

Kamila Anna Jochym<sup>a,b</sup>, Janusz Kapuśniak<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Instytut Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii, Akademia im. Jana Długosza, 42-200 Częstochowa, Armii Krajowej 13/15, Polska*

<sup>b</sup>*Instytut Chemicznej Technologii Żywności, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka, 90-924 Łódź, Stefanowskiego 4/10, Polska*  
*e-mail: j.kapusniak@ajd.czest.pl*

## Wzbogacanie żywności w długołańcuchowe kwasy omega-3

### Abstrakt

Nowoczesna żywność ma nie tylko dostarczać energii, ale również poprawiać lub podtrzymywać dobry stan zdrowia. Przykładem może być żywność wzbogacona długołańcuchowymi wielonienasyconymi kwasami tłuszczowymi (LC PUFA) z rodziny omega-3, szczególnie kwasem dokozaheksaenowym (DHA) oraz eikozapentaenowym (EPA). Kwasy te bardzo korzystnie oddziałują na układ krążenia oraz nerwowy. Niestety ich wytwarzanie w organizmie zachodzi z niewielką wydajnością. Dlatego głównym źródłem LC PUFA powinna być spożywana żywność. Najbogatsze w te dobroczynne kwasy są ryby i inne organizmy morskie, które niestety w większości krajów z tzw. zachodnim typem diety, w tym w Polsce, nie są spożywane w dostatecznej ilości. Dla uzupełnienia niedoborów można stosować suplementy diety oraz żywność wzbogaconą w omega-3. Wytwarzanie żywności z dodatkiem oleju rybiego wymaga pokonania wielu trudności technologicznych, przede wszystkim związanych z występowaniem „rybiego” posmaku i zapachu, a także z ochroną wielonienasyconych kwasów przed utlenianiem. Możliwym sposobem rozwiązania tych problemów jest dodawanie do żywności oleju rybiego w formie mikrokapsułek. Do enkapsulacji olejów bogatych w omega-3 LC PUFA stosuje się takie metody, jak: suszenie rozpyłowe, ekstruzję i koacerwację. Dla osiągnięcia jak najlepszej stabilności oksydatywnej LC PUFA istotny jest również odpowiedni dobór materiałów osłonkowych do mikrokapsułkowania. Zastosowanie substancji odpornych na trawienie w górnym odcinku przewodu pokarmowego stwarza nadzieję na kontrolowane dostarczanie kwasów omega-3 do jelita grubego.

**Słowa kluczowe:** mikrokapsułkowanie, kwas eikozapentaenowy (EPA), kwas dokozaheksaenowy (DHA), olej rybi, wzbogacanie żywności

### Wprowadzenie

W skład nowoczesnej żywności poza tradycyjnymi składnikami zapewniającymi jej wartość odżywczą, a więc białkami, cukrami czy tłuszczami, wchodzi również substancje zapewniające prozdrowotne działanie takiej żywności.

Obecność w żywności składników bioaktywnych czyni z niej żywność funkcjonalną, a zatem zgodnie z definicją ustaloną w 1999 r. w ramach programu FU-FOSE (*Functional Food Science in Europe*), finansowanego przez Komisję Europejską: żywność o udokumentowanym korzystnym wpływie na jedną lub więcej funkcji organizmu ponad efekt odżywczy<sup>1</sup>. Produkcja takiej żywności może polegać na zwiększeniu lub zmniejszeniu w produkcie naturalnym zawartości określonego pozytywnego lub negatywnego składnika czynnego, bądź na dodaniu do produktu żywnościowego określonego składnika bioaktywnego<sup>2</sup>. Wśród biologicznie aktywnych składników żywności należy wymienić przede wszystkim: błonnik pokarmowy, probiotyki, prebiotyki, wielonienasycone kwasy tłuszczowe omega-3, poliole, witaminy, składniki mineralne, cholinę i lecytynę oraz fitozwiązki (polifenole, karotenoidy, flawonoidy)<sup>3,4</sup>. Ze względu na dużą nietrwałość niektórych składników bioaktywnych przy produkcji żywności funkcjonalnej istotne jest zastosowanie warunków, które pozwolą na zachowanie ich biologicznej aktywności.

Do najbardziej nietrwałych i ze względu na swoją budowę chemiczną szczególnie narażonych na utlenianie związków bioaktywnych należą wielonienasycone kwasy tłuszczowe (*polyunsaturated fatty acid*, PUFA). Związki te ze względu na położenie pierwszego wiązania nienasyconego od metylowego końca łańcucha węglowego podzielono na trzy grupy: omega-3 (n-3), omega-6 (n-6) i omega-9 (n-9). Największe znaczenie biologiczne mają kwasy należące do dwóch pierwszych rodzin. Do rodziny kwasów omega-3 należą: kwas  $\alpha$ -linolenowy (ALA C18:3), kwas eikozapentaenowy (EPA C20:5) oraz kwas dokozaheksaenowy (DHA C22:6). W rodzinie kwasów omega-6 na uwagę zasługują przede wszystkim kwasy: linolowy (LA C18:2),  $\gamma$ -linolenowy (GLA C18:3) oraz arachidonowy (AA C20:4). Tradycyjnie, od lat 30-tych ubiegłego stulecia, kwasy  $\alpha$ -linolenowy i linolowy uważa się za niezbędne nienasycone kwasy tłuszczowe (NNKT). Oznacza to, że kwasy takie są niezbędnym składnikiem diety ze względu na ważną rolę, jaką pełnią w procesach metabolicznych i nie mogą być syntetyzowane w organizmie człowieka. Znacznie później okazało się, że termin ten stosowany wyłącznie do tych dwóch kwasów jest nieodpowiedni, bo nie obserwuje się jednoznacznych objawów niedoboru kwasów linolowego i  $\alpha$ -linolenowego wśród ludzi<sup>5</sup>. Ponadto kwasy te mogą powstawać w organizmie ssaków poprzez elongację obecnych w diecie kwasów heksadecanowego C16:2 (prekursor LA) oraz heksadekatrienowego C16:3 (prekursor ALA). Przede wszystkim jednak zmiana rozumienia pojęcia NNKT związana jest z odkryciem, jak istotną rolę w prawidłowym funkcjonowaniu organizmu pełnią wielonienasycone kwasy o dłuższych łańcuchach. Zasadnicze funkcje fizjologiczne pełnią kwasy wielonienasycone o 20- i 22-węglowych łańcuchach, nazywane kwasami długołańcuchowymi – *long chain polyunsaturated fatty acid* (LC PUFA), przede wszystkim zaś należące do rodziny omega-3 EPA

i DHA<sup>6</sup>. Kwas eikozapentaenowy może być wytwarzany w odpowiednim szlaku metabolicznym ze swojego prekursora (ALA), jednak wydajność jego przemiany jest niewielka. Znacznie mniejsza jest wydajność syntezy w organizmie DHA, który powstaje z EPA<sup>7</sup>. Ze względu na wiele korzyści zdrowotnych, jakie warunkuje odpowiedni poziom DHA i EPA, istotnym staje się dostarczanie tych kwasów z pożywieniem bądź przyjmowanie ich w postaci suplementów diety<sup>8</sup>.

