



Πτυχιακή Εργασία

Ανθεκτικό άμυλο και οι κυκλοδεξτρίνες στα τρόφιμα



Γαλάνη Αντωνία ΑΜ (1974)

Επιβλέπουσα καθηγήτρια: Σπυριδάκη Ασπασία



TECHNOLOGICAL EDUCATIONAL INSTITUTE OF CRETE
SCHOOL OF AGRICULTURE, FOOD & NUTRITION
DEPARTMENT OF NUTRITION & DIETETICS

Undergraduate Thesis

Resistant starch and cyclodextrins in foods



Editor: Galani Antonia YD:1974

Supervisor: Spyridaki Aspasia

SITIA, 2019

Ευχαριστίες

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα καθηγήτριά μου, κ. Σπυριδάκη Ασπασία που με την καθοδήγησή της και τις συμβουλές της κατάφερα να ολοκληρώσω με επιτυχία την πτυχιακή μου εργασία.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της επιτροπής τον κ. Τσαγκαράκη Κωνσταντίνο και τον κ. Λαπιδάκη Νικόλαο που μου υπέδειξαν εύστοχες παρατηρήσεις-διορθώσεις που έπρεπε να κάνω στη πτυχιακή μου εργασία ώστε να τη βελτιώσω.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, τους γονείς μου και την αδερφή μου, που με στήριξαν και ήταν δίπλα μου όλα αυτά τα χρόνια μέχρι το τέλος των σπουδών μου.

Περίληψη

Η παρούσα πτυχιακή εργασία, αναφέρεται στο ανθεκτικό άμυλο και τις κυκλοδεξτρίνες των τροφίμων. Τα διαιτητικά άμυλα αποτελούν σημαντικές πηγές ενέργειας στη διατροφή του ανθρώπου. Μεταξύ αυτών, το ανθεκτικό άμυλο έχει κεντρίσει αρκετή προσοχή λόγω των πιθανών οφελών για την υγεία και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του. Ανθεκτικό άμυλο είναι το κλάσμα του αμύλου και των προϊόντων αμύλου που δε διασπώνται στο λεπτό έντερο και θεωρείται φυτική ίνα. Στα τρόφιμα υπάρχουν τέσσερις διαφορετικοί τύποι ανθεκτικού αμύλου που ονομάζονται RS1, RS2, RS3 και RS4. Στην εργασία αυτή, γίνεται βιβλιογραφική ανασκόπηση των διαφόρων τύπων ανθεκτικού αμύλου, των διατροφικών πηγών τους, των πιθανών οφελών για την υγεία και των εφαρμογών τους στα τρόφιμα. Επιπροσθέτως, μελετώνται και οι κυκλοδεξτρίνες, που είναι προϊόντα ενζυμικής υδρόλυσης του αμύλου. Οι κυκλοδεξτρίνες είναι επίσης ανθεκτικές στα ανθρώπινα πεπτικά ένζυμα, παρέχουν διατροφικά οφέλη και βρίσκουν εφαρμογές σε τρόφιμα και σε φάρμακα.

Λέξεις-κλειδιά: υδατάνθρακες, φυτική ίνα, τροποποιημένο άμυλο, δεξτρίνες, πρεβιοτικό

Abstract

The present thesis refers to resistant starch and cyclodextrins in food. Dietary starches are important sources of energy in the human diet. Resistant starch has received much attention for both its potential health benefits and physicochemical properties. Resistant starch is the portion of starch and starch products that resist digestion as they pass through the gastrointestinal tract and is considered a dietary fiber. In food there are four different types of resistant starch named RS1, RS2, RS3 και RS4. In this thesis, we review the different types of resistant starch, food sources, and potential health benefits and food applications. Additionally, we studied cyclodextrins, which are enzymatic hydrolysis starch products. Cyclodextrins are also resistant to human digestive enzymes, they exert nutritional benefits and are used in food and pharmaceuticals.

Keywords: carbohydrates, dietary fiber, modified starch, dextrans, prebiotic

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	3
Περίληψη.....	4
Abstract.....	5
Περιεχόμενα	6-7
Εισαγωγή	8-9
Κεφάλαιο 1 ^ο Άμυλο.....	10
1.1. Υδατάνθρακες	10-11
1.2. Οι υδατάνθρακες στον ανθρώπινο οργανισμό	11-12
1.3. Οι υδατάνθρακες στην ανθρώπινη διατροφή	12
1.3.1 Γλυκαιμικός δείκτης.....	12-13
1.3.2 Φυτικές ίνες.....	13
1.3.3 Πρεβιοτικά	13-14
1.4. Διατροφικές συστάσεις για τους υδατάνθρακες.....	14-15
1.5. Τι είναι το άμυλο, ποια η δομή του και ποιες οι πηγές του;.....	15-17
1.6. Ποιος ο ρόλος του αμύλου στην ανθρώπινη διατροφή;.....	17
1.7. Ιδιότητες αμύλου	18
1.8. Ζελατινοποίηση αμύλου.....	18-20
Κεφάλαιο 2 ^ο Τροποποιημένο άμυλο και δεξτρίνες.....	21
2.1. Τι είναι το τροποποιημένο άμυλο και τι οι δεξτρίνες;.....	21-22
2.2. Κατηγορίες τροποποιημένου αμύλου.....	22-23
2.3. Ιδιότητες τροποποιημένου αμύλου.....	23
2.4. Εφαρμογές τροποποιημένου αμύλου.....	24-25
Κεφάλαιο 3 ^ο Ανθεκτικό άμυλο.....	26
3.1. Ορισμός ανθεκτικού αμύλου	26-27
3.2. Λειτουργικότητα ανθεκτικού αμύλου	28
3.3. Εφαρμογές ανθεκτικού αμύλου.....	28-29
3.4. Οφέλη υγείας ανθεκτικού αμύλου.....	29
3.4.1. Πρεβιοτική δράση ανθεκτικού αμύλου.....	29-30
3.4.2. Μείωση κινδύνου εμφάνισης καρκίνου του παχέος εντέρου.....	30
3.4.3. Αντιδιαβητική δράση	31
3.4.4. Καταπολέμηση της παχυσαρκίας.....	32
3.5. Άμυλο τύπου I (RS1).....	32-33
3.6. Άμυλο τύπου II (RS2)	33-34
3.7. Άμυλο τύπου III (RS3).....	34-35
3.8. Άμυλο τύπου IV (RS4).....	35-38

Κεφάλαιο 4 ^ο Κυκλοδεξτρίνες.....	39
4.1. Ιστορική αναδρομή κυκλοδεξτρινών.....	39
4.1.1. Περίοδος ανακάλυψης 1891 μέχρι τα μέσα του 1930.....	39
4.1.2. Εξερευνητική περίοδος μέσα του 1930 έως 1970.....	40-41
4.2. Ιδιότητες κυκλοδεξτρινών	41-43
4.3. Τοξικολογικές ιδιότητες κυκλοδεξτρινών	43-44
4.4. Φαρμακολογικές ιδιότητες κυκλοδεξτρινών	44-46
4.4.1 Τριμερή σύμπλοκα κυκλοδεξτρίνης.....	46-53
4.5. Καλλυντικά, προσωπική φροντίδα και προϊόντα περιποίησης	53-54
4.6. Οφέλη κυκλοδεξτρινών στην υγεία και πηγές τροφίμων.....	54-55
Κεφάλαιο 5 ^ο Οι κυκλοδεξτρίνες στα τρόφιμα.....	56
5.1. Κυκλοδεξτρίνες ως μεταφορείς αρωμάτων	56-57
5.2. Παράγοντες αφαίρεσης πικρής γεύσης.....	57-59
5.3. Παράγοντες απομόνωσης χοληστερόλης	59-60
5.4. Συντήρηση τροφίμων	60
5.5. Άλλες ιδιότητες κυκλοδεξτρινών στα τρόφιμα	60-61
5.5.1. Παράγοντες προστασίας αποσύνθεσης προκαλούμενη από την ακτινοβολία	61
5.5.2. Παράγοντες προστασίας αλλαγών προκαλούμενες από τη θερμότητα	61
5.5.3. Παράγοντες προστασίας ενάντια στην οξείδωση	62
5.5.4. Παράγοντες παρασκευής τροφίμων ή φαρμάκων	62
5.6. Εφαρμογή των «κενών» κυκλοδεξτρινών στα τρόφιμα	62-63
Συμπεράσματα.....	63
Επεξηγήσεις λέξεων	64-65
Βιβλιογραφία	66-67

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το άμυλο αποτελεί αποταμιευτικό πολυσακχαρίτη των φυτών (Wang και συν. ,2015). Αποτελείται από δεκάδες χιλιάδες μόρια γλυκόζης, που ενώνονται με α (1→4) γλυκοζιτικό δεσμό. Συναντάται σε μορφή αμυλόκοκκων οι οποίοι περιλαμβάνουν την αμυλόζη (ευθεία διάταξη) και την αμυλοπηκτίνη (διακλαδισμένη διάταξη). Τροφές πλούσιο σε άμυλο είναι η πατάτα, το καρότο, το παντζάρι, τα όσπρια και τα δημητριακά.

