

STUDIO SUL MECCANISMO DI RILASCIO DI SOSTANZE AROMATICHE VOLATILI DA MATRICI A BASE DI IDROCOLLOIDI

Dipartimento di Scienza degli Alimenti, Università degli Studi di Napoli "Federico II",
Parco Gussone, 80055 Portici (NA)

INTRODUZIONE

La composizione e la struttura di un alimento influiscono sensibilmente sul rilascio dei composti aromatici che dai componenti della matrice alimentare possono essere dissolti, adsorbiti, legati, intrappolati, incapsulati o limitati nella loro diffusione. L'importanza relativa di ognuno di questi meccanismi varia con le proprietà dei composti aromatici e con le proprietà chimico-fisiche dei costituenti dell'alimento (van Ruth *et al.*, 2000). Lo studio dell'influenza della struttura e della composizione dell'alimento sul rilascio di composti aromatici consente di capire i meccanismi di rilascio del flavour e la sua percezione durante il consumo e, dunque, può essere utile per migliorare le caratteristiche di flavour o ottimizzare la formulazione di nuovi prodotti. Due sono i principali fattori che controllano la velocità di rilascio dei composti aromatici da una matrice alimentare: la loro volatilità (fattore termodinamico) e la loro resistenza al trasferimento di massa dalla matrice all'ambiente circostante (fattore cinetico) (De Roos, 2003). Nel presente lavoro si è esaminato il rilascio di sostanze volatili da matrici a base di idrocolloidi, in particolare, si è studiato il comportamento del limonene disperso in gel preparati con una diversa concentrazione di gomma xantano.

MATERIALI E METODI

È stata preparata una matrice idrocolloidale contenente una concentrazione di gomma xantano variabile dallo 0 all'1%.

In particolare, la formulazione prevedeva:

Soluzione 1: Solvente: acqua;

Addensante: gomma xantano (0,1-1%);

Disperdente: saccarosio (10%).

Soluzione 2: Composto aromatico: limonene (50 ppm);

Standard Interno: etanolo.

Lo xantano ed il saccarosio sono stati miscelati ed aggiunti al solvente (Soluzione 1). La soluzione è stata posta in agitazione per una notte a temperatura ambiente e, successivamente, raffreddata ancora per una notte a 5°C, in modo da permettere allo xantano di ri-

portarsi nella sua forma nativa. A questo punto è stata aggiunta una soluzione di limonene in etanolo (Soluzione 2), in quantità tale che la concentrazione di etanolo rappresentasse lo 0,5% della soluzione finale e la concentrazione di limonene fosse pari a 50 ppm. L'etanolo è stato utilizzato come standard interno. L'intero sistema (Soluzione 1+Soluzione 2) è stato posto in agitazione per altri 15 min a temperatura sub-ambiente, in modo da permettere il miscelamento del composto aromatico e dello standard. Le matrici, così ottenute, sono state sottoposte, mediante reometro a strain controllato (RFSII, Rheometric Scientific), a misure reologiche statiche.

La cinetica di rilascio delle sostanze volatili, per ciascuna matrice, è stata monitorata mediante la tecnica dello spazio di testa statico per un arco di tempo di circa 5 h. A questo scopo, 1ml della miscela è stato posto in vial da 20 mL chiuse ermeticamente e condizionate in batch a 37°C fino a 5 h, in modo da stabilire anche il tempo di condizionamento necessario per il raggiungimento dell'equilibrio tra le due fasi. Lo spazio di testa è stato analizzato mediante HRGC-FID (Agilent 6890). Il gascromatografo prevedeva l'utilizzo di una colonna HP-5MS Agilent, 30 m, 0,25 mm ID, film thickness 0,25 µm. Le condizioni gas-cromatografiche utilizzate sono state le seguenti:

Vaporizzatore a temperatura programmata (PTV): 50°C per 5 secondi, incremento di temperatura di 300°C/min fino a 250°C per 3 minuti. Camera: 40°C per 1 minuto, incremento di 2°C/min fino a 120°C per 1 minuto. Il rapporto di splittaggio era pari a 2:1. Il gas di trasporto utilizzato era elio con flusso in colonna di 1,2 mL/min.

La concentrazione di limonene è stata valutata mediante curva di taratura nell'intervallo di concentrazioni 10-200 ppm (fig. 1).

