

EWA DOMIAN

CHARAKTERYSTYKA SUSZONYCH ROZPYŁOWO EMULSJI STABILIZOWANYCH BIAŁKAMI MLEKA

Streszczenie

W opracowaniu przedstawiono zagadnienia z zakresu suszenia rozpyłowego emulsji typu olej w wodzie, stabilizowanych białkami mleka. Omówiono rolę składników emulsji (cukrów i białek mleka) w tworzeniu matrycy cząstek podczas suszenia rozpyłowego oraz opisano te cechy sproszkowanych emulsji, które są powiązane z formą proszku (zwilżalność, sypkość, podatność na zbrylanie). Przedstawiono dane dotyczące efektywności mikrokapsułkowania lipidów, tłuszczu wolnego na powierzchni suchych cząstek i odtwarzania emulsji pierwotnej po rekonstytucji proszku w wodzie, w aspekcie składu emulsji poddanej suszeniu rozpyłowemu. Białka mleka pełnią głównie rolę koloidu stabilizującego emulsję, a cukry rolę wypełniacza w tworzeniu stałej matrycy proszku. Kazeina i kazeiniany, ze względu na większą stabilność cieplną i lepsze właściwości powierzchniowe w porównaniu z białkami serwatkowymi, zapewniają większą trwałość suszonych emulsji. Skuteczną matrycę ścianki, zapewniającą efektywne kapsułkowanie o jak najmniejszym udziale tłuszczu wolnego na powierzchni cząstek, stanowią szkliste struktury niskocząsteczkowych cukrów, formujące się na skutek szybkiego usuwania wody podczas suszenia.

Słowa kluczowe: białka mleka, suszenie rozpyłowe, mikrokapsułkowanie tłuszczu

Wprowadzenie

Dostępność na rynku różnorodnych preparatów białek mleka, ich wysoka wartość odżywcza i bardzo korzystne właściwości powierzchniowe decydują o ich przydatności w technologii wielu produktów, w tym preparatów białkowo-tłuszczowych w proszku. Otrzymywanie takich sproszkowanych preparatów polega przede wszystkim na zemulgowaniu w wodzie tłuszczu, białka i cukru, a następnie wysuszeniu rozpyłowym wytworzonej emulsji. Przy właściwie dobranej recepturze i technologii wytwarzania emulsji struktura cząstek wysuszonego proszku zapewnia kapsułkowanie kuleczek tłuszczu w stałej matrycy białkowo-cukrowej. Efektywne kapsułkowanie polega na wytworzeniu takiej stałej matrycy, która umożliwi jak najmniejszy udział tłuszczu

Dr hab. inż. E. Domian, Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji, Wydz. Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa

wolnego obecnego na powierzchni cząstek, a tym samym zapewnia trwałość tłuszczu w sproszkowanej emulsji. Podczas rekonstrukcji takiego proszku w wodzie, białko i cukry powinny łatwo ulegać hydratacji, by odtworzyć emulsję wyjściową. Białko w układzie stanowi koloid stabilizujący emulsję, a cukry pełnią rolę wypełniacza [52].

Przekształcenie do postaci proszku jest alternatywnym i wygodnym rozwiązaniem zwiększenia okresu przydatności łatwo psujących się, niekoniecznie niestabilnych emulsji. Korzyści wynikające ze sproszkowanej formy emulsji są wielorakie. Oprócz redukcji masy i kosztów związanych z magazynowaniem, transportem, opakowaniem, produkty te charakteryzują się wysoką trwałością, są dogodne do dozowania i wkomponowywania do suchych mieszanek spożywczych jako źródło tłuszczu i białka [44, 52].

O jakości produktu decydują jego właściwości użytkowe powiązane z formą suchego proszku, jak łatwość dozowania, dobra sypkość, brak pylenia, niska higroskopijność, rozpuszczalność i możliwość odtworzenia pierwotnej emulsji [14, 18]. Ilość tłuszczu wolnego na powierzchni cząstek i ilość zaokludowanego powietrza wewnątrz cząstek wpływa na zachowanie się proszku w odniesieniu do zwilżalności i płynięcia (sypkości) oraz odporności na zbrylanie i reakcje utleniania [53].

Suszone rozpyłowo mleko czy śmietanka są sproszkowanymi naturalnymi emulsjami typu olej w wodzie stabilizowanymi białkiem, trwałymi w temperaturze pokojowej. W analogu mleka czy śmietanki, tłuszcz mlekowy może być zastąpiony tłuszczem roślinnym, a laktoza innym cukrem. Opracowanie technologii stabilnych emulsji niemlecznych czy mlekopodobnych nie jest zadaniem łatwym, stąd zainteresowanie badaniami w tym zakresie.

Rola białek w tworzeniu emulsji

Emulsje typu olej w wodzie ulegają różnym zmianom fizycznym, które przyczyniają się do destabilizacji układu. Niestabilność emulsji objawia się podstojem kuleczek tłuszczowych, flokulacją i koalescencją. Stabilność emulsji oznacza brak dostrzegalnych różnic w rozkładzie wielkości kuleczek olejowych, stanu ich agregacji czy ich przestrzennych przemieszczeń w objętości próbki w zadanym czasie, który może różnić się od godzin do miesięcy zależnie od materiału [1, 6, 48].

Wytworzenie i stabilność emulsji zależy od rodzaju i stężenia zastosowanego emulgatora (mieszaniny emulgatorów), jego aktywności powierzchniowej i szybkości absorbowania na granicy faz, pH i siły jonowej fazy wodnej. Zmniejszenie średnicy kropelek olejowych rozproszonych w fazie ciągłej wodnej powoduje wykładniczy wzrost powierzchni międzyfazowej podczas emulgowania. Aby zapewnić wytworzenie emulsji, emulgator musi być użyty w pewnym nadmiarze. Optymalne stężenie całkowite emulgatora w układzie odpowiada pośrednim wartościom pomiędzy jego niezbędnym stężeniem w przestrzeni międzyfazowej a krytycznym stężeniem micelnym [48].

Właściwości powierzchniowe białek w aspekcie tworzenia i stabilizowania emulsji przedstawiono w wielu pracach przeglądowych [6, 7, 9]. Białko działa jak amfofil. Błona białkowa tworząca się wokół kropeł oleju, mająca ładunek elektryczny, zapobiega flokulacji i koalescencji. Właściwości emulgacyjne białek są odzwierciedleniem naturalnym cech ich cząsteczek: wielkości, kształtu, elastyczności, podatności na denaturację, składu i sekwencji aminokwasów, powierzchniowego ładunku elektrostatycznego, powierzchniowej hydrofobowości, charakteru i liczby struktur mikrodomenowych, a także najważniejszych cech środowiskowych: pH, temperatury, składu i stężenia poszczególnych jonów [10].

Białka mają dużą zdolność emulgowania tylko po rozfałdowaniu. Stabilność konformacji i zdolność do jej przearanżowania na granicy faz ma szczególny wpływ na adsorpcję i formowanie błon. Zasadnicza różnica między białkami i innymi emulgatorami dotyczy rozmiarów. Białka o dużej masie cząsteczkowej dyfundują do obszaru międzyfazowego znacznie wolniej niż emulgator niebiałkowy. Gdy białko osiągnie granicę faz, następuje rozfałdowanie łańcuchów i podział fragmentów między fazy, co także wymaga czasu. Osiągnięcie wymaganej wartości napięcia międzyfazowego do stabilizacji emulsji w przypadku białka może trwać kilka godzin [48].

Hydrokoloidy stabilizują układ emulsyjny poprzez przeszkodę przestrzenną – tworząc usieciowania w fazie wodnej zapobiegają migracji fazy olejowej, jej zlewaniu i wydzielaniu. W przypadku emulsji stabilizowanych białkiem unieruchomione przez łańcuchy hydrofilowe cząsteczki wody tworzą na granicy faz warstwę o przybliżonej grubości 10 - 100 nm [48].

Ilość białka niezbędna do stabilizowania emulsji wzrasta ze zwiększeniem udziału fazy rozproszonej i ze zmniejszeniem średnicy kuleczek lipidowych [28]. Stężenie białka w jednocząsteczkowej warstwie na granicy faz wynosi ok. 0,1 mg/m², a stężenie skutecznie stabilizujące emulsję 0,5 - 20 mg/m² [46].

W skład białek mleka wchodzi złożone grupy białek: kazeiny (α_{s1} -, α_{s2} -, β -, κ -kazeina), białka serwatkowe (β -laktoglobulina, α -laktoalbumina, albumina serum i immunoglobuliny) oraz białka otoczki kuleczek tłuszczowych. Różnice strukturalne w obrębie cząsteczek białek mleka wpływają na ich właściwości fizykochemiczne i funkcjonalne [10]. Przyjmuje się, że β -kazeina jest najbardziej efektywnym stabilizatorem spośród białek mleka, ponieważ najbardziej zmniejsza napięcie powierzchniowe [9].

Najważniejsze dostępne na rynku preparaty kazeiny to kazeinian sodu (NaCas) i kazeinian wapnia (CaCas). Preparaty białek serwatkowych obejmują izolaty białek serwatkowych (WPI) oraz koncentraty białek serwatkowych, różniące się pod względem zawartości białek serwatkowych (np. WPC35, WPC60, WPC80).

Homogenizacja emulsji

Homogenizacja emulsji jest ważnym etapem przed suszeniem rozpyłowym, gdyż efektywność mikrokapsułkowania zależy od wymiarów kuleczek tłuszczowych [26, 30, 49]. Poziom rozdrobnienia fazy zdyspergowanej w dużym stopniu zależy od: rodzaju urządzenia do wytwarzania emulsji, ilości energii dostarczanej podczas emulgowania i czasu przebywania emulsji w strefie homogenizacji [28, 44].

W homogenizacji ciśnieniowej, najczęściej stosowanej, na wielkość kuleczek tłuszczowych wpływ wywiera zastosowane ciśnienie i liczba stopni homogenizacji, temperatura homogenizacji oraz zawartość tłuszczu [28]. Gdy zawartość tłuszczu jest duża, szybkość adsorpcji białek może być zbyt mała, aby zapewnić szybkie pokrycie całej powierzchni kuleczek. Zachodzi wówczas ryzyko flokulacji. Stąd w przypadku homogenizacji emulsji wysokotłuszczowych stabilizowanych białkiem występuje konieczność stosowania homogenizacji dwu- lub kilkustopniowej. Ciśnienie na kolejnych stopniach homogenizacji jest zawsze mniejsze (2 - 10 krotnie) niż na pierwszym stopniu.

W praktyce doświadczalnej stosowane są następujące parametry homogenizacji ciśnieniowej: wysokie ciśnienie rzędu 100 MPa z 8 stopniami [17, 18], ciśnienie 50 MPa z 4 stopniami [30] i niskie ciśnienie rzędu 23 MPa z 2 stopniami [51]. W powyższych badaniach zastosowane parametry homogenizacji pozwoliły uzyskać dostatecznie małe wymiary kuleczek ($<1\mu\text{m}$) gwarantujące pomyślne mikrokapsułkowanie, gdy wybrano odpowiedni materiał matrycy. Sugeruje to, że stosunkowo wysokie ciśnienie homogenizacji nie jest warunkiem koniecznym do tego, aby osiągnąć wysoką efektywność mikrokapsułkowania.

Hogan i wsp. [25, 26] suszyli rozpyłowo emulsje, w których fazę zdyspergowaną stanowił olej sojowy w proporcji do składnika białkowego od 0,25 do 3,0. Średnia średnica objętościowa kuleczek olejowych w emulsji przed suszeniem zmniejszała się wraz ze zwiększającym się od 10 do 50 MPa ciśnieniem homogenizacji (przy czym w mniejszym stopniu przy ciśnieniu >30 MPa) i była niezależna od stosunku olej : białko. Badacze ci wnioskowali, że jeśli wielkość kuleczek olejowych była niezależna od proporcji olej : białko, to stężenie całkowite białka w badanym układzie było większe od jego krytycznego stężenia micelnarnego, a nadmiar białka pełnił rolę składnika tworzącego matrycę (ściankę) kapsułki, nie surfaktanta. Wraz ze wzrostem proporcji olej : białko, ilość zaadsorbowanego białka na powierzchni rozdziału faz zmniejszała się od 3,1 do 2,4 mg/m^2 w emulsji z kazeinianem sodu oraz od 10,3 do 1,9 mg/m^2 w emulsji z koncentratem białek serwatkowych WPC 75.

Znaczenie tłuszczu powierzchniowego

Tłuszcz wolny (powierzchniowy) jest zazwyczaj definiowany jako ilość tłuszczu ekstrahowana rozpuszczalnikiem niepolarnym z suchych cząstek proszku. Ta definicja nie specyfikuje rodzaju rozpuszczalnika, czasu, temperatury i warunków ekstrakcji. W tab. 1. przedstawiono różnice w metodach stosowanych do oznaczenia ilości tłuszczu wolnego. Efektywność mikrokapsułkowania ME, określająca stopień zamknięcia tłuszczu w matrycy, wyrażana jest najczęściej jako różnica ilości tłuszczu całkowitego i ekstrahowanego odniesiona do całkowitej ilości tłuszczu zawartego w proszku.

Tłuszcz ekstrahowany rozpuszczalnikiem z cząstek proszku mlecznego może obejmować cztery frakcje: wolny tłuszcz powierzchniowy, tłuszcz podpowierzchniowy, kapilarny, jak też tłuszcz pochodzący z wnętrza cząstek [3]. Pod względem cech użytkowych niewątpliwie najistotniejsza jest obecność tłuszczu powierzchniowego. Kim i wsp. [33] zaproponowali usystematyzowanie analiz tłuszczu rozdystrybuowanego w cząstkach proszku. Przeprowadzając ekstrakcję metodą stopniową, otrzymywane frakcje tłuszczu kategoryzują odpowiednio, jako wolny tłuszcz powierzchniowy, wolny tłuszcz wewnętrzny i tłuszcz zakapsułkowany.

Fäldt i wsp. [19] jako pierwsi zastosowali technikę spektroskopii fotoelektronów ESCA do analizy składu powierzchni cząstek proszków mlecznych i określenia udziału odpowiednio tłuszczu, białka i węglowodanów na głębokość do 10 nm. Technikę tę następnie stosowano w badaniach analizy powierzchni szeregu suszonych emulsji. W większości przypadków nie znaleziono korelacji pomiędzy tłuszczem powierzchniowym obliczanym na podstawie wyników spektroskopii ESCA a wolnym tłuszczem otrzymywanym przez ekstrakcję niepolarnym rozpuszczalnikiem [16, 17, 18]. Dowiedziono również, że ilość tłuszczu powierzchniowego ESCA, a nie ilość wolnego tłuszczu ekstrahowanego rozpuszczalnikiem korelowała z oksydacyjną stabilnością cholesterolu w proszkach zawierających olej [22]. Można też znaleźć różnice w publikowanych wynikach składu powierzchni, określanego techniką ESCA, materiałów podobnych. Przykładowo udział składników na powierzchni pełnego mleka w proszku według Fäldta i wsp. [19] wynosi: 55 % tłuszczu, 30 % białka i 5 % laktozy, podczas gdy Kim i wsp. [31] wykazali 98 % pokrycie powierzchni tłuszczem.

W sproszkowanych emulsjach stabilizowanych białkami mleka udział składników na powierzchni cząstek różni się istotnie od całkowitej zawartości tych składników w masie. Analizując wyniki badań innych autorów Vega i Ross [52] przedstawili modelowe cząstki sproszkowanych emulsji i określili udział składników na ich powierzchni, zależnie od składu emulsji poddawanej suszeniu rozpyłowemu. Rozpatrywano cztery przypadki układów emulsyjnych: A – z ograniczoną ilością białka (np. kazeinianu czy izolatu białek serwatkowych); B – z nadmiarem białka; C – z wystarczającą ilością białka; D – stabilizowany micelną kazeiną. Według wymienionych

Tabela 1

Grawimetryczne metody oznaczania ilości tłuszczu wolnego (powierzchniowego).
Gravimetric methods to assess the amount of free (surface) fat.

Nazwa metody [poz. literatury] Name of Method [Literature reference]	Rozpuszczalnik Solvent	Stosunek rozpuszczalnik : proszek Solvent to powder ratio	Czas wyrząsania/temperatura Shaking time/temperature	Wskaźnik tłuszczu wolnego Reported as
Efektywność mikrokapsułkowania (ME) [55, 56] Micro-encapsulation efficiency (ME) [55, 56]	Eter naftowy Petroleum Ether	25 : 1	15 min/25 °C	[(olej całkowity - olej ekstrahowany)/olej całkowity] 100 % [total oil – extracted oil /total oil]100%
Tłuszcz ekstrahowany [39] Extractable fat [39]	CCl ₄	5 : 1	15 min/22 °C 200 rpm	[%] [g oleju /g proszku] [oil [g] / powder [g]]
Tłuszcz zamknięty [38] Retained fat [38]	CCl ₄	5 : 1	15 min/22 °C 200 rpm	[(olej całkowity - olej ekstrahowany)/olej całkowity] 100% [total oil – extracted oil /total oil]100%
Efektywność mikrokapsułkowania (ME) [24, 25, 26] Micro-encapsulation efficiency (ME) [24, 25, 26]	Eter naftowy Petroleum Ether	40 : 1	15 min/25 °C	[(olej całkowity - olej ekstrahowany)/olej całkowity] 100% [total oil – extracted oil /total oil]100%
Ekstrakcja tłuszczu [31] Extraction of fat [31]	Eter naftowy Petroleum Ether	40 : 1	10 min, 24 i 48 h /22 °C	[g ekstrahowanego oleju/g proszku] [extracted oil [g] / powder [g]]
Efektywność kapsułkowania [8] Encapsulation efficiency [8]	Heksan Hexane	6 : 1	2 min wirowanie + 20 min	[%] [g oleju ekstrahowanego/g oleju całkowitego] [extracted oil [g] / powder [g]]
Ekstrakcja wolnego tłuszczu [37] Free fat extraction [37]	Eter naftowy Petroleum Ether	6 : 1	2 min/22 °C	[%] [g oleju /g proszku] [oil [g] / powder [g]]
Wolny tłuszcz powierzchniowy [32] Surface free fat [32]	Eter naftowy Petroleum Ether	5 : 1 x 4	Przemywanie wash	[g oleju powierzchniowego/g proszku] [surface oil [g] / powder [g]]
Tłuszcz wewnętrzny [32] Inner fat [32]	Eter naftowy Petroleum Ether	40 : 1	48h	[g oleju wewnętrznego/g proszku] [inner oil [g] / powder [g]]
Ekstrakcja wolnego tłuszczu [51] Free fat extraction [51]	Eter naftowy Petroleum Ether	40 : 1	10 min /22°C	[%] [g oleju ekstrahowanego/g oleju całkowitego] -extracted oil [g] / total oil [g]]

autorów w przypadku A pokrycie tłuszczem powierzchni cząstek będzie wysokie np. >80 %. Po suszeniu układu B można oczekiwać wysokiego udziału białka na powierzchni cząstek, jak też najmniejszego, spośród przedstawionych scenariuszy, po-

krycia powierzchni tłuszczem. Przypadek C przedstawia układ, w którym po suszeniu powinien wystąpić mniej lub bardziej wyrównany udział składników na powierzchni cząstek proszku. Obecność węglowodanów na powierzchni proszku będzie oczekiwana, jeśli ich udział w suchej masie emulsji będzie na poziomie >50 %. Przypadek D dotyczy stabilnych przed suszeniem emulsji tworzonych z udziałem micelarnej kazeiny, jak tłuste mleko, śmietanka czy emulsje stabilizowane koncentratem białek mleka. Pomimo tego, że zaadsorbowane na powierzchni tłuszczu micelle kazeiny zabezpieczają układ przed koalescencją podczas suszenia, to pokrycie tłuszczem powierzchni cząstek prawdopodobnie będzie duże.

Właściwości rekonstrycyjne wysuszonych emulsji

Rekonstrukcja proszku jest zjawiskiem składającym się z kilku faz: zwilżania, przenikania wody do cząstek proszku, opadania, rozpraszania i rozpuszczania. Na przebieg rekonstrukcji proszku oddziałują jego właściwości oraz warunki odtwarzania, jak temperatura i jakość wody, czas i skuteczność mieszania. Zwilżanie cząstek jest najczęściej etapem oceny i kontroli rekonstrukcji. Ogólnie zwilżalność zależy od wielkości, gęstości i porowatości cząstek, a także aktywności i ładunku powierzchni proszku [43].

Jak należy przypuszczać, skład powierzchni odgrywa istotną rolę w zwilżaniu proszków. Warstwa tłuszczu na powierzchni cząstek utrudnia penetrację wody do wnętrza. Wzrost lepkości na granicy faz proszek/woda w wyniku rozpuszczania cukrów i soli oraz pęcznienia białek powoduje zawężanie porów i utrudnia wnikanie wody [31, 34].

Rozpuszczalność odnosi się do stopnia i zakresu, w jakim składniki cząstek proszku przechodzą w stan roztworu koloidalnego lub rzeczywistego. Do zasadniczych czynników, które mogą spowodować spadek rozpuszczalności sproszkowanych emulsji należą denaturacja białek podczas suszenia i reakcje Maillarda, będące wynikiem reakcji białek z cukrami podczas przechowywania [34].

Zmycie części tłuszczu z powierzchni cząstek wiązało się ze znaczną redukcją czasu zwilżania z 15 min do <100 s pełnego proszku mlecznego i śmietanki w proszku. Natomiast przemycie rozpuszczalnikiem cząstek odtłuszczonego mleka i koncentratu białek serwatkowych nie polepszało zwilżalności tych proszków, a wręcz pogarszało, co spowodowane było zwiększającym się udziałem białka na powierzchni po usunięciu części tłuszczu [31]. Wyniki spektroskopii ESCA składu powierzchni proszku przed i po zmyciu tłuszczu z badanych proszków mlecznych zestawiono ze zdjęciami SEM powierzchni. Zobrazowana na zdjęciach po ekstrakcji tłuszczu większa porowatość powierzchniowa cząstek proszku mlecznego i śmietanki w porównaniu z koncentratem białek mleka wyjaśniła uzyskane wyniki czasu zwilżania.

W innych badaniach ci sami autorzy [33] stwierdzili, że frakcja ekstrahowanego tłuszczu wolnego charakteryzowała się większym udziałem triacylogliceroli o wyższej temperaturze topnienia niż frakcja tłuszczu mikrokapsułkowanego, co powiązano z czasem i temperaturą zwilżania tłustego mleka i śmietanki w proszku. W badaniach Vega i wsp. [51] odnotowano znaczne skrócenie czasu zwilżania po ekstrakcji tłuszczu z powierzchni cząstek suszonych rozpyłowo mieszanek lodów w proszku o zróżnicowanej recepturze.

Płynięcie proszku

Kohezja determinuje sypkość proszku (płynięcie), która jest kluczowym parametrem w takich operacjach jednostkowych, jak opróżnianie zbiorników, transport, mieszanie, dozowanie i fluidyzacja. Kohezja, definiowana jako międzycząsteczkowe przyleganie, spójność, jest istotnie powiązana ze składem proszku i warunkami przechowywania [12]. W kontekście sproszkowanych emulsji problem kohezji staje się bardziej złożony, biorąc pod uwagę to, że w skład proszków wchodzi wiele składników i każdy z nich wnosi swój udział do kohezji.

Wykazano, że tłuszcz zawarty w proszku mlecznym przyczynia się do 2-krotnego podwyższenia kohezji przy wzroście temperatury od 30 do 65 °C w porównaniu z proszkiem odtłuszczonym [41]. Zmycie części tłuszczu z powierzchni cząstek śmietanki w proszku wiązało się z poprawą sypkości określaną kątem nasypu [32]. Lody w proszku niezależnie od receptury wykazywały brak płynięcia zarówno przed, jak i po ekstrakcji wolnego tłuszczu powierzchniowego [51]. Sypkość proszków zmniejsza się wraz ze zmniejszeniem wymiarów cząstek poniżej 200 µm [43]. To, że wymiar cząstek ma istotny wpływ na zdolność do płynięcia potwierdzono w testach bezpośredniego ścinania według procedury Jenike odnoszącej się do śmietanki w proszku [20]. Indeks płynięcia nie zmieniał się wraz ze zwiększaniem się zawartości tłuszczu na powierzchni i proszki o wielkości cząstek <100 µm charakteryzowane były jako bardzo kohezyjne. Zdolność do płynięcia wyraźnie poprawiała się aż do swobodnego płynięcia proszków o wielkości cząstek >200 µm, pomimo wysokiej zawartości tłuszczu powierzchniowego.

Podatność na zbrylanie

Innym ważnym czynnikiem w ocenie stabilności proszków jest zjawisko zbrylania, objawiające się przekształceniem sypkiej formy proszku do grudek, brył i ostatecznie całkowitym skawaleniem. Zbrylanie wiąże się z obniżeniem jakości, utratą funkcjonalności i czyni materiał nieakceptowanym. Zbrylanie może nastąpić w wyniku: krystalizacji amorficznych składników, topnienia lub rozpuszczania powierzchni kryształów (włączając tłuszcz); zwilżenia powierzchni cząstek na skutek adsorpcji

wody z otoczenia lub chłodzenia; sił przyciągania elektrostatycznego i oddziaływania międzycząsteczkowego z rodzaju sił van der Waalsa [2, 42].

W warunkach szybkiego suszenia żywności cząsteczki zestalają się w amorficznej lub mieszanej formie. Stan amorficzny wiąże się z wysoką termoplastycznością i higroskopijnością suszonego materiału, co objawia się przylepianiem do ściany suszarki podczas suszenia oraz wrażliwością na zmiany temperatury i wilgotności podczas przechowywania [2]. Podatność na zbrylanie dotyczy szczególnie materiałów zawierających znaczne ilości niskocząsteczkowych cukrów, charakteryzujących się niską temperaturą przejścia szklistego T_g . Szkła mają strukturę cieczy, ale właściwości ciała stałego. Zachowują się jak ekstremalnie lepkie ciecze o lepkości powyżej 10^{12} Pas. Amorficzny materiał w temp. poniżej temperatury przejścia szklistego T_g jest ciałem mechanicznie stałym, sztywnym, twardym, kruchym [42]. Jeżeli lepkość szkła wraz ze wzrostem temperatury obniży się do krytycznej wartości około 10^7 Pas staje się ono kleiste. Temperatura odpowiadająca krytycznej lepkości obniża się wraz ze wzrostem zawartości wody. Wykazano, że krytyczna lepkość osiągnięta jest w temp. o 10 - 20 °C wyższej od temperatury T_g [42]. Na tej podstawie można oszacować pewien poziom temperatury i wilgotności względnej powietrza (i równoważnej zawartości i aktywności wody materiału) zapobiegający zbrylaniu.

Krystalizacja amorficznych cukrów w warunkach podwyższonej wilgotności może zwiększać udział wolnego tłuszczu. Powstające kryształki mogą uszkadzać otoczki kuleczek tłuszczowych oraz wywołują pewne naprężenia ściskające, powodując przeciskanie tłuszczu na powierzchnię [23]. Stabilność przechowalnicza proszków w aspekcie krystalizacji amorficznych cukrów była przedmiotem licznych badań [2, 17, 41]. Proszki emulsji oleju sojowego stabilizowanych kazeinianem sodu przechowywano w wilgotnej atmosferze. Większą ilość tłuszczu powierzchniowego w proszkach zawierających więcej laktozy w porównaniu do tych zawierających odpowiednio mniej laktozy, wyjaśniono krystalizacją laktozy [15]. W przypadku suszonych rozpyłowo emulsji zawierających odpowiednio 30 % oleju rzepakowego, sojowego lub kokosowego, 40 % laktozy i 30 % kazeinianu sodu uzyskiwano wysoką efektywność mikrokapsulowania, gdyż udział tłuszczu na powierzchni cząstek bezpośrednio po suszeniu wynosił mniej niż 10 % [40]. Z kolei po przechowywaniu w wilgotnej atmosferze udział tłuszczu na powierzchni wzrastał nawet do 75 % na skutek krystalizacji laktozy.

Podwyższona zawartość wolnego tłuszczu oraz duża ilość powietrza wewnątrz i międzycząsteczkowego negatywnie oddziałuje na trwałość sproszkowanych emulsji. Na ilość wolnego tłuszczu ma wpływ dobór ilościowy i jakościowy składników emulsji oraz parametrów procesowych homogenizacji i suszenia. Ilość powietrza okludowanego wewnątrz cząstek podczas suszenia zależy od stopnia denaturacji białek, ilości powietrza i zawartości suchej masy w surowcu, zdolności surowca do tworzenia piany,

rodzaju urządzenia rozpylającego i warunków suszenia (suszenie jedno- lub dwustopniowe) [54]. Ilość powietrza międzyziarnowego w złożu proszku uzależniona jest głównie od rozkładu wielkości cząstek.

Rola składników emulsji w mikrokapsułkowaniu tłuszczu

Efektywne kapsułkowanie polega na wytworzeniu takiej otoczki wokół substancji kapsułkowanej, która gwarantuje jej dobrą trwałość i możliwość uwalniania się w sposób kontrolowany w określonych warunkach. Idealny materiał ścianki (enkapsulant) stosowany do mikrokapsułkowania metodą suszenia rozpyłowego powinien wykazywać następujące cechy: zdolność do tworzenia emulsji i filmu, łatwą rozpuszczalność w wodzie, małą lepkość roztworów wodnych, brak smaku i zapachu oraz niski koszt [13, 16].

Skuteczną matrycę ścianki emulsji stabilizowanych białkami mogą stanowić amorficzne (szkliste) struktury cukrów, formujące się na skutek szybkiego usuwania wody podczas suszenia [2, 42]. Przy wyborze cukru należy unikać monosacharydów o bardzo niskiej temperaturze przejścia szklistego T_g , wykazujących cechy termoplastyczne i higroskopijne, powodujących w efekcie przyklejanie się suszonego produktu do ścian komory suszarni. Niewskazane jest również stosowanie cukrów redukujących ze względu na niebezpieczeństwo wywołania reakcji Maillarda, które prowadzą do brązowienia produktu, zmniejszenia rozpuszczalności, obniżenia wartości odżywczej i strat aminokwasów egzogennych, głównie lizyny [34].

Laktoza jest dwucukrem redukującym, najprawdopodobniej najczęściej stosowanym do formowania matrycy w suszeniu rozpyłowym emulsji (proszki mleczne). Laktoza wykazuje wiele cech idealnego materiału ścianki: łagodny słodki smak, dostateczna rozpuszczalność w wodzie, niska lepkość roztworów. Suszenie rozpyłowe produktów zawierających znaczne ilości laktozy, jak serwatka, wymagają specjalnego doboru parametrów technologicznych, aby uniknąć niepożądanego zjawiska zlepiania cząstek proszku w czasie suszenia [34, 54]. Suszenie rozpyłowe emulsji stabilizowanych koncentratem białek serwatkowych z dodatkiem laktozy przeprowadza się bez etapu wstępnej krystalizacji cukru [55, 56]. Temperatura T_g bezwodnej laktozy wynosi 101 °C [42] i obniża się poniżej temperatury pokojowej przy obecności niewielkiej ilości wody, co przyspiesza procesy zmian proszków mlecznych, włączając krystalizację cukru, zbrylanie, utlenianie tłuszczu i reakcje Maillarda.

Suszone rozpyłowo emulsje oleju sojowego stabilizowane kazeinianem sodu zawierające laktozę wykazywały mniejszą zawartość tłuszczu powierzchniowego w porównaniu z emulsją bez dodatku laktozy. Wysoką efektywność mikrokapsułkowania oleju sojowego w matrycy kazeinianu sodowego i laktozy uzyskano przy proporcji kazeinian do laktozy 0,67 : 1 i przy zawartości oleju w emulsji od 1 do 30 %. Udział tłuszczu na powierzchni wynosił poniżej 5 % [17, 18]. W przypadku emulsji zawiera-

jącej tłuszcz, kazeinian sodu i laktozę, w proporcji 30 : 28 : 42, efektywność mikrokap-
sułkowania uzależniona była od temperatury topnienia fazy tłuszczowej. Udział tłuszczu
na powierzchni określony metodą spektroskopii ESCA wynosił około 3 %
w utwardzonym oleju rzepakowym o temp. topnienia 59 °C, 15 % w oleju sojowym
o temp. topnienia -20 °C oraz 34 % w oleju kokosowym i tłuszczu mlekowym o temp.
topnienia odpowiednio 33 i 38 °C [16].

Dodatek maltodekstryny hamował krystalizację laktozy i zmniejszał ilość tłuszczu
powierzchniowego w proszku zawierającym 30 % oleju rzepakowego, sojowego
lub kokosowego, 28 % kazeinianu sodu, 42 % cukru (42 % laktozy lub 34 % laktozy
i 8 % maltodekstryny) po przechowywaniu przez 4 dni w wilgotnej atmosferze 75 %
[40].

Vega i wsp. [50] suszyli rozpyłowo emulsje o zmiennym składzie: tłuszcz mle-
kowy 33,3 %, laktoza lub trehaloza 40 - 65 % i izolat białek mleka lub kazeinian sodu
1,1 - 26,7 %. Emulsje wyjściowe wykazywały podobną wielkość kuleczek tłuszczo-
wych (<1µm) do sproszkowanych emulsji o stosunku masowym tłuszczu do białka
1 : 1. Na ilość tłuszczu powierzchniowego miał wpływ rodzaj i ilość białka; istotnie
niższy poziom tłuszczu powierzchniowego wykazywały emulsje stabilizowane kazei-
nianem. Po przechowywaniu przy RH 65 % w ciągu do 72 h proszki zawierające lak-
tozę wykazywały większą ilość tłuszczu powierzchniowego w porównaniu z proszka-
mi z trehalozą w składzie.

Sacharoza jest dwucukrem nieredukującym. Przeszkodą wykorzystania sacharo-
zy w suszeniu rozpyłowym jest jej niska Tg (66 °C) [4]. Z tego względu sacharoza
stosowana jest łącznie z innymi cukrami, jak laktoza [51] czy wysokocząsteczkowymi
węglowodanami, jak maltodekstryny, natywna czy modyfikowana skrobia [4, 38, 39].
Możliwość suszenia rozpyłowego emulsji lodów zawierających sacharozę do 42 %
s.m. zależna była od Tg składników [51]. Emulsje tłuszczu mlekowego (40 - 60 %)
zawierające sacharozę tworzyły kapsułki bez wakuoli powietrza [38, 39]. Christensen
i wsp. [4] badali stabilność przechowalniczą suszonych rozpyłowo emulsji oleju koko-
sowego, w których materiałem powlekającym była mieszanina sacharozy i hydrokso-
propylometylocelulozy (HPMC), w proporcji 40 : 30. Po 6-miesięcznym przechowy-
waniu przy RH 75 % i temp. 20 lub 40 °C sproszkowane emulsje nie wykazywały
znak zbrzylenia, a obecność HPMC hamowała krystalizację sacharozy.

Maltodekstryny są produktami hydrolizy skrobi o różnym pochodzeniu botanicz-
nym i w zależności od równoważnika glukozy DE mają różny skład węglowodan-
owy; im wyższy DE tym większa zawartość glukozy, maltozy i oligosacharydów
o mniejszej masie cząsteczkowej [21]. W zakresie stopnia scukrzenia DE od 5 do 25
temp. Tg maltodekstryn w stanie bezwodnym wynosi od 190 do 120 °C [2]. Malto-
dekstryny są łatwo rozpuszczalne w wodzie, tworzą roztwory o niskiej lepkości, nie
wykazują właściwości emulgujących. Matryce z maltodekstryn dobrze chronią mate-

riał rdzenia przed dostępem tlenu i w kombinacji z innymi emulgatorami są często używane w suszeniu rozpyłowym emulsji [5, 24, 47].

Wykazano, że użycie maltodekstryny średnioscukrzoney (DE 12,6) w emulsji oleju kokosowego stabilizowanej kazeinianem sodu czyniło emulsje stabilnymi, dającymi się wysuszyć rozpyłowo i rekonstruowanymi do ich wyjściowej postaci, jeśli stosunek pomiędzy fazą olejową a maltodekstryną i kazeinianem był $<0,74$, co odpowiadało zawartości tłuszczu w proszku $<42\%$ [11].

Sheu i Rosenberg [45] analizowali wpływ równoważnika glukozy DE maltodekstryny (5, 10, 15 i 24) i proporcji izolat białek serwatkowych : maltodekstryna (1 : 19, 1 : 9, 1 : 1, 3 : 1) na strukturę mikrokapsułek suszonych rozpyłowo emulsji zawierających 30 % oleju kokosowego. Stwierdzono, że cząstki o większej gładkości, mniejszym zakresie powierzchniowych wgłębień i wcięć uzyskuje się przy proporcji izolat : maltodekstryna 1 : 1 lub 3 : 1 oraz wyższym równoważniku DE.

Hogan i wsp. [24], analizując wpływ równoważnika glukozy DE (od 0 do 50), stosunku olej : materiał ściarki (skrobia lub maltodekstryna i kazeinian sodu) oraz proporcji kazeinian : maltodekstryna na efektywność mikrokapsułkowania oleju sojowego, poddali suszeniu rozpyłowemu 24 rodzaje emulsji różniących się składem. Efektywność mikrokapsułkowania ME zwiększała się ze wzrostem równoważnika DE oraz obniżała się przy proporcji kazeinian : maltodekstryna mniejszej niż 1 : 19 i stosunku olej : materiał ściarki większy niż 1,5 : 1. Efektywność ME przyjmowała wartości od 0 do 92 % wraz ze wzrostem DE od 0 do 50, przy czym ME $>60\%$ uzyskiwano, stosując maltodekstrynę o DE $> 18,5$. Wykazano odwrotną korelację pomiędzy ME a wielkością kuleczek tłuszczowych w emulsjach rekonstruowanych. Stosując maltodekstrynę o DE 28, optymalną efektywność mikrokapsułkowania uzyskano przy proporcji kazeinian : maltodekstryna $\geq 1 : 19$ i stosunku olej : materiał ściarki 1,5.

W badaniach wpływu równoważnika glukozy maltodekstryny DE (10, 20 i 36) na ilość wolnego tłuszczu powierzchniowego, w przypadku emulsji tłuszczu mlecznego stabilizowanej kazeinianem sodu z dodatkiem lecytyny najlepsze efekty uzyskano, gdy DE wynosiło 36. Układy te, przy proporcji składników tłuszcz mleczny: kazeinian : maltodekstryna : lecytyna 40 : 8 : 50 : 2, wykazywały identyczny rozkład wielkości kuleczek tłuszczowych w emulsjach przed suszeniem i po rekonstrukcji [8].

Białka serwatkowe. Preparaty białek serwatkowych stosowano albo jako pojedynczy składnik matrycy, albo w kombinacji z kazeinianem sodu czy laktozą [15, 16, 29, 36]. Prawdopodobnie główną negatywną cechą białek serwatkowych jest ich wrażliwość na ciepłą denaturację, co ma wpływ na wielkość kuleczek tłuszczowych w rekonstruowanych emulsjach [47].

Young i wsp. [55] zastosowali różne preparaty białek serwatkowych, jak izolat białek serwatkowych WPI oraz dwa koncentraty białek serwatkowych WPC75 i WPC

50 do oceny efektywności mikrokapsułkowania tłuszczu mlekowego. Niezależnie od zawartości tłuszczu (25, 50 i 75 %) w proszku, najlepszą efektywność wynoszącą od 98 do 70 % uzyskano w odniesieniu do emulsji z koncentratem białek WPC 50, co przypisywano większej zawartości laktozy (37 %) w tym preparacie. Potwierdzono to w innym doświadczeniu, w którym izolat białek serwatkowych WPI częściowo zastępowano laktozą i odnotowano stopniową poprawę efektywności. Przy jednoczesnym stosowaniu WPI i laktozy w proporcji 1 : 1 efektywność wynosiła 95 %. W kolejnych badaniach [56] suszono emulsje z izolatem białek serwatkowych w kombinacji z wysokocząsteczkowymi węglowodanami, jak maltodekstryny i modyfikowane skrobie wykazujące lub nie właściwości powierzchniowo czynne. W emulsjach zawierających tylko izolat białek jako materiał ścianki efektywność mikrokapsułkowania była niska i nie różniła się znacząco od wyników uzyskiwanych w układach zawierających tylko węglowodany. Przy jednoczesnym stosowaniu izolatu i węglowodanu w proporcji 1 : 1, efektywność wynosiła około 90 %.

Keogh i O’Kennedy [30] stwierdzili, że wolny tłuszcz (ekstrahowany rozpuszczalnikiem) w proszkach zwiększał się wraz ze wzrostem zawartości tłuszczu i białka serwatkowego oraz zmniejszał się ze wzrostem zawartości laktozy w emulsjach poddawanych suszeniu rozpyłowemu. Na udział tłuszczu na powierzchni cząstek, oznaczony metodą spektroskopii ESCA i stopień utlenienia tłuszczu, spośród składników emulsji, miał wpływ tylko poziom zawartości tłuszczu.

Hogan i wsp. [25] studiowali właściwości kapsułkujące koncentratu białek serwatkowych WPC75 w układach, w których fazę zdyspergowaną stanowił olej sojowy i stosunek zawartości oleju do białka zmieniał się w szerokim zakresie od 0,25 do 3,0, co odpowiadało zawartości oleju w proszku od 20 do 75 %. Zadowolającą efektywność uzyskiwano przy stosunku olej : koncentrat białek <0,75.

W emulsjach w układzie olej rzepakowy : białko serwatkowe : laktoza (30 : 30 : 40) stosowano koncentrat białek serwatkowych WPC80 po częściowej denaturacji (obróbka cieplna w temperaturze 80 i 90 °C w ciągu od 0 do 1000 s) [36]. Zakres wielkości kuleczek tłuszczu był szerszy w emulsjach rekonstruowanych, zarówno tych poddanych obróbce cieplnej, jak i nie. Powierzchnia proszków po suszeniu była pokryta w największym stopniu tłuszczem (od 55 do 65 %) i białkiem (od 23 do 32 %). Słabą efektywność mikrokapsułkowania przypisano denaturacji białka, przy czym zastosowane w doświadczeniu zmienne warunki obróbki cieplnej nie miały wyraźnego odzwierciedlenia w wartości tłuszczu zarówno powierzchniowego ESCA, jak i wolnego ekstrahowanego rozpuszczalnikiem.

Emulsje zawierające olej rybi, koncentrat białek serwatkowych WPC i maltodekstrynę DE 18 w proporcji 20 : 60 : 20, przed suszeniem homogenizowano przy zastosowaniu trzech różnych homogenizatorów: młyn koloidalny, ciśnieniowy i ultradźwiękowy [27]. Uzyskiwana w danej metodzie homogenizacji wielkość kuleczek

olejowych w emulsji korelowała z ilością tłuszczu wolnego i powierzchniowego ESCA w proszku po suszeniu. Najlepszą efektywność mikrokapsułkowania uzyskano przy zastosowaniu homogenizatora ciśnieniowego przy ciśnieniu homogenizacji 60 MPa.

Izolat białka serwatkowego (WPI) mieszano z kazeinianem sodu w różnych proporcjach w celach kapsułkowania oleju sojowego w układzie zawierającym olej, białko, maltodekstrynę DE 20 i NaCl, w stosunku 47 : 6 : 46 : 1 [47]. Wykazano, że zmiana proporcji tych dwóch preparatów białkowych przy zawartości WPI do 50 % w ogólnej ilości białka nie miała wpływu na właściwości emulsji po suszeniu rozpyłowym. Emulsje zawierające ≥ 70 % frakcji białek serwatkowych po suszeniu i rekonstrukcji w wodzie wykazywały znaczący wzrost rozmiaru kuleczek. Analiza składu białek na powierzchni rozdziału faz w emulsjach przed suszeniem i emulsjach rekonstruowanych, wykazała, że: a) w emulsjach kazeinian adsorbował się preferencyjnie na powierzchni rozdziału i stanowił prawie 90 %, gdy zawartość białek serwatkowych w ogólnej ilości białka była < 50 %; b) w emulsjach rekonstruowanych udział białek serwatkowych na powierzchni rozdziału zwiększał się. Zmianę kompozycji białek na powierzchni rozdziału faz po suszeniu tłumaczono tym, że zdenaturowane podczas suszenia białka serwatkowe uległy interakcjom z kazeiną i utworzone kompleksy adsorbowały się na powierzchni kuleczek tłuszczowych.

Kazeina i kazeiniany w porównaniu z białkami serwatkowymi charakteryzują się większą stabilnością cieplną i lepszymi właściwościami powierzchniowo czynnymi [24, 40, 47]. Fäldt i Bergenståhl [15, 16] ocenili efektywność mikrokapsułkowania białek serwatkowych i kazeinianu sodu oraz ich mieszanin w różnych proporcjach z laktozą przy zawartości oleju sojowego do 50 %. Bazując na pokryciu tłuszczem cząstek proszku stwierdzili, że najwyższą efektywność mikrokapsułkowania wykazywały układy zawierające kazeinian z laktozą (udział tłuszczu na powierzchni < 10 %), następnie kolejno kazeinian (< 30 %), białka serwatkowe z laktozą (< 55 %) i białka serwatkowe samodzielnie (do 55 %).

Wyniki badań porównujące właściwości kapsułkujące kazeinianów sodowego NaCas i wapniowego CaCas z uwzględnieniem pH emulsji zostały opublikowane przez Millqvist-Fureby i wsp. [35]. Przy zawartości 30 % oleju pokrycie powierzchni proszku NaCas zmniejszało się od 35 do < 10 % w zakresie pH emulsji od 3 do 7. CaCas wykazywał bardziej złożone zachowanie, maksymalne pokrycie 45 % powierzchni tłuszczem występowało przy pH 3, minimalne < 5 % przy pH 5,5 oraz około 25 % przy pH 7. Uzyskane wyniki autorzy interpretują zależną od pH zmianą konformacji cząstek preparatów i szybkością adsorbowania na granicy faz olej-woda oraz powietrze-woda podczas suszenia. Interpretację tę potwierdzał zależny od pH udział białka na powierzchni cząstek i stały niezależny od pH udział laktozy (zawartość ogólna laktozy wynosiła 40 %).

Keogh i wsp. [30] badali stabilność przechowalniczą (ocena sensoryczna) wysuszonych rozpyłowo emulsji oleju rybiego stabilizowanych kazeiną, w postaci kazeinianu sodu, kazeinianu wapnia lub odtłuszczonego mleka w proszku, w układzie o stosunku składników olej, białko i laktoza, odpowiednio 33 : 29 :38. Stabilność przechowalniczą badano w aspekcie warunków homogenizacji, ilości tłuszczu wolnego, tłuszczu powierzchniowego ESCA i objętości wakuoli (odpowiadającej ilości powietrza zamkniętego wewnątrz cząstek). Najmniejsze ilości tłuszczu powierzchniowego wykazywały sproszkowane emulsje stabilizowane kazeinianem sodu bez względu na zastosowane warunki homogenizacji. Jednak stabilność przechowalniczą korelowała z ilością tłuszczu wolnego nie powierzchniowego. Co istotne, najlepszą trwałość przechowalniczą wykazywały sproszkowane emulsje stabilizowane micelną kazeiną w postaci mleka odtłuszczonego (o najwyższych parametrach homogenizacji), a to przypisywano niższej objętości wakuoli.

Hogan i wsp. [25, 26] przeprowadzili badania nad właściwościami kapsułkującymi kazeinianu sodu oraz koncentratu białek serwatkowych WPC75 w układach, w których fazę zdyspergowaną stanowił olej sojowy w proporcji do składnika białkowego od 0,25 do 3,0 (co odpowiadało zawartości oleju w sproszkowanych emulsjach od 20 do 75 %). Wielkość kuleczek tłuszczowych w emulsjach rekonstruowanych zarówno w wodzie, jak i 1 % roztworze Tween 20, była większa w porównaniu z emulsjami wyjściowymi, co wskazywało na koalescencję tłuszczu podczas suszenia, zwłaszcza w układach o wysokim stosunku (>1) oleju do białka. Wraz ze wzrostem proporcji olej : białko obserwowano zmniejszenie efektywności mikrokapsułkowania od 89 do 19 % emulsji z kazeinianem sodu oraz od 59 do 4 % emulsji z koncentratu białek serwatkowych WPC75.

Vega i Roos [52]) twierdzą, że podstawową funkcją białek jest raczej emulgowanie systemu niż kapsułkowanie. Obecność białek na powierzchni proszków jest odpowiedzią na dwie sytuacje: a) nadmiar białek w roztworze, b) większa aktywność powierzchniowa białek w porównaniu z laktozą skutkuje ich adsorpcją na powierzchni rozdziału faz powietrze-woda podczas suszenia rozpyłowego.

Podsumowanie

Preparaty białkowo-tłuszczowe w proszku, otrzymywane metodą suszenia rozpyłowego emulsji stabilizowanych białkami mleka, mogą być wykorzystywane do produkcji koncentratów spożywczych, do celów kulinarnych lub dalszego przetwórstwa spożywczego, jako źródło białka i tłuszczu. Sproszkowana forma preparatów, o odpowiedniej recepturze, dostosowanej do ich przeznaczenia, powinna zapewnić im wysoką funkcjonalność, trwałość i powtarzalną jakość. Struktura cząstek wysuszonego proszku zapewniająca kapsułkowanie tłuszczu w stałej matrycy białkowo-cukrowej zależy od

proporcji podstawowych składników: tłuszczu, białka i cukru oraz warunków homogenizacji emulsji wyjściowej.

Białka mleka, ze względu na swoje właściwości powierzchniowe, głównie pełnią rolę koloidu stabilizującego emulsję, a cukry rolę wypełniacza w tworzeniu stałej matrycy proszku. Skuteczną matrycę ścianki, zapewniającą efektywne kapsułkowanie o jak najmniejszym udziale tłuszczu wolnego na powierzchni cząstek, stanowią szkliste struktury cukrów, formujące się na skutek szybkiego usuwania wody podczas suszenia. Jednak stosowanie cukrów niskocząsteczkowych o niskiej temperaturze zeszklenia, charakteryzujących się wyjątkowo wysoką termoplastycznością i higroskopijnością w stanie amorficznym, wiąże się z trudnością lub wręcz niemożnością przeprowadzenia procesu suszenia oraz niebezpieczeństwem zbrylania końcowego produktu podczas przechowywania. Laktoza jest tylko jednym z wielu węglowodanów, które mogą być z powodzeniem stosowane w tworzeniu matrycy cząstek o odpowiedniej strukturze i w mikrokapsułkowaniu lipidów metodą suszenia rozpyłowego emulsji stabilizowanych białkami mleka, zwłaszcza kazeinianem sodu.

Oprócz powszechnie stosowanych już maltodekstryn, wydaje się również możliwe wykorzystanie uszlachetnionych preparatów inuliny czy trehalozy, które charakteryzują się dobrą rozpuszczalnością w wodzie, dostatecznie wysoką temperaturą przejścia fazowego i co istotne, ochronnym działaniem na białka. Technologicznie uzasadniony jest też dodatek innych substancji, jak hydrokoloidy, emulgatory, przeciwutleniacze i sole mineralne, działających stabilizująco na emulsję i produkt gotowy. Wzajemne oddziaływanie wszystkich składników emulsji na jej stabilność przed suszeniem powinno być gruntownie poznane, by właściwie interpretować wpływ samego procesu suszenia rozpyłowego na odtwarzalność proszku do emulsji wyjściowej. Struktura cząstek ostatecznie determinuje zwilżalność, sypkość i zbrylanie sproszkowanego produktu. Poznanie tych zagadnień wymaga dalszych badań.

Literatura

- [1] Akhtar M., Dickinson E.: Whey protein–maltodextrin conjugates as emulsifying agents: An alternative to gum arabic. *Food Hydrocoll.*, 2007, **21**, 607-616.
- [2] Bhandari B.R., Hartel W.: Phase transitions during food powder production and powder stability. In: *Encapsulated and Powdered Foods*. Ch. Onwulata. Ed. CRC Press, Boca Raton, 2005, pp. 261-292.
- [3] Buma T.J.: Free fat in spray-dried whole milk 5. Cohesion. Determination, influence of particle size, moisture content and free-fat content. *Neth. Milk Dairy J.* **25**, 1971, 107-122.
- [4] Christensen K.L., Pedersen G.P., Kristensen H.G.: Physical stability of redispersible dry emulsions containing amorphous sucrose. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 2002, **53**, 147-153.
- [5] Christensen K.L., Pedersen G.P., Kristensen H.G.: Preparation of redispersible dry emulsions by spray drying. *Int. J. Pharm.*, 2001, **212**, 187-194.
- [6] Dalgleish D.G.: Food emulsions – their structures and structure-forming properties. *Food Hydrocoll.*, 2006, **20**, 415-422.

- [7] Dickinson E.: Properties of emulsion stabilized with milk proteins: Overview of some recent developments. *J. Dairy Sci.*, 1997, **80**, 2607-2619.
- [8] Danviriyakul S., McClements D. J., Decker E., Nawar W.W., Chinachoti P.: Physical stability of spray-dried milk fat emulsion as affected by emulsifiers and processing conditions. *J. Food Sci.*, 2002, **67(6)**, 2183-2189.
- [9] Darewicz M., Dziuba J.: Struktura a właściwości funkcjonalne białek mleka. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2005, **43(2)**, 1-14.
- [10] Darewicz M., Dziuba J.: Peptydy funkcjonalnie aktywne. W: *Biologicznie aktywne peptydy i białka żywności - pod red. J. Dziuby i Ł. Fornal*. WNT, Warszawa, 2009, ss. 71-94.
- [11] Dollo G., Le Corre P., Guerin A., Chevanne F., Burgot J.L., Leverage R.: Spray-dried redispersible o/w emulsions to improve oral bioavailability of poorly soluble drugs. *Eur. J. Pharm. Sci.*, 2003, **19**, 273-280.
- [12] Domian E.: Gęstość i sypkość wybranych produktów spożywczych w proszku. W: *Właściwości geometryczne, mechaniczne i strukturalne surowców roślinnych i produktów spożywczych – pod red. B. Dobrzańskiego jr i L. Mieszkalskiego*. Komitet Agrofizyki PAN, Wyd. Nauk. FRNA, Lublin 2007, ss. 96-108.
- [13] Domian E., Wąsak I.: Microencapsulation of rapeseed oil based on the spray drying method. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2008, **58 (4)**, 479-485.
- [14] Domian E., Oręziak S.: Wpływ składnika białkowego na wybrane właściwości fizyczne suszonych rozpyłowo emulsji oleju rzepakowego. *Zesz. Prob. Post. Nauk Rol.*, 2010, **553**, 63-73.
- [15] Fäldt P., Bergenståhl B.: Changes in surface composition of spray-dried food powders due to lactose crystallization. *Lebensm.-Wiss.Technol.*, 1995, **29**, 438-446.
- [16] Fäldt P., Bergenståhl B.: Fat encapsulation in spray-dried food powders. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1995, **72 (2)**, 171-176.
- [17] Fäldt P., Bergenståhl B.: Spray-dried whey protein/lactose/soybean oil emulsions.1. Surface composition and particle structure. *Food Hydrocoll.*, 1996, **10 (4)**, 421-429.
- [18] Fäldt P., Bergenståhl B.: Spray-dried whey protein/lactose/soybean oil emulsions.2. Redispersibility, wettability and particle structure. *Food Hydrocoll.*, 1996, **10 (4)**, 431-439.
- [19] Fäldt P., Bergenståhl B., Carlsson G.: The surface coverage of fat on food powders analyzed by ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis). *Food Struct.*, 1993, **12**, 225-234.
- [20] Fitzpatrick J., Barry K., Delaney C., Keogh K.: Assessment of the flowability of spray-dried milk powders for chocolate manufacture. *Lait*, 2005, **85**, 269-277.
- [21] Fortuna T., Sobolewska J.: Maltodekstryny i ich wykorzystanie w przemyśle spożywczym. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2000, **23**, 100-109.
- [22] Granelli K., Fäldt P., Appelqvist L.A., Bergenståhl B.: Influence of surface structure on cholesterol oxidation in model food powders. *J. Sci. Food Agric.*, 1996, **71**, 75-82.
- [23] Hardy J., Scher J., Banon S.: Water activity and hydration of dairy powders. *Lait*, 2002, **82**, 441-452.
- [24] Hogan S.A., McNamee B.F., O’Riordan E.D., O’Sullivan M.: Emulsification and microencapsulation properties of sodium caseinate/carbohydrate blends. *Int. Dairy J.*, 2001a, **11**, 137-144.
- [25] Hogan S.A., McNamee B.F., O’Riordan E.D., O’Sullivan M.: Microencapsulating properties of whey protein concentrate 75. *J. Food Sci.*, 2001b, **66 (5)**, 675-680.
- [26] Hogan S.A., McNamee B.F., O’Riordan E.D., O’Sullivan M.: Microencapsulating properties of sodium caseinate. *J. Agric. Food Chem.*, 2001c, **49 (4)**, 1934-1938.
- [27] Jafari S.M., Assadpoor E., Bhandari B., He Y.: Nano-particle encapsulation of fish oil by spray drying. *Food Res. Int.*, 2008, **41**, 172-183.
- [28] Jafari S.M., Assadpoor E., He Y., Bhandari B.: Re-coalescence of emulsion droplets during high-energy emulsification. *Food Hydrocoll.*, 2008b, **22**, 1191-1202.

- [29] Keogh M. K., O’Kennedy B. T.: Milk fat microencapsulation using whey proteins. *Int. Dairy J.*, 1999, **9**, 657-663.
- [30] Keogh M. K., O’Kennedy B. T., Kelly J., Auty M. A., Kelly P. M., Fureby, A.: Stability to oxidation of spray-dried fish oil powder microencapsulated using milk ingredients. *J. Food Sci.*, 2001, **66** (2), 217-224.
- [31] Kim E.H.J., Chen X.D., Pearce D.: Surface characterization of four industrial spray-dried dairy powders in relation to chemical composition, structure and wetting property. *Colloid. Surface B*, 2002, **26** (3), 197-212.
- [32] Kim E.H.J., Chen X.D., Pearce D.: Effect of surface composition on the flowability of industrial spray-dried dairy powders. *Colloid. Surface B*, 2005a, **4** 6(3), 182-187.
- [33] Kim E.H.J., Chen X.D., Pearce D.: Melting characteristics of fat present on the surface of industrial spray-dried dairy powders. *Colloid. Surface B*, 2005b, **42** (1), 1-8.
- [34] Kruk A., Ziajka S.: Koncentraty mleczne. W: *Mleczarstwo zagadnienia wybrane 2.* – pod red. S. Ziajki. Wyd. ART, Olsztyn 1997, ss. 241-294.
- [35] Millqvist-Fureby A., Burns A., Landstrom K., Bergenståhl B.: Surface activity at air-water interface in relation to surface composition of spray-dried milk protein-stabilized emulsions. In: *Food emulsions and foams.* E. Dickinson, J. Rodriguez-Patino, Eds. Royal Society of Chemistry, London 1999, p. 236.
- [36] Millqvist-Fureby A., Elofsson U., Bergenstahl B.: Surface composition of spray-dried milk protein-stabilized emulsions in relation to pre-heat treatment of proteins. *Colloid. Surface B*, 2001, **21**, 47-58.
- [37] Millqvist-Fureby A.: Characterisation of spray-dried emulsions with mixed fat phases. *Colloid. Surface B*, 2003, **31**, 65-79.
- [38] Onwulata C.I., Smith P.W., Cooke P.H., Holsinger H.G.: Physical structures of encapsulated milkfat powders. *Lebensm.-Wiss.Technol.*, 1996, **29**, 163-172.
- [39] Onwulata C.I., Smith P.W., Craig J.C., Holsinger H.G.: Physical properties of encapsulated spray-dried milkfat. *J. Food Sci.*, 1994, **59**, 316-320.
- [40] Pedersen G.P., Fäldt P., Bergenståhl B., Kristensen H.G.: Solid state characterisation of a dry emulsion: a potential drug delivery system. *Int. J. Pharm.*, 1998, **171**, 257-270.
- [41] Rennie P.R., Chen X.D., Hargreaves C., Mackereth A.R.: A study of the cohesion of dairy powders. *J. Food Eng.*, 1999, **39**, 277-284.
- [42] Roos Y.H.: Importance of glass transition and water activity to spray drying and stability of dairy powders. *Lait*, 2002, **82** (4), 475-484.
- [43] Schubert H.: Food particle technology. Part I: Properties of particles and particulate food systems. *J. Food Eng.*, 1987, **6**, 1-32.
- [44] Schubert H., Ax K., Behrend O.: Product engineering of dispersed systems. *Trends Food Sci. Technol.*, 2003, **14**, 9-16.
- [45] Sheu T.Y., Rosenberg M.: Microstructure of microcapsules consisting of whey proteins and carbohydrates. *J. Food Sci.*, 1998, **63** (3), 491-494.
- [46] Sikorski Z.E.: *Chemia żywności.* WNT, Warszawa 2002.
- [47] Sliwinski E.L., Lavrijsen B.W.M., Vollenbroek J.M., van der Stege H.J., Van Boekel M.A.J.S., Wouters J.T.M.: Effects of spray drying on physicochemical properties of milk protein-stabilised emulsions. *Colloid. Surface B*, 2003, **31**, 219-229.
- [48] Stauffer C.E.: *Emulgatory.* WNT, Warszawa 1999.
- [49] Sułek A., Domian E.: Wpływ ciśnienia homogenizacji na zawartość tłuszczu powierzchniowego w suszonych rozpyłowo emulsjach stabilizowanych białkami mleka. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2010, **73** (6), 168-176.

- [50] Vega C., Goff H.D., Roos Y.H.: Casein molecular assembly affects the properties of milk fat emulsions encapsulated in lactose or trehalose matrices. *Int. Dairy J.*, 2007, **17**, 683-695.
- [51] Vega C., Kim E.H.J., Chen X.D., Roos Y.H.: Solid-state characterization of spray-dried ice cream mixes. *Colloid. Surface B*, 2005, **45**, 66-75.
- [52] Vega C., Roos Y.H.: Invited review: Spray-dried dairy and dairy-like – Emulsions compositional considerations. *J. Dairy Sci.*, 2006, **89** (2), 383-401.
- [53] Vignolles M.L., Jeantet R., Lopez C., Schuck P.: Free fat, surface fat and dairy powders: interactions between process and product. A review. *Lait*, 2007, **87**, 187-236.
- [54] Westergaard V.: *Technologia mleka w proszku. Odparowanie i suszenie rozpyłowe*. Niro A/S, Kopenhaga, Dania 2004.
- [55] Young S.L., Sarda X., Rosenberg M.: Microencapsulating properties of whey proteins. 1. Microencapsulation of anhydrous milk fat. *J. Dairy Sci.*, 1993, **76**, 2868-2877.
- [56] Young S.L., Sarda X., Rosenberg M.: Microencapsulating properties of whey proteins. 2. Combination of whey proteins with carbohydrates. *J. Dairy Sci.*, 1993b, **76**, 2878-2885.

PROFILE OF SPRAY-DRIED EMULSIONS STABILISED BY MILK PROTEINS

S u m m a r y

This review highlights the issues referring to spray drying of oil-in-water emulsions that are stabilized by milk proteins. Discussed were the role of emulsion components (sugars and milk proteins) in forming a matrix of particles during the spray drying process, and described were those properties of powdered emulsions that were associated with the powder form (wettability, flowability, caking susceptibility). Presented were the data on the micro-encapsulation efficiency of lipids, free fat on the surface of dry particles, as well as on the reproduction of parent emulsion after the reconstitution of powder in water from the point of view of the composition of emulsion that underwent spray-drying. Milk proteins play mainly the role of an emulsion stabilizing colloid, whereas sugars play the role of filler when a solid powder matrix is being formed. Compared to whey proteins, caseins and caseinians show a higher thermal stability and better surface properties; therefore, they provide a better stability of dried emulsions. Glassy structures of low-molecular-weight sugars that form because water is quickly removed during drying constitute an effective wall matrix, which guarantees efficient encapsulation with the possible lowest content of free fat on the surface of particles.

Key words: milk proteins, spray drying, fat micro-encapsulation ☒