

Ewa Domian, Ewa Świrydow, Jan Cenkier

Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

e-mail: ewa_domian@sggw.pl

SKROBIA MODYFIKOWANA TYPU OSA W MIKROKAPSULKOWANIU LIPIDÓW METODĄ SUSZENIA ROZPYŁOWEGO – STAN BADAŃ

Streszczenie: W opracowaniu omówiono dostępne dane z zakresu mikrokapsułkowania lipidów metodą suszenia rozpyłowego z wykorzystaniem skrobi modyfikowanej typu oktenylobursztynian skrobiowy (OSA). Omówiono właściwości skrobi OSA oraz przedstawiono dane odnośnie do efektywności mikrokapsułkowania i stabilności oksydatywnej mikrokapsułkowanego oleju w matrycach z jej udziałem. Skrobia modyfikowana typu OSA spełnia wiele wymagań efektywnego enkapsulanta, takich jak dobra rozpuszczalność w wodzie, tworzenie roztworów o niskiej lepkości, zdolność tworzenia filmów, a także stabilizowanie emulsji. Jako substancja stosunkowo niedroga może stanowić alternatywę dla gumy arabskiej czy preparatów białek mleka. Tak jak w przypadku innych hydrokoloidów węglowodanowych i białkowych stosowanie skrobi OSA w połączeniu z niskocząsteczkowymi cukrami prowadzi do zwiększenia efektywności procesu i uszczelnienia matrycy na działanie tlenu.

Słowa kluczowe: skrobia modyfikowana OSA, suszenie rozpyłowe, mikrokapsułkowanie lipidów.

1. Wstęp

Mikrokapsułkowanie jest to proces, w którym następuje fizyczne zamknięcie wrażliwych, lotnych czy reaktywnych substancji w heterogenicznej lub homogenicznej matrycy [Gouin 2004]. Matrycę tę stanowią polimery będące materiałem nośnikowym, chroniącym zamknięty w kapsułce rdzeń przed środowiskiem zewnętrznym i reakcjami, które mogłyby powodować niekorzystne zmiany w mikrokapsułkowanym materiale. Proces ten pozwala na przedłużenie stabilności wrażliwego rdzenia, a także zapewnia kontrolowane uwalnianie się substancji z kapsułki w trakcie procesu technologicznego. Ponadto umożliwia rozdzielenie substancji recepturowych, które mogą ze sobą reagować czy negatywnie na siebie oddziaływać [Dłużewska 2008; Hogan i in. 2001; Yan-Li i in. 2010].

Mikrokapsułkowanie jest techniką powszechnie wykorzystywaną w różnych branżach przemysłu, w tym także w przemyśle spożywczym [Onwulata 2005].

Technologia ta daje szerokie możliwości do produkcji ciekłych produktów spożywczych w postaci proszków. Produkty takie są łatwiejsze w dozowaniu i włączaniu do sypkich, suchych mieszanek spożywczych [Domian 2011; Yan-Li i in. 2010]. Istotne znaczenie ma także kontrolowane zarówno pod względem miejsca, jak i czasu uwalnianie substancji rdzenia z kapsułki. Umożliwia to zastosowanie dodatku tej substancji w optymalnej dawce i jej uwolnienie w ściśle określonych warunkach. Dzięki temu mikrokapsułkowane produkty i dodatki do żywności są efektywniej wykorzystywane oraz zwiększa się zakres ich stosowania [Dłużewska 2008].

Proces mikrokapsułkowania w przemyśle spożywczym wykorzystywany jest do powlekania wrażliwych i lotnych aromatów, barwników, olejów roślinnych, oleożywic, emulsji napojowych czy oleju rybiego [Dłużewska 2008; Gharsallaoui i in. 2007; Loksuwan 2007]. Znanych jest wiele wyników badań, w których mikrokapsułkowano aromaty [Krishnan i in. 2005; Murúa-Pagola i in. 2009; Soottitantawat i in. 2005a; Soottitantawat i in. 2005b]. Istnieją również badania dotyczące powlekania oleju rybiego i innych preparatów bogatych w wielonienasycone kwasy tłuszczowe [Drusch i Berg 2008; Drusch i in. 2006a; Drusch i in. 2006b; Serfert i in. 2009]. Technologia ta wykorzystywana była także w przemyśle koncentratów spożywczych do kapsułkowania oleożywic kardamonu, pieprzu czy kminku [Kanakdande i in. 2007; Krishnan i in. 2005; Shaikh i in. 2006]. Również technologia produkcji emulsji napojowych, oparta na procesie mikrokapsułkowania, pozwala na otrzymanie stabilnego produktu w formie proszku [Dłużewska i Lichočka 2005; Given 2009; Taherian i in. 2006].

Celem pracy jest przedstawienie dostępnych danych z zakresu mikrokapsułkowania lipidów metodą suszenia rozpyłowego z wykorzystaniem skrobi modyfikowanej typu oktenylobursztynian skrobiowy (OSA).

2. Charakterystyka mikrokapsułkowania metodą suszenia rozpyłowego

Proces mikrokapsułkowania może być prowadzony różnymi metodami w zależności od rodzaju powlekanego materiału, matrycy, kosztów, finalnego rozmiaru kapsułek i ich formy [Onwulata 2005]. Gharsallaoui i in. [2007] wśród metod mikrokapsułkowania wymieniają między innymi suszenie rozpyłowe, chłodzenie rozpyłowe, ekstruzję, koacerwację, inkluzję molekularną, współkrystalizację czy powlekanie w złożu fluidalnym. W przemyśle spożywczym najpowszechniej wykorzystywaną metodą kapsułkowania jest suszenie rozpyłowe [Jafari i in. 2008; Krishnan i in. 2005; Onwulata 2005]. Jest to związane ze stosunkowo niskim kosztem procesu, dużą dostępnością sprzętu, a także z małym obciążeniem cieplnym materiału, co umożliwia stosowanie go do substancji wrażliwych na działanie wysokich temperatur [Gharsallaoui i in. 2007; Gouin 2004]. Metoda ta polega na rozpylaniu w komorze suszarki roztworu, zawiesiny lub emulsji i wysuszeniu jej do postaci proszku. Każda z cząstek stanowi mikrokapsułkę o kulistym lub nieregularnym kształcie. Wewnątrz

kapsułki znajduje się hydrofobowa substancja aktywna, natomiast związki hydrofilowe tworzą jej zewnętrzną otoczkę [Dłużewska 2008; Onwulata 2005]. Otrzymany proszek jest oddzielany od powietrza suszącego w filtrach lub cyklonach [Gharsallaoui i in. 2007]. Stosowane temperatury suszenia dla powietrza wlotowego wynoszą od 150 do 220°C. Jednakże dzięki chłodzącemu efektowi związanemu z gwałtownym odparowywaniem wody temperatura cząstek osiąga maksymalnie temperaturę termometru mokrego powietrza suszącego (50-80°C). Ponadto proces zachodzi błyskawicznie, dzięki czemu produkt jest krócej narażony na działanie wysokich temperatur niż w tradycyjnych metodach suszenia. Wiąże się to z małą degradacją cieplną suszonego materiału. Suszenie rozpyłowe może być zatem stosowane do mikrokapsułkowania lotnych aromatów, olejów i innych substancji termolabilnych.