Μια από τις κυριότερες ιδιότητες του αμύλου είναι η ζελατινοποίηση, όπου ένα αιώρημα αμύλου όταν θερμανθεί σε νερό ορισμένης θερμοκρασίας (56-60°C) το νερό διεισδύει στα μόρια της αμυλόζης και της αμυλοπηκτίνης με αποτέλεσμα την απότομη αύξηση του ιξώδους και τη μετατροπή του αιωρήματος σε γέλη (gel). Το φαινόμενο αυτό έχει σημασία στην αρτοποιία, διότι κατά το ψήσιμο (ειδικότερα στα πρώτα στάδια κλιβανισμού) το άμυλο ζελατινοποιείται.

Το ανθεκτικό άμυλο είναι ένας τύπος αμύλου που δεν αφομοιώνεται στο λεπτό έντερο και υπάγεται στις φυτικές ίνες (Sajilata και συν. 2006 ; Haub και συν. 2010). Υπάρχουν τέσσερις τύποι ανθεκτικού αμύλου και ονομάζονται RS1, RS2, RS3 και RS4. Ο τύπος RS1 βρίσκεται κυρίως σε μη επεξεργασμένα δημητριακά ολικής αλέσεως, σε δημητριακά και όσπρια. Αυτός ο τύπος αμύλου είναι φυσικά ανθεκτικός στη πέψη από το λεπτό έντερο επειδή είναι φυσικά απροσπέλαστος. Αυτό συμβαίνει επειδή το άμυλο προστατεύεται από το σκληρό εξωτερικό επίχρισμα των σπόρων από τους οποίους αποτελούνται τα δημητριακά και τα όσπρια. Ο τύπος RS2 είναι άμυλο το οποίο είναι ανθεκτικό στη φυσική του μορφή, διότι ο οργανισμός δε παράγει ένζυμα ικανά να το διασπάσουν. Τρόφιμα που περιέχουν τον τύπο RS2 είναι οι πράσινες μπανάνες και οι ωμές πατάτες. Ο τύπος RS3 βρίσκεται σε αμυλώδη τρόφιμα που έχουν μαγειρευτεί και ψυχθεί. Αυτά περιλαμβάνουν προϊόντα άρτου που κατασκευάζονται από ολόκληρους κόκκους, ορισμένα είδη δημητριακών, καθώς και πατάτες και ζυμαρικά που έχουν ψυχθεί μετά το μαγείρεμα.

Η τελευταία κατηγορία, ο τύπος RS4, περιλαμβάνει ανθεκτικά άμυλα που δεν είναι φυσικά. Αυτά είναι τα άμυλα που έχουν υποστεί επεξεργασία είτε με φυσικές είτε με ενζυμικές είτε με χημικές μεθόδους, με στόχο τη μεταβολή των φυσικοχημικών και λειτουργικών ιδιοτήτων του αμύλου (σταθερότητα σε έντονες θερμικές επεξεργασίες, αντοχή σε κατάψυξη-απόψυξη, μεταβολή ιξώδους, αντοχή σε ισχυρή ανάμιξη, αντοχή σε επίδραση οξέων, χαμηλό pH, αποφυγή σβολιάσματος, διαλυτότητα, μείωση θερμοκρασίας,

ζελατινοποίησης κλπ). Το τροποποιημένο άμυλο χρησιμοποιείται σε πολλές εφαρμογές, ως παράγοντας διόγκωσης, ως σταθεροποιητής ή γαλακτωματοποιητής. Χρησιμοποιείται, επίσης, σε φαρμακευτικά σκευάσματα, ως έκδοχο.

Η χημική τροποποίηση είναι η επεξεργασία με εγκεκριμένες χημικές ουσίες που αφορά αντιδράσεις με τις υδροξυλικές ομάδες του αμύλου. Κύριες αντιδράσεις που συμβαίνουν αφορούν εστεροποιήσεις, οξειδώσεις των υδροξυλικών ομάδων προς καρβονυλικές ή καρβοξυλικές, υδρολύσεις γλυκοσιδικών δεσμών κ.ά.

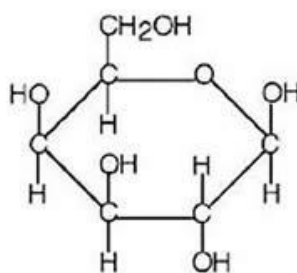
Στα ενζυμικά τροποποιημένα άμυλα ανήκουν τα προϊόντα υδρόλυσης του αμύλου και οι κυκλοδεξτρίνες (Del Valle,2004). Οι κυκλοδεξτρίνες είναι κυκλικοί ολιγοσακχαρίτες, οι οποίοι παράγονται με την επίδραση του ενζύμου κυκλογλυκοζυλοτρανσφεράση σε υδρολυμένο άμυλο. Οι α-, β- και γ- κυκλοδεξτρίνες αποτελούνται από 6,7 και 8 μονάδες γλυκόζης αντίστοιχα συνδεδεμένες με δεσμούς α-(1→4). Οι κυκλοδεξτρίνες δεν απορροφώνται στο λεπτό έντερο, αλλά διασπώνται μερικώς στο παχύ έντερο. Τα μόρια αυτά έχουν μορφή κωνική. Εμφανίζουν μια σχετικά υδρόφοβη κοιλότητα, ενώ εξωτερικά είναι πολύ υδρόφιλα. Χρησιμοποιούνται ως μέσο μικροενθυλάκωσης δραστικών συστατικών ή βιταμινών. Τα μόρια ενθυλακώνονται στα υδρόφοβα κέντρα των κυκλοδεξτρινών. Οι κυκλοδεξτρίνες βρίσκουν εφαρμογή φαρμακοβιομηχανία αλλά και στη βιομηχανία τροφίμων για τη συμπλοκοποίηση δραστικών συστατικών, τη σταθεροποίηση αρωμάτων και χρωμάτων κ.ά. (Astray,2009).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΑΜΥΛΟ

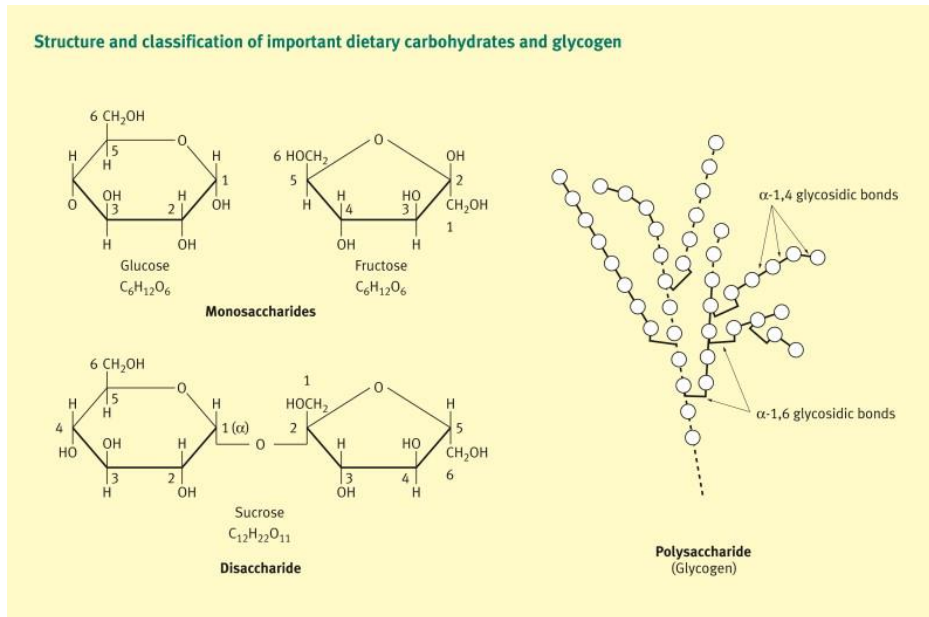
1.1 Υδατάνθρακες

Υπάρχει σήμερα ένα ραγδαία αυξανόμενο ενδιαφέρον για τις δυνατότητες συγκεκριμένων τροφίμων να επηρεάζουν διάφορες πτυχές της ψυχολογικής κατάστασης, τις ψυχικές και σωματικές επιδόσεις και την ευημερία. Τα κύρια συστατικά της διατροφής που μπορούν εύκολα να χειριστούν είναι τα μακροθρεπτικά συστατικά: οι υδατάνθρακες, οι πρωτεΐνες και τα λίπη (Dye et al., 2000). Οι υδατάνθρακες με βάση των αριθμών μονάδων σακχάρων υποδιαιρούνται σε διάφορες κατηγορίες: μονοσακχαρίτες, ολιγοσακχαρίτες και πολυσακχαρίτες. Οι κατηγορίες περιλαμβάνουν σάκχαρα, άμυλα και ίνες. (Carlson J., Slavin J., 2014). Οι σημαντικοί διατροφικοί υδατάνθρακες αποτελούνται από μονοσακχαρίτες [όπως είναι η γλυκόζη, η φρουκτόζη και η γαλακτόζη (βλ. Εικόνα 1)], δισακχαρίτες (ζεύγη μορίων σακχάρων συνδεδεμένα, όπως είναι η μαλτόζη, η σουκρόζη και η λακτόζη) και πολυσακχαρίτες (όπως είναι το άμυλο, το οποίο περιέχει μακρές αλυσίδες μορίων γλυκόζης) (βλ. **Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.**) (Maughan R. 2013).