### Znaczenie omega-3 LC PUFA

Wielonienasycone kwasy tłuszczowe z grup omega-3 i omega-6 wchodzą w skład fosfolipidów błon komórkowych, a ich wzajemna proporcja w dużej mierze zależy od proporcji w diecie. Wbudowywanie kwasów omega-3 do błon może zmieniać ich właściwości fizykochemiczne, wpływając na wiązanie hormonów, kanały jonowe czy aktywność enzymów<sup>9</sup>. Przede wszystkim jednak uwalniane z błon kwasy wielonienasycone stają się substratem do syntezy eikozanoidów, czyli hormonów tkankowych o szerokim spektrum działania: prostaglandyn, prostacyklin, tromboksanów i leukotrienów. Eikozanoidy powstałe z kwasów omega-3 charakteryzują się znacznie słabszą lub odmienną aktywnością niż te powstałe z kwasów omega-6<sup>10</sup>. Korzyści zdrowotne wynikające ze spożywania kwasów omega-3 są przede wszystkim efektem modulacji syntezy i poziomu różnego rodzaju eikozanoidów, szczególnie redukcji powstawania eikozanoidów o działaniu niekorzystnym<sup>11</sup>. Prostaglandyny, prostacykliny, tromboksan TX<sub>3</sub> i leukotrieny powstałe pod wpływem cyklooksygenazy z EPA wypierają bowiem wielokrotnie aktywniejsze analogiczne produkty przemiany kwasu arachidonowego o działaniu niepożądanym<sup>12</sup>. Eikozanoidy powstałe z AA wykazują wysoką aktywność już w małych ilościach i produkowane w nadmiarze mają wpływ na zwężenie naczyń krwionośnych, zwiększenie zmian zakrzepowych, silne reakcje zapalne i alergiczne, proliferację komórek oraz rozwój niektórych nowotworów (szczególnie sutka, jelita grubego i prostaty). Eikozanoidy powstałe z kwasów omega-3, szczególnie EPA, wykazują działanie przeciwzapalne, przeciwzakrzepowe, hamują rozwój niektórych nowotworów oraz nadmierną kurczliwość naczyń<sup>13</sup>. Dlatego za ważny uznaje się zarówno poziom, jak i wzajemny stosunek kwasów omega-6 do omega-3<sup>14</sup>.

Długołańcuchowe kwasy omega-3 korzystnie wpływają na czynniki krzepnięcia poprzez zmniejszanie syntezy tromboksanów, stężenia fibrynogenu oraz zwiększanie stężenia tkankowego aktywatora plazminogenu (TPA, *tissue plasminogen activator*)<sup>12</sup>. Wpływają korzystnie na gospodarkę lipidową, zmniejszając stężenie cholesterolu całkowitego, triglicerydów oraz cholesterolu LDL, a zwiększając stężenie cholesterolu HDL<sup>9</sup>. Hamując adhezję i agregację płytek krwi w połączeniu z działaniem hipolipemizującym odgrywają istotną rolę w zapobieganiu miażdżycy<sup>15</sup>. Zmniejszają ryzyko wielu chorób układu krążenia

nia, wpływają na zmniejszenie częstości nagłych zgonów sercowych, zawałów mięśnia sercowego<sup>16</sup>, są użyteczne w leczeniu oraz prewencji choroby niedokrwiennej serca<sup>17</sup>, zmniejszają śmiertelność z powodu niewydolności serca<sup>18</sup>. Wskazuje się również na możliwość zastosowania DHA i EPA w prewencji i leczeniu nadciśnienia tętniczego<sup>12</sup>. Poprzez syntezę resolwiny E1 odgrywają ważną rolę w regulacji procesów zapalnych. Poprzez takie działanie zmniejszają ryzyko<sup>9</sup> oraz łagodzą objawy<sup>13</sup> m.in. reumatoidalnego zapalenia stawów, astmy, wrzodziejącego zapalenia jelita grubego. DHA i EPA mogą również zmniejszać zachorowalność na nowotwory jelita grubego<sup>19,20</sup>, piersi<sup>21</sup> oraz prostaty<sup>22</sup>.

Omega-3 LC PUFA, szczególnie DHA mają również bardzo duże znaczenie dla prawidłowego rozwoju i funkcjonowania układu nerwowego. Kwas dokozaheksaenowy wchodzi w skład błon komórkowych siatkówki i kory mózgowej (zbudowana jest w ok. 60% z DHA). Kwas ten jest również niezbędny do budowy neurotransmiterów serotoniny i dopaminy<sup>12,13</sup>. Odgrywa istotną rolę w rozwoju układu nerwowego w życiu płodowym i wczesnym dzieciństwie, a w wieku późniejszym odpowiada za jego prawidłowe funkcjonowanie. Dlatego jego właściwy poziom jest szczególnie istotny dla kobiet ciężarnych i karmiących. Ponadto niedobór DHA w diecie kobiet może doprowadzić do skrócenia trwania ciąży i niskiej masy urodzeniowej noworodków<sup>23,24</sup>. Omega-3 PUFA mogą również być pomocne w leczeniu depresji podczas ciąży<sup>25</sup>. Dostarczanie do organizmu odpowiednich dawek DHA staje się także istotne w wieku podeszłym, kiedy to spada aktywność enzymu odpowiadającego za syntezę DHA (desaturaza delta 4) i wzrasta ryzyko zaburzeń funkcjonowania centralnego układu nerwowego<sup>26</sup>. Zwraca się również uwagę na wpływ DHA na przeciwdziałanie depresji i łagodzenie skutków stresu<sup>13</sup>. Ponadto omega-3 LC PUFA zmniejszają częstotliwość występowania zaburzeń psychicznych wśród osób o zwiększonym ryzyku ich występowania<sup>27</sup>.

Dla zapewnienia korzystnego efektu zdrowotnego konieczne jest spożywanie kwasów omega-3 na właściwym poziomie. Zalecenia spożycia omega-3 LC PUFA są formułowane przez różne instytucje i organizacje. Również w Polsce w 2007 roku takie zalecenia opracował zespół ekspertów z Polskiego Towarzystwa Badań nad Miażdżycą, Towarzystwa Medycyny Rodzinnej oraz Polskiego Towarzystwa Nadciśnienia Tętniczego<sup>28</sup>. Dla osób dorosłych jako minimalny wskazuje się poziom 500 mg omega-3 LC PUFA w postaci EPA i DHA dziennie. Optymalny poziom powinien wynosić ok. 1 g dziennie, a w grupach podwyższonego ryzyka chorób układu krążenia, nowotworowych, reumatoidalnych i neurodegeneracyjnych – 1,5 g dziennie.

Pomimo niewątpliwych korzyści zdrowotnych kwasów omega-3 należy zauważyć, że ich nadmierne spożywanie może sprzyjać rozwojowi pewnych zaburzeń zdrowia, w szczególności zaburzeń krzepliwości krwi, wydłużeniu czasu krwawienia i powstawaniu wybroczyn, rozwojowi cukrzycy typu II oraz

nasileniu zmian peroksydacyjnych w obrębie lipidów ustrojowych, zwłaszcza LDL<sup>29</sup>. Stąd w 2000 roku podana została również górna granica dziennego spożycia omega-3 LC PUFA i wg Urzędu ds. Żywności i Leków USA – Food and Drug Administration (FDA) są to 3 g na osobę dziennie zawarte zarówno w żywności jak i suplementach (nie dotyczy terapii niektórych schorzeń!)<sup>30</sup>.