Gouin [2004] uważa, że jednym z głównych ograniczeń stosowania techniki suszenia rozpyłowego w mikrokapsułkowaniu składników żywności jest ograniczona ilość dostępnych materiałów nośnikowych. Dobór odpowiedniego materiału nośnikowego jest ważnym krokiem przy projektowaniu procesu mikrokapsułkowania [Domian i Wąsak 2008; Murúa-Pagola i in. 2009]. Musi on spełniać wiele wymagań, takich jak wysoka rozpuszczalność w wodzie, tworzenie roztworów o stosunkowo niskiej lepkości przy stężeniu na poziomie 35-45%, i mieć właściwości emulgujące oraz stabilizujące. Idealny nośnik powinien być również mało reaktywny, niehigroskopijny, mieć łagodny smak i niski koszt [Hogan i in. 2001; Murúa-Pagola i in. 2009]. Jako matryce stosowane są różnego rodzaju wysokocząsteczkowe polimery, takie jak gumy, węglowodany czy białka w połączeniu z niskocząsteczkowymi cukrami.

Najczęściej stosowanymi białkami w procesie mikrokapsułkowania metodą suszenia rozpyłowego są białka mleka i żelatyna [Gharsallaoui i in. 2007]. Sułek i Domian [2010] twierdzą, że najważniejszymi z punktu widzenia mikrokapsułkowania preparatami białek mleka są koncentraty białek mleka, kazeinian sodu i wapnia oraz koncentraty i izolaty białek serwatkowych. Białka charakteryzują się znacznie lepszymi właściwościami powierzchniowo czynnymi w porównaniu z gumami czy polisacharydami. Ich właściwości emulgujące wynikają z obecności w cząsteczce zarówno aminokwasów hydrofilowych, jak i aminokwasów hydrofobowych. Białko zyskuje zdolność emulgowania dopiero po rozfałdowaniu, które następuje wtedy, gdy znajdzie się ono na granicy faz [Domian 2011]. Hogan i in. [2001] twierdzą jednak, że stosunkowo wysoki koszt białek mleka ogranicza ich stosowanie w procesie mikrokapsułkowania. Stosuje się zatem mieszaniny białek z węglowodanami. W układach takich białka pełnią funkcję emulgatora, natomiast niskocząsteczkowe cukry czy hydrolizaty skrobi stają się wypełniaczem matrycy mikrokapsułki [Hogan i in. 2001; Sułek i Domian 2010]. Zastosowanie mieszaniny białek i cukrów pozwala na zwiększenie efektywności mikrokapsułkowania powyżej 90% [Gharsallaoui i in. 2007]. Białkowa błona na powierzchni kropel zapobiega ich flokulacji i koalescencji. Cukry stabilizują białka i tworzą amorficzną matrycę, która gwarantuje większą stabilność mikrokapsułki [Domian 2011].

Popularnym materiałem nośnikowym stosowanym w przemyśle spożywczym od wielu lat jest guma arabska [Rascón i in. 2001; Sarkar i Singhal 2011]. Substancja ta efektywnie stabilizuje emulsje typu olej w wodzie w szerokim zakresie pH, dobrze się rozpuszcza w wodzie i zapewnia bardzo dobrą retencję aromatów podczas procesu suszenia (powyżej 90%). Jednakże wysoki koszt oraz mała dostępność tej substancji ogranicza możliwość jej stosowania na skalę przemysłową. Poszukuje się zatem tańszego materiału, który miałaby równie dobre właściwości mikrokapsułkujące [Turchiuli i in. 2005].

Substancją, która stanowi alternatywę dla gumy arabskiej, jest skrobia modyfikowana. Jest ona równie efektywna, a jednocześnie szerzej dostępna i stosunkowo tania [Krishnan i in. 2005].

3. Charakterystyka i właściwości skrobi modyfikowanej typu OSA

Skrobia jest polisacharydem, którego jednostkę budulcową stanowi cząsteczka α -D-glukozy. Skrobia natywna jest z natury hydrofilowa, nie wykazuje zatem właściwości powierzchniowych [Murúa-Pagola i in. 2009]. Istnieje jednak możliwość nadania jej tych właściwości na drodze modyfikacji chemicznej. W wyniku estryfikacji grup hydroksylowych skrobi hydrofobowym podstawnikiem zyskuje ona charakter amfifilowy. Jedną z najczęściej stosowanych tego typu modyfikacji jest estryfikowanie skrobi bezwodnikiem kwasu oktenylobursztynowego w środowisku alkaicznym [Magnusson i Nilsson 2010; Nilsson i Bergenståhl 2007]. Otrzymana w ten sposób pochodna, nazywana jest oktenylobursztynianem skrobiowym (OSA). Podstawnik może zostać przyłączony do 2, 3 i 6 węgla w cząsteczce glukozy w ilości nieprzekraczającej 3% s.s. (stopień substytucji D.S. \sim 0,02). Taki stopień substytucji jest typowy dla preparatów handlowych, gdyż jego zwiększenie nie wywoływałoby polepszenia właściwości powierzchniowych skrobi [Magnusson i Nilsson 2010; Nilsson i Bergenståhl 2007; Shogren i in. 2000].

Amfifilowa skrobia OSA może adsorbować się na granicy faz i przestrzennie stabilizować emulsję typu o/w. Zawady przestrzenne utworzone przez rozgałęzienia polimeru uniemożliwiają zbliżanie się kropelek olejowych i ich agregację [Tesch i in. 2002]. Modig i in. [2006] twierdzą, że znaczne zwiększenie stabilizacji przestrzennej emulsji następuje już przy niewielkim stężeniu skrobi. Ponadto polimer ten powoduje wzrost lepkości fazy ciągłej układu, co dodatkowo stabilizuje emulsję. Oktenylobursztynian skrobiowy działa jednocześnie jak surfaktant i stabilizator modyfikujący teksturę fazy ciągłej emulsji [Tesch i in. 2002].

Przyłączenie do łańcucha skrobiowego anionowej grupy oktenylobursztynianowej nadaje mu także charakter jonowy, dzięki czemu zyskuje on zdolność elektrostatycznego stabilizowania emulsji typu olej w wodzie [Nilsson i Bergenståhl 2007]. Yusoff i Murray [2011] udowodnili, że skrobia typu OSA może również efektywnie stabilizować emulsję o/w z wykorzystaniem mechanizmu Pickering, polegającego

na adsorpcji na granicy faz cząstek stałych o średnicy mniejszej niż średnica kropli fazy wewnętrznej.

Powyższe właściwości preparatów skrobi OSA sprawiły, że mogą być one wykorzystywane w przemyśle spożywczym jako emulgatory i stabilizatory w skoncentrowanych emulsjach napojowych, w sosach majonezowych i dressingach, a także w procesie kapsułkowania olejów, aromatów i witamin metodą suszenia rozpyłowego [Shogren i in. 2000].

4. Wykorzystanie skrobi typu OSA w procesie mikrokapsułkowania

Oktenylobursztynian skrobiowy spełnia wszystkie wymagania stawiane materiałom nośnikowym wykorzystywanym do mikrokapsułkowania metodą suszenia rozpyłowego. Oprócz właściwości emulgujących i stabilizujących ma on również zdolność tworzenia filmów. W wyniku modyfikacji staje się również stosunkowo dobrze rozpuszczalny w wodzie [Bai i Shi 2011].

W procesie mikrokapsułkowania metodą suszenia rozpyłowego rzadko wykorzystuje się długie polimery skrobi OSA. Jej wodne roztwory charakteryzują się większą lepkością w porównaniu z roztworami innych skrobi modyfikowanych. Thirathumthavorn i Charoenrein [2002] twierdzą, że jest to spowodowane efektem asocjacji hydrofobowych łańcuchów oraz tworzeniem kompleksów amylozy z hydrofobowymi podstawnikami OSA. Wysoka lepkość jest problemem przy suszeniu rozpyłowym, dlatego preparaty skrobi OSA poddaje się procesom depolimeryzacji. Murúa-Pagola i in. [2009] wśród metod depolimeryzacji wymieniają między innymi hydrolizę enzymatyczną i hydrolizę kwasową.

Preparaty skrobi OSA w roztworach wodnych są prawie bezbarwne i bez smaku. Nie modyfikują one naturalnego smaku oraz barwy mikrokapsułkowanego produktu [Tesch i in. 2002]. Ponadto skrobia jest polimerem, który charakteryzuje się temperaturą przejścia szklistego w zakresie od 151 do 243°C, dzięki czemu może być poddawana działaniu wysokich temperatur stosowanych w procesie suszenia i nie ulega przemianom szklistej.

Preparaty oktenylobursztynianu skrobiowego mogą być stosowane w stężeniach wynoszących nawet 50%, podczas gdy stosowane stężenia gumy arabskiej to 35% suchej substancji. Wysoka koncentracja substancji nośnikowej pozwala na zmniejszenie strat mikrokapsułkowanego materiału i zwiększenie wydajności suszenia rozpyłowego [Pegg i Shahidi 2008]. Wielkość kropli w emulsjach stabilizowanych skrobią OSA nie przekracza 2 μm . Emulsje takie są stabilne zarówno bezpośrednio po wytworzeniu, jak i podczas przechowywania [Dłużewska 2008; Pegg i Shahidi 2008].

Pegg i Shahidi [2008] twierdzą, że helikalna struktura amylozy ma zdolność zamykania cząsteczek aromatów, tworząc z nimi trwałe kompleksy. Preparaty skrobi OSA niejednokrotnie były wykorzystywane jako materiał nośnikowy podczas mikrokapsułkowania aromatów [Krishnan i in. 2005; Murúa-Pagola i in. 2009;

Soottitantawat i in. 2005a; Soottitantawat i in. 2005b]. Soottitantawat i in. [2005] mikroapsułkowali D-limomen w różnych matrycach (guma arabska, maltodekstryny, skrobia OSA). Mikroapsułki, w których materiałem nośnikowym była skrobia OSA, wykazywały największą stabilność podczas przechowywania. Za wskaźnik stabilności uznano stopień uwalniania się aromatu z mikroapsułki oraz stopień jego utlenienia w trakcie przechowywania. W innych badaniach mikroapsułkowano L-mentol z wykorzystaniem dwóch preparatów skrobi OSA oraz gumy arabskiej. W układach zawierających preparaty skrobi OSA retencja aromatu wynosiła od 79 do 87%, podczas gdy w układach, w których matrycę stanowiła guma arabska, od 68 do 72% [Soottitantawat i in. 2005b]. Podobne wyniki uzyskali Murúa-Pagola i in. [2009], którzy mikroapsułkowali olejek pomarańczowy w matrycach zawierających różne skrobie modyfikowane. W układach zawierających skrobie OSA retencja aromatu wyniosła 94,75%, podczas gdy w układach zawierających fosforan skrobiowy i skrobię acetylowaną wyniosła ona odpowiednio 55,75 i 61,31%.

Skrobia modyfikowana typu OSA była wykorzystywana jako materiał nośnikowy w procesie mikroapsułkowania oleju rybiego. Anwar i Kunz [2011] kapsułkowali olej rybi w matrycach zbudowanych z czterech różnych materiałów powlekających. Suche emulsje otrzymywano trzema metodami, takimi jak: suszenie rozpyłowe (SD), natryskiwanie emulsji na granulki nośnika (GD) i liofilizacja (FD). Autorzy wykazali, że zastosowanie matrycy zawierającej 65% (s.s.) oktenylobursztynianu skrobiowego i 10% (s.s.) rozpuszczalnych węglowodanów sojowych (SSPS) pozwoliło uzyskać najlepsze efektywności mikroapsułkowania w metodzie GD – 99,39% i metodzie SD – 88,30%. Mikroapsułki otrzymane metodą suszenia rozpyłowego były stabilne przez 5 tygodni przechowywania, a zawartość propanalu nie przekraczała 20 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ oleju. Po tym okresie procesy oksydacyjne nasiliły się i nastąpił wzrost zawartości propanalu, która osiągnęła wartość $102,39 \pm 0,06 \mu\text{mol}/\text{kg}$ oleju w 8 tygodniu. W pozostałych emulsjach procesy utleniania były intensywniejsze i zawartość propanalu większa.

Serfert i in. [2009] również mikroapsułkowali olej rybi w matrycy zbudowanej z różnych preparatów skrobi OSA. Efektywność mikroapsułkowania wynosiła od 92,5 do 96,4% i była uzależniona od masy cząsteczkowej użytego preparatu skrobi oraz wysokości temperatury wlotowej i wylotowej w suszarce. Autorzy wykazali, że dobór parametrów procesu suszenia i odpowiedniego materiału nośnikowego wpływa na zmniejszenie tempa przemian oksydacyjnych, a także na zwiększenie efektywności mikroapsułkowania.

Drusch i in. [2006a] badali stabilność oksydacyjną oleju rybiego mikroapsułkowanego w matrycy zawierającej 4,5% preparatu skrobi OSA i 22,5% syropu glukozowego. Dowiedli, że w przypadku mikroapsułek zawierających skrobię stabilność oleju zależna była od warunków przechowywania, takich jak temperatura i wilgotność względna powietrza. Podwyższona wilgotność i temperatura wpływały na zwiększenie przepuszczalności matrycy skrobiowej. Wówczas następowało uwalnianie oleju z wnętrza mikroapsułki i przyspieszenie jego utleniania.

Cenkier i Domian [2012] w wyniku suszenia rozpyłowego emulsji oleju rzepakowego z udziałem skrobi OSA otrzymali drobnoziarniste proszki, o efektywności mikrokapsułkowania wynoszącej 95-98% w przypadku proszków zawierających 20 lub 40% oleju w suchej substancji oraz 54-58% w przypadku suchych emulsji o zawartości oleju w suchej substancji wynoszącej 60%.

Jafari i in. [2008] badali wpływ metody homogenizacji i rodzaju zastosowanej substancji stabilizującej na właściwości emulsji i efektywność procesu mikrokapsułkowania. Zastosowanymi materiałami nośnikowymi były: preparat skrobi OSA i koncentrat białek serwatkowych (WPC). W przypadku emulsji homogenizowanych z wykorzystaniem homogenizatora typu rotor-stator zawartość tłuszczu wolnego na powierzchni mikrokapsulek zawierających skrobię była prawie dwukrotnie większa niż w mikrokapsułkach zawierających WPC. Natomiast w przypadku emulsji otrzymanych w procesie mikrofluidyzacji lub homogenizacji ultradźwiękowej większą zawartością tłuszczu wolnego charakteryzowały się układy zawierające WPC.

Według Druscha i Mannino [2009] sól sodowa oktenylobursztynianu skrobiowego jest materiałem, który może być wykorzystywany w procesie kapsułkowania preparatów bogatych w nienasycone kwasy tłuszczowe, zapewniając odpowiednią ochronę rdzenia przed procesami utleniania.

5. Efektywność mikrokapsułkowania i czynniki na nią wpływające

W emulsjach suszonych rozpyłowo pewna ilość oleju nie zostaje zamknięta wewnątrz kapsułki. Kralovec i in. [2012] twierdzą, że ilość ta jest dość znaczna, co jest wadą suszenia rozpyłowego. Ilość oleju niezamkniętego wewnątrz kapsułki jest czynnikiem determinującym jakość gotowego produktu [Drusch i Berg 2008]. Tłuszcz ten określany jest jako tłuszcz wolny i znajduje się on zarówno na powierzchni kapsułki, jak i w porach i kapilarach matrycy [Vignolles i in. 2007]. Każdy tłuszczowy produkt w formie proszku ma na powierzchni cząstek cienką warstwę tłuszczu. Według Vega i Roosa [2006], przy założeniu, że proszek jest przechowywany w prawidłowych warunkach, tłuszcz wolny ma duży wpływ na takie właściwości proszku, jak zdolność płynięcia, zwilżalność czy stabilność oksydacyjna. Jednakże tłuszcz wolny jest bardzo szerokim pojęciem. Definicja określająca go jako ilość tłuszczu ekstrahowanego z proszku przez rozpuszczalnik organiczny nie precyzuje rodzaju rozpuszczalnika, czasu kontaktu czy temperatury, co utrudnia określenie jego dokładnego wpływu na właściwości proszku. Vignolles i in. [2007] zdefiniowali tłuszcz wolny jako tłuszcz, który nie został całkowicie otoczony i stabilizowany przez amfifilowe molekuly materiału nośnikowego. Nie jest on zatem w pełni chroniony przez amorficzną matrycę wytworzoną w procesie suszenia. Jest on zlokalizowany na powierzchni, ale też wewnątrz cząstki proszku. W zależności od czasu trwania ekstrakcji wydobywane są różne frakcje tłuszczu wolnego. Kim i in. [2002] wyróżnili wolny tłuszcz powierzchniowy, wolny tłuszcz wewnętrzny i tłuszcz zakapsułkowany, uzyskiwane odpowiednio po 10 min, 24 i 48 godzinach ekstrakcji.

Jednym z najważniejszych parametrów charakteryzujących mikro kapsułkowany proszek jest efektywność procesu mikro kapsułkowania. Efektywnością mikro kapsułkowania nazywana jest ilość materiału rdzenia zamkniętego wewnątrz kapsułki. Jej wartość zależy od ilości tłuszczu wolnego i jest wyrażana jako stosunek tłuszczu zamkniętego w matrycy do tłuszczu całkowitego. W przypadku mikro kapsułkowania olejów, które nie są lotne, ilość tłuszczu całkowitego jest równa ilości oleju obecnego w emulsji [Jafari i in. 2008].

W praktyce doświadczalnej efektywność mikro kapsułkowania uzyskiwana w procesie suszenia rozpyłowego wynosiła przykładowo 93,99% dla mikro kapsułkowania oleju sojowego, 92,5-96,4% dla oleju rybiego czy 51-92% dla oleju lnianego [Hogan i in. 2001; Serfert i in. 2009; Tonon i in. 2011]. Retencja aromatów przyjmuje mniejsze wartości ze względu na lotność substancji aromatycznych. Uzyskiwana w badaniach retencja D-limonenu wynosiła 7-99%, podczas gdy retencja l-mentolu 68-87% [Soottitantawat i in. 2005a; Soottitantawat i in. 2005b].

W ostatnich latach przedmiotem wielu badań była poprawa efektywności mikro kapsułkowania aromatów i olejów. Miało to na celu zmniejszenie strat lotnych składników, zwiększenie trwałości przechowalniczej otrzymywanych preparatów, a przede wszystkim uzyskanie wysokiej jakości proszków. Na efektywność mikro kapsułkowania wpływ mają między innymi właściwości materiałów nośnikowych i właściwości rdzenia, ale także właściwości emulsji oraz parametry procesu suszenia.

Homogenizacja jest kluczowym etapem w procesie mikro kapsułkowania. Właściwe rozdrobnienie fazy wewnętrznej emulsji decyduje o stabilności układu, a także o efektywności mikro kapsułkowania. W procesie homogenizacji wysokociśnieniowej na wielkość kuleczek tłuszczowych wpływ mają: czas homogenizacji, zastosowane ciśnienie, liczba stopni homogenizacji i temperatura oraz zawartość tłuszczu [Jafari i in. 2008]. Zwiększenie czasu i ciśnienia homogenizacji powoduje uzyskanie mniejszych kropli fazy wewnętrznej. Zbyt intensywny proces może jednak doprowadzić do zwiększenia się rozmiaru kropli [Janiszewska i in. 2001]. Sułek i Domian [2010] wykazały, że zwiększenie ciśnienia homogenizacji powodowało zmniejszenie zawartości tłuszczu wolnego na powierzchni cząstek. Tym samym, stosując wyższe ciśnienie podczas emulgacji, autorki uzyskały wyższą efektywność mikro kapsułkowania. Soottitantawat i in. [2005] suszyli emulsje o różnym stopniu rozdrobnienia fazy wewnętrznej. Wykazali, że w układach, w których krople emulsji były mniejsze, zawartość tłuszczu powierzchniowego również była mniejsza. Przykładowo zawartość tłuszczu wolnego na powierzchni cząstek wynosiła 1,25 i 0,43% odpowiednio dla emulsji o rozmiarze kropli 2,12 μm i 0,66 μm . Mniejszym zawartościom tłuszczu powierzchniowego odpowiadały większe wartości retencji mikro kapsułkowanego aromatu. Podobne wyniki uzyskali Jafari i in. [2008], mikro kapsułkując olej rybi. Zawartość tłuszczu wolnego wynosiła 170 mg/100g proszku dla emulsji, w której średnica kropli d_{43} była równa 0,21 μm i 540 mg/100g proszku dla emulsji, w której średnica kropli d_{43} wynosiła 2,2 μm .

Dobór odpowiedniego materiału powlekającego decyduje o efektywności procesu. Gharsallaou i in. [2007] twierdzą, że właściwości powierzchniowe materiału nośnikowego decydują o efektywności mikrokapsułkowania. Zastosowanie materiałów posiadających dobre właściwości powierzchniowo czynne umożliwia uzyskanie wyższych wartości efektywności mikrokapsułkowania. Wielu autorów badało wpływ składu matrycy na uzyskiwaną efektywność mikrokapsułkowania. Anwar i Kunz [2011] uzyskali efektywność mikrokapsułkowania oleju rybiego w zakresie od 68,03 do 89,97% w zależności od składu matrycy. Hogan i in. [2001] badali wpływ stopnia scukrzenia maltodekstryny na efektywność mikrokapsułkowania oleju sojowego. Efektywność zwiększała się istotnie od 0 do 88,4% wraz ze wzrostem wartości równoważnika glukozy (DE) od 0 do 28. Dalszy wzrost DE od 28 do 50 nie powodował istotnego zwiększenia efektywności mikrokapsułkowania.

Efektywność mikrokapsułkowania zależy również od składu emulsji. Uzyskana przez Tonona i in. [2011] efektywność mikrokapsułkowania oleju lnianego wynosiła od 51 do 92% w zależności od koncentracji stałej substancji i oleju. Zawartość oleju w emulsji okazała się czynnikiem, który miał największy wpływ na efektywność procesu. Przy większej koncentracji oleju zawartość tłuszczu wolnego na powierzchni cząstek proszku była większa, a efektywność mikrokapsułkowania mniejsza.

Frascareli i in. [2012] wykazali, że retencja mikrokapsułkowanego olejku kawowego zmniejszała się wraz ze wzrostem zawartości fazy olejowej w emulsji. Natomiast większy udział suchej substancji powodował zwiększenie retencji, a więc efektywności mikrokapsułkowania. Jest to związane z lepkością emulsji, która przy stałej zawartości suchej substancji zwiększa się wraz ze zmniejszającym się udziałem oleju. Większa lepkość utrudnia dyfuzję oleju na powierzchnię tworzących się cząstek proszku [Frascareli i in. 2012; Vignolles i in. 2007]. Zależność ta została również stwierdzona w badaniach Tonona i in. [2011], którzy mikrokapsułowali olej lniany. Ponadto stwierdzili oni, że większa efektywność mikrokapsułkowania wiązała się ze zmniejszeniem się stopnia utlenienia tłuszczu w otrzymanych przez nich proszkach. Autorzy twierdzą, że niższa efektywność powoduje zwiększenie się ilości oleju powierzchniowego, który nie jest chroniony przed procesami utleniania.

6. Stabilność oksydacyjna mikrokapsułkowanego oleju

Tłuszcz w produktach spożywczych często występuje w formie emulsji typu olej w wodzie. Jest on wówczas szczególnie narażony na procesy oksydacyjne ze względu na dużą powierzchnię, która ułatwia jego kontakt z rozpuszczonymi w fazie wodnej prooksydantami [Waraho i in. 2011]. Tłuszczowe preparaty otrzymane w procesie mikrokapsułkowania metodą suszenia rozpyłowego, jak każda emulsja typu olej w wodzie, również ulegają przemianom oksydacyjnym. Jednakże bariera, jaką jest matryca oddzielająca tłuszczowy rdzeń od środowiska zewnętrznego, znacznie ogranicza te procesy [Turchiuli i in. 2005]. Według Gharsallaoui i in. [2007] głównym celem mikrokapsułkowania wielonienasyconych kwasów tłuszczowych jest

ograniczenie lub całkowite zahamowanie autooksydacji tłuszczu. Keogh i in. [2003] twierdzą, że główną korzyścią wynikającą z mikroenkapsulowania oleju rybiego jest możliwość zamiany oleju w formę proszku, przez co zwiększa się jego trwałość przechowalnicza. Tonon i in. [2011] podkreślają jednak, że mikroenkapsulowanie olejów oprócz przedłużenia ich trwałości pozwala dodatkowo na ich kontrolowane uwalnianie, co ułatwia suplementację żywności wielonienasyconymi kwasami tłuszczowymi.

Przemiany oksydacyjne zachodzące w mikroenkapsulowanym w modyfikowanej skrobi OSA oleju były przedmiotem wielu badań [Anwar i Kunz 2011; Drusch i in. 2006a; Serfert i in. 2009]. W badaniach procesy utleniania oleju były monitorowane poprzez analizę parametrów, takich jak zawartość dienów sprzężonych, liczba nadtlenkowa czy zawartość propanalu. Dieny sprzężone i nadtlenki są pierwotnymi produktami procesu autooksydacji tłuszczu. Propanal natomiast jest głównym lotnym aldehydem powstającym podczas utleniania tłuszczu [Drusch i in. 2006b].

Drusch i in. [2006a] badali stabilność oksydacyjną mikroenkapsulowanego oleju rybiego, przechowywanego w różnych warunkach wilgotności względnej powietrza (11, 33, 48-59%) i temperatury (5, 20 i 40°C). Stwierdzili oni, że przebieg reakcji utleniania w pewnym stopniu zależy od temperatury, ale w znacznie większym stopniu od wilgotności względnej powietrza. Temperatura przechowywania nie wpływała znacznie na proces oksydacji w próbkach przechowywanych w warunkach wilgotności względnej powietrza (RH) 11 i 33%. Istotne zwiększenie zawartości wodoronadtlenków wraz ze wzrostem temperatury nastąpiło tylko w przypadku próbek przechowywanych w warunkach wilgotności 48-59%. Analizowane parametry opisujące proces utleniania przyjmowały najwyższe wartości w próbkach przechowywanych przy RH równym 59%. Po 17 dniach przechowywania w temperaturze 5°C zawartość dienów sprzężonych wyniosła $48,7 \pm 5,4$ mmol/kg oleju, wodoronadtlenków $251 \pm 23,7$ mmol/kg oleju, a propanalu $28,1 \pm 0,4$ mmol/kg oleju. Autorzy wysoki stopień utleniania mikroenkapsulowanego oleju przechowywanego w 5°C i RH 59% tłumaczą zjawiskiem sorpcji wody przez proszek, która prowadzi do obniżenia temperatury przejścia szklistego. Prowadzi to do załamania się matrycy i uwolnienia oleju z wnętrza kapsułki.

Inni autorzy wykazali, że w warunkach wysokiej wilgotności względnej powietrza stopień oksydacji był mniejszy. W badaniach Soottitantawat i in. [2004] nastąpiło zwiększenie stopnia utlenienia D-limonenu wraz ze wzrostem wilgotności względnej powietrza do 51%. Natomiast w próbkach przechowywanych w warunkach wilgotności względnej wyższej niż 51% zaobserwowali zmniejszenie się stopnia utlenienia. Partanen i in. [2005] badali wpływ wilgotności względnej na procesy oksydacyjne oleju roślinnego mikroenkapsulowanego w matrycach gumy arabskiej i maltodekstryny lub skrobi OSA. W układach zawierających gumę wilgotność względna nie miała wpływu na stabilność oksydacyjną oleju. Natomiast w przypadku mikroenkapsulek zawierających skrobię zmiana wilgotności względnej powietrza z 11 do 54% powodowała zwiększenie wartości liczby nadtlenkowej od 30 do

100 milirównoważników aktywnego O_2 /kg oleju. Przy wilgotności 54% i temperaturze 20°C skrobia występowała w stanie gumy, a jej temperatura przejścia szklanego wynosiła 10°C. Autorzy stwierdzili, że przemiany oksydacyjne mikrokapsułkowanego oleju są uzależnione od stanu fizycznego matrycy, który warunkuje stopień rozproszenia i dyfuzji tlenu przez ściany mikrokapsułki.

Frascareli i in. [2012] wykazali, że temperatura przechowywania wpływa na stopień utlenienia mikrokapsułkowanego olejku kawowego. W temperaturze 25°C olejek był stabilny i wartość jego liczby nadtlenkowej nie zmieniła się przez 8 tygodni przechowywania. W temperaturze 60°C olejek ulegał procesom oksydacyjnym i wartość liczby nadtlenkowej wzrosła ponadczterokrotnie podczas 8 tygodni przechowywania. Autorzy wykazali także, że olejek kawowy mikrokapsułkowany w matrycy z gumy arabskiej był stabilniejszy niż olejek niepoddany mikrokapsułkowaniu. W temperaturze 60°C wartość liczby nadtlenkowej olejku wynosiła 7,6 milirównoważnika aktywnego O_2 /kg oleju, a dla olejku mikrokapsułkowanego 4,4 milirównoważnika aktywnego O_2 /kg oleju po 8 tygodniach przechowywania. Udowodnili, że proces mikrokapsułkowania jest metodą pozwalającą na zwiększenie stabilności i trwałości wrażliwych substancji rdzenia.

Tłuszcz na powierzchni mikrokapsułki jest bardziej podatny na działanie czynników prooksydacyjnych, a przede wszystkim tlenu. Ulega on zatem procesom utleniania, w wyniku których powstają lotne produkty wtórne o nieprzyjemnym zapachu. Według Granelli i in. [1996] stopień oksydacji mikrokapsułkowanego oleju jest ściśle związany z ilością tłuszczu powierzchniowego. Drusch i Berg [2008] twierdzą, że obecność tłuszczu wolnego często nie jest istotna z punktu widzenia stabilności i trwałości produktu. Natomiast może ona mieć decydujący wpływ na obniżenie akceptacji produktu przez konsumenta w przypadku mikrokapsułkowanych olejów bogatych w wielonienasycone kwasy tłuszczowe. Drusch i in. [2006a] wskazali, że istnieją różnice w procesie utleniania tłuszczu powierzchniowego i tłuszczu zamkniętego w mikrokapsułce. Tłuszcz powierzchniowy posiada dużą powierzchnię właściwą narażoną na bezpośredni kontakt z tlenem. Utlenianie tej frakcji następuje zatem bardzo szybko, co ma odzwierciedlenie w wartościach parametrów oksydacyjnych, które osiągają maksimum już w pierwszym tygodniu przechowywania.

Anwar i Kunz [2011] twierdzą, że najważniejszymi czynnikami wpływającymi na stabilność oksydacyjną są: skład matrycy, jej struktura, temperatura procesu mikrokapsułkowania i czas trwania procesu. Temperatura procesu przekraczająca 100°C powoduje rozpad zawartych w oleju wodoronadtlenków do nadtlenków. Nagromadzone w oleju nadtenki podczas przechowywania są przekształcane w propanal. Znajduje to potwierdzenie w ich badaniach. Po 5 tygodniach przechowywania zawartość propanalu w oleju mikrokapsułkowanym metodą suszenia rozpyłowego, gdzie temperatura powietrza wlotowego wynosiła 180°C, a wylotowego 85°C, była kilkanaście razy większa niż w mikrokapsułkach otrzymanych metodą liofilizacji.

Autorzy wykazali również, że w przypadku otrzymywania sproszkowanych preparatów tłuszczowych na drodze liofilizacji kluczowym czynnikiem wpływającym

na stabilność oksydacyjną mikrokapsułkowanego oleju była morfologia matrycy. Porowata i nieregularna struktura cząstek proszku ułatwiała kontakt tlenu z olejem i przyspieszała procesy oksydacyjne [Anwar i Kunz 2011].

7. Wykorzystanie trehalozy w mikrokapsułkowaniu metodą suszenia rozpyłowego

Stabilność mikrokapsulek w dużym stopniu jest uzależniona od materiału powlekającego i warunków procesu suszenia. Drusch i Mannino [2009] twierdzą, że matryce złożone z mieszanin wysoko- i niskocząsteczkowych węglowodanów lub cukrów redukujących pozwalają na osiągnięcie lepszej stabilności produktu. Niskocząsteczkowe cukry zmniejszają przepuszczalność matrycy dla tlenu, tym samym zwiększają stabilność rdzenia. Ponadto ich obecność wpływa na temperaturę przejścia szklistego i procesy relaksacji podczas starzenia się matrycy.

Trehaloza jest disacharydem zbudowanym z dwóch cząsteczek α -D-glukozy połączonych ze sobą wiązaniem α -1,1,-glikozydowym. Jest cukrem nieredukującym występującym w wielu organizmach, w których pełni funkcję energetyczną, ale również ochronną [Ohashi i in. 2007]. W żywych organizmach, takich jak komórki drożdży, trehaloza jest czynnikiem chroniącym białka i fosfolipidy przed uszkodzeniami powstającymi w wyniku odwodnienia komórki. Jest to spowodowane możliwością zastępowania wody przez trehalozę przez tworzenie wiązań wodorowych z białkami i fosfolipidami w warunkach dehydratacji komórki. W ten sposób uniemożliwiona jest agregacja białek, a błony komórkowe zachowują ciekłokrystaliczną formę pomimo braku wody [Augustowicz i in 2004]. Ponadto trehaloza tworzy szkło, które jest stabilne w wysokich temperaturach i w warunkach całkowitego odwodnienia komórki. Richards i in. [2002] uważają, że dzięki temu trehaloza w stanie zeszklenia pozostaje stabilna w szerokim zakresie temperatur i wilgotności. Stan szklisty pozwala biomolekułom odzyskać swoją natywną strukturę po rehydratacji. Trehaloza charakteryzuje się najwyższą temperaturą przejścia szklistego spośród wszystkich dwucukrów. W literaturze podawane są wartości od 79 do 115°C w zależności od jej formy [Drusch i in. 2006b].

Trehaloza dotychczas pozyskiwana była z organizmów żywych, dlatego jej dostępność była ograniczona. Ekstrahowanie cukru z drożdży było procesem mało wydajnym i bardzo kosztownym. Jednakże w ostatnich latach opracowano nowoczesną technologię pozyskiwania trehalozy ze skrobi na drodze przemian enzymatycznych. Proces ten jest znacznie tańszy i bardziej wydajny, dzięki czemu cena trehalozy jest zdecydowanie niższa. Pozwoliło to na szersze i powszechniejsze wykorzystanie trehalozy w przemyśle farmaceutycznym, kosmetycznym i spożywczym [Richards i in. 2002].

Amorficzna matryca chroni wewnątrz mikrokapsułki przed światłem oraz działaniem tlenu. Serfert i in. [2009] twierdzą, że matryca taka nie tylko zmniejsza mobilność tworzących ją cząsteczek, ale także przenikanie tlenu, które jest głównym

czynnikiem wpływającym na przebieg reakcji Maillarda oraz procesu autooksydacji. Należy jednak podkreślić, że przenikanie tlenu przez matrycę jest tylko ograniczone, a nie całkowicie wyeliminowane.

Według Buera i in. [2005], stabilizujący efekt cukrów w formie amorficznej jest związany z ograniczeniem: reakcji chemicznych (nieenzymatycznego brązowienia, aktywności enzymatycznej, hydrolizy kwasowej), denaturacji białek i inaktywacji enzymów oraz uwalniania aromatów i niszczenia błon. Reakcje chemiczne zostają spowolnione ze względu na dużą lepkość szklanej matrycy (10^{12} Pas), która utrudnia zderzenie się reagentów. Stabilizacja białek związana jest z oddziaływaniem grup hydroksylowych cukrów z hydrofilowymi fragmentami białek.

Wykorzystanie niskocząsteczkowych cukrów do mikrokapsułkowania składników żywności może wiązać się z pewnymi problemami. Substancje te podczas przechowywania mogą ulegać zbryleniu i rekrytalizacji [Drusch i in. 2006b]. Zbrylanie następuje w wyniku tworzenia się mostków między sąsiednimi cząsteczkami, kiedy lepkość powierzchni osiągnie pewną krytyczną wartość. Zjawiska te zdecydowanie pogarszają właściwości użytkowe proszków, ale przede wszystkim powodują uwolnienie substancji rdzenia z mikrokapsułki. Trehaloza natomiast wydaje się substancją, która w mniejszym stopniu ulega tego typu negatywnym zjawiskom. Krystalizuje w formę dwuwodzianu trehalozy, który wiąże i unieruchamia wodę, utrzymując przez to stosunkowo niską aktywność wody produktu [Cerimedo i in. 2008]. Trehaloza pozostaje w stanie szklistym w warunkach wyższej wilgotności względnej powietrza niż inne niskocząsteczkowe cukry. W temperaturze 25°C krytyczna aktywność wody, przy której trehaloza zaczyna krystalizować, wynosi 0,43 [Buera i in. 2005].

Trehaloza jest higroskopijna, więc ma skłonność do chłonięcia wody ze środowiska, co skutkuje krystalizacją. Jednak krystalizuje ona w formę uwodnionego kryształu, więc może chłonać większą ilość wody niż cukry tworzące kryształy bezwodne (sacharoza, laktoza) i pozostawać w formie amorficznej [Buera i in. 2005]. W temperaturze pokojowej sacharoza krystalizuje, gdy zawartość wody osiągnie 3-4% suchej substancji, a laktoza 5%. Trehaloza nie krystalizuje nawet przy zawartości wody na poziomie 10-12% suchej substancji. Krystalizacji ulega dopiero wtedy, kiedy ilość pochłoniętej wody pozwoli nie tylko na obniżenie temperatury przejścia szklistego poniżej temperatury pokojowej, ale także na utworzenie struktury dwuwodzianu trehalozy.

Matryce zbudowane z polimerów węglowodanowych oraz cukrów niskocząsteczkowych dają wiele korzyści w procesie mikrokapsułkowania. Cukry amorficzne tworzące szklistą matrycę zapewniają lepszą stabilność mikrokapsułki, hamują wiele niekorzystnych zmian chemicznych, którym może podlegać rdzeń. Polimery, takie jak skrobia, również stabilizują kapsułkę oraz emulsję. Ponadto mają one zdolność do hamowania krystalizacji cukrów. Na rynku dostępne są preparaty skrobi typu OSA różnego pochodzenia botanicznego, które mogą różnić się właściwościami funkcjonalnymi. Dobór odpowiedniego preparatu skrobi może stanowić problem

ze względu na brak informacji dotyczących różnic między nimi. Połączenie skrobi amfifilowej OSA i trehalozy daje możliwość uzyskania stabilnego mikrokapsułowanego produktu w formie proszku. Możliwości zastosowania skrobi OSA, a z drugiej strony brak pełnych informacji na ten temat skłaniają do prowadzenia dalszych badań.

Literatura

- 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(2), s. 367-378.
- Augustowicz J., Szaraniec B., Kaszycki P., Kołoczek H., *Wpływ trehalozy na procesy stabilizacji biocenozy biopreparatu przeznaczonego do degradacji związków ropopochodnych*, „Biotechnologia” 2004, 3(1-2), s. 3-12.
- Bai Y., Shi Y., *Structure and preparation of octenyl succinic esters of granular starch, microporous starch and soluble maltodextrin*, “Carbohydrate Polymers” 2011, 83(2), s. 520-527.
- Buera P., Schebor C., Elizalde B., *Effects of carbohydrate crystallization on stability of dehydrated foods and ingredient formulations*, J. Food Eng. 2005, 67(1-2), s. 157-165.
- Cenquier J., Domian E., *Stabilność rekonstruowanych emulsji z dodatkiem skrobi typu OSA*, „Acta Agrophysica” 2012, 19(3), s. 463-475.
- Cerimedo M.A., Cerdiera M., Candal R.J., Herrera M.L., *Microencapsulation of a low-trans fat in trehalose as affected by emulsifier type*, J. Am. Oil Chem. Soc., 2008, 85(9), s. 797-807.
- Dłużewska E., *Mikrokapsułkowanie dodatków do żywności*, „Przemysł Spożywczy” 2008, 62(5), s. 30-35.
- Dłużewska E., Lichočka K., *Wpływ wybranych aromatów i emulgatorów na stabilność emulsji napojowych*, „Żywność. Nauka. Technologia. Jakość” 2005, 1(42), s. 97-107.
- Domian E., *Charakterystyka suszonych rozpyłowo emulsji stabilizowanych białkami mleka*, „Żywność. Nauka. Technologia. Jakość” 2011, 79(6), 5-23.
- Domian E., Wąsak I., *Microencapsulation of rapeseed oil based on the spray drying method*, Pol. J. Food Nutr. Sci., 2008, 58(4), s. 477-483.
- Drusch S., Berg S., *Extractable oil in microcapsules prepared by spray-drying: localisation, determination and impact on oxidative stability*, Food Chem., 2008, 109(1), s. 17-24.
- Drusch S., Mannino S., *Patent-based review on industrial approaches for the microencapsulation of oils rich in polyunsaturated fatty acids*, Trends Food Sci. Technol., 2009, 20(6), s. 237-244.
- Drusch S., Serfert Y., Schwarz K., *Microencapsulation of fish oil with noctenylsuccinate-derivatised starch: flow properties and oxidative stability*, Eur. J. Lipid Sci. Technol., 2006a, 108(6), 501-512.
- Drusch S., Serfert Y., Van Den Heuvel A., Schwarz K., *Physicochemical characterization and oxidative stability of fish oil encapsulated in an amorphous matrix containing trehalose*, Food Res. Int., 2006b, 39(7), 807-815.
- Frascareli E.C., Silva V.M., Tonon R.V., Hubinger M.D., *Effect of process conditions on the microencapsulation of coffee oil by spray drying*, Food Bioprod. Process., 2012, 90(3), s. 413-424.
- Gharsallaoui A., Roudaut G., Chambin O., Voilley A., Saurel R., *Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview*, Food Res. Int., 2007, 40(9), s. 1107-1121.
- Given Jr. P.S., *Encapsulation of flavors in emulsions for beverages*, Curr. Opin. Colloid Interface Sci., 2009, 14(1), s. 43-47.
- Gouin S., *Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends*, Trends Food Sci. Technol., 2004, 15(7-8), s. 330-347.

- 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(1), s. 75-82.
- Hogan S.A., McNamee B.F., O’Riordan D.E., O’Sullivan M., *Emulsification and microencapsulation properties of sodium caseinate/carbohydrate blends*, Int. Dairy J. 2001, 11(3), s. 137-144.
- Jafari S.M., Assadpoor E., Bhandari B., He Y., *Nano-particle encapsulation of fish oil by spray drying*, Food Res. Int., 2008, 41(2), s. 172-183.
- Janiszewska E., Krupa K., Witrowa-Rajchert D., *Wpływ sposobu homogenizacji na wybrane właściwości fizyczne otrzymanych metodą suszenia rozpyłowego mikrokapsulek aromatu cytrynowego*, “Acta Agrophysica” 2001, 18(2), s. 287-296.
- 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), s. 536-541.
- Keogh M.K., Murray C.A., O’Kennedy B.T., *Effects of ultrafiltration of whole milk on some properties of spray-dried milk powders*, Int. Dairy J., 2003, 13(12), s. 995-1002.
- Kim E.H.J., Chen X.D., Pearce D., *Surface characterization of four industrial spraydried dairy powders in relation to chemical composition, structure and wetting property*, Colloid. Surfaces B, 2002, 26(3), s. 197-212.
- Kralovec J.A., Zhang S., Zhang W., Barrow C.J., *A review of the progress in enzymatic concentration and microencapsulation of omega-3 rich oil from fish and microbial sources*, Food Chem., 2012, 131(2), 639-644.
- Krishnan S., Bhosale R., Singhal R.S., *Microencapsulation of cardamom oleoresin: Evaluation of blends of gum arabic, maltodextrin and a modified starch as wall materials*, Carbohydr. Polym., 2005, 61(1), s. 95-102.
- Loksuwan J., *Characteristics of microencapsulated β -carotene formed by spray drying with modified tapioca starch, native tapioca starch and maltodextrin*, Food Hydrocoll., 2007, 21(5-6), 928-935.
- Magnusson E., Nilsson L., *Interactions between hydrophobically modified starch and egg yolk proteins in solution and emulsions*, Food Hydrocoll., 2010, 25(4), s. 764-772.
- Modig G., Nilsson L., Bergenståhl B., Wahlund K., *Homogenization-induced degradation of hydrophobically modified starch determined by asymmetrical flow field-flow fractionation and multi-angle light scattering*, Food Hydrocoll., 2006, 20(7), s. 1087-1095.
- Murúa-Pagola B., Beristain-Guevara C.I., Martínez-Bustos F., *Preparation of starch derivatives using reactive extrusion and evaluation of modified starches as shell materials for encapsulation of flavoring agents by spray drying*, J. Food Eng., 2009, 91(3), s. 380-386.
- Nilsson L., Bergenståhl B., *Adsorption of hydrophobically modified anionic starch at oppositely charged oil/water interfaces*, J. Colloid Interface Sci. 2007, 308(2), s. 508-513.
- Ohashi T., Yoshii H., Furuta T., *Innovative crystal transformation of dihydrate trehalose to anhydrous trehalose using ethanol*, Carbohydr. Res., 2007, 342(6), s. 819-825.
- Onwulata C.I., *Milk Fat Powders Encapsulated in Sugars and Starches*. In: *Encapsulated and Powdered Foods*, C.I. Onwulata ed., CRC Press, Boca Raton 2005, pp. 495-505.
- Partanen R., Hakala M., Sjövall O., Kallio H., Forssell P., *Effect of relative humidity on the oxidative stability of microencapsulated sea buckthorn seed oil*, J. Food Sci., 2005, 70(1), s. 37-43.
- Pegg R.B., Shahidi F., *Encapsulation, Stabilization and Controlled Release of Food Ingredients and Bioactives*, [in:] *Handbook of Food Preservation*, ed. M.S. Rahman, CRC Press, 2008, pp. 509-568.
- Rascón A.P., Beristain C.I., Gracia H.S., Salgado A., *Carotenoid retention and storage stability of spray-dried encapsulated paprika oleoresin using gum arabic and soy protein isolate as wall materials*, LWT - Food Sci. Technol., 2001, 44(2), s. 549-557.
- Richards A.B., Krakowska S., Dexter L.B., Schmid H., Wolterbeek A.P.M., Waalkens-Berendsen D.H., Shigoyuki A., Kurimoto M., *Trehalose: a review of properties, history of use and human tolerance, and results of multiple safety studies*, Food Chem. Toxicol. 2002, 40(7), s. 871-898.

- Sarkar S., Singhal R.S., *Esterification of guar gum hydrolysate and gum arabic with n-octenyl succinic anhydride and oleic acid and its evaluation as wall material in microencapsulation*, Carbohydr. Polymer., 2011, 86(4), s. 1723-1731.
- 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(3), s. 386-392.
- Shaikh J., Bhosale R., Singhal R., *Microencapsulation of black pepper oleoresin*, Food Chem., 2006, 94(1), s. 105-110.
- Shogren R.L., Viswanathan A., Felker F., Gross R.A., *Distribution of octenyl succinate groups in octenyl succinic anhydride modified waxy maize starch*, "Starch/Stärke" 2000, 52(6-7), s. 196-204.
- Soottitantawat A., Bigeard F., Yoshii H., Furuta T., Ohkawara M., Linko P., *Influence of emulsion and powder size on the stability of encapsulated d-limonene by spray drying*, Innov. Food Sci. Emerg. Technol., 2005a, 6(1), 107-114.
- Soottitantawat A., Takayama K., Okamura K., Muranaka D., Yoshii H., Furuta T., Ohkawara M., Linko P., *Microencapsulation of l-menthol by spray drying and its release characteristics*, Food Sci. Emerg. Technol., 2005b, 6(2), s. 163-170.
- Soottitantawat A., Yoshii H., Furuta T., Ohgawara M., Forssell P., Partanen R., Poutanen K., Linko P., *Effect of water activity on the release characteristics and oxidative stability of d-limonene encapsulated by spray drying*, J. Agric. Food Chem., 2004, 52(5), 1269-1276.
- Sulek A., Domian E., *Wpływ ciśnienia homogenizacji na zawartość tłuszczu powierzchniowego w suszonych rozpyłowo emulsjach stabilizowanych białkami mleka*, „Żywność. Nauka. Technologia. Jakość” 2010, 73(6), s. 168-176.
- Taherian A.R., Fustier P., Ramaswamy H.S., *Effect of added oil and modified starch on rheological properties, droplet size distribution, opacity and stability of beverage cloud emulsions*, J. Food Eng., 2006, 77(3), s. 687-696.
- Tesch S., Gerhards Ch., Schubert H., *Stabilization of emulsions by OSA starches*, J. Food Eng., 2002, 54(2), 167-174.
- Thirathumthavorn D., Charoenrein S., *Thermal and pasting properties of native and acid-treated starches derivatized by 1-octenyl succinic anhydride*, Carbohydr. Polym., 2002, 66(2), s. 258-265.
- Tonon R.V., Grosso C.R.F., Hubinger M.D., *Influence of emulsion composition and inlet air temperature on the microencapsulation of flaxseed oil by spray drying*, Food Res. Int., 2011, 44(1), s. 282-289.
- Turchiuli C., Fuschs M., Bohin M., Cuvelier M.E., Ordonnaud C., Peyrat-Maillard M.N., Dumoulin E., *Oil encapsulation by spray drying and fluidised bed agglomeration*, Innov. Food Sci. Emerg. Technol., 2005, 6(1), s. 29-35.
- Vega C., Roos H., *Invited Review: Spray-dried dairy and dairy-like emulsions – compositional considerations*, J. Dairy Sci., 2006, 89(2), s. 383-401.
- Vignolles M., Jeantet R., Lopez C., Schuck P., *Free fat, surface fat and dairy powders: interactions between process and product*, A review. Lait, 2007, 87(3), s. 187-236.
- Waraho T., McClements D.J., Decker E.A., *Mechanisms of lipid oxidation in food dispersions*, Trends Food Sci. Technol., 2011, 22(1), s. 3-13.
- Yan-Li X., Hui-Ming Z., Xin-Hong L., Bao-Shan H., Xiao-Xian H., *Study on the morphology, particle size and thermal properties of vitamin a microencapsulated by starch octenylsuccinate*, Agric. Sci. China, 2010, 9(7), s. 1058-1064.
- Yusoff A., Murray B.S., *Modified starch granules as particle-stabilizers of oil-in-water emulsions*, Food Hydrocoll., 2011, 25(1), s. 42-55.

OSA MODIFIED STARCH IN LIPID ENCAPSULATION BY SPRAY DRYING

Summary: The aim of this review is to focus on the available data in the field of lipid encapsulation by spray drying using an octenylsuccinate (OSA) modified starch. The characteristics of encapsulation and the role of the components in the creation of the particles matrix of powdered oily substances were described. The properties of OSA starch, and data regarding the effectiveness of microencapsulation and oxidative stability of microencapsulated oil in the matrix with its participation were also presented. OSA starch fulfills a number of requirements of an effective encapsulant, such as good solubility in water, the formation of solutions of low viscosity, film forming ability, and the stabilization of the emulsion. As a relatively inexpensive material, it can be an alternative for gum arabic or milk protein preparations. As with other carbohydrate and protein hydrocolloids, the use of starch OSA in the combination with low molecular weight sugars, leads to the increased efficiency of the process and sealing matrix exposed to oxygen. The results show that the combination of amphiphile OSA starch and trehalose gives a possibility to obtain a stable powdered product.

Keywords: octenylsuccinate (OSA) modified starch, spray drying, lipid microencapsulation.