Galactose

Εικόνα 1: Δομή μορίου της γαλακτόζη



Εικόνα 2: Δομή και κατάταξη διατροφικών υδατανθράκων και γλυκογόνο

Οι υδατάνθρακες όχι μόνο δε χρησιμεύουν ως πηγή ενέργειας και δομικά στοιχεία αλλά διαδραματίζουν επίσης έναν πολύ σημαντικό ρόλο ως μόρια σηματοδότησης στα κύτταρα. Η βιολογική τους σημασία περιλαμβάνει τον πολλαπλασιασμό των κυττάρων, τη διαφοροποίηση, τη μετανάστευση, την προσκόλληση των κυττάρων και τη δέσμευση και ενεργοποίηση των υποδοχέων (Song W., et al., 2017).

1.2 Οι υδατάνθρακες στον ανθρώπινο οργανισμό

Οι υδατάνθρακες είναι διαθέσιμοι στο σώμα από ενδογενή αποθέματα με τη μορφή μυϊκού και ηπατικού γλυκογόνου, αλλά αυτές οι προμήθειες είναι μικρές και μπορεί και μικρότερες από τον ημερήσιο κύκλο εργασιών. Σε έναν τυπικό άντρα 70 κιλών η συνολική ποσότητα υδατανθράκων στις αποθήκες είναι περίπου 300-500gr αλλά κάποιοι αθλητές αντοχής καταναλώνουν πάνω από 1000gr υδατάνθρακα κάθε μέρα. Περίπου 80-100gr είναι αποθηκευμένα στο ήπαρ από το οποίο μπορούν να απελευθερωθούν μέσα στο αίμα ώστε να μεταφερθούν σε άλλους ιστούς. Η μεγαλύτερη αποθήκη υδατανθράκων είναι στον σκελετικό μυ, αλλά το αποθεματικό μυϊκό γλυκογόνο δεν είναι άμεσα διαθέσιμο στους υπόλοιπους ιστούς (Maughan R., 2013). Ο υδατάνθρακας παρέχει την πιο γρήγορα

διαθέσιμη πηγή γλυκόζης, το μόνο μεταβολικό καύσιμο του εγκεφάλου. Η γλυκόζη απαιτείται για τη σύνθεση νευροδιαβιβαστών όπως η σεροτονίνη, η νοραδρεναλίνη και η ακετυλοχολίνη (Dye et al., 2000).

Οι διαιτητικοί υδατάνθρακες πέπτονται στα συστατικά τους, τους μονοσακχαρίτες μέσω της υδρόλυσης των δεσμών που συνδέουν τους μονοσακχαρίτες πριν απορροφηθούν. Κάποια υδρόλυση συμβαίνει στο στόμα και στο στομάχι, αλλά η περισσότερη στο άνω μέρος του λεπτού εντέρου, όπου το pH επιτρέπει υψηλή δραστηριότητα των ειδικών ενζύμων που εκκρίνονται στον εντερικό αυλό. Πολλοί πολυσακχαρίτες, όπως η κυτταρίνη, είναι ανθεκτικοί στην υδρόλυση στο ανθρώπινο έντερο και περνούν μέσα από αυτό, σε μεγάλο βαθμό, άπεπτα. Αν η πρόσληψη διαιτητικών υδατανθράκων υπερβαίνει τη χωρητικότητα αποθήκευσης, το μεγαλύτερο μέρος της περίσσειας οξειδώνεται για τη παροχή ενέργειας. Αν ωστόσο, η πρόσληψη, υδατανθράκων είναι πολύ υψηλή - κοντά ή πάνω από τη συνολική ζήτηση ενέργειας – κάποια από τη περίσσεια μετατρέπεται σε λιπαρά οξέα για αποθήκευση στα λιπώδη κύτταρα (Maughan R., 2013).

1.3 Οι υδατάνθρακες στην ανθρώπινη διατροφή

1.3.1 Γλυκαιμικός δείκτης

Οι υδατάνθρακες αποτελούν σημαντικό μέρος για μια θρεπτική διατροφή. Οι πιο υγιεινές πηγές περιλαμβάνουν σύνθετους υδατάνθρακες, λόγω των αμβλειών επιδράσεών τους στη γλυκόζη αίματος. Αυτές οι επιλογές περιλαμβάνουν μη επεξεργασμένα δημητριακά ολικής αλέσεως, λαχανικά, φρούτα και όσπρια. Ενώ οι απλοί υδατάνθρακες είναι αποδεκτοί σε μικρές ποσότητες, το άσπρο ψωμί, οι χυμοί, τα γλυκίσματα και άλλα εξαιρετικά επεξεργασμένα τρόφιμα είναι λιγότερο θρεπτικά και προκαλούν απότομη αύξηση της γλυκόζης στο αίμα.

Ένας γλυκαιμικός δείκτης είναι ένα εργαλείο που χρησιμοποιείται για τη παρακολούθηση των υδατανθράκων και τις μεμονωμένες επιδράσεις τους στο σάκχαρο του αίματος. Η κλίμακα αυτή κατατάσσει τους υδατάνθρακες από 0 έως 100 με βάση το πόσο γρήγορα παρατηρείται αύξηση της γλυκόζης αίματος κατά την κατανάλωση. Τα χαμηλά γλυκαιμικά τρόφιμα (55 ή λιγότερο) προκαλούν σταδιακή αύξηση του σακχάρου στο αίμα. Αυτά είναι

το πλιγούρι βρώμης, το πίτουρο βρώμης, το μούσλι, οι γλυκοπατάτες, τα μπιζέλια, τα όσπρια, τα περισσότερα φρούτα και τα μη αμυλούχα λαχανικά (πχ σπαράγγια, καρότα, αγγούρι, μπρόκολα, μανιτάρια, κρεμμύδια κ.ά.). Τα μεσαία γλυκαιμικά τρόφιμα (56 έως 69) περιλαμβάνουν καστανό ρύζι και ψωμί ολικής αλέσεως. Τα υψηλά γλυκαιμικά τρόφιμα (70 έως 100) αυξάνουν τον κίνδυνο για διαβήτη τύπου 2, καρδιακών παθήσεων, παχυσαρκίας και ωορρηξίας. Αυτά τα τρόφιμα περιλαμβάνουν το λευκό ψωμί, νιφάδες καλαμποκιού, πατάτες, κουλουράκια και ποπ κορν (Holesh J.E. and Bhimji S.S., 2018).

1.3.2 Φυτικές ίνες

Οι φυτικές ίνες είναι επίσης ένα σημαντικός υδατάνθρακας. Μη αφομοιώσιμοι πολύπλοκοι υδατάνθρακες που ενθαρρύνουν την υγιή βακτηριακή ανάπτυξη στο κόλον και δρουν ως παράγοντες διόγκωσης, διευκολύνοντας την αφοόδευση. Τα κύρια συστατικά που περιλαμβάνουν κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και πηκτίνη. Χωρίζονται σε δύο κατηγορίες : τις διαλυτές φυτικές ίνες και τις αδιάλυτες. Οι διαλυτές φυτικές ίνες βοηθούν στη μείωση των επιπέδων της χοληστερόλης και της LDL στο αίμα και αμβλύνουν τα μεταγευματικά επίπεδα γλυκόζης στο αίμα. Μερικά παραδείγματα είναι τα σαρκώδη¹ φρούτα (π.χ ροδάκινο, αχλάδι, πορτοκάλι, φράουλα κ.ά.), η βρώμη, το μπρόκολο και τα αποξηραμένα φασόλια. Οι αδιάλυτες φυτικές ίνες απορροφούν το νερό στα έντερα, με αποτέλεσμα να μαλακώνουν και να διογκώνουν τα κόπρανα. Τα οφέλη περιλαμβάνουν τη κανονικότητα των κινήσεων του εντέρου και τον μειωμένο κίνδυνο εκκολπωματώσεως. Μερικά παραδείγματα είναι τα πίτουρα, οι σπόροι, τα λαχανικά, το καστανό ρύζι και η φλούδα της πατάτας (Holesh J.E. and Bhimji S.S., 2018).