### Źródła omega-3 LC PUFA

Należące do rodziny omega-3 DHA i EPA mogą powstawać w wyniku wewnątrzustrojowej przemiany zachodzącej przy udziale enzymów elongazy i desaturaz z kwasu  $\alpha$ -linolenowego. Podobnie kwas arachidonowy z rodziny omega-6 może powstawać w wyniku konwersji kwasu linolowego. Jak podkreślono wcześniej wewnątrzustrojowa biokonwersja ALA do kwasów długołańcuchowych zachodzi z niewielką wydajnością i wynosi zaledwie 6-20% dla EPA oraz 0,5-9% dla DHA<sup>6</sup>, a jej stopień zależny jest od źródła kwasu w diecie oraz proporcji do kwasów omega-6. Dzieje się tak ponieważ w pierwszym etapie enzymatycznego przekształcenia zarówno LA, jak i ALA do kwasów o dłuższych łańcuchach uczestniczy enzym desaturaza delta 6. Ze względu na współzawodnictwo prekursorów o enzym przy diecie bogatej w LA (omega-6), efektywność konwersji ALA (omega-3) do kwasów o dłuższych łańcuchach może być obniżona nawet o 50%<sup>7</sup>. Prawidłowy stosunek kwasów omega-6 do omega-3 powinien wynosić ok. 5:1. Niestety, w przeciętnej diecie typu zachodniego jest on dużo wyższy (co wynika z dużego spożycia tłuszczów roślinnych) i wynosi nawet 9:1<sup>13</sup>. Przy tak znacznej przewadze kwasów omega-6 w diecie, enzymatyczna biokonwersja wewnątrzustrojowa dotyczy głównie tej rodziny kwasów. Ze względu na istotną rolę fizjologiczną kwasów omega-3 oraz niewystarczające ich wytwarzanie w organizmie, znaczenia nabiera utrzymywanie ich odpowiedniego poziomu w spożywanej diecie.

EPA i DHA występują naturalnie w algach i fitoplanktonie oraz w tłuszczu ryb i innych organizmów morskich żywiących się planktonem lub rybami. Najistotniejszym źródłem długołańcuchowych kwasów omega-3 w żywności są ryby, szczególnie tłuste ryby morskie oraz niektóre gatunki śródlądowe<sup>13</sup>, które zwykle charakteryzują się znacznie wyższą zawartością omega-3 PUFA niż oleje roślinne<sup>31</sup>. Równocześnie oleje rybne zawierają znacznie mniej kwasów z rodziny omega-6, co sprzyja zachowaniu odpowiedniej dla zdrowia proporcji omega-6/omega-3. Najwyższym poziomem EPA oraz DHA charakteryzują się ryby z rodzin makrelowatych (*Scombridae*, przede wszystkim makrela i tuńczyk), śledziowatych (*Clupeidae*, głównie sardynki i śledzie), łososiowatych (*Salmonidae*, głównie łososie i pstrągi) oraz sardelowatych (*Engraulis*, tj. sardele znane jako Anchois)<sup>13, 31</sup>. Zawartość kwasów omega-3 zależy od gatunku i stanu fizjologicznego ryby, a także okresu i akwenu połowu oraz charakteru

bytowania. Przyjmuje się jednak, że większość ryb morskich, szczególnie tłustych, jest bogatym źródłem omega-3 LC PUFA<sup>5</sup>.

Warto podkreślić, że najwięcej korzystnych efektów zdrowotnych kwasów omega-3 potwierdzono dzięki badaniom z wykorzystaniem ryb i olejów rybich<sup>16</sup>. Zalecenia żywieniowe wskazują na potrzebę zwiększenia udziału tych korzystnych kwasów w diecie głównie poprzez częste spożywanie ryb. Niestety w wielu populacjach jest ono nadal zbyt niskie. W Polsce spożycie ryb szacuje się na ok. 100 g tygodniowo na osobę, podczas gdy zaleca się co najmniej 200–300 g<sup>32</sup>.

W wyniku nadmiernego odławiania naturalne zasoby ryb mogą ulec wyczerpaniu. Ponadto niektóre ryby morskie, np. łosoś, sardynka, tuńczyk, sardela, makrela są szczególnie narażone na kumulację w swojej tkance tłuszczowej toksycznych substancji (głównie metali ciężkich oraz zanieczyszczeń organicznych, takich jak PCB i dioksyny), które w wyniku działalności człowieka zanieczyszczają morza i oceany<sup>5, 31</sup>. Z tego względu proponuje się wykorzystanie alternatywnych źródeł wielonienasyconych długołańcuchowych kwasów omega-3, takich jak skorupiaki, np. kryl<sup>33</sup>, czy kielże<sup>34</sup>, algi, hodowle mikroalg i innych jednokomórkowców planktonu oceanicznego oraz rośliny transgeniczne<sup>5, 30, 35</sup>. Pomimo niewątpliwych zalet tych zasobów omega-3 PUFA, wobec ich kosztowności<sup>5</sup> oraz braku akceptacji w przypadku GMO<sup>31</sup>, rafinowane oleje rybne wskazuje się jako najtańsze i wciąż najpowszechniejsze źródło pozyskiwania tych kwasów.

### **Wzbogacanie diety w omega-3 LC PUFA**

Z powodu niskiego spożycia ryb i wynikającego z tego niedostatecznego poziomu omega-3 LC PUFA w diecie wielu społeczeństw, wskazuje się na konieczność zwiększenia spożycia tych kwasów tłuszczowych, najlepiej poprzez modyfikację nawyków żywieniowych. Jest to jednak bardzo trudne, dlatego proponuje się uzupełnienie niedoborów diety poprzez zastosowanie w żywieniu preparatów oleju rybiego – w postaci suplementów diety albo żywności z jego dodatkiem<sup>28, 36</sup>. Większość suplementów diety zawierających kwasy omega-3 dostępnych jest w formie miękkich kapsułek żelatynowych zawierających oczyszczony olej rybi. Maksymalna zawartość omega-3 PUFA w tych produktach na bazie oleju rybiego wynosi 300 g/kg, co wynika ze struktury triacylogliceroli, w jakiej znajdują się te kwasy w oleju<sup>11</sup>. Również wzbogacona w omega-3 żywność może być rozpatrywana jako dodatkowe źródło dobroczynnych kwasów ze względu na wysoką bioprzyswajalność kwasów z produktów spożywczych z ich dodatkiem, porównywalną do tej z suplementów diety<sup>37</sup>.

Pomimo iż dodawanie do żywności oleju rybiego bogatego w omega-3 PUFA jest uzasadnione, otrzymanie finalnego produktu o walorach smakowych

i zdrowotnych zadowalających konsumenta wiąże się z przewyciężeniem pewnych trudności technologicznych. Największą z nich jest posmak i zapach rybi żywności wzbogaconej w długołańcuchowe kwasy omega-3 oraz zapewnienie odpowiedniej ochrony wielonienasyconych kwasów przed utlenianiem. Producenci żywności aby uniknąć negatywnego wpływu na cechy sensoryczne produktu, dodają do nich odpowiednio oczyszczony olej rybi tylko w niewielkich ilościach oraz „maskują” jego obecność poprzez zwiększony dodatek aromatów i przypraw<sup>38</sup>. Powoduje to trudności ze wzbogacaniem produktu w takim stopniu, który mógłby istotnie wpłynąć na osiągnięcie rekomendowanego dziennego spożycia omega-3 PUFA przy spożywaniu wzbogaconych produktów w zwyczajowych ilościach (tj. na takim samym poziomie jak produktów niewzbogaconych)<sup>9</sup>. Równocześnie osiąga się w ten sposób wydłużenie terminu przydatności do spożycia produktu. Jednak nawet niewyczuwalne sensorycznie, a obecne w żywności produkty utleniania PUFA mogą być szkodliwe dla zdrowia<sup>38</sup>.

Zależnie od rodzaju wzbogacanego pożywienia i formy użytego oleju, jego dodatek może zawierać się w granicach od 1 do 60 g/kg produktu (z czego maksymalnie do 30% to omega-3 PUFA). Praktycznie każdy produkt żywnościowy może być wzbogacany, ale najlepiej do dodania oleju rybiego nadają się produkty spożywcze często spożywane, nie przechowywane przez dłuższy czas oraz nie poddawane nadmiernemu ogrzewaniu, bądź pakowane bez dostępu światła i tlenu (w atmosferze gazu obojętnego lub próżniowo)<sup>11</sup>. Dlatego najczęściej w kwasy omega-3 wzbogaca się: chleb i produkty piekarnicze, mleko i przetwory mleczne, tłuszcze do smarowania pieczywa, jaja i produkty jajeczne, mięso i drób, soki i napoje bezalkoholowe oraz produkty typu instant<sup>30, 39</sup>. Szczególną grupę odbiorców produktów wzbogaczanych stanowią niemowlęta, kobiety w ciąży oraz karmiące, a także wszyscy ludzie zainteresowani dbaniem o zdrowie<sup>11</sup>. Należy pamiętać, że żywność wzbogacona w omega-3 PUFA niedostatecznie ochroniona przed utlenianiem kwasów wielonienasyconych na etapie wytwarzania, pakowania, przetwarzania czy przechowywania może stać się żywnością zawierającą związki szkodliwe dla zdrowia<sup>5</sup>.

### Utlenianie omega-3 LC PUFA

Zapobieganie utlenianiu PUFA przed dodaniem do produktu oraz we wzbogaconym produkcie ma duże znaczenie nie tylko ze względu na cechy sensoryczne produktu, ale przede wszystkim w związku ze zmniejszaniem wartości odżywczej pożywienia i zwiększaniem powstawania szkodliwych wolnych rodników, które przyczyniają się do rozwoju miażdżycy, nowotworów i innych chorób degeneracyjnych<sup>38</sup>.

Bardzo istotne jest zatem zastosowanie odpowiednich metod kontroli jakości produktów zawierających PUFA. Większość z nich opiera się na oznaczaniu zawartości pierwotnych lub wtórnych produktów utleniania lub stopnia wykorzystania tlenu przez substrat<sup>5</sup>. Metody chemiczne służą głównie do określenia poziomu utlenienia tłuszczu. Obejmują one przede wszystkim oznaczanie liczby nadtlenkowej, metodę opierającą się na reakcji z anizydyną i oznaczanie zawartości dienów sprzężonych. Elektroniczny nos, metody chromatograficzne – z wykorzystaniem zarówno chromatografii cieczowej (HPLC), jak i gazowej (GC), a w szczególności połączenia chromatografii gazowej z elektronicznym nosem oraz ze spektrometrią mas (GC-MS) pozwalają nie tylko na ocenę poziomu utlenienia nienasyconego tłuszczu, ale również umożliwiają identyfikację powstałych produktów utleniania, czyli związków odpowiedzialnych za nieprzyjemny zapach „zepsutego” oleju<sup>38, 40</sup>. W ocenie jakości żywności zawierającej olej rybi bardzo istotne są analizy sensoryczne przeprowadzane przez grupę wyspecjalizowanych oceniających<sup>41</sup>.

Proces utleniania tłuszczów ma charakter łańcuchowy, a zatem złożony jest z etapu inicjacji, propagacji i terminacji. Pierwotne produkty utleniania, tj. hydronadtlenki lipidowe i nadktlenki lipidowe nie wywołują nieprzyjemnego rybiego zapachu, za który odpowiedzialne są różnego rodzaju aldehydy, ketony, alkany i kwasy karboksylowe, czyli wtórne produkty utleniania powstające w wyniku homolitycznego lub heterolitycznego rozszczepienia produktów pierwotnych<sup>42</sup>. Utlenianie lipidów może zostać zainicjowane poprzez ogrzewanie, promieniowanie UV lub jonizujące albo w obecności metalu występującego na różnych stopniach utlenienia (przede wszystkim żelazo i miedź)<sup>43</sup>. Zapobieganie utlenianiu można poprzez odpowiednią regulację parametrów, mających wpływ na etap inicjacji lub propagacji i ograniczających te etapy lub wywołując terminację procesu. Najprostszym i najskuteczniejszym sposobem zapobiegania utlenianiu tłuszczów jest niedopuszczenie do inicjacji procesu, czyli ochrona produktu przed światłem, zmniejszenie temperatury przechowywania oraz zastosowanie czynników chelatujących metale. Redukcja stężenia tlenu ogranicza zarówno inicjację, jak i propagację procesu, a terminację utleniania zapewnia dodatek antyoksydantów, które zmiatają rodniki<sup>44</sup>.

Najistotniejszym czynnikiem wpływającym negatywnie na ograniczenie czasu przydatności do spożycia wzbogaconych produktów oraz ich jakość sensoryczną jest dostęp tlenu<sup>11</sup>. Dlatego najbardziej efektywną metodą zapobiegania utlenianiu oleju rybiego i produktów z jego dodatkiem jest usunięcie tlenu i innych czynników promujących utlenianie z otoczenia surowego materiału, a także podczas przetwarzania, pakowania, przechowywania i dystrybucji produktu<sup>5</sup>. Do stabilizacji omega-3 PUFA konieczne są: dodatek antyoksydantów, pakowanie w warunkach gazu obojętnego lub próżniowe oraz niska temperatura podczas przechowywania i dystrybucji żywności<sup>38</sup>.



Powszechnie stosowaną metodą zapobiegania utlenianiu oleju rybiego jest zastosowanie antyoksydantów syntetycznych oraz – przede wszystkim – naturalnych, takich jak tokoferole, kwas askorbinowy, czy ekstrakty roślinne, np. z oregano lub rozmarynu<sup>31</sup>. Reakcja przeciwutleniająca z tlenem powinna być preferencyjna w stosunku do reakcji z PUFA, w ten sposób zapobiegając utlenianiu tłuszczu<sup>38</sup>. Efektywność działania antyoksydantów zależy jednak od szeregu czynników, takich jak pH, temperatura, polarność, stężenie oraz własności fizyczne tłuszczu<sup>9</sup>. Z tego względu w pewnych warunkach dodatek antyoksydanta, np.  $\alpha$ -tokoferolu,  $\beta$ -karotenu, luteiny lub likopenu może działać prooksydacyjnie. Niektóre związki natomiast zastosowane razem wykazują silny synergistyczny efekt antyoksydacyjny, np. witamina C z witaminą E lub z ekstraktem rozmarynowym<sup>38, 43</sup>.

Inną metodą stosowaną często do zapobiegania utlenianiu PUFA jest mikroenkapsulacja<sup>45</sup>. Proces ten zapewnia ochronę wrażliwych kwasów przed utlenianiem, ale również zabezpiecza żywność z dodatkiem oleju rybiego przed niekorzystnymi cechami sensorycznymi pochodzącymi od samego oleju oraz produktów jego utleniania<sup>46</sup>. Enkapsulacja kwasów tłuszczowych może ochronić je przed utlenianiem, ponieważ zabezpiecza tłuszcz przed bezpośrednim naświetleniem, ogranicza dostęp tlenu oraz jonów metali do tłuszczu<sup>9</sup>. Jednak bardzo istotne jest zastosowanie odpowiedniej metody mikrokapsułkowania LC PUFA, która zabezpieczy kwasy przed utlenianiem na etapie samej enkapsulacji, przed dodaniem do żywności.