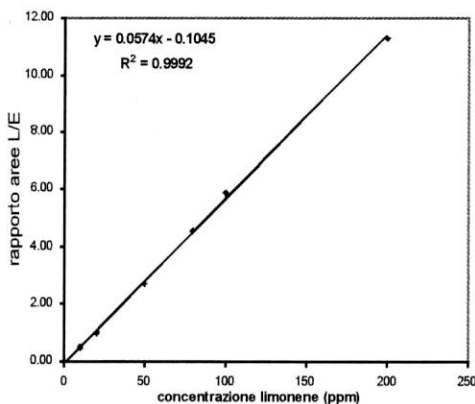


Fig. 1 - Retta di taratura per il limonene.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Le prove reologiche mettono in evidenza un comportamento pseudoplastico della soluzione idrocolloidale a base di xantano, ossia la viscosità apparente (η) (rapporto tra sforzo e velocità di deformazione) è funzione della velocità di deformazione ($\dot{\gamma}$), in particolare η decresce all'aumentare della velocità di deformazione tendendo ad assumere un valore costante per valori elevati di $\dot{\gamma}$ (fig. 2). Tutte le curve di flusso mostrano il primo plateau newtoniano, che risulta più esteso nelle curve a bassa concentrazione di gomma xantano.

I risultati sperimentali mostrano un'evidente dipendenza della viscosità apparente dalla concentrazione di xantano. Più precisamente, il valore di η aumenta all'aumentare della percentuale di gomma xantano, in particolare in corrispondenza dei bassi valori della velocità di deformazione.

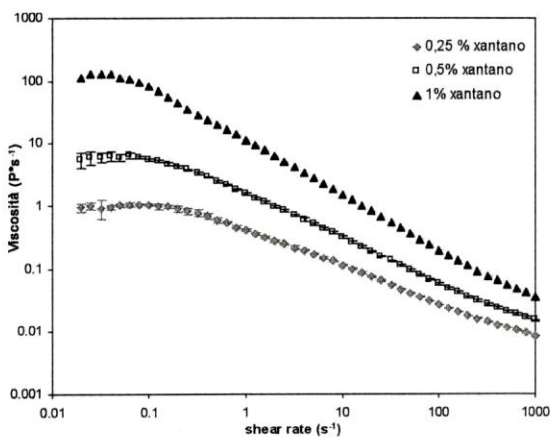


Fig. 2 - Curve di flusso delle matrici a differenti concentrazioni di gomma xantano.

Nella fig. 3 sono riportate le cinetiche di rilascio del limonene (espresso come rapporto tra l'area del limonene e dell'etanolo) in soluzioni a differente concentrazione di gomma xantano durante il tempo di condizionamento in batch a 37°C. In particolare, è stato monitorato il rilascio del composto aromatico, ad intervalli regolari di tempo per 5 ore, tempo oltre il quale, per tutte le concentrazioni, non si verificavano variazioni significative dell'area del picco del limonene.

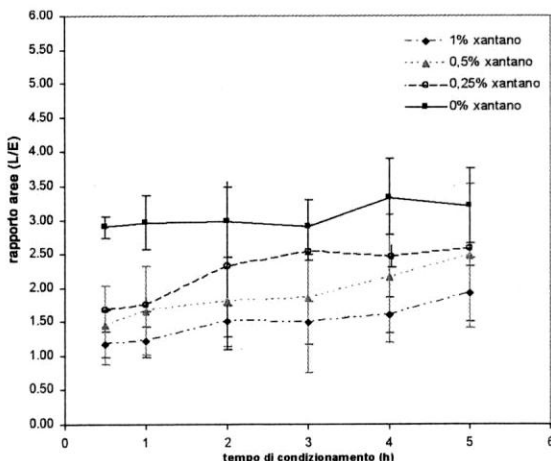


Fig. 3 - Cinetica di rilascio del limonene nel corso del condizionamento in batch in soluzioni a differente concentrazione di gomma xantano.

I dati sperimentali mostrano l'evidente effetto della concentrazione di xantano sul rilascio del limonene. In particolare si osserva che la soluzione contenente lo 0% di xantano (dunque quella costituita solo da acqua, saccarosio e soluzione di limonene in etanolo) è quella cui corrisponde il maggior rilascio di limonene, e la più rapida cinetica raggiungendo condizioni di equilibrio già dopo 0,5 h di condizionamento in batch. La matrice priva di xantano non oppone una forte resistenza al trasferimento molecolare verso l'ambiente circostante (fattore cinetico), permettendo l'instaurarsi, in tempi molto brevi, di una condizione di equilibrio tra le due fasi (liquido-gas) (de Ross, 2003). L'effetto cinetico si evidenzia ancor più nel corso delle restanti prove eseguite aumentando la concentrazione di xantano nel corso delle quali si osserva l'aumento del tempo necessario a raggiungere l'equilibrio fra le fasi al crescere della concentrazione di idrocolloide. Tuttavia, si osserva che con la crescita del contenuto di xantano si ha una netta riduzione della concentrazione di limonene che viene rilasciata dalla matrice suggerendo che oltre alla resistenza opposta dalle maglie dello xantano al rilascio del limonene interviene anche un fenomeno termodinamico ed una parte di limonene probabilmente si lega in modo stabile alla matrice rimanendone intrappolata.

Nella tab. 1 è riportata la concentrazione effettiva del limonene (espressa in ppm) rilasciata nello spazio di testa dalle differenti matrici a base di xantano. In particolare, nella soluzione senza xantano (0%) ci si attende che la quantità di limonene rilasciata sia proprio pari a 50 ppm. In realtà, sostituendo i valori ottenuti sperimentalmente nell'equazione della retta (fig. 1) si ottiene un valore effettivo di 52,3 ppm, confermando la bontà delle misure effettuate. Nelle matrici contenenti xantano, la concentrazione di limonene tende a diminuire notevolmente, arrivando a 22,2 ppm nella soluzione con 1% di gomma dopo 0,5 h di condizionamento. Inoltre, è possibile osservare come già nella soluzione contenente lo 0,25% di xantano nelle prime fasi di condizionamento (0,5 h) si abbia un notevole intrappolamento di limonene, difatti la percentuale di composto rilasciata nello spazio di testa (rispetto al controllo) è pari al 59,3%. Per tempi più lunghi (fino 5 h) è, invece, evidente il recupero, nello spazio di testa del sistema, di buona parte del composto aromatico precedentemente intrappolato (la percentuale rilasciata dopo 5 h diventa pari a 81,1%).

Tabella 1 - Variazioni della concentrazione di limonene nelle matrici a diversa concentrazione di xantano.

Concentrazione xantano	R rapporto L/E (t=0.5h)	R rapporto L/E (t=5h)	Concentrazione limonene (ppm) (t=0,5h)	Concentrazione limonene (ppm) (t=5h)	Δ [limonene]% (t=0.5h)	Δ [limonene]% (t=5h)
0.00%	2.90	3.20	52.3	57.7	100.0	100.0
0.25%	1.68	2.580	31.0	46.8	59.3	81.1
0.50%	1.45	2.47	27.1	44.9	51.7	77.8
1.00%	1.17	1.77	22.1	32.7	42.3	56.7

CONCLUSIONI

In conclusione, si può asserire che la struttura della matrice e, quindi, le sue proprietà reologiche hanno un significativo effetto sul rilascio delle sostanze volatili. La cinetica di rilascio risulta tanto più rallentata quanto più alta è la concentrazione dell'idrocolloide utilizzato, anche se – in termini relativi – la maggiore riduzione di limonene si ha per

concentrazioni ridotte di xantano. Inoltre, nel corso del condizionamento in batch, una parte del limonene viene recuperata, ma non totalmente, indicando un suo possibile legame con la matrice.

BIBLIOGRAFIA

- de Roos K.B., (2003). Effect of texture and microstructure on flavour retention and release. *International Dairy Journal*: 13, 593-605.
- van Ruth S.M., O'Connor C.H., Delahunty C.M. (2000). Relationships between temporal release of aroma compounds in a model mouth system and their physico-chemical characteristics. *Food Chemistry*: 71, 393-399.

RIASSUNTO

Il presente lavoro si pone l'obiettivo di studiare il meccanismo di rilascio di sostanze volatili da matrici a base di idrocolloidi. In particolare, è stato investigato il comportamento del limonene disperso in gel a diversa concentrazione di gomma xantano. Le matrici sono state sottoposte, mediante reometro a strain controllato (RFSII, Rheometric Scientific), a misure reologiche statiche. La cinetica di rilascio delle sostanze volatili, per ciascuna matrice, è stata monitorata mediante la tecnica dello spazio di testa statico in un intervallo di tempo di circa 5 h. Lo spazio di testa è stato analizzato mediante HRGC-FID. I risultati sperimentali hanno evidenziato un significativo effetto della struttura della matrice e, quindi, delle sue proprietà reologiche sul rilascio delle sostanze volatili. La cinetica di rilascio del limonene risulta tanto più rallentata quanto più alta è la concentrazione dell'idrocolloide utilizzato.

SUMMARY

The aim of this work was to study the kinetic of release of volatile compounds from hydrocolloid. The limonene behaviour in gels of xanthan gum was studied.

Static rheological measurements were performed by means of strain controlled rheometer (RFSII, Rheometric Scientific). The kinetic of limonene release was monitored by means static headspace analysis until 5 h. The head space was analysed by means of HRGC-FID.

The results show a significant effect of matrix structure on volatile compounds release. The higher the xanthan gum concentration, the slower the kinetic of release of limonene.