1.3.3 Πρεβιοτικά

Ο όρος “πρεβιοτικά” εισήχθη για πρώτη φορά το 1995 από τους Gibson και Roberfroid, ορίζοντας το «μη αφομοιώσιμο» συστατικό τροφίμων που επηρεάζει ευεργετικά τον ξενιστή με την επιλεκτική διέγερση της ανάπτυξης και/ή της δραστηριότητας ενός ή ενός περιορισμένου αριθμού βακτηρίων στο κόλον και βελτιώνει έτσι την υγεία του ξενιστή. Ορισμένα πρεβιοτικά μπορούν να εξαχθούν από φυτικές πηγές αλλά τα περισσότερα συντίθενται εμπορικά χρησιμοποιώντας ενζυματικές ή χημικές μεθόδους (Ślizewska K. et al., 2012). Οι γαλακτοολιγοσακχαρίτες (GOS), οι φρουκτοολιγοσακχαρίτες (FOS) και η

ινουλίνη είναι τα πιο κοινά πρεβιοτικά. Οι GOS είναι μη αφομοιώσιμοι και προέρχονται από τη λακτόζη που εμφανίζεται φυσιολογικά στο γάλα θηλαστικών και αποτελούνται από αλυσίδες μονομερών γαλακτόζης. Η ινουλίνη είναι γνωστή ως διαλυτή διαιτητική ίνα. Φυσικά, τα πρεβιοτικά μπορούν να βρεθούν σε διάφορα τρόφιμα συμπεριλαμβανομένων των σπαραγγιών, τα ραδίκια, τις ντομάτες και το σιτάρι, και είναι ένα φυσικό συστατικό του μητρικού γάλακτος. Τα οφέλη των πρεβιοτικών στη υγεία των ανθρώπων είναι ότι βοηθούν στην οξεία γαστρεντερίτιδα, στη μείωση κινδύνου του καρκίνου, στην απορρόφηση μεταλλικών στοιχείων και στη ρύθμιση των λιπιδίων (Al-Sheraji S.H. et al., 2013).

Πολλά υψηλά υδατανθρακούχα τρόφιμα είναι επίσης σημαντικές πηγές βιταμινών, μεταλλικών στοιχείων και άλλων μικροθρεπτικών. Η σουκρόζη και το άμυλο είναι συνήθως οι κύριοι υδατάνθρακες στη διαίτα και η μεταβολή των αναλογιών αυτών έχει σημαντικές επιπτώσεις στην υγεία και στη διατροφή. (Maughan R., 2013). Τα υδατανθρακούχα τρόφιμα υποβάλλονται σε πέψη και μεταβολίζονται για να παράγουν γλυκόζη. Οι διατροφικοί υδατάνθρακες έχουν διαφορετικές επιπτώσεις στη ποσότητα και τη ταχύτητα της παραγωγής γλυκόζης. Οι μονοσακχαρίτες και οι δισακχαρίτες απορροφώνται ταχέως από το λεπτό έντερο επομένως παράγουν ταχεία γλυκαιμική απόκριση. Οι ολιγοσακχαρίτες και οι πολυσακχαρίτες αντιθέτως έχουν διαφορετικούς ρυθμούς πέψης και γλυκαιμικές αποκρίσεις (Dye et al., 2000).

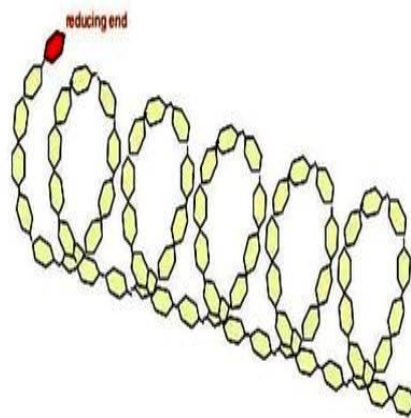
1.4 Διατροφικές συστάσεις για τους υδατάνθρακες

Σε μια αναφορά το 2002, το Institute of Medicine (IOM), καθιέρωσε ένα RDA για τους υδατάνθρακες των 130gr/d για ενήλικες και παιδιά άνω του ενός έτους. Αυτή η τιμή βασίζεται ποσότητα σακχάρων και αμύλων που απαιτούνται για τη παροχή επαρκούς ποσότητας γλυκόζης στον εγκέφαλο. Σύμφωνα με το IOM μια αποδεκτή κλίμακα κατανομής μακροθρεπτικών συστατικών (AMDR) για υδατάνθρακες είναι 45-65% των συνολικών θερμίδων. Η διαιτητική ίνα είναι εσωτερική και άθικτη στα φυτά, βοηθάει στη παροχή κορεσμού και προάγει μια υγιή χαλάρωση. Δίαιτες υψηλές σε ίνες μειώνουν τον κίνδυνο στεφανιαίας νόσου, διαβήτη, παχυσαρκίας και άλλων χρόνιων ασθενειών. Η ενεργειακή αξία των αφομοιώσιμων υδατανθράκων είναι γενικά αποδεκτή ως 4kcal/gr τόσο για τα σάκχαρα όσο για τα άμυλα. Η ζύμωση της ίνας στο έντερο παράγει λιπαρά οξέα βραχείας αλυσίδας που συμβάλλουν σε θερμίδες που εκτιμάται ότι είναι περίπου 2kcal/gr.

Στην αναφορά του, το IOM, το 2002 έθεσε επίσης μια τιμή επαρκούς πρόσληψης (AI) των 14gr ινών ανά 1000kcal. Ως εκ τούτου, οι συστάσεις ινών του IOM είναι υψηλότερες σε πληθυσμούς που καταναλώνουν τις περισσότερες θερμίδες δηλαδή στους νεαρούς άνδρες. Οι συστάσεις είναι χαμηλότερες για τις γυναίκες και τους ηλικιωμένους. Οι βιομηχανίες επιτρέπεται να χρησιμοποιούν τον όρο «καλή πηγή ινών» σε τρόφιμα που περιέχουν 10% της συνιστώμενης ποσότητας (2,5gr/σερβίρισμα) και «εξαιρετική πηγή ινών» σε τρόφιμα που περιέχουν 20% της συνιστώμενης ποσότητας (5gr/σερβίρισμα). (Slavin J. and Carlson J. 2014)

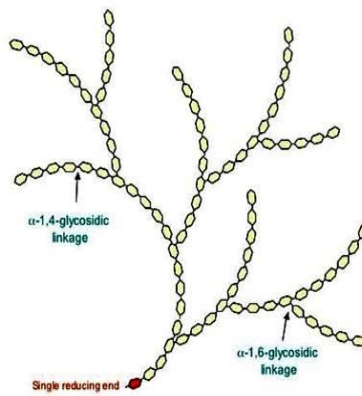
1.5 Τι είναι το άμυλο, ποια η δομή του και ποιες οι πηγές αμύλου;

Το άμυλο είναι πλέον από τους πιο άφθονους φυτικούς πολυσακχαρίτες και αποτελεί σημαντική πηγή υδατανθράκων και ενέργειας στην ανθρώπινη διατροφή. Το καλαμπόκι, η κάσσαβα², το σιτάρι, η γλυκοπατάτα και η πατάτα αποτελούν τις κυριότερες πηγές αμύλου ενώ το ζαχαρόχορτο³, το ρύζι, το κριθάρι, το σάγκο⁴, το φαγόπυρο κλπ. χρησιμεύουν ως δευτερεύοντες πηγές αμύλου σε διάφορες τοπικές περιοχές του κόσμου. Το ακατέργαστο άμυλο εμφανίζεται σε μικρές σφαιρικές δομές που ονομάζονται κόκκοι. Στα πολυμερή αμύλου μεμονωμένες μονάδες γλυκόζης συνδέονται μεταξύ τους είτε με $\alpha(1 \rightarrow 4)$ είτε με $\alpha(1 \rightarrow 6)$ γλυκοσιδικούς δεσμούς. Συγκεκριμένα το άμυλο αποτελείται από δύο διαφορετικά είδη πολυμερών που σχηματίζονται, την αμυλόζη (βλ. **Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.**) και την αμυλοπηκτίνη (βλ. **Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.**). Η αμυλόζη είναι ένα γραμμικό πολυμερές με $\alpha(1 \rightarrow 4)$ δεσμούς ενώ η αμυλοπηκτίνη είναι ένα διακλαδισμένο πολυμερές το οποίο έχει τόσο $\alpha(1 \rightarrow 4)$ όσο και $\alpha(1 \rightarrow 6)$ δεσμούς (Jackson and Ratnayake, 2009). (βλ. Εικόνα 5) Τα ατόφια άμυλα γενικά περιέχουν 20% έως 30% αμυλόζη (Song W et al., 2017).



