	1,04	87,46	0,76	2	27
E	88,05	0,34	94,26	0,06	7	82
F	91,58	0,22	92,52	0,10	1	53

Oznaczenia A - F jak w tab. 1. / Designations from A to F as in Tab. 1.

S* - między 5. a 40. dniem w zależności od wariantu / S* - between 5th and 40th day depending on the variant.

Wyniki pomiarów barwy modelowych napojów przedstawiono w tab. 6. We wszystkich analizowanych próbkach obserwowano zwiększenie jasności oraz zmniejszenie nasycenia barwy żółtej, co świadczy o postępującym procesie degradacji barwnika. Największą jasnością charakteryzował się napój otrzymany z mikrokapsułek zawierających 10 % skrobi modyfikowanej i 20 % maltodekstryn – wariant F (*L = 91,58), natomiast najmniejszą napój wytworzony z mikrokapsułek, w których materiał ścienny stanowiła jedynie guma arabska (*L = 84,94). W przypadku napoju otrzymanego z mikrokapsułek zawierających wyłącznie gumę arabską zmierzono również największą wartość barwy żółtej (*a = 0,99), która może być spowodowana żółtawym zabarwieniem gumy arabskiej. Wysoka jasność początkowa napoju otrzymanego z próbki F może być skutkiem dużej zawartości maltodekstryn, które tworzą klarowny, jasny roztwór. Największy wzrost jasności oraz zmniejszenie intensywności barwy żółtej wystąpiło w wariantcie E (materiał nośnikowy o składzie 15 % skrobi modyfikowanej i 15 % maltodekstryn), natomiast najmniejszą stratą barwy żółtej charakteryzował się napój otrzymany z mikrokapsułek zawierających jedynie gumę arabską. Wykazano statystycznie istotnie większą stratę barwy żółtej napojów otrzymanych z mikrokapsułek zawierających w składzie skrobię modyfikowaną w porównaniu z napojami otrzymanymi z mikrokapsułek zawierających gumę arabską. Można zatem wnioskować, że barwa napojów otrzymanych z wykorzystaniem mikrokapsułkowanego β -karotenu zależy istotnie od rodzaju i wielkości zastosowanego nośnika.

Mikrokapsułkowanie β -karotenu metodą suszenia rozpyłowego nie wpłynęło na zwiększenie stabilności barwnika (rys. 2). Olejowy koncentrat β -karotenu wykazywał o ok. 40 % większą stabilność (okres półtrwania = 219 dni) w porównaniu z mikrokapsułkami barwnika charakteryzującymi się największą trwałością – wariant C i F (czas połowicznego rozpadu odpowiednio 132 i 131 dni). Podobne wnioski sformułowali Nowacka i wsp. [16]. Autorzy wykazali, że mikrokapsułki β -karotenu charakteryzowały się mniejszą stabilnością niż preparaty β -karotenu otrzymane w wyniku suszenia kawałków marchwi (okres półtrwania od 148 do 164 dni w zależności od sposobu suszenia i warunków przechowywania).



Rys. 2. Czas połowicznego rozpadu β -karotenu najlepszych wariantów nośnika oraz preparatu niepoddanego mikrokapsułkowaniu.

Fig. 2. Half-life of β -carotene for the best carrier variants and preparation not subjected to microencapsulation.

Mniejsza stabilność mikrokapsulek barwnika wynikała prawdopodobnie ze zbyt słabego zdyspergowania emulsji. Dodatkowo w przypadku olejowego koncentratu β -karotenu powierzchnia kontaktu z powietrzem jest mniejsza w przeciwieństwie do mikrokapsulek, gdyż proces mikrokapsułkowania rozwija dużą powierzchnię sprzyjającą utlenianiu barwnika. Ponadto na mniejszą stabilność mikrokapsulek barwnika wpływa ich większa aktywność wody [4].

Wnioski

1. Rodzaj i wielkość nośnika ma istotny wpływ na całkowitą zawartość β -karotenu w mikrokapsułkach, jak i na ich powierzchni. Największą zawartością β -karotenu bezpośrednio po mikrokapsułkowaniu charakteryzowały się mikrokapsułki otrzymane z 15 % skrobi modyfikowanej i 15 % maltodekstryn. Najmniejszą zawartość

- β -karotenu na powierzchni mikrokapsulek (świadcząca o największej efektywności procesu mikrokapsułkowania) umożliwia zastosowanie jako nośnika 20 % gumy arabskiej i 10 % maltodekstryn.
2. Niezależnie od zastosowanego nośnika czas przechowywania wpływa na zawartość β -karotenu w mikrokapsułkach. Najmniejszy ubytek zawartości barwnika w czasie przechowywania świadczą o największej jego retencji oznaczono w próbce otrzymanej z emulsji zawierającej 10 % skrobi modyfikowanej i 20 % maltodekstryn (czas połowicznego rozpadu 132 dni).
 3. Rodzaj nośnika ma istotny wpływ na stratę barwy żółtej i wzrost jasności napojów otrzymanych z mikrokapsułkowanego β -karotenu. Najmniejszą stratą barwy żółtej charakteryzował się napój otrzymany z mikrokapsulek zbudowanych z emulsji zawierających 30 % gumy arabskiej.
 4. Mikrokapsułkowanie zwiększa stabilność suchych preparatów karotenoidowych. Preparaty olejowe są zawsze trwalsze, ale mają ograniczone zastosowanie. Preparaty mikrokapsułkowane można stosować np. w napojach.

Praca była prezentowana podczas XVII Sesji Naukowej Sekcji Młodej Kadry Naukowej PTTŻ i I Sesji Międzynarodowej nt. „Oblicza żywności” Kraków, 10 - 11 maja 2012 r.

Literatura

- [1] Boutboul A., Giampaoli G., Feigenbaum A., Duvruet V.: Use of inverse gas chromatography with humidity control of the carrier gas to characterize aroma-starch interactions. *Food Chem.*, 2002, **71**, 387-392.
- [2] Buffo R.A., Reineccius G.A., Oehlert G.W.: Factors affecting the emulsifying and rheological properties of gum acacia in beverage emulsions. *Food Hydrocoll.*, 2001, **15**, 53 - 66.
- [3] Desai K.G.H., Park H.J.: Recent developments in microencapsulation of food ingredients. *Drying Technol.*, 2005, **23**, 1361-1394.
- [4] Desobry S.A., Netto F.M., Labuza T.P.: Comparison of spray-drying, drum-drying and freeze-drying for β -carotene encapsulation and preservation. *J. Food Sci.*, 1997, **62**, 1158-1162.
- [5] Desobry S.A., Netto F.M., Labuza T.P.: Influence of maltodextrin systems at an equivalent 25DE on encapsulated β -carotene loss during storage. *J. Food Process. Preserv.*, 1999, **23** (1), 39-55.
- [6] Dłużewska E., Florowska A., Jasiorska E.: Wpływ rodzaju nośnika na stabilność β -karotenu mikrokapsułkowanego metodą suszenia rozpyłowego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, **1** (74), 140-151.
- [7] Dłużewska E., Leszczyński K.: Wpływ rodzaju nośnika na jakość mikrokapsułkowanych aromatów. *Folia Univ. Agric. Stetin. Scientia Alimentaria*, 2005, **246** (4), 47-58.
- [8] Dror Y., Cohen Y., Yerushalmi-Rozen R.: Structure of gum Arabic in aqueous solution. *J. Polym. Sci., Part B: Polymer Physics*, 2006, **44**, 3265-3271.
- [9] Elizalde B., Herrera M., Buera M.: Retention of β -Carotene encapsulated in a trehalose-based matrix as affected by water content and sugar crystallization. *J. Food Sci.*, 2002, **67**, 3039-3045.
- [10] Glenn G.M., Stern D.J.: Starch-based microcellular foams. Patent US 1999, 5.958.589.
- [11] Gouin S.: Micro-encapsulation: Industrial appraisal of existing technologies and trends. *Trends Food Sci. Technol.*, 2004, **15**, 330-347.

- [12] Kanakdande D., Bhosale R., Singhal R.S.: Stability of cumin oleoresin microencapsulated in different combination of gum arabic, maltodextrin and modified starch. *Carbohydr. Polym.*, 2007, **67** (4), 536-541.
- [13] Kibry C.: Microencapsulation and controlled delivery of food ingredients. *J. Food Sci. Technol.*, 1991, **5**, 74-78.
- [14] Lokuwan J.: Characteristics of microencapsulated β -carotene formed by spray drying with modified tapioca starch, native tapioca starch and maltodextrin. *Food Hydrocoll.*, 2007, **21**, 928-935.
- [15] Minguez-Mosquera M.I., Hornero-Mendez D., Perez-Galvez A.: Carotenoids and provitamin A in functional foods. CRC Press LLC, New York 2002.
- [16] Nowacka M., Witrowa-Rajchert D., Strachota W., Sobczak E.: Zmiany zawartości witaminy C i karotenoidów w przechowywanych suszach marchwi i ziemniaka. *Acta Agrophysica*, 2011, **17** (1), 165 - 175.
- [17] PN-A-75101-12:1990. Przetwory owocowe i warzywne. Przygotowanie próbek i metody badań fizykochemicznych. Oznaczenie sumy karotenoidów i β -karotenu.
- [18] Qi Z.H., Xu A.: Starch based ingredients for flavour encapsulation. *Cereal Foods World*, 1999, **44** (7), 460-465.
- [19] Ray A.K., Bird P.B., Iacobucci G.A., Clark B.C.: Functionality of gum arabic. Fractionation, characterization and evaluation of gum fractions in citrus oil emulsions and model beverages. *Food Hydrocoll.*, 1995, **9** (2), 123-131.
- [20] Re M.I.: Microencapsulation by spray drying. *Drying Technol.*, 1998, **16**, 1195-1236.
- [21] Robert P., Carlsson R.M., Romero N., Masson L.: Stability of spray-dried encapsulated carotenoid pigments from rosa mosqueta (*Rosa rubiginosa*) oleoresin. *JAOCS*, 2003, **11** (80), 1115-1120.
- [22] Rosenberg M., Kopelman I. J., Talmon Y.: Factors affecting retention in spray-drying microencapsulation of volatile materials. *J. Agric. Food Chem.*, 1990, **38**, 1288-1294.
- [23] Shahidi F., Han X.Q.: Encapsulation of food ingredients. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 1993, **33** (6), 501-547.
- [24] Shogren R.L., Biresaw G.: Surface properties of water soluble maltodextrin, starch acetates and starch acetates/alkenylsuccinates. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2007, **298**, 170-176.
- [25] Szerk A., Sosińska E., Obiedziński M.W., Lewicki P.P.: Metoda otrzymywania naturalnego α - i β -karotenu z marchwi. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2008, **4** (59), 269-274.
- [26] Wagner L.A., Warthesen J.J.: Stability of spray-dried encapsulated carrot carotenes. *J. Food Sci.*, 1995, **60** (5), 1048-1053.
- [27] Yoshii H., Soottitantawat A., Liu X.D.: Flavor release from spray-dried maltodextrin/gum arabic or soy matrices as a function of storage relative humidity. *Innovat. Food Sci. Emerg. Technol.*, 2001, **2**, 55-61.

EFFECT OF CARRIER TYPE ON STORAGE STABILITY OF NATURAL B-CAROTENE MICROENCAPSULATED USING SPRAY DRYING

Summary

Natural food additives (particularly colorants) have a low storage stability compared to their synthetic counterparts. The stability of colouring β -carotene preparations can be significantly increased by the use of a micro-encapsulation process. By selecting an adequate carrier for the preparation to be micro-encapsulated, it is possible to increase the stability thereof.

The objective of this research study was to determine the effect of type and quantity of the wall material (carrier) on the storage stability of β -carotene being micro-encapsulated. A emulsified β -carotene preparation was obtained from carrots and underwent a micro-encapsulation process using a spray-drying

method. A modified starch (E1450), an gum arabic, maltodextrins, and a mixture thereof were used as carriers. The colorant was added, its amount equalled 5% of the emulsion mass, and the amount of the wall material was 30 %. The effect was determined of the wall material type on the half-life and decay constant of β -carotene. The content levels of β -carotene on the surface, inside the microcapsules, and in the emulsified preparation were determined using spectrophotometry. Beverages were produced using the micro-encapsulated β -carotene; their colours were determined. The research analysis was conducted over a period of three months.

Based on the research results, it was found that the samples of micro-encapsulated β -carotene produced using an emulsion containing the gum arabic and maltodextrins, their ratio being 1:2, were the most stable. Furthermore, it was confirmed that it was possible to substitute the gum arabic with the modified starch (E 1450) with no statistically significant differences in the stability of the β -carotene preparation.

Key words: micro-encapsulation, β -carotene, gum arabic, maltodextrins, modified starch 