

JAROSŁAW KORUS, MAREK GIBIŃSKI, BOHDAN ACHREMOWICZ

ZASTOSOWANIE NATYWNEJ I MODYFIKOWANEJ SKROBI ŁĘDŹWIANU SIEWNEGO (*LATHYRUS SATIVUS L.*) DO MIKROKAPSUŁKOWANIA AROMATÓW

Streszczenie

Mikrokapsułkowanie, czyli powlekanie cząstek substancji kapsułkowanej otoczką substancji kapsułkującej jest bardzo korzystne. Pozwala m.in. chronić substancje, oddziela składniki, które mogą, a nie powinny, ze sobą reagować, maskuje niepożądany smak i zapach niektórych dodatków do żywności (np. witamin z grupy B), ułatwia dozowanie i przechowywanie składników ciekłych, przekształcając je w postać proszku. Jednym z materiałów stosowanych do tworzenia mikrokapsulek jest skrobia, zarówno natywna, jak i modyfikowana. W Polsce od kilku lat uprawiane są dwie odmiany łądźwianu siewnego (*Lathyrus sativus L.*), którego nasiona zawierają w suchej masie około 45% skrobi o dużej zawartości amylozy wynoszącej około 35%.

Celem pracy było określenie możliwości wykorzystania skrobi z nasion łądźwianu siewnego do tworzenia mikrokapsulek.

Dwoma metodami otrzymano stearyniany skrobiowe (ze skrobi ziarnistej i wstępnie skleikowanej), w których następnie mikrokapsułkowano menton. Oznaczano m.in. ogólną ilość mentonu w mikrokapsułkach, ilość mentonu rzeczywiście zakapsułkowanego i ilość niezakapsułkowaną, pozostałą na powierzchni.

Wstępne skleikowanie skrobi powodowało zwiększenie podatności na estryfikację, o czym świadczył wyższy stopień podstawienia kwasem stearynowym. Biorąc pod uwagę skrobie natywne, najwięcej mentonu zawierały kapsułki uzyskane z obu skrobi łądźwianowych (36,7-37,2 g w 100 g masy kapsulek), a mniej – ze skrobi pszennej i ziemniaczanej (odpowiednio 28,7 g i 25,6 g w 100 g masy kapsulek). Niezależnie od metody otrzymywania, stearyniany skrobi obu odmian łądźwianu zawierały średnio o 46% więcej mentonu niż odpowiednie stearyniany skrobi pszennej i ziemniaczanej. Stearyniany wszystkich badanych skrobi otrzymane przez wstępne skleikowanie charakteryzowały się większą zawartością mentonu niż stearyniany otrzymane ze skrobi ziarnistych.

Słowa kluczowe: łądźwian, *Lathyrus sativus*, skrobia, mikrokapsułkowanie

Wprowadzenie

Mikrokapsułkowanie, czyli powlekanie cząstek substancji kapsułkowanej otoczką substancji kapsułkującej jest bardzo korzystne. Pozwala chronić substancje labilne

Dr inż. J. Korus, dr inż. M. Gibiński, prof. dr hab. B. Achremowicz, Katedra Technologii Węglowodanów, Wydz. Technologii Żywności, Akademia Rolnicza w Krakowie, ul. Balicka 122, 30-149 Kraków

przed szkodliwymi czynnikami (tlen, światło, pH) przedłużając w ten sposób ich trwałość, oddziela składniki, które mogą, a nie powinny, ze sobą reagować, maskuje niepożądany smak i zapach niektórych dodatków do żywności (np. witamin z grupy B), ułatwia dozowanie i przechowywanie składników ciekłych, przekształcając je w postać proszku itp. [3].

Skrobia natywna jest bardzo rzadko wykorzystywana w mikrokapsułkowaniu ze względu na niski stopień retencji jaki można osiągnąć przy jej użyciu jako materiału kapsułkującego, pewnym wyjątkiem są skrobie wysokoamylozowe. Dotyczy to zwłaszcza substancji hydrofobowych, gdyż hydrofilowa cząsteczka skrobi wykazuje słabe powinowactwo wobec takich składników. Znacznie częściej wykorzystywane są skrobie modyfikowane, gdyż duża podatność skrobi na różnego typu modyfikacje pozwala uzyskać produkty o bardzo zróżnicowanych właściwościach [3, 6, 7].

W naszym kraju lędźwian siewny (*Lathyrus sativus* L.) jest mało znany i rozpowszechniony, choć w Zakładzie Hodowli i Nasiennictwa Ogrodniczego „Spójnia” w Nochowie powstały dwie pierwsze polskie odmiany tej rośliny. Lędźwian jest popularny zwłaszcza w Azji i Afryce. Nasiona i zielona masa wykorzystywane są głównie w żywieniu ludzi i zwierząt. Mniejsze znaczenie dla przetwórstwa ma natomiast skrobia, obecna w nasionach lędźwianu w dość znacznej ilości – około 45% suchej masy. Niewielkie zainteresowanie skrobią lędźwianu siewnego jest powodem małej liczby publikacji na temat jej właściwości i możliwości wykorzystania.

W niniejszej pracy podjęto próbę określenia możliwości wykorzystania skrobi z nasion lędźwianu siewnego do tworzenia mikrokapsulek.

Materiał i metody badań

Materiałem do badań były skrobie handlowe pszenna i ziemniaczana oraz skrobie wyizolowane laboratoryjnie z dwóch odmian lędźwianu siewnego: średnionasiennej Krab i drobnonasiennej Derek, wyhodowanych w Zakładzie Hodowli i Nasiennictwa Ogrodniczego „Spójnia” w Nochowie. Jako modelowy aromat stosowano menton firmy Fluka, nr katalogowy 63680.

Skrobie wyizolowano według metodyki Akalu i wsp. [1] w modyfikacji Korusa i wsp. [5]. W badanym materiale oznaczano zawartość białka ($N \times 6,25$) metodą Kjeldahla w aparacie Büchi digestion unit B 426/distillation unit B 324 według PN-EN ISO 3188 [9], zawartość tłuszczu metodą Soxhleta w aparacie Büchi extraction system B 811 według PN-EN ISO 3947 [10], amylozy według Morrisona i Laigneleta [8]. Stearyniany skrobiowe uzyskano według metodyki Varavinita i wsp. [11]. Mikrokapsułkowanie mentonu w skrobiach natywnych i stearynianach oraz oznaczanie ilości mentonu zakapsułkowanego i stopnia podstawienia skrobi kwasem stearynowym wykonywano według metodyk podanych przez tych samych autorów [11]. Stosowano suszarkę rozpyłową, typ B-191 firmy Büchi, temperatura wejściowa wynosiła 180°C, wyjściowa 90°C.

W pracy stosowane są następujące skrótowe oznaczenia: I i II oznacza stearyniany otrzymane odpowiednio ze skrobi ziarnistej lub wstępnie skleikowanej, a towarzyszące im litery P i Z oznaczają stearyniany uzyskane ze skrobi pszennej lub ziemniaczanej.

Wyniki i dyskusja

Podstawową charakterystykę badanych skrobi zamieszczono w tab. 1. Obydwie skrobie lędzwanowe zawierały podobną ilość amylozy ('Derek' – 35,23 g/100 g i 'Krab' – 36,51 g/100 g). Większe różnice wystąpiły pod względem zawartości białka i tłuszczu. Skrobia lędzwanu odmiany Krab zawierała o 79% więcej białka niż odmiany Derek, a tłuszczu o 57%. Jest to zgodne z wcześniejszymi badaniami skrobi tych samych odmian lędzwanu [5]. Zbliżoną zawartość amylozy w skrobi kanadyjskich odmian lędzwanu, tj. 36,37%, uzyskał Chavan i wsp. [2].

Tabela 1

Wybrane wskaźniki składu chemicznego badanych skrobi. ^{a)}
Some selected chemical components of the starches investigated. ^{a)}

Skrobia Starch from	Sucha masa Dry matter [g/100 g]	Białko Protein [g/100 g]	Tłuszcz Lipids [g/100 g]	Amyloza Amylose [g/100 g]
Lędzwanowa Grass pea 'Derek'	89,34 (±3,12)	0,29 (±0,05)	0,07 (±0,01)	35,23 (±1,87)
Lędzwanowa Grass pea 'Krab'	90,11 (±3,15)	0,52 (±0,08)	0,11 (±0,02)	36,51 (±1,92)
Pszenna Wheat	89,29 (±3,24)	0,38 (±0,07)	0,88 (±0,11)	24,32 (±1,31)
Ziemniaczana Potatoes	87,86 (±3,09)	0,07 (±0,01)	0,05 (±0,01)	18,54 (±1,17)

^{a)} wartości średnie, ± odchylenia standardowe z trzech powtórzeń

^{a)} mean values ± standard deviations calculated for the three replications

Stopień podstawienia badanych skrobi kwasem stearynowym (DS) podano w tab. 2. W przypadku stearynianów otrzymanych ze skrobi ziarnistej (stearyniany I) najwyższy stopień podstawienia uzyskano w przypadku obu skrobi lędzwanowych: 'Krab' – 0,036 i 'Derek' – 0,024. DS stearynianu I skrobi pszennej wyniósł 0,019, a ziemniaczanej 0,013. Varavinit i wsp. [11] uzyskali w badanych skrobiach sago i tapiokowej stopień podstawienia odpowiednio 0,014 i 0,009. Z powyższych danych wynika, iż estryfikacja zachodziła najefektywniej w obu badanych skrobiach

lędźwianowych. W mniejszym stopniu modyfikacja zachodziła w skrobi pszennej, a w najmniejszym w ziemniaczanej. Najniższa reaktywność tej ostatniej może być związana ze strukturą powierzchniową ziaren skrobiowych. Ziarnista skrobia ziemniaczana jest na przykład mało podatna na działanie enzymów, co związane jest z niewielką liczbą porów na jej powierzchni, mogących pełnić rolę centrów ataku enzymatycznego [4]. Jednakże nie jest to jedyny czynnik odpowiadający za niski stopień podstawienia skrobi ziemniaczanej kwasem stearynowym, gdyż stearynian uzyskany z tej skrobi po skleikowaniu (stearynian II) także wykazał najniższy DS (tab. 2). Również w tym przypadku estryfikacja najefektywniej zachodziła w obu skrobiach lędźwianowych. Różnica pomiędzy DS skrobi odmiany Derek i Krab była mniejsza niż w stearynianach uzyskanych ze skrobi ziarnistych. Może to wskazywać na różną porowatość ziarenek skrobi obu odmian lędźwianu, jednak nie można tego stwierdzić z całą pewnością, gdyż cecha ta nie była w niniejszej pracy badana, natomiast w literaturze brak jest danych na temat porowatości skrobi lędźwianu siewnego. Można natomiast zauważyć pewną prawidłowość polegającą na tym, że skrobie o wyższej zawartości amylozy łatwiej ulegały estryfikacji, o czym świadczy wyższy DS ich stearynianów (tab. 1 i 2).

W tab. 2. podano całkowitą zawartość mentonu (MC) w badanych próbkach, ilość mentonu zakapsułkowanego (MZ) i ilość mentonu zaadsorbowanego na powierzchni mikrokapsułek (MN). Z przedstawionych danych wynika, że największe ilości mentonu zawierały oba stearyniany skrobi lędźwianowych. W przypadku stearynianów uzyskanych ze skrobi natywnych różnica MC pomiędzy odmianą Derek i Krab wynosiła zaledwie 0,8 g mentonu w 100 g mikrokapsułek (odpowiednio 62,3 i 61,5 g/100 g). Mikrokapsułki uzyskane ze stearynianu I skrobi pszennej zawierały 40,1 g mentonu w 100 g, a ze skrobi ziemniaczanej 37,7 g. Spośród stearynianów otrzymanych ze skrobi wstępnie skleikowanej największą ilość mentonu oznaczono w stearynianie skrobi odmiany Derek (69,8 g/100 g), o 5,9% więcej niż w stearynianie 'Krab' II, 31,9% więcej niż w P II i 49,1% więcej niż w Z II. Stearyniany uzyskane ze skrobi wstępnie skleikowanej zawierały w każdym przypadku większe ilości mentonu niż stearyniany ze skrobi ziarnistej. Różnice w ilości mentonu zakapsułkowanego w stearynianach I i II wynosiły w przypadku skrobi lędźwianowych 7,5 g/100 g ('Derek') i 4,4 g/100 g ('Krab') oraz w przypadku skrobi pszennej 12,8 g/100 g i ziemniaczanej 9,1 g/100 g.

Większość mentonu zawartego w mikrokapsułkach stanowił aromat rzeczywiście zakapsułkowany, MZ, (tab. 2). Ilość mentonu zaadsorbowanego na powierzchni wynosiła 2,4-6,2 g w 100 g mikrokapsułek i była tym większa im wyższa była całkowita zawartość mentonu, stąd najniższe wartości MN stwierdzono w przypadku

Tabela 2

Podstawowa charakterystyka stearynianów skrobiowych oraz uzyskanych mikrokapsułek^{a)}.

Basic profile of starch stearates and microcapsules manufactured^{a)}.

Próbka Sample	Sucha masa Dry matter [g/100 g]	Stopień podstawienia Degree of substitution	MC [g/100 g]	MZ [g/100 g]	MN [g/100 g]	Straty podczas suszenia ^{b)} Losses occurring when drying ^{b)} [%]
Skrobia natywna Native starch 'Derek'	89,34 (±3,12)	-	37,2 (±0,99)	31,1 (±0,56)	6,1 (±0,63)	62,8
'Derek' I	95,22 (±3,46)	0,024 (±0,005)	62,3 (±1,23)	57,4 (±1,61)	4,9 (±0,73)	37,7
'Derek' II	86,89 (±3,15)	0,036 (±0,006)	69,8 (±1,47)	64,8 (±1,83)	5,0 (±0,48)	30,2
Skrobia natywna Native starch 'Krab'	90,11 (±3,15)	-	36,7 (±0,84)	30,5 (±0,45)	6,2 (±0,75)	63,3
'Krab' I	95,14 (±3,53)	0,031 (±0,002)	61,5 (±1,55)	56,8 (±1,51)	4,7 (±0,89)	38,5
'Krab' II	87,52 (±3,05)	0,039 (±0,003)	65,9 (±1,61)	60,6 (±1,76)	5,3 (±0,32)	34,1
Skrobia natywna pszenna Native starch of wheat	89,29 (±3,24)	-	28,7 (±0,62)	23,1 (±0,75)	5,6 (±0,58)	71,3
P I	94,1 (±3,57)	0,019 (±0,001)	40,1 (±0,99)	37,0 (±0,84)	3,1 (±0,44)	59,9
P II	87,4 (±3,02)	0,026 (±0,002)	52,9 (±1,52)	49,5 (±1,56)	3,4 (±0,46)	47,1
Skrobia natywna ziemniaczan a Native starch of potatoes	87,86 (±3,09)	-	25,6 (±0,20)	20,4 (±0,18)	5,2 (±0,51)	74,4
Z I	93,47 (±3,50)	0,013 (±0,001)	37,7 (±0,79)	35,6 (±0,64)	2,9 (±0,33)	62,3
Z II	83,23 (±3,09)	0,021 (±0,001)	49,8 (±1,13)	44,4 (±1,07)	2,4 (±0,41)	50,2

wartości średnie, ± odchylenia standardowe z trzech powtórzeń / mean values, ± standard deviations calculated for the three replications

100%-ilość mentonu pozostała po suszeniu (MC) / 100%- total menthone amount remaining after drying (MC)

MC – całkowita ilość mentonu / total menthone amount remained

MZ – menton rzeczywiście zakapsułkowany / really encapsulated menthone

MN – menton niezakapsułkowany / menthone not encapsulated

pozostałe oznaczenia w rozdziale Materiał i metody / for further abbreviations see in the Chapter 'Material and methods'

skrobi ziemniaczanej i jej stearynianów, a najwyższe w przypadku skrobi i stearynianów lędźwianowych. Wyższą zdolność kapsułkowania przez stearyniany uzyskane

ze skrobi skleikowanej, w porównaniu ze stearynianami otrzymanymi ze skrobi ziarnistej, można tłumaczyć wyższą wartością DS tych pierwszych. Podobną zależność obserwował Varavinit i wsp. [11]. Wynika to ze wzrastających, wraz z rosnącą zawartością kwasu stearynowego, właściwości emulgujących. Skrobie natywne kapsułowaly znacznie mniejsze ilości mentonu ('Derek' – 37,2 g/100 g, 'Krab' – 36,7 g/100 g, pszenna – 28,7 g/100 g i ziemniaczana – 25,6 g/100 g). Większe ilości mentonu zakapsułowanego przez obie skrobie lędźwianowe, w porównaniu z dwiema pozostałymi, mogły wynikać z wyższego stopnia podstawienia kwasem stearynowym i co z tym związane, zwiększonych właściwości emulgujących.

Wnioski

1. Wstępne skleikowanie skrobi powodowało zwiększenie podatności na estryfikację, o czym świadczył wyższy stopień podstawienia kwasem stearynowym.
2. Spośród mikrokapsułek otrzymanych ze skrobi natywnych najwięcej mentonu zawierały mikrokapsułki obu skrobi lędźwianowych (36,7–37,2 g/100 g), a mniej – skrobi pszennej i ziemniaczanej (odpowiednio 28,7 g i 25,6 g/100 g).
3. Niezależnie od metody otrzymywania stearynianu, mikrokapsułki uzyskane ze skrobi obu odmian lędźwianu zawierały więcej mentonu niż odpowiednie mikrokapsułki ze stearynianów skrobi pszennej i ziemniaczanej, średnio o 46%.
4. W mikrokapsułkach otrzymanych ze stearynianów wszystkich badanych skrobi uzyskanych przez wstępne skleikowanie oznaczono wyższą zawartość mentonu niż w mikrokapsułkach otrzymanych ze stearynianów skrobi ziarnistych.

Literatura

- [1] Akalu G., Tufvesson F., Jönsson C., Nair B.M.: Physico-chemical characteristics and functional properties of starch and dietary fibre in grass pea seeds. *Starch/Stärke*, 1998, **5**, 374-382.
- [2] Chavan U.D., Shahidi F., Hoover R., Perera C.: Characterization of beach pea (*Lathyrus maritimus* L.) starch. *Food Chem.*, 1999, **65** (1), 61-69.
- [3] Gouin S.: Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends. *Trends in Food Sci. Technol.*, 2004, **15**, 330-347.
- [4] Juszcak L., Fortuna T.: Struktura powierzchniowa ziaren skrobiowych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość.*, 2000, **4** (25), 36-47.
- [5] Korus J., Achremowicz B., Prokop B.: Physico-chemical properties of starch from Polish grass pea (*Lathyrus sativus* L.) varieties. *Electronic J. Polish Agric. Univ.*, series Food Sci. Technol., 2001, **4**(2), <http://www/ejpau.media.pl/series/volume4/issue2/food/art-10.html>.
- [6] Krasaekoopt W., Bhandar B., Deeth H.: Evaluation of encapsulation techniques of probiotics for yoghurt. *Int. Dairy J.*, 2003, **13** (1), 3-13.
- [7] Mattila-Sandholm T., Myllarinen P., Crittenden R., Mogensen G., Fonden R., Saarela M.: Technological challenges for future probiotic foods. *Int. Dairy J.*, 2002, **12** (2/3), 173-182.
- [8] Morrison W.R., Laignelet B.: An improved colorimetric procedure for determining apparent and total amylose in cereal and other starches. *J. Cereal Sci.*, 1983, **1**, 9-20.

- [9] PN-EN ISO 3188: 2000. Skrobia i produkty pochodne. Oznaczanie zawartości azotu metodą Kjeldahla. Metoda miareczkowa.
- [10] PN-EN ISO 3947: 2001. Skrobie naturalne i zmodyfikowane – oznaczanie całkowitej zawartości tłuszczu.
- [11] Varavinit S., Chaokasem N., Shobsngob S.: Studies of flavor encapsulation by agents produced from modified sago and tapioca starches. *Starch/Stärke*, 2001, **53**, 281-287.

APPLYING THE NATIVE AND MODIFIED GRASS PEA (*LATHYRUS SATIVUS* L.) STARCH IN THE MICRO-ENCAPSULATION OF AROMA COMPOUNDS

S u m m a r y

Microencapsulation, i.e. a process by which particles of a substance being encapsulated are coated using another encapsulating substance, offers many benefits. Among other things, when using this method, it is possible to protect some substances, to separate compounds that may react with each other although they should not, to mask an unpleasant taste or odour of some food additives (for example vitamins from the B group); by encapsulating liquid compounds, it is easier to dose and store them owing to the fact that they are converted into powder. One of the materials used to manufacture microcapsules is starch, both the native and the modified. In Poland, for several years already, there have been grown two varieties of grass pea (*Lathyrus sativus* L.); in the dry matter of its seeds, there is about 45% of starch containing approximately 35% of amylose.

The objective of the paper was to determine possibilities of using the starch produced from grass pea seeds to make microcapsules.

Starch stearates were obtained (from granular or pre-gelatinized starch) using two methods, and, next, they were applied to encapsulate menthone. There were determined, among other things, the total amount of menthone in microcapsules, the amount of menthone that was really (truly) encapsulated, and the amount of menthone that was not encapsulated and remained on the surface.

The pre-gelatinization of starch caused an increase in the susceptibility to esterification, and the proof thereof was its higher degree of stearic acid substitution. With regard to the native starches, the highest amounts of menthone were contained in microcapsules produced from the two varieties of grass pea (36,7-37,2 g/100 g) whereas the microcapsules made of wheat and potato starches showed less amounts of menthone (28,7g and 25,6 g/100 g respectively). Also, irrespective of the method of manufacturing, the stearates from grass pea starches had, averagely, by 46% more menthone than those from wheat or potato starch. The stearates of all the starched investigated, which were produced using the pre-gelatinization, were characterized by a higher content of menthone if compared with the stearates obtained from granular starches.

Key words: grass pea, *Lathyrus sativus*, starch, microencapsulation ☒