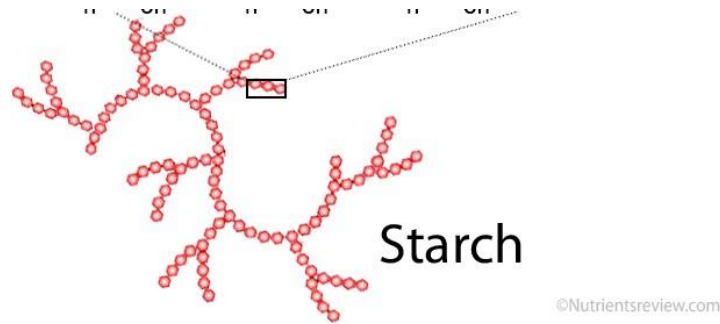
Amylose, an unbranched starch

Εικόνα 3: Δομή αμυλόζης



Structure of amylopectin, a branched starch

Εικόνα 4: Δομή αμυλοπηκτίνης



Εικόνα 5: Βασική δομή μορίου αμύλου

1.6 Ποιος ο ρόλος του αμύλου στην ανθρώπινη διατροφή;

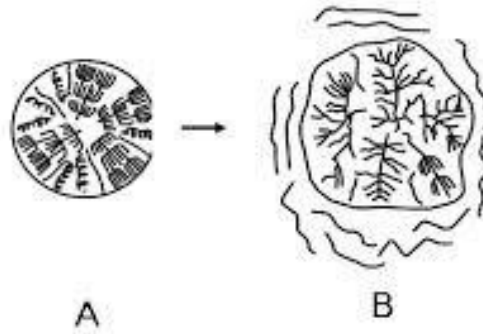
Όπως προανέφερα το άμυλο αποτελεί σημαντική πηγή υδατανθράκων και ενέργειας για τον άνθρωπο. Μια επιπλέον όμως λειτουργική ιδιότητα του αμύλου που έχει μεγάλη σημασία για την ανθρώπινη διατροφή και την υγεία είναι η ευαισθησία του στην ενζυμική πέψη. Το άμυλο που πέπτεται γρήγορα από τα ανθρώπινα πεπτικά ένζυμα στο άνω έντερο προκαλεί ταχεία απελευθέρωση γλυκόζης στο αίμα, προκαλώντας φυσιολογικές αντιδράσεις, που με τον καιρό συνδέονται με αυξημένους κινδύνους για διαβήτη, καρδιαγγειακές παθήσεις και καρκίνο. Εντούτοις, το άμυλο που πέπτεται αργά και το άμυλο που περνά σε μεγάλο βαθμό αδιάλυτο στο κόλον (ανθεκτικό άμυλο) συνδέονται με οφέλη υγείας χάρη στον καλύτερο έλεγχο της γλυκόζης στο αίμα και τα πρεβιοτικά αποτελέσματα από την προώθηση της ανάπτυξης της μικροχλωρίδας του παχέος εντέρου (Wang S et al., 2015). Η παραγωγή αμύλων με ιδιότητες αργής πέψης είναι ένας σημαντικός στόχος για τη βιομηχανία τροφίμων. Χρησιμοποιείται επίσης για πολλές εφαρμογές τροφίμων και μη εδώδιμες / βιομηχανικές εφαρμογές. Μια σημαντική ποσότητα αμύλου υφίσταται περαιτέρω επεξεργασία με υποβολή του σε διάφορες χημικές και φυσικές τροποποιήσεις καταλήγοντας σε άμυλα με ακόμη καλύτερα χαρακτηριστικά λειτουργικότητας (Jackson and Ratnayake, 2009). Τόσο τα μη τροποποιημένα άμυλα όσο και τα τροποποιημένα χρησιμοποιούνται ως μέσα δίογκωσης, πυκνωτικά μέσα, παράγοντες σταθεροποίησης, ενισχυτές ιξώδους και πηκτωματοποιητές.

1.7 Ιδιότητες αμύλου

Οι λειτουργικές ιδιότητες του αμύλου είναι πολλές και είναι οι εξής: α) πρόσληψη νερού, β) διόγκωση κόκκων, γ) σχηματισμό ιξωδοελαστικής πάστας κατά τη διάρκεια της θέρμανσης, ακολουθούμενη από επανασύνδεση διασκορπισμένων αλυσίδων αμύλου κατά τη ψύξη και δ) σχηματισμό πηκτώματος. Οι αλλαγές που υφίσταται το άμυλο κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας/ μαγειρέματος και την επακόλουθη αποθήκευση καθορίζουν τη ποιότητα και τις θρεπτικές ιδιότητες των τροφίμων που έχουν ως βάση το άμυλο. Η λειτουργία του αμύλου είναι σημαντική για τον έλεγχο της υγρασίας, του ιξώδους, της υφής, της σταθερότητας, της αίσθησης στο στόμα και της διάρκειας της ζωής των τελικών προϊόντων (Giacco R et al, 2016). Οι λειτουργικές ιδιότητες του αμύλου επηρεάζονται άμεσα από τις συνθήκες επεξεργασίας ή από την υδροθερμική επεξεργασία (θέρμανση και υγρασία). Μια επιπλέον κυριότερη λειτουργική ιδιότητα του αμύλου είναι η ζελατινοποίηση που θα την αναλύσουμε στην επόμενη ενότητα.

1.8 Ζελατινοποίηση αμύλου

Ζελατινοποίηση ορίζεται ως η κατάσταση κατά την οποία διασπώνται οι κόκκοι του αμύλου λόγω θερμότητας στο νερό. Όταν κόκκοι ακατέργαστου αμύλου θερμαίνονται σε νερό, η ημικρυσταλλική φύση της δομής τους μειώνεται ή εξαλείφεται και οι κόκκοι διασπώνται σχηματίζοντας ένα ιξώδες διάλυμα. Το ιξώδες αυτό διάλυμα εξαρτάται από τη πηγή και τη συγκέντρωση του αμύλου. Η ζελατινοποίηση περιγράφεται ως η μετάβαση των κόκκων του αμύλου από μια οργανωμένη κατάσταση σε μια διαταραγμένη (Εικόνα 6) (Jackson and Ratnayake, 2009) και το άμυλο σε αυτή τη περίπτωση είναι πιο εύπεπτο (Sajilata M.G. et al., 2006).



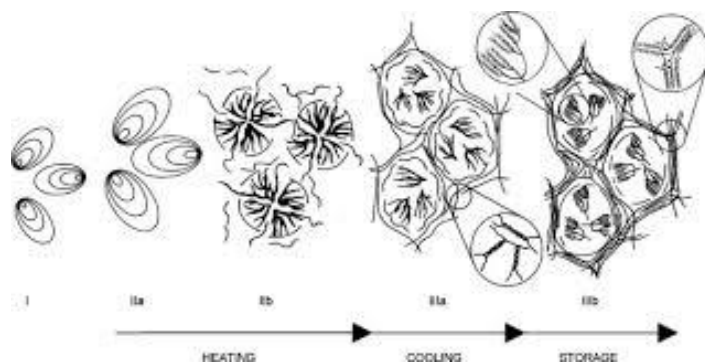
Εικόνα 6: Ζελατινοποίηση αμύλου

Η θερμοκρασία ζελατινοποίησης είναι μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους κατά τη ζελατινοποίηση. Υπάρχουν τρεις μέθοδοι για τον άμεσο προσδιορισμό της θερμοκρασίας ζελατινοποίησης του αμύλου και περιλαμβάνουν τη μικροσκοπική ανάλυση, μετρήσεις με βάση το ιξώδες και η θερμική ανάλυση. Όταν οι ακατέργαστοι κόκκοι αμύλου θερμαίνονται παρουσία ύδατος και η θερμοκρασία ανέρχεται σε μια κρίσιμη τιμή, η διπλή κρυσταλλικότητα των κοκκίων χάνεται (Abbas K.A., Khalil S.K., 2010). Η περιεκτικότητα σε αμυλόζη επηρεάζει τη διαδικασία χημικής τροποποίησης, όπως αναφέρεται σε αρκετές μελέτες. Γενικά, τα άμυλα με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε αμυλόζη είναι πιο ευαίσθητα σε χημικές ή/και φυσικές τροποποιήσεις από ό,τι τα αντίστοιχα υψηλότερα επίπεδα αμυλόζης. Η θερμοκρασία ζελατινοποίησης κυμαίνεται μεταξύ τους 60-70°C (Biduski B et al., 2018). Κατά τη ζελατινοποίηση, οι κόκκοι αμύλου διογκώνονται και σχηματίζουν σωματίδια πηκτώματος. Γενικά, οι διογκωμένοι κόκκοι εμπλουτίζονται με αμυλοπηκτίνη, ενώ η γραμμική αμυλόζη διαχέεται από τους διογκωμένους κόκκους και σχηματίζει τη συνεχή φάση έξω από τους κόκκους (Fredriksson H. et al., 1998). Κατά τη διάρκεια της ζελατινοποίησης σχηματίζεται μια παχύρρευστη πάστα η οποία κατά τη ψύξη τίθεται σε μια πηκτή (βλ. Εικόνα 7) (Izidoro, D. R. et al.,2006)



Εικόνα 7

Όταν το άμυλο θερμαίνεται παρουσία νερού και στη συνέχεια ψύχεται, οι διαρρηγμένες αλυσίδες αμυλόζης και αμυλοπηκτίνης μπορούν σταδιακά να επανασυνδεθούν σε μια διαφορετική δομημένη δομή σε μια διαδικασία που ονομάζεται αναδιαμόρφωση αμύλου. Μια σχηματική αναπαράσταση των αλλαγών που συμβαίνουν σε ένα μείγμα αμύλου-νερού κατά τη θέρμανση, τη ψύξη και την αποθήκευση παρουσιάζεται στην Εικόνα 8.



Εικόνα 8: Σχηματική απεικόνιση αλλαγών σε ένα μείγμα αμύλου-νερού κατά την θέρμανση, τη ψύξη και την αποθήκευση

Η εκ νέου αναδιαμόρφωση αμυλόζης καθορίζει την αρχική σκληρότητα της πηκτής του αμύλου και τη δυνατότητα πέψης επεξεργασμένων τροφών. (Wang S. et al., 2015). Υπάρχει μια γενική συναίνεση πως η αναδιαμόρφωση του αμύλου συμβάλλει στην ανεπιθύμητη σύσφιξη του ψωμιού και άλλων προϊόντων με βάση το άμυλο (π.χ δημητριακά, ζυμαρικά, όσπρια κ.ά.) (Sajilata M.G. et al., 2006)

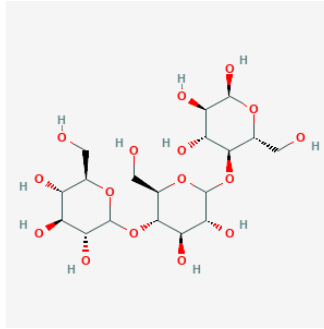
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟ ΑΜΥΛΟ ΚΑΙ ΔΕΞΤΡΙΝΕΣ

2.1 Τι είναι το τροποποιημένο άμυλο και τι οι δεξτρίνες;

Το άμυλο ή αλλιώς αμύλιο, όπως αναφέρθηκε παραπάνω είναι ένας υδατάνθρακας, πολυσακχαρίτης, που αποτελείται από μεγάλο αριθμό μονάδων γλυκόζης ενωμένες μεταξύ τους με γλυκοσιδικούς δεσμούς. Περιέχει αμυλόζη και αμυλοπηκτίνη καθώς είναι μακρομόρια. Παράγεται από όλα τα πράσινα φυτά ως αποθήκη ενέργειας και βρίσκεται στις πατάτες, στο ρύζι, στο σιτάρι και σε άλλα τρόφιμα και ποικίλλει στην εμφάνιση, ανάλογα την πηγή του. Στη μη τροποποιημένη μορφή τα άμυλα δε χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία τροφίμων και αυτό γιατί τα άμυλα παράγουν ασταθείς, συνεκτικές, ελαστικές πάστες όταν θερμαίνονται και ανεπιθύμητες πηκτές όταν ψύχονται. Οι ιδιότητες των αμύλων μπορούν να βελτιωθούν με διάφορες τροποποιήσεις. Έρευνες έχουν αναπτύξει μεθόδους για τη τροποποίηση του αμύλου, το οποίο απαιτεί τη χρήση χημικών ουσιών και ενζύμων. Η φυσική τροποποίηση περιλαμβάνει προ-ζελατινοποίηση και θερμική κατεργασία αμύλου κλπ. Προζελατοποιημένα άμυλα είναι προ-μαγειρεμένα άμυλα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως παχυντές σε κρύο νερό. Ενώ οι μέθοδοι θερμικής επεξεργασίας περιλαμβάνουν θερμότητα- υγρασία και θεραπείες ανόπτησης⁵ και οι δύο προκαλούν φυσική τροποποίηση του αμύλου χωρίς ζελατινοποίηση, βλάβη στην κοκκώδη ακεραιότητα ή απώλεια διπλής αποικοδόμησης. Η χημική τροποποίηση είναι η κύρια ροή του τροποποιημένου αμύλου τον περασμένο αιώνα. Πολλές εξελίξεις της χημικής τροποποίησης των αμύλων έχουν εισαχθεί στη βιομηχανία τροφίμων, φαρμακευτικών και κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων (Abbas K.A., Khalil S.K., 2010).

Οι δεξτρίνες είναι προϊόντα υδρόλυσης αμύλου που παράγονται είτε με όξινη υδρόλυση, είτε ενζυματική υδρόλυση είτε με συνδυασμό και των δύο. Η δεξτρίνη είναι ένας από τους πολλούς υδατάνθρακες που έχουν τον ίδιο γενικό τύπο με το άμυλο, αλλά η δεξτρίνη και το άμυλο είναι δομικά διαφορετικές, καθώς η δεξτρίνη είναι ένα μικρότερο και λιγότερο περίπλοκο μόριο (βλ. **Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.**) (Sun J. et al. , 2010)



Εικόνα 9: Δομή δεξτρίνης

Οι δεξτρίνες είναι υδατοδιαλυτά, λευκά έως ελαφρώς κίτρινα στερεά. Υπό ανάλυση, οι δεξτρίνες μπορούν να ανιχνευθούν με διάλυμα ιωδίου, δίνοντας κόκκινο χρώμα. Οι δεξτρίνες βρίσκουν ευρεία χρήση στη βιομηχανία λόγω της μη τοξικότητας και της χαμηλής τιμής τους. Χρησιμοποιούνται ως υδατοδιαλυτές κόλλες, σαν παχυντικά μέσα στην επεξεργασία τροφίμων και ως συνδετικός παράγοντας σε φαρμακευτικά σκευάσματα. Δεν είναι όλες οι μορφές δεξτρίνης εύπεπτες. Για παράδειγμα, η μαλτοδεξτρίνη μπορεί να είναι μέτρια γλυκιά ή σχεδόν άγευστη. Η μαλτοδεξτρίνη είναι ένας πολυσακχαρίτης που χρησιμοποιείται ως πρόσθετο τροφίμων. Παράγεται από άμυλο και συνήθως βρίσκεται ως κρεμώδη λευκή σκόνη. Η μαλτοδεξτρίνη είναι εύκολα εύπεπτη, απορροφάται τόσο γρήγορα όσο η γλυκόζη (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dextrin#section=Top>).

2.2 Κατηγορίες τροποποιημένου αμύλου

Το τροποποιημένο άμυλο είναι ένα πρόσθετο τροφίμων το οποίο παρασκευάζεται με κατεργασία του αμύλου ή κόκκων αμύλου προκαλώντας εν μέρει υποβάθμιση. Μερικά από τα τροποποιημένα άμυλα που χρησιμοποιούνται στη παρασκευή τροφίμων που προετοιμάζονται από διαφορετικές πηγές για να ικανοποιήσουν τις σχετικές με το μάρκετινγκ απαιτήσεις παραθέτονται στον παρακάτω πίνακα:

Είδος τροποποίησης		Προϊόντα
Χημική τροποποίηση	Διασύνδεση	Φωσφορικό διάμυλο κτλ. Εστέρες άμυλου: φωσφορικό άμυλο,ακετυλιωμένο άμυλο
	Υποκατάσταση	Αιθέρες άμυλου: καρβοξυμεθυλιωμένο άμυλο, υδροξυπροπυλιωμένο άμυλο κτλ.
	Μετατροπή	Οξειδωμένο άμυλο, λευκασμένο άμυλο
Φυσική τροποποίηση	Προ-ζελατινοποίηση	Προ-ζελατινοποιημένο άμυλο
	Θερμική επεξεργασία	Άμυλο επεξεργασμένο με θερμική υγρασία
Ενζυματική τροποποίηση		Μαλτοδεξτρίνες, κυκλοδεξτρίνη, αμυλόζη

Πίνακας 1: Ταξινόμηση τροποποιημένων αμύλων (Miyazaki et al.,2006)

2.3 Ιδιότητες τροποποιημένου αμύλου

Τα τροποποιημένα άμυλα αποτελούνται από άμυλο με χαμηλό έως πολύ χαμηλό επίπεδο ομάδας υποκαταστατών. Σκοπός αυτής της τροποποίησης είναι να ενισχύσει τις ιδιότητες, ιδιαίτερα σε συγκεκριμένες εφαρμογές, όπως για να βελτιωθεί η αύξηση της ικανότητας της συγκράτησης του νερού, η ανθεκτική στη θερμότητα συμπεριφορά, να ενισχυθεί η σύνδεση της , να ελαχιστοποιηθεί η συμπύκνωση αμύλου και να βελτιωθεί η πάχυνση. Προκειμένου να επιλεγεί τροποποιημένο άμυλο για μια συγκεκριμένη εφαρμογή πρέπει να ληφθούν υπόψη τόσο η αγορά όσο και η παραγωγή. Οι ιδιότητες που σχετίζονται με την αγορά είναι ιδιότητες προϊόντος όπως η δομή, η αισθητική, η οργανοληπτική εκτίμηση και η σταθερότητα στο ράφι. Ενώ οι σχετικές με την παραγωγή απαιτήσεις είναι ιδιότητες όπως το ιξώδες, ανθεκτικότητα στη διάτμηση, χαμηλό pH και υψηλή θερμοκρασία.

2.4 Εφαρμογές τροποποιημένου αμύλου

Για να διερευνηθούν οι χρήσεις των τροποποιημένων αμύλων σε επιλεγμένα προϊόντα διατροφής, τα ευρήματα χωρίστηκαν σε υποομάδες σύμφωνα με τις λειτουργικές τους εφαρμογές. Παραδείγματα εφαρμογών σε επιλεγμένα προϊόντα τροφίμων θα συμπεριληφθούν ως εξής:

- *Ως υποκατάστατο λίπους*

Ως συστατικό τροφίμων, το λίπος συμβάλλει στη γεύση, στην εμφάνιση, στην υφή και στη διάρκεια ζωής των τροφίμων. Οι καταναλωτές σήμερα ανησυχούν για τις δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία από την υπερκατανάλωση ορισμένων τύπων λιπιδίων, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα κάποια ανάπτυξη μειωμένων λιπαρών τροφίμων για την επίλυση του προβλήματος. Είναι δύσκολο να μιμηθούμε την παραδοσιακή ποιότητα των προϊόντων κατά την παρασκευή μειωμένων λιπαρών τροφίμων. Ένας συνδυασμός μη λιπαρών συστατικών με διαφορετικούς λειτουργικούς ρόλους μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αντικατάσταση χαρακτηριστικών ποιότητας που χάνονται όταν απομακρύνεται το λίπος. Το άμυλο μπορεί να τροποποιηθεί με υδρόλυση για να σχηματιστεί ένα υποκατάστατο λίπους, ο πιο γνωστός υποκαταστάτης είναι η μαλτοδεξτρίνη. Χρησιμοποιείται ευρέως για τη διασπορά βουτύρου χαμηλής περιεκτικότητας σε λιπαρά/ μαργαρίνη, μαγιονέζα χαμηλής περιεκτικότητας σε λιπαρά, προϊόντα γάλακτος με χαμηλά λιπαρά και παγωτό χαμηλής περιεκτικότητας σε λιπαρά.

- *Ως βελτιωτικό υφής*

Έχουν διεξαχθεί αρκετές μελέτες σχετικά με τη πιθανή χρήση τροποποιημένων αμύλων ως βελτιωτικό της υφής στη βιομηχανία τροφίμων. Μπορεί να προσφέρει τραγανότητα στα κράκερ και στα μπισκότα, αντοχή στη διάσπαση του ιξώδους στα τρόφιμα, επιθυμητή ζύμη για ορισμένα τρόφιμα και βελτίωση της ποιότητας εξωθημένων προϊόντων. Το άμυλο είναι σημαντικό συστατικό στην αρτοποιία και παίζει σημαντικό ρόλο στην υφή και τη ποιότητα της ζύμης του ψωμιού.

- *Για υψηλή διατροφική απαίτηση*

Το ανθεκτικό άμυλο αξιώνεται ως μια λειτουργική ίνα δεδομένου ότι παραχωρεί υψηλή διατροφική απαίτηση ινών και είναι κατάλληλο για εφαρμογές τροφίμων. Είναι άμυλο το οποίο διαφεύγει τη πέψη στο λεπτό έντερο υγιούς ατόμου. Το ανθεκτικό άμυλο θεωρείται ο τρίτος τύπος διαιτητικών ινών, καθώς μπορεί να αποδώσει μερικά πλεονεκτήματα των αδιάλυτων αλλά και των διαλυτών ινών. Έχει πολλά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τη

παραδοσιακή πηγή ινών λόγω μικρότερων κρυσταλλιτών που έχουν χαμηλή χωρητικότητα συγκράτησης νερού, μικρό μέγεθος σωματιδίων και ήπια γεύση. Το εμπορικό ανθεκτικό άμυλο είναι ένα ειδικό άμυλο υψηλής αμυλόζης το οποίο έχει τροποποιηθεί με βιοχημική ή φυσική επεξεργασία για να μεγιστοποιήσει τη συνολική περιεκτικότητα σε διαιτητικές ίνες.

- *Ως σταθεροποιητής σε συνθήκες υψηλής διάτμησης και θερμοκρασίας*

Τα υδροξυπροπυλιωμένα άμυλα είναι συνήθως διασυνδεδεμένα στο να εξασφαλίζουν την επιθυμητή υφή και την ανθεκτικότητα σε υψηλή θερμοκρασία, στο χαμηλό pH, και στην αποικοδόμηση διάτμησης που συχνά συναντώνται κατά την επεξεργασία των τροφίμων. Τα διασυνδεδεμένα άμυλα θα χάσουν την διαύγεια τους και την ικανότητα συγκράτησης του νερού σε παρατεταμένη μείωση θερμοκρασίας. Για την αντιμετώπιση αυτού του ζητήματος, τα άμυλα θα ακετυλιώνονται με ένα ακετύλιο που περιέχει 0,5-2,5% , η αντίσταση στη διάτμηση διατηρείται και βελτιώνεται η σταθερότητα της παλαίωσης.

- *Για ενθυλάκωση^δ του γευστικού ελαίου*

Υπό την παρουσία αέρα, φωτός, υγρασίας και θερμότητας γενικά τα περισσότερα συστατικά γεύσης στα τρόφιμα είναι εξαιρετικά πηκτικά και χημικά ασταθή. Για να ξεπεραστούν αυτά τα προβλήματα, χρησιμοποιούνται ευρέως διάφορες τεχνικές όπως οι τεχνικές μικρο-ενκαψυλίωσης. Σύμφωνα με τη Wikipedia (2009) , η μικρο-ενκαψυλίωση είναι μια διαδικασία στην οποία μικροσκοπικά σωματίδια ή σταγονίδια περιβάλλονται από μια επικάλυψη για να σχηματίσουν μικρές κάψουλες που έχουν πολλές χρήσιμες ιδιότητες. Σε σχετικά απλουστευμένη μορφή, μια μικροκάψουλα είναι μια μικρή σφαίρα με ένα ομοιόμορφο τοίχωμα γύρω της. Διάφοροι τύποι μικροκαψουλών, επίσης αναφερόμενοι ως υλικά τοιχώματος, παρασκευάζονται από φυσικά πολυμερή όπως αραβικό κόμμι, άγαρ, κηρό, παραφίνη, καζεΐνη, ζελατίνη και φυσικά τροποποιημένο άμυλο. (Abbas K.A., Khalil S.K., 2010)

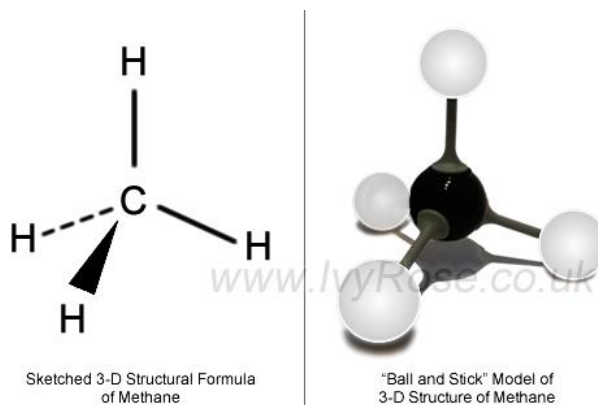
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

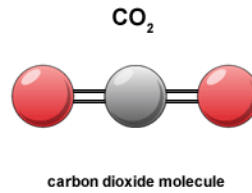
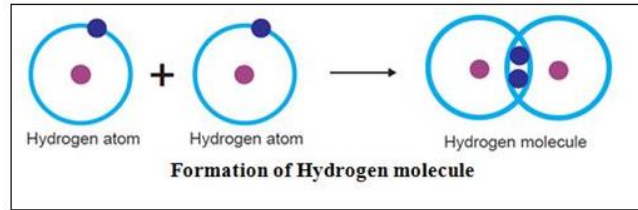
ΑΝΘΕΚΤΙΚΟ ΑΜΥΛΟ

3.1 Ορισμός ανθεκτικού αμύλου

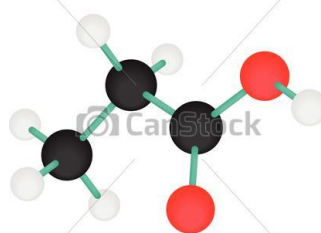
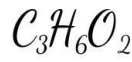
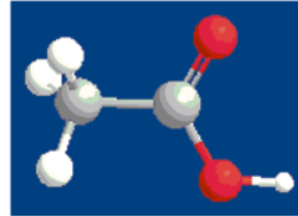
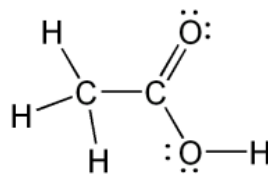
Ο όρος «ανθεκτικό άμυλο» επινοήθηκε αρχικά από τον Englyst και τους συνεργάτες του το 1982, για να περιγράψουν ένα μικρό κλάσμα αμύλου το οποίο ήταν ανθεκτικό στην υδρόλυση με εξαντλητική επεξεργασία α-αμυλάσης και πουλουλνανάσης *in vitro*. Το ανθεκτικό άμυλο είναι το άμυλο που δεν υδρολύθηκε μετά από 120 λεπτά επώασης. Ωστόσο, επειδή το άμυλο που φθάνει στο παχύ έντερο μπορεί να είναι περισσότερο ή λιγότερο ζυμωμένο από τη μικροχλωρίδα του εντέρου, το ανθεκτικό άμυλο ορίζεται τώρα ως το κλάσμα του διαιτητικού αμύλου, το οποίο διαφεύγει της πέψης στο λεπτό έντερο. Το ανθεκτικό άμυλο είναι αβλαβές από τα ένζυμα του σώματος. Υποδιαιρείται σε 4 κλάσματα: RS1, RS2, RS3 και RS4 ή αλλιώς άμυλα τύπου I,II,III και IV. (Sajilata M.G. et al., 2006). Κατά την είσοδο του στο παχύ έντερο το ανθεκτικό άμυλο δέχεται υψηλό βαθμό αναερόβιας ζύμωσης από τη τοπική μικροχλωρίδα με αποτέλεσμα μεγάλης ποικιλίας προϊόντων. Αυτά τα προϊόντα περιλαμβάνουν αέρια (όπως υδρογόνο, μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα) (βλ. Εικόνα 10) λιπαρά βραχείας αλυσίδας (όπως το οξικό, το προπιονικό και το βουτυρικό οξύ) (βλ. Εικόνα 11). Το βουτυρικό οξύ είναι το κυρίαρχο λιπαρό οξύ που παράγεται από το ανθεκτικό άμυλο. (D.T. Fabbri A., Crosby G.A., 2016)

Εικόνα 10: Δομές αερίων





Εικόνα 11: Δομές λιπαρών οξέων



Propionic acid

© Can Stock Photo - csp38098630



Butyric acid

© Can Stock Photo

3.2 Λειτουργικότητα του ανθεκτικού αμύλου

Το ανθεκτικό άμυλο έχει μέγεθος ενός μικρού σωματιδίου, λευκή εμφάνιση και ήπια γεύση. Επίσης, έχει χαμηλή χωρητικότητα συγκράτησης νερού. Έχει επιθυμητές φυσικοχημικές ιδιότητες όπως φούσκωμα, αύξηση ιξώδους, σχηματισμός γέλης και ικανότητα δέσμευσης ύδατος. Το ανθεκτικό άμυλο όχι μόνο ενισχύει τις ίνες αλλά παράγει και ειδικά χαρακτηριστικά που δεν μπορούν να επιτευχθούν με άλλο τρόπο στα τρόφιμα με υψηλή περιεκτικότητα σε ίνες (Sajilata M.G. et al., 2006) .

3.3 Εφαρμογές ανθεκτικού αμύλου

- *Στην αρτοποιία για την ενίσχυση των διαιτητικών ινών*

Οι φυσικές ιδιότητες του ανθεκτικού αμύλου, ιδιαίτερα η χαμηλή ικανότητα συγκράτησης νερού, του επιτρέπουν να είναι λειτουργικό συστατικό που παρέχει καλό χειρισμό στην επεξεργασία και τραγανότητα, διαστολή και βελτιωμένη υφή στο τελικό προϊόν. Το ψωμί συνήθως είναι ενισχυμένο με διαιτητικές ίνες. Ωστόσο, το σκούρο χρώμα, ο μειωμένος όγκος του ψωμιού, η κακή αίσθηση στο στόμα, και η κάλυψη της γεύσης είναι όλα αρνητικά χαρακτηριστικά που σχετίζονται συχνά με ψωμιά υψηλής περιεκτικότητας σε ίνες.

- *Στην τροποποίηση της υφής σε ψημένα προϊόντα*

Ένας τρόπος για να διασφαλιστεί ότι ο γενικός πληθυσμός λαμβάνει επαρκείς ποσότητες ινών στη διατροφή είναι να ενισχύσει τα τρόφιμα καλής γεύσης που κανονικά δεν περνάνε από το μυαλό με ενίσχυση ινών αλλά καταναλώνονται είτε στο πρωινό ή ως σνακ. Το ανθεκτικό άμυλο δρα ως τροποποιητής υφής, προσδίδοντας ευνοϊκή τρυφερότητα στο ψίχουλο.

- *Ως παράγοντας τραγανότητας*

Μεταξύ άλλων λειτουργικών ιδιοτήτων, το ανθεκτικό άμυλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συστατικό που βελτιώνει την τραγανότητα σε τρόφιμα που εφαρμόζεται μεγάλη θερμότητα

στην επιφάνεια ενός προϊόντος κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας. Τύποι κατεψυγμένων ζυμών αντιπροσωπεύουν τρόφιμα τα οποία είναι επιθυμητή η τραγανή επιφάνεια.

- *Ως λειτουργικό συστατικό σε άλλα τρόφιμα*

Μαζί με την ενίσχυση της υφής, το ανθεκτικό άμυλο μπορεί να βελτιώσει την διαστολή σε εξωθημένα δημητριακά και σνακ.

3.4 Οφέλη υγείας ανθεκτικού αμύλου

Το ανθεκτικό άμυλο έχει λάβει μεγάλη προσοχή τόσο για τις ισχυρές του ιδιότητες στη υγεία όσο και για τις λειτουργικές του ιδιότητες. Είναι ένα από τις πλέον άφθονες διατροφικές πηγές μη αφομοιώσιμων υδατανθράκων και θα μπορούσε να είναι εξίσου σημαντικός με τους μη αμυλούχους πολυσακχαρίτες στην προαγωγή της υγείας του παχέος εντέρου και την πρόληψη φλεγμονωδών ασθενειών του εντέρου και του καρκίνου του παχέος εντέρου αλλά έχει μικρότερη επίδραση στη μεταβολή των λιπιδίων και της γλυκόζης. Οι φυσιολογικές ιδιότητες του ανθεκτικού αμύλου μπορούν να ποικίλλουν ευρέως ανάλογα με το σχεδιασμό μελέτης και τις διαφορές στην πηγή, τον τύπο και τη δόση του ανθεκτικού αμύλου που καταναλώνεται (Garg N.K. et al, 2017).

3.4.1 Πρεβιοτική δράση ανθεκτικού αμύλου

Παρόμοια με τις διαλυτές φυτικές ίνες, φαίνεται ότι απαιτείται ελάχιστη πρόσληψη ανθεκτικού αμύλου (5-6 gr) προκειμένου να παρατηρηθούν ωφέλιμες μειώσεις στην ανταπόκριση ινσουλίνης. Οι εκτιμήσεις της ημερήσιας πρόσληψης ανθεκτικού αμύλου κυμαίνονται από 3 έως 6 gr/ ημέρα. Ως συστατικό τροφίμων, το ανθεκτικό άμυλο έχει χαμηλότερη θερμιδική αξία (8 kJ/g) σε σχέση με το πλήρες αφομοιώσιμο άμυλο (15kJ/g), ως εκ τούτου μπορεί να είναι υποκατάστατο των αφομοιώσιμων υδατανθράκων, μειώνοντας το ενεργειακό περιