

УДК 637.5

## ЗАСТОСУВАННЯ ПОЛІМЕРІВ В ЯКОСТІ НОСІЇВ ДЛЯ ІНКАПСУЛЯЦІЇ ОЛЕОРЕЗИНІВ СПЕЦІЙ

*Пасічний Василь Миколайович* д.т.н., професор

*Хоменко Юлія Олександрівна* аспірант

*Полумбрик Манєфа Миколаївна* магістрант

*Національний університет харчових технологій*

*Pasichniy V.*

*Khomenko Yu.*

*Polumbryk M.*

*National University of Food Technologies*

**Анотація:** в статті розглянуто основні носії олеорезинів спецій з метою утримання активних компонентів від десорбції. В роботі викладено загальну інформацію по олеорезинам спецій, їх інкапсуляції за допомогою різноманітних речовин-полімерів. В харчовій галузі віддають перевагу олеорезинам у використанні в порівнянні зі свіжими та сухими спеціями, через їх комплексний аромат, консистенцію та вимірювальну здатність. Тим не менше, олеорезини є чутливими до дії повітря, світла, високих температур, а також можуть мати короткий термін зберігання при неправильному їх утриманні. Їх обробка та використання ускладнюється через характерну в'язкість та липкість. Мікроінкапсуляція є ключем до вирішення даних проблем. Під час мікроінкапсуляції дрібні частинки олеорезинів покривають оболонкою істивного носія. При використанні покриття розчиняється, звільняючи аромат всередині продукту. В статті приведений огляд можливих носіїв для олеорезинів. Освітлено останні результати досліджень по таким носіям як вуглеводи, крохмалі, мальтодекстрини, камеді, протеїни. Особлива увага приділяється перевагам та недолікам кожної системи інкапсуляції. А також приводиться та аналізується вплив різних комбінацій покриваючих матеріалів на ефективність мікроінкапсуляції.

**Ключові слова:** олеорезини, активний компонент, носій, капсулюючий агент, мікроінкапсуляція, ефективність мікроінкапсуляції.

За останнє десятиліття олеорезини успішно «витісняють» натуральні мелені спеції в сфері виробництва харчових продуктів завдяки вагомим перевагам у застосуванні. Більшість натуральних мелених спецій та прянощів, отриманих з тропічної та субтропічної сировини, хоча й мають антиокислювальні властивості, проте самі являються джерелом мікробіологічного забруднення, внаслідок ураження грибок, пліснявою, пошкодження гризунами, комахами [1]. Для досягнення стерильності необхідно проводити попереднє теплове оброблення, що може призвести до втрати біля 20 % ароматичних речовин. Як відомо, основна частина легкої фракції перебуває в зв'язаному стані, і вивільняється в процесі гідролізу, наприклад, при термообробці м'ясних продуктів. Але, оскільки, даний процес протікає не до кінця, той ефективна концентрація легких речовин завжди буде менша, ніж у виділених олеорезинах та екстрактах. В разі використання мелених спецій низької якості можливі вкраплення на розрізі готового продукту, що може не відповідати вимогам органолептичних показників згідно з діючими нормативними документами [2].

Основними складовими олеорезинів, які відповідають за аромат, смак та колір є легка та нелетка (смолиста) фракції речовин. Цей складний смако-ароматичний комплекс містить певні речовини, завдяки яким склад ефірних олій залишається стабільним впродовж

тривалого терміну зберігання. Олеорезини є мікробіологічно-стерильними і виявляють бактерицидну дію на мікрофлору продукту, до якого вони додаються [2].

До основних олеорезинів, які пропонуються на ринку для м'ясних продуктів, відносяться олеорезини перцю чорного, духмяного, білого, мускатного горіху, мускатного цвіту, перцю червоного, кардамону та інші. Вони можуть відрізнитися вмістом ефірних олій, типом розчинності, ступенем обробки [1]. Через високу концентрацію активних речовин олеорезини рідко використовують шляхом прямого внесення в готовий продукт, а вносяться з цією метою на носій, який забезпечує максимально ефективно вивільнення смаку та аромату на певній стадії виробництва харчового продукту [3].

Олеорезини мають ряд недоліків, які ускладнюють їх застосування в харчових продуктах. Під впливом повітря, світла, високих температур, води вони виявляють схильність до руйнування та мають короткий термін зберігання у випадку утримання в невідповідних умовах. Густа та в'язка консистенція може стати причиною поганого диспергування в харчових матрицях та оброблення. Змішаний всередині харчових матриць, олеорезин при обробці високими температурами проявляє тенденцію до висихання та втрати аромату [4].

З метою обмеження або зменшення деструкції аромату та смаку під час обробки або зберігання, спрощення форми використання вигідним альтернативним рішенням є інкапсуляція олеорезинів перед використанням в харчових продуктах [4].

Інкапсуляція – це метод, за допомогою якого одна речовина або суміш речовин покриваються або утримуються всередині іншою речовиною або системою речовин. Речовина, яку покривають, називають «основною» або «активом», «активним компонентом», «наповнювачем», а покриваючу речовину – «капсулюючим агентом», «стінкою», «носієм», «оболонкою». Мета інкапсуляції або покриття активного інгредієнту полягає у формуванні бар'єру між активним компонентом та небажаним середовищем. Такий бар'єр повинен захищати активний компонент (основу) від дії світла, кисню, води, контактування з іншими речовинами [5]. Інкапсульовані олеорезини є захищеними від реакцій деструкції, втрат ароматичних речовин, та зберігають стабільність впродовж тривалого часу. До того ж, в харчових продуктах оброблення або використання олеорезинів у вигляді порошку є більш зручним. Процес інкапсуляції нестійких речовин складається з двох етапів: перший – інкапсуляція основи густим розчином капсулюючої речовини; другий – охолодження або сушіння емульсії. Утримання аромату та смаку обумовлюється факторами, що пов'язані з хімічними властивостями основи, властивостями капсулюючої речовини, та з характером і параметрами технології інкапсуляції. Важливою умовою збереження ароматичних речовин є стабільність матриць. В залежності від процесу інкапсуляції матриці можуть бути різноманітної форми, різної структури та фізичної будови, що в свою чергу, впливає на дифузію смако-ароматичних речовин та зовнішніх факторів, а також на стабільність харчового продукту під час зберігання [6].

Критерії щодо вибору капсулюючого агента, головним чином, базуються на таких фізико-хімічних властивостях як розчинність, молекулярна маса, точки кристалізації та плавлення, кристалічність, в'язкість, дифузія, плівкоутворюючі та емульгуючі властивості. При цьому також враховується доступність речовини у продажу та економічна вигода [7].

В першу чергу, носій повинен не виявляти реакційної здатності з основою [5]; добре розчинятися у воді, мати низьку в'язкість при високій концентрації [7]; сприяти повному

вивільненню основи в будь-яких процесах, що потребують розчинення [5]; характеризуватися високими емульгуючими, стабілізуючими та плівкоутворюючими властивостями; забезпечувати повторну дисперсію для вивільнення аромату при заданих параметрах часу та місця [7]. Згодом оцінюються ефективність інкапсуляції, стабільність за різних умов зберігання; ступінь захисту основи, досліджується поверхня мікрокапсул. [5].

Дані властивості характерні багатьом доступних речовинам, але більшість з них має обмеження у використанні для харчової промисловості. На сьогодні найбільш поширеними носіями є протеїни, камеді, вуглеводи, воски та їх суміші [7]. Кожна група має певні переваги та недоліки. Тим не менше, типовими речовинами, що використовуються для цілей інкапсуляції, є вуглеводи з низькою молекулярною масою, молочні та соєві білки, желатин, гуміарабік та декілька локально-місцевих речовин, типу камеді мескитового дерева. Проте поки не існує однієї капсулюючої речовини або носія, який би ідеально підходив під всі необхідні критерії. Тому останнім часом в дослідженнях все більше уваги приділяється формуванню комбінації капсулюючих речовин – «капсулюючої системи».

В якості носіїв, зазвичай, використовують такі вуглеводи, як крохмалі, мальтодекстрини, тверді цукрові сиропи. Здатність цих носіїв зв'язувати леткі речовини доповнюється їх різновидністю, низькою ціною та поширеністю використання в харчових процесах. Вуглеводи володіють високою розчинністю і проявляють низьку в'язкість за високих концентрацій твердих речовин, але для більшості з них характерна відсутність міжфазових властивостей, необхідних для збільшення ефективності інкапсуляції. По цій причині їх часто поєднують з іншими капсулюючими речовинами, наприклад, білками чи камедями.

Новий підхід у покращенні капсулюючих властивостей деяких вуглеводів полягає у їх хімічній модифікації. Наприклад, деякі модифіковані крохмалі мають покращені поверхнево-активні властивості і широко використовуються в процесах інкапсуляції. Зв'язування летких компонентів обробленими крохмалями класифікується на два типи. З однієї сторони відомий комплекс включень, коли ароматичний компонент потрапляє в кільце спіральної амілози через гідрофобне сполучення. З іншої сторони, встановлюються полярні взаємодії, що включають водородні зв'язки між групами крохмалів та ароматичних речовин [8]. Продукти гідролізу крохмалю, мальтодекстрини також володіють здатністю утворювати матриці, забезпечують високу окислювальну стабільність при інкапсуляції олеорезинів, наявні в різних молекулярних масах, мають низьку в'язкість в концентрованих розчинах, займають вигідне положення між ціною та ефективністю. Основні недоліки полягають у фактичній відсутності емульгуючих властивостей та невисокому рівні утримання летких компонентів [9]. Проте, дослідження показали, що деякі ароматичні речовини здатні утримуватися мальтодекстринами з показниками ДЕ від 10 до 20. Пектин – полімер, що володіє здатністю формувати стабільні емульсії за низьких концентрацій. Емульгуючі властивості пектину обумовлені наявністю залишкового білку всередині пектинового зв'язку. Для приготування стабільної емульсії достатньо пектину в межах 1-2%.

Камеді є загусниками, як правило, м'які, без смаку, але при цьому можуть впливати на смак та аромат готових продуктів. В більшості випадків, камеді «пригнічують» солодкий смак, значно впливаючи на в'язкість та перешкоджаючи дифузії. Камеді, в основному гуміарабік, використовуються в якості капсулюючих речовин, завдяки високій розчинності, низькій в'язкості, емульгуючим та плівкоутворюючим властивостям та високому

утримуванню летких компонентів. Вважається, що гуміарабік є універсальною речовиною для інкапсуляції. Гуміарабіку віддають перевагу при виборі носія, оскільки він здатний формувати з більшістю олій стабільні емульсії в широких межах значення рН та ідеально підходить для інкапсуляції ліпідних крапель. Проте його застосування в харчовій промисловості обмежується високою вартістю, доступністю у продажу та коливаннями в якості. Також в дослідженнях було встановлено, що використання гуміарабіку в якості капсулюючого агента неефективне для 5 монотерпенів.

Завдяки наявності амфотерних властивостей, здатності до асоціації та взаємодії з різними типами речовин, протеїни мають відмінні функціональні властивості – розчинність, в'язкість, емульгуючі та плівко утворюючі властивості. До того ж протеїни володіють високими зв'язуючими властивостями відносно ароматичних речовин. При утворенні емульсії, молекули білків швидко адсорбуються на новоутвореній поверхні розподілу жир-вода, забезпечуючи фізичну стабільність емульсії впродовж оброблення та зберігання. Найбільш широко вживані протеїни для цілей інкапсуляції – молочні, сироваткові білки і желатин. Використання сироваткових білків в деяких випадках дозволяє збільшити ефективність інкапсуляції до 90 %, забезпечити високий бар'єр проти окиснення.

Проте інкапсуляційна здатність концентратів сироваткових білків (КСБ) в порівнянні з казеїнатом натрію є низькою. Було також досліджено вплив способу розпилювального сушіння на фізико-хімічної властивості емульсії «олія в воді», стабілізованої молочними білками [5].

Встановлено, що процес розпилювального сушіння призводить до денатурації та агрегації в-лактоглобуліну. Під впливом теплової обробки сироваткових білків змінюються функціональні властивості висушеного порошку, ймовірно, по причині теплової денатурації білків. Денатурація білків може протікати при комбінуванні двох параметрів: високої температури та високої активності води. Як результат, важко попередити вплив розпилювального сушіння на стабільність утвореного порошку.

Сироваткові білки в якості носія показують кращий результат при комбінуванні з вуглеводами, в таких капсулюючих системах вони виконують роль емульгаторів та плівкоутворюючих агентів, тоді як вуглеводи виступають в якості речовини для формування матриці [5].

Речовини на основі білків, так звані поліпептиди, соєві білки або похідні желатину можуть формувати стабільні емульсії з леткими компонентами. Тим не менше, їх розчинність в холодній воді, потенційна здатність вступати в реакцію з карбонільними сполуками та висока ціна обмежує їх альтернативне використання в якості носія.

Желатин, продукт гідролізу колагену, широко використовується в інкапсуляції методом коацервації. Додавання желатину в невеликій кількості (1%) до суміші з гуміарабіку та мальтодекстрину сприяло збільшенню утримання активної речовини та формуванню на поверхні твердої скоринки.

У всіх випадках використання протеїнів в якості капсулюючої речовини, слід відмітити, що іноді виникають питання, відносно використання білків в якості «покриваючої речовини», щ пов'язано з їх чутливістю до показника рН середовища, близьким до ізоелектричної точки. До того ж часто розглядаються релігійні та соціальні питання (кошерна їжа, вегетаріанство) [7].

Оскільки один інкапсулюючий агент не відповідає вимогам всіх критеріїв до носія,

останні дослідження фокусуються на пошуку альтернативних капсулюючих матриць. Актуальним напрямком у формуванні ефективного носія, вважаємо систему на основі мальтодекстрину та оксиду кремнію. Останній в системах з мальтодекстрином виконує функцію модифікатора поверхні в матриці інкапсуляції олеорезинів. В якості модифікатора мальтодекстринів використовували діоксин кремнію марки А300 ( ОРІСІЛ 300 ) з переважним розміром до 20 нм ( 60 % ). В якості носія використали суміш мальтодекстрину ( DE15-20 ) та діоксиду кремнію ( А 300 ) в співвідношенні 95:5, в якості олеорезинів – олеорезини перцю чорного та розмарину. Інкапсуляція олеорезину чорного перцю на носії була у співвідношенні 1:5, що відповідала концентрації стандартизованого за нормативними показниками меленого перцю чорного. Вміст у рецептурах відповідав варіантам таблиці 1.

Таблиця 1

**Склад рецептур модельних ковбас з олеорезинами перцю чорного та розмарину**

Зразок №	С1	С2	С3	С4	С5	С6
Яловичина	30	30	30	30	30	30
Свинина	30	30	30	30	30	30
Червоне м'ясо курчат бройлерів	36	32	36	32	36	32
Сіль кухонна	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Борошно рисове	4	8	4	8	4	8
Інкапсульована форма олеорезину перцю чорного	0,2	0,3	0,2	0,3	---	---
Інкапсульована форма олеорезину розмарину	---	---	0,2	0,3	0,2	0,3
Вода	30	40	30	40	30	40

Таблиця 2

**Мікробіологічні показники модельних ковбас при зберіганні**

Зразок ковбас	Фонове значення мікрофлори, МАФАНМ, КУО/г	Значення на 4 добу зберігання, МАФАНМ, КУО/г
С1	$1,0 \cdot 10^1$	$1,1 \cdot 10^3$
С2	$1,5 \cdot 10^3$	$7,0 \cdot 10^2$
С3	$3,0 \cdot 10^1$	$3,0 \cdot 10^2$
С4	$7,9 \cdot 10^2$	$2,0 \cdot 10^2$
С5	<10	$4,9 \cdot 10^2$
С6	$2,0 \cdot 10^1$	$1,3 \cdot 10^3$

В зразках ковбас БГКП виявлено не було, посів на наявність плісняви виявив значення КУО/г не більше 10 колоній на грам продукту.

Фонові значення МАФАНМ не перевищували вимог нормативних документів. В процесі зберігання було виявлено, що інкапсульована форма олеорезину чорного перцю, а

також його комбінування з інкапсульованою формою олеорезину розмарину в процесі зберігання стабілізують значення мікрофлори краще, ніж інкапсульована форма олеорезину розмарину, навіть при збільшенні частки рослинного наповнювача і вологи на основну сировину.

При цьому у зразках із меншою часткою курячого м'яса в рецептурі дана залежність була більш виражена.

### Висновок

Аналіз літературних джерел дозволив визначитись з ефективною формою носія для інкапсуляції олеорезинів. Отримано достовірно дані про ефективну бактеріостатичну дію інкапсульованих форм олеорезину чорного перцю і його комбінування з розмарином.

Для виявлення причин такого ефекту необхідно проведення додаткових досліджень зв'язку Aw фаршевої системи, складу рецептури, форми і концентрації внесення інкапсульованих олеорезинів на ковбасні фарші.

### Список літератури

1. *Herbs, spices and essential oils. Post-harvest operations in developing countries / S. Pikus // © UNIDO and FAO 2005 — First published 2005.*
2. *Bangaraian pagala: Preparation and encapsulation of spice oleoresins // International Journal of Pharmaceutical Research and Development – July - 2013. – P. 56 - 63.*
3. *Shaikh J., Rajesh B., & Rekha S. Microencapsulation of black pepper oleoresin // Food chemistry 2006 –94, – P. 105-110.*
4. *Effect of oleoresin concentration and composition of encapsulating materials on properties of the microencapsulated ginger oleoresin using spray drying method) / Niken Harimurtia, Nhadira Nhestriaciab, Sri Yuliani Subardjoa and Sri Yuliani // International Journal of Agriculture 4(1) 2011 – P. 33-39.*
5. *Atmane Madene, Muriel Jacquot, JoeË l Scher & Sterphane Desobry: Flavour encapsulation and controlled release – a review // International Journal of Food Science and Technology 2006, 41, – P. 1–21.*
6. *Microencapsulation: a review / jyothi sri.s, k.suriah prabha, p.muthuprasanna and p.pavitra // International Journal of Pharma and Bio Sciences, Vol 3/Issue 1/Jan – Mar 2012.*
7. *Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview / Adem Gharsallaoui , GaeËlle Roudaut, Odile Chambin, Andrete Voilley, Remi Saurel // Food Research International 40 (2007) – P. 1107–1121.*
8. *Origanum virens L. Flavor encapsulation in a spray dried starch matrix / cmm ribeiro, m.l Beirzo-da-Costa, M. Moldzo-Martins // 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering. – 2006. – P. 17.*
9. *Cassia M., & Vônia T. Effect of different ratios of maltodextrin/gelatin and ultrasound in the microencapsulation efficiency of turmeric oleoresin // Szo Josü do Rio Preto, Brazil: Szo Paulo State University – UNESP.*
10. *Farah Diyana M.H. and Zaibunnisa A.H. Encapsulation of lemongrass (Cymbopogon citratus) oleoresin with 6-cyclodextrin: phase solubility study and its characterisation // 2nd International Conference on Biotechnology and Food Science – IACSIT Press, Singapore, 2011.*
11. *Microencapsulation Of Peppermint Oil By Spray Drying / A.Z.M.Badee, Amal, E. Abd El- Kader and Hanan, M. Aly // Australian Journal of Basic and Applied Sciences, 6(12): 2012 – P. 499-504.*
12. *Chemical and physical stability of spray-dried and glass encapsulated spray-dried flavors stored below their glass transition temperatures/ yang gao // THESIS Submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science in Food Science and Human Nutrition in the Graduate College of the University of Illinois at Urbana-Champaign, 2011 – P. 38.*
13. *Aroma release from encapsulation systems in chewing gum / k. Sostmann, R. Potineni, G. Blancher, X. Zhang, M. Espinosa-Diaz, R.N. Antenucci // Givaudan Flavors Corp.; 1199 Edison Drive, Cincinnati, OH-45216, USA.*
14. *N.J. Zuidam and V.A. Nedoviж (eds.), Encapsulation Technologies for Active Food Ingredients and Food Processing // Springer Science+Business Media, LLC 2010 – P. 148.*

15. *Microencapsulation Of Peppermint Oil By Spray Drying/ A.Z.M.Badee, Amal, E. Abd El- Kader and Hanan, M. Aly // Australian Journal of Basic and Applied Sciences, 6(12): 499-504, 2012.*

16. *Kanakdande D., Bhosale R. & Singhal R. S. (2007). Stability of cumin oleoresin microencapsulated in different combination of gum arabic, maltodextrin and modified starch // Carbohydrate Polymers, 67, 536-541.*

## ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ИНКАПСУЛЯЦИИ ОЛЕОРЕЗИНОВ СПЕЦИЙ

**Аннотация:** в статье рассмотрены носители олеорезинов специй с целью удержания активных компонентов от улетучивания (десорбции). В работе изложена общая информация по олеорезинам специй, их инкапсуляции с помощью различных полимеров. В пищевой отрасли в применении отдают предпочтение олеорезинам, нежели свежим или высушенным специям, благодаря их комплексному аромату, консистенции, а также измерительным свойствам. Тем не менее, олеорезины чувствительны к разрушению под воздействием воздуха, света, высоких температур, а также могут иметь короткий срок хранения при содержании в ненадлежащих условиях. Их обработка и использование также усложняется характерной вязкостью и липкостью. Микроинкапсуляция предлагает ключ к решению данных проблем. В процессе микроинкапсуляции мелкие частички олеорезинов покрываются оболочкой съедобного носителя. При применении покрытие растворяется, высвобождая аромат внутри продукта. В данной статье представлен обзор возможных носителей для олеорезинов. Описаны последние результаты испытаний по носителям, таким как углеводы, крахмалы, мальтодекстрины, камеди, протеины. Особое внимание уделяется преимуществам и недостаткам каждой системы инкапсуляции. А также показывается и анализируется влияние различных комбинаций покрывающих материалов на эффективность инкапсуляции.

**Ключевые слова:** олеорезины, активный компонент, носитель, капсулирующий агент, микроинкапсуляция, эффективность инкапсуляции.

## THE USE OF POLYMERS AS CARRIERS IN ENCAPSULATION OF SPICE OLEORESINS

**Summari:** there are the main carriers spice oleoresins in order to keep safe the active ingredients from desorption were described in the article. A summary of the spice oleoresin, their encapsulation by using various polymers was also presented. In the food industry, Oleoresins have several advantages in compare to the fresh and dry spices due to complex flavor, texture, and simplicity in use. However, oleoresins are sensitive to air, light, high temperatures, and they would also have a short shelf life in case of incorrect storage. Their viscosity and stickiness complicate the process of handling and use. Microencapsulation is the key to solving these problems. During the microencapsulation oleoresin fining are coated with an edible carrier. During use, the coating dissolves, releasing the fragrance within the product. The overview of possible carriers of oleoresin was given in the article. Recent research findings on such carriers as carbohydrates, starches, maltodextrins, gums, proteins and other have been provided. Particular attention is paid to the advantages and disadvantages of each encapsulation system. The analysis of different combinations of polymers and their impact on effectiveness of encapsulation was given.

**Keywords:** oleoresins, active component, carrier, encapsulating agent, microencapsulation, encapsulation efficiency.