### Zastosowanie enkapsulacji do ochrony omega-3 LC PUFA

Mikrokapsułkowanie może być zdefiniowane jako zamykanie pewnej substancji w innej substancji, w wyniku którego powstają cząstki o średnicy od kilku nm do kilku mm. Substancję, która jest otoczowana określa się mianem rdzenia, składnika aktywnego, fazy wewnętrznej lub wypełnienia, natomiast materiał okrywający bywa również określany jako osłonka, ścianka, powłoka, nośnik, czy matryca<sup>47</sup>. Poza najprostszymi mikrokapsułkami złożonymi z materiału rdzenia i osłonki, otrzymuje się również mikrokapsułki z rdzeniem rozproszonym w matrycy (określane także mianem mikrosfer), powlekane matryce oraz mikrokapsułki z wielowarstwową otoczką<sup>44</sup>.

Mikrokapsułkowanie jest powszechnie stosowaną metodą w przemyśle spożywczym. Substancje w formie mikrokapsulek są stosowane jako dodatki do żywności, gdyż pozwalają uzyskać: wydłużenie okresu trwałości produktu, ochronę substancji aktywnej przed ubytkiem na skutek odparowania, ochronę przed rozkładem (pod wpływem światła, tlenu, wilgoci, związków chemicznych czy mikroorganizmów), zarówno w środowisku produktu, jak i w układzie pokarmowym przed osiągnięciem miejsca docelowego, maskowanie niepożąda-

nych smaków i aromatów, poprawienie tekstury produktu, łatwiejszy dodatek substancji przekształconych z formy płynnej w postać proszku, kontrolowane uwalnianie substancji czynnej, a także polepszenie smaku, koloru i wyglądu produktu<sup>48, 49, 50</sup>. Pomimo wielu korzyści należy liczyć się również z pewnymi niedogodnościami związanymi z zastosowaniem enkapsulacji w produkcji żywności, takimi jak dodatkowe koszty czy wydłużenie i skomplikowanie procesu produkcji. Występuje również ryzyko dostrzeżenia przez konsumenta mikrokapsułek w żywności, co może negatywnie wpływać na jej ocenę. Największym jednak problemem i wyzwaniem przy dodawaniu do żywności składników w formie mikrokapsułek jest taki dobór materiałów osłonkowych, warunków i metod enkapsulacji, który zapewni stabilność materiału rdzenia podczas przetwarzania i przechowywania żywności<sup>46</sup>.

W przypadku mikrokapsułek z omega-3 LC PUFA rdzeń mikrokapsułki stanowi olej rybi o wysokiej czystości i dużej zawartości kwasów omega-3, szczególnie EPA i DHA (ok. 30%). W celu dodatkowej ochrony oleju przed utlenianiem stosuje się naturalne antyoksydanty, np.  $\alpha$ -tokoferol i likopen<sup>39</sup> albo mieszaninę antyoksydantów ALT, złożoną z kwasu askorbinowego, lecytyny oraz  $\delta$ -tokoferolu<sup>46</sup>. Proponuje się również wykorzystanie przeciwutleniaczy wraz ze związkami synergistycznymi oraz chelatującymi metale śladowe, np. mieszanina tokoferoli z EDTA<sup>51</sup> lub mieszanina tokoferoli (bogata w pochodną  $\delta$ , z małą zawartością pochodnej  $\alpha$ ) z palmitynianem askorbylu oraz lecytyną lub cytrynianami<sup>52</sup> albo powyższa mieszanina wraz z ekstraktem rozmarynowym<sup>53</sup>. Dodatek antyoksydantów jest konieczny, aby uzyskać mikrokapsułki, które będą miały wystarczająco długi okres przydatności do spożycia.

Ponieważ nie istnieje jedna uniwersalna metoda i materiał do enkapsulacji dla wszystkich dodawanych do żywności składników bioaktywnych, trudność stanowi odpowiedni dobór tych parametrów do konkretnego składnika i pożywienia, w jakim substancja bioaktywna ma się znaleźć<sup>50</sup>. Do ochrony oleju rybiego poprzez immobilizację stosowanych było dotychczas wiele różnych metod. Najczęściej było to suszenie rozpyłowe<sup>39, 40, 41, 53-64</sup>, ekstruzja<sup>65, 66</sup> i koacercja<sup>67, 68</sup>. W celu ograniczenia ilości materiału rdzenia, który nie uległ mikroenkapsulacji, jak również dla zmniejszenia przenikalności tlenu, stosuje się modyfikacje powyższych metod oraz ich połączenia, pozwalające tworzyć struktury wielowarstwowe<sup>69</sup>.

Najtańszą i najczęściej stosowaną metodą mikrokapsułkowania jest suszenie rozpyłowe uprzednio przygotowanej emulsji oleju rybiego i materiałów tworzących otoczkę<sup>39, 59</sup>. Metoda ta polega na rozpyleniu płynnego produktu w gorącej komorze suszarki, przez którą przepływa czynnik suszący. Po odparowaniu rozpuszczalnika substancja kapsułkowana zostaje zamknięta wewnątrz osłonki, tworząc mikrokapsułki, które opadają na dno suszarki. Niestety podczas suszenia rozpyłowego stosuje się dość wysokie temperatury (150-220°C na

wlocie oraz 50–80°C na wylocie), co jest poważnym ograniczeniem metody<sup>44</sup>. Powoduje to, iż proste, jednoetapowe suszenie rozpyłowe w przypadku oleju rybiego nie jest najlepszą metodą do przygotowania dodatków do żywności<sup>69</sup>. Porowata struktura otrzymanego proszku i związany z tym duży dostęp tlenu do oleju<sup>5</sup> oraz fakt, że nawet małe ilości oleju na powierzchni po utlenieniu mogą być odpowiedzialne za nieprzyjemny zapach proszku<sup>69</sup>, przyczyniają się do zastosowania metod dwuetapowych, w których nie dokonuje się całkowitego suszenia w pierwszym etapie. Przykładem jest zastosowanie w drugim etapie okrywania w złożu fluidalnym<sup>70</sup>.

Do przygotowania mikrokapsulek z olejem rybim może być wykorzystana także ekstruzja, której zaletą jest użycie niskich temperatur i ciśnienia. W metodzie tej stosuje się najczęściej białka, gumy lub skrobie modyfikowane jako emulsyfikatory, wodę lub glicerol jako plastyfikatory oraz kwasowy antyoksydant, np. kwas askorbinowy<sup>44</sup>.

Koacercwacja to metoda polegająca na wydzieleniu ciekłej fazy substancji powlekającej z roztworu i zamknięciu w niej cząsteczek substancji rdzenia<sup>48</sup>. Najczęściej stosuje się koacercwację złożoną z więcej niż jednym koloidem okrywającym. Najpierw sporządza się emulsję zawierającą kropelki oleju w wodnym roztworze polimerów (np. żelatyna (+) i guma arabska (-)). Następnie obniża się pH poniżej punktu izoelektrycznego tak, żeby polimery wykazywały przeciwny ładunek. Wówczas przeciwnie naładowane cząsteczki zaczynają się przyciągać i tworzą nierozpuszczalny kompleks, który wytrąca się i okrywa obecne w roztworze kropelki oleju. Metodą tą można uzyskać mikrokapsułki o wysokim załadowaniu olejem, nawet do 90%<sup>44</sup>.

Stabilność mikrokapsułkowanej substancji w dużej mierze zależy od zastosowanego materiału osłonkowego. W wielu przypadkach otoczka złożona jest z substancji o własnościach funkcjonalnych oraz substancji wypełniającej. W większości metod stosowanych do mikrokapsułkowania PUFA pierwszym etapem jest sporządzenie emulsji<sup>69</sup> złożonej z materiału rdzenia (np. oleju rybiego) i materiału osłonkowego oraz wody, która stanowi często ok. 70% wagowych emulsji<sup>46</sup>. Odpowiednio dobrany materiał osłonkowy powinien być przede wszystkim składnikiem dopuszczonym do stosowania w żywności przez Komitet Kodeksu Żywnościowego (Codex Alimentarius Commission)<sup>71</sup>. Powinien także wykazywać odpowiednie własności funkcjonalne (reologiczne, emulgujące). Ponadto powinien spełniać podstawowy warunek stawiany przy mikrokapsułkowaniu, czyli nie oddziaływać z materiałem rdzenia. Istotny jest również niski koszt oraz zdolność do ochrony składnika aktywnego i możliwość jego całkowitego uwolnienia, najlepiej w kontrolowanym czasie i miejscu<sup>48</sup>. Dezintegracja lub rozpuszczenie mikrokapsulek ze składnikiem aktywnym jest konieczne dla zapewnienia jego biodostępności<sup>9, 44</sup>.

Dotychczas najczęściej stosowanymi materiałami osłonkowymi do ochrony oleju bogatego w omega-3 były: modyfikowana celuloza (metyloceluloza)<sup>39, 41</sup>, kazeinian sodu<sup>40, 46, 56, 63</sup>, modyfikowane skrobie: *n*-oktenylobursztynian skrobiowy<sup>53, 54, 57, 58, 59, 60, 61, 64</sup> oraz modyfikowana skrobia wysokoamylozowa<sup>56</sup>, chitozan<sup>51, 55, 64, 72</sup>, guma Arabska<sup>63</sup>, pektyna z buraka cukrowego<sup>62, 63</sup> oraz białka mleka<sup>70</sup>. Jako dodatkowy emulsyfikator<sup>39, 41</sup> albo dodatkowy materiał okrywający<sup>51, 55</sup> stosowana była lecytyna. Jako substancje wypełniające stosuje się zazwyczaj niskocząsteczkowe sacharydy – laktozę<sup>40, 46</sup>, dekstryny<sup>39, 40, 41, 58</sup>, syrop glukozowy<sup>53, 56-60, 62, 63</sup>, sacharozę<sup>40</sup>, glukozę<sup>56, 64</sup>, maltozę<sup>58</sup> lub trehalozę<sup>61</sup>, których dodatek zapewnia większą stabilność materiału rdzenia poprzez ograniczenie przenikalności tlenu do wnętrza mikrokapsułki<sup>69</sup>.

Zastosowanie odpowiednich metod i materiałów osłonkowych pozwala na osiągnięcie kontrolowanego uwalniania składnika aktywnego z mikrokapsułki. Wiele korzyści zdrowotnych, takich jak stymulacja układu immunologicznego, obniżenie poziomu cholesterolu czy poprawienie tolerancji laktozy oraz zapobieganie chorobom, takim jak nowotwory, zapalenia, w tym wrzodziejące zapalenie jelita grubego czy choroba Leśniowskiego-Crohna może być zapewnione dzięki dostarczaniu składników bioaktywnych do jelita grubego<sup>50</sup>. Uwalnianie substancji rdzenia z mikrokapsułki może być warunkowane różnymi czynnikami. Najczęściej substancja aktywna uwalniana jest z mikrokapsułki w wyniku: pęknięcia osłonki, dyfuzji składnika rdzenia na zewnątrz półprzepuszczalnej lub przepuszczalnej osłonki, rozpuszczania materiału osłonki bądź enzymatycznej degradacji (biodegradacji)<sup>48</sup>. W układzie pokarmowym największe znaczenie mają 3 grupy czynników. Najprostszy to mechaniczne uszkodzenie mikrokapsułki wywołane znacznie większym ciśnieniem w jelitach niż w górnych odcinkach układu pokarmowego. Drugi to wykorzystanie zmienności pH lub czasu przejścia przez układ pokarmowy. W końcu najbardziej selektywny mechanizm to wykorzystanie różnej aktywności i produkcji odmiennych enzymów przez mikroflorę w różnych częściach jelita<sup>50</sup>. Do kontrolowanego dostarczania składników bioaktywnych do jelita grubego jako materiały osłonkowe stosuje się zwykle polimery naturalne posiadające status GRAS i szeroko wykorzystywane w przemyśle spożywczym. Najczęstsze to polisacharydy pochodzenia naturalnego oraz ich modyfikacje, takie jak chitozan, alginiany, pektyny, dekstrany, skrobia czy inulina. Szczególnie ciekawe wydaje się wykorzystanie do tego celu skrobi modyfikowanych chemicznie – eteryfikowanych, estryfikowanych lub sieciowanych, które dzięki zwiększonej w wyniku modyfikacji oporności na trawienie enzymatyczne świetnie nadają się do kontrolowanego dostarczania składników bioaktywnych do jelita grubego. Znalazły one szerokie zastosowanie do kontrolowanego dostarczania probiotyków do jelita grubego<sup>73</sup>. Związki takie często są fermentowane przez korzystną mikroflorę jelitową, co

z jednej strony prowadzi do uwolnienia składnika aktywnego z mikrokapsułki, a z drugiej sprawia, że wykazują one aktywność prebiotyczną<sup>50</sup>.

## Literatura

1. Hasler C.M., Brown A.C., Position of the American Dietetic Association: Functional foods, *Journal of American Dietetic Association* 109, 2009, s.735–746.
2. Górecka D., Nowe kierunki produkcji żywności funkcjonalnej i instrumenty jej promocji, *Przemysł Spożywczy* 6, 2007, s. 20–25.
3. Świdorski F., Waszkiewicz-Robak B., Składniki bioaktywne w żywności funkcjonalnej, *Przemysł Spożywczy* 4, 2005, s. 20–22.
4. Rutkowski A., Dodatki funkcjonalne do żywności, *Przemysł Spożywczy*, 5, 2006, s. 2–8.
5. Kolanowski W., Dodatkowe źródła kwasów tłuszczowych omega-3 w żywieniu człowieka, *Wydawnictwo SGGW, Warszawa*, 2008.
6. Burdge G.C., Metabolism of  $\alpha$ -linolenic acid in humans, *Prostaglandins, Leukotrienes and Essential Fatty Acids*, 75, 2006, s. 161–168.
7. Arterburn L.M., Hall E.B., Oken H., Distribution, interconversion, and dose response of n-3 fatty acids in humans, *American Journal of Clinical Nutrition*, 83(S), 2006, s. 1467S–1476S.
8. Lands B., A critique of paradoxes in current advice on dietary lipids, *Progress in Lipid Research*, 47, 2008, s. 77–106.
9. Garg M.L., Wood L.G., Singh H., Moughan P.J., Means of delivering recommended levels of long chain n-3 polyunsaturated fatty acids in human diets, *Journal of Food Science*, 71, 2006, s. R66–R71.
10. Chen Y.Q., Edwards I.J., Kridel S.J., Thornburg T., Berquin M., Dietary fat-gene interactions in cancer, *Cancer Metastasis Review*, 26, 2007, s. 535–551.
11. Kolanowski W., Laufenberg G., Enrichment of food products with polyunsaturated fatty acids by fish oil addition, *European Food Research and Technology*, 222, 2006, s. 472–477.
12. Weisło T., Rogowski W., Rola wielonienasyconych kwasów tłuszczowych omega-3 w organizmie człowieka, *Cardiovascular Forum*, 11, 2006, s. 39–43.
13. Kolanowski W., Długołańcuchowe wielonienasycone kwasy tłuszczowe omega-3 – znaczenie zdrowotne w obniżaniu ryzyka chorób cywilizacyjnych, *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna*, 40, 2007, s. 229–237.
14. Simopoulos A.P., The importance of the omega-6/omega-3 fatty acid ratio in cardiovascular disease and other chronic diseases, *Experimental Biology and Medicine*, 233, 2008, s. 674–688.
15. Biscione F., Pignalberi C., Totteri A., Messina F., Altamura G., Cardiovascular effects of omega-3 free fatty acids, *Current Vascular Pharmacology* 5, 2007, s. 163–172.

16. Psota T.L., Gebauer S.K., Kris-Etherton P., Dietary omega-3 fatty acid intake and cardiovascular risk, *American Journal of Cardiology*, 98(4A), 2006, s. 3i–18i.
17. Szostak W.B., Szostak-Węgierek D., Spożycie kwasów tłuszczowych a profilaktyka miażdżycy, *Przemysł Spożywczy* 4, 2007, s. 48–50.
18. Yamagishi K., Iso H., Date C., Fukui M., Wakai K., Kikuchi S., Inaba Y., Tanabe N., Tamakoshi A., Fish,  $\omega$ -3 polyunsaturated fatty acids, and mortality from cardiovascular diseases in a nationwide community-based cohort of Japanese men and women, *Journal of the American College of Cardiology*, 52, 2008, s. 988–996.
19. Calviello G., Serini S., Piccioni E., n-3 polyunsaturated fatty acids and the prevention of colorectal cancer: Molecular mechanisms involved, *Current Medicinal Chemistry*, 14, 2007, s. 3059–3069.
20. Hofmanova J., Vaculova A., Lojek A., Kozubik A., Interaction of polyunsaturated fatty acids and sodium butyrate during apoptosis in HT-29 human colon adenocarcinoma cells, *European Journal of Nutrition*, 44, 2005, s. 40–51.
21. Shannon J., King I.B., Moshofskyy R., Lampe J.W., Li Gao D., Ray R.M., Thomas D.B., Erythrocyte fatty acids and breast cancer risk: a case control study in Shanghai, China, *American Journal of Clinical Nutrition*, 85, 2007, s. 1090–1097.
22. Hedelin M., Chang E.T., Wiklund F., Bellocco R., Klint A., Adolfsson J., Shahedi K., Xu J., Adami H.O., Gronberg H., Balter K.A., Association of frequent consumption of fatty fish with prostate cancer risk is modified by COX-2 polymorphism, *International Journal of Cancer* 120, 2007, s. 398–405.
23. Hibbeln J.R., Davis J.M., Steer C., Emmett P., Rogers I., Williams C., Golding J., Maternal seafood consumption in pregnancy and neurodevelopmental outcomes in childhood (ALSPAC study): an observational cohort study, *Lancet*, 369, 2007, s. 578–585.
24. Troxell H., Anderson J., Auld G., Marx N., Harris M., Reece M., Allen K., Omega-3 for baby and me: Material development for a WIC intervention to increase DHA intake during pregnancy, *Maternal and Child Health Journal*, 9, 2005, s. 189–197.
25. Su K.P., Huang S.Y., Chiu T.H., Huang K.C., Huang C.L., Chang H.C., Pariante C.M., Omega-3 fatty acids for major depressive disorder during pregnancy: Results from a randomized, doubleblind, placebo-controlled trial, *Journal of Clinical Psychiatry*, 69, 2008, s. 644–651.
26. Mazza M., Pomponi M., Janiri L., Bria P., Mazza S., Omega-3 fatty acids and antioxidants in neurological and psychiatric diseases: An overview, *Progress in Neuro-Psychopharmacology & Biological Psychiatry*, 31, 2007, s. 12–26.
27. Amminger G.P., Schafer M.R., Papageorgiou K., Klier C.M., Cotton S.M., Harrigan S.M., Mackinnon A., McGorry P.D., Berger G.E., Long-chain omega-3 fatty acids for indicated prevention of psychotic disorders a randomized, placebo-controlled trial, *Archives of General Psychiatry*, 67, 2010, s. 146–154.
28. Naruszewicz M., Kozłowska-Wojciechowska M., Kornacewicz-Jach Z., Członkowska A., Januszewicz A., Steciwko A., Rekomendacje Grupy Ekspertów dotyczące

- spożycia i suplementacji diety kwasami omega-3 w populacji ludzi dorosłych, *Family Medicine & Primary Care Review*, 9, 2007, s. 175–176.
29. Bays H.E., Safety considerations with omega-3 fatty acid therapy, *American Journal of Cardiology*, 99, 2007, s. 35C–43C.
  30. Whelan J., Rust C., Innovative dietary sources of n-3 fatty acids, *Annual Reviews Nutrition*, 26, 2006, s. 75–103.
  31. Rubio-Rodriguez N., Beltran S., Jaime I., de Diego S.M., Sanz M.T., Carballido J.R., Production of omega-3 polyunsaturated fatty acid concentrates: A review, *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 11, 2010, s. 1–12.
  32. Kosicka M., Aspekty żywieniowe w zakresie spożycia ryb a poziom wiedzy i preferencje konsumentów, *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna*, (S), 2005, s. 117–121.
  33. Olsen R.E., Suontama J., Langmyhr E., Mundheim H., Ringo E., Melle W., Malde M.K., Hemre G.-I., The replacement of fish meal with Antarctic krill, *Euphausia superba* in diets for Atlantic salmon, *Salmo salar*, *Aquaculture Nutrition*, 12, 2006, s. 280–290.
  34. Kolanowski W., Stołyhwo A., Grabowski M., Fatty acid composition of selected fresh water Gammarids (*Amphipoda*, *Crustacea*): A potentially innovative source of omega-3 LC PUFA, *Journal of the American Oil Chemists Society*, 84, 2007, s. 827–833
  35. Ward O.P., Singh A., Omega-3/6 fatty acids: Alternative source of production, *Process Biochemistry*, 40, 2005, s. 3627–3652.
  36. Kris-Etherton P.M., Hill A.M., n-3 fatty acids: Food or supplements?, *Journal of the American Dietetic Association*, 108, 2008, s. 1125–1130.
  37. Barrow C.J., Nolan C., Holub B.J., Bioequivalence of encapsulated and microencapsulated fish-oil supplementation, *Journal of Functional Foods*, 1, 2009, s. 38–43.
  38. Kolanowski W., Jaworska D., Weissbrodt J., Importance of instrumental and sensory analysis in the assessment of oxidative deterioration of omega-3 long-chain polyunsaturated fatty acid-rich foods, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 87, 2007, s. 181–191.
  39. Kolanowski W., Ziółkowski M., Weissbrodt J., Kunz B., Laufenberg G., Microencapsulation of fish oil by spray drying - impact on oxidative stability. Part 1, *European Food Research Technol.*, 222, 2006, s. 336–342.
  40. Jonsdottir R., Bragadottir M., Arnarson G.O., Oxidatively derived volatile compounds in microencapsulated fish oil monitored by solid-phase microextraction (SPME), *Journal of Food Science*, 70, 2005, s. C433–C440.
  41. Kolanowski W., Jaworska D., Weissbrodt J., Kunz B., Sensory assessment of microencapsulated fish oil powder, *Journal of the American Oil Chemists Society*, 84, 2007, s. 37–45.

42. Decker E.A., Alamed J., Castro I.A., Interaction between polar components and the degree of unsaturation of fatty acids on the oxidative stability of emulsions, *Journal of the American Oil Chemists Society*, 87, 2010, s. 771–780.
43. Chaiyasit W., Elias R.J., McClements D.J., Decker E.A., Role of physical structures in bulk oils on lipid oxidation, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 47, 2007, s. 299–317.
44. Zuidam N.J., Nedovic V. (Eds.), *Encapsulation Technologies for Active Food Ingredients and Food Processing*, Springer, 2010.
45. Barrow C.J., Nolan C., Jin Y., Stabilization of highly unsaturated fatty acids and delivery into foods, *Lipid Technology*, 19, 2007, s. 108–111.
46. Velasco J., Marmesat S., Dobarganes C., Marquez-Ruiz G., Heterogenous Aspects of lipid oxidation in dried microencapsulated oils, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 2006, s. 1722–1729.
47. Madene A., Jacquot M., Scher J., Desobry S., Flavour encapsulation and controlled release – a review, *International Journal of Food Science and Technology*, 41, 2006, s. 1–21.
48. Janiszewska E., Witrowa-Rajchert D., Mikrokapsułkowanie aromatów, *Przemysł Spożywczy*, 5, 2006, s. 40–45.
49. Champagne C.P., Fustier P., Microencapsulation for the improved delivery of bioactive compounds into foods, *Current Opinion in Biotechnology*, 18, 2007, s. 184–190.
50. De Vos P., Faas M.M., Spasojevic M., Sikkema J., Encapsulation for preservation of functionality and targeted delivery of bioactive food components, *International Dairy Journal*, 20, 2010, s. 292–302.
51. Klinkesorn U., Sophanodora P., Chinachoti P., McClements D.J., Decker E.A., Stability of spray-dried tuna oil emulsions encapsulated with two-layered interfacial membranes, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 2005, s. 8365–8371.
52. Drusch S., Gross N., Schwarz K., Efficient stabilization of bulk fish oil rich in long-chain polyunsaturated fatty acids, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110, 2008, s. 351–359.
53. Serfert Y., Drusch S., Schwarz K., Chemical stabilisation of oils rich in long-chain polyunsaturated fatty acids during homogenization, microencapsulation and storage, *Food Chemistry*, 113, 2009, s. 1106–1112.
54. Tan L.H., Chan L.W., Heng P.W.S., Effect of oil loading on microspheres produced by spray drying, *Journal of Microencapsulation*, 22, 2005, s. 253–259.
55. Shaw L.A., McClements D.J., Decker E.A., Spray-dried multilayered emulsions as a delivery method for  $\omega$ -3 fatty acid into food systems, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 2007, s. 3112–3119.
56. Patten G.S., Augustin M.A., Sanguansri L., Head R.J., Abeywardena M.Y., Site specific delivery of microencapsulated fish oil to the gastrointestinal tract of the rat, *Digestive Diseases and Sciences*, 54, 2009, s. 511–521.



57. Drusch S., Berg S., Extractable oil in microcapsules prepared by spray-drying: Localisation, determination and impact on oxidative stability, *Food Chemistry*, 109, 2008, s. 17–24.
58. Drusch S., Ratzke K., Shaikh M.Q., Serfert Y., Steckel H., Scampicchio M., Voigt I., Schwarz K., Mannino S., Differences in free volume elements of the carrier matrix affect the stability of microencapsulated lipophilic food ingredients, *Food Biophysics*, 4, 2009, s. 42–48.
59. Drusch S., Schwarz K., Microencapsulation properties of two different types of *n*-octenylsuccinate-derivatised starch, *European Food Research and Technology*, 222, 2006, s. 155–164.
60. Drusch S., Serfert Y., Schwarz K., Microencapsulation of fish oil with *n*-octenylsuccinate-derivatised starch: Flow properties and oxidative stability, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 108, 2006, s. 501–512.
61. 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 Research International*, 39, 2006, s. 807–815.
62. Drusch S., Sugar beet pectin: A novel emulsifying wall component for microencapsulation of lipophilic food ingredients by spray-drying, *Food Hydrocolloids*, 21, 2007, s. 1223–1228.
63. Drusch S., Serfert Y., Scampicchio M., Schmidt-Hansberg B., Schwarz K., Impact of physicochemical characteristics on the oxidative stability of fish oil microencapsulated by spray-drying, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 2007, s. 11044–11051.
64. Shen Z., Augustin M.A., Sanguansri L., Cheng L.J., Oxidative stability of microencapsulated fish oil powders stabilized by blends of chitosan, modified starch, and glucose, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 2010, s. 4487–4493.
65. Van Lengerich B.H., Walther G., van Auken B., Encapsulation of readily oxidizable components, US 2007/0098854 A1.
66. Valentinotti S., Armanet L., Porret J., Encapsulated polyunsaturated fatty acids, WO/2006/067647.
67. Casana G.V., Gimeno Sierra M., Gimeno Sierra B., Moser M., Continuous multi-microencapsulation process for improving the stability and storage life of biologically active ingredients, 2006, EP 1702675 A1.
68. McClements D.J., Decker E.A., Encapsulated emulsions and methods of preparation, WO/2007/038616.
69. Drusch S., Mannino S., Patent-based review on industrial approaches for the microencapsulation of oils rich in polyunsaturated fatty acids, *Trends In Food Science & Technology*, 20, 2009, s. 237–244.
70. Gautam A., Patrick M., Dagerath M.L., WO/2006/058634.
71. McClements D.J., Decker E.A., Weiss J., Emulsion-based delivery systems for lipophilic bioactive components, *Journal of Food Science*, 72, 2007, s. R109–R124.

72. Klaypradit W., Huang Y.-W., Fish oil encapsulation with chitosan using ultrasonic atomizer, *LWT-Food Science and Technology*, 41, 2008, s. 1133–1139.
73. Kosaraju S.L., Colon targeted delivery systems: Review of polysaccharides for encapsulation and delivery, *Critical Reviews In Food Science and Nutrition*, 45, 2005, s. 251–258.

Kamila Anna Jochym<sup>a,b</sup>, Janusz Kapusniak<sup>a</sup>

## Enrichment of food with long-chain omega-3 fatty acids

### Abstract

Modern food is intended not only to produce energy, but also to improve or maintain good health. Food enriched with long-chain omega-3 polyunsaturated fatty acids (LC PUFAs), particularly docosahexaenoic acid (DHA) and eicosapentaenoic acid (EPA) can be an example. These acids favorably affect cardiovascular and nervous systems. Unfortunately, their production in the body occurs at low efficiency. Therefore, the main source of LC PUFAs should be ingested food. Fish and other marine organisms are the richest source of these beneficial fatty acids. Unfortunately, in most countries with the so-called western type diet, including Poland, they are not consumed in sufficient quantity. Food supplements and food enriched with omega-3 fatty acids may be used to complete their deficiency. Manufacture of food with fish oil addition requires overcoming many technological difficulties, primarily associated with the occurrence of “fish” taste and smell, as well as the protection of polyunsaturated acids against oxidation. The addition of microencapsulated fish oil to food is a possible way to solve these problems. For the encapsulation of oil rich in omega-3 LC PUFAs such methods as spray-drying, extrusion and coacervation were used. To achieve the best oxidative stability of LC PUFAs, an appropriate choice of wall material is also crucial. The use of substances resistant to digestion in the upper part of gastrointestinal tract creates hope for the controlled delivery of omega-3 to the large intestine.

**Keywords:** microencapsulation, eicosapentaenoic acid (EPA), docosahexaenoic acid (DHA), fish oil, food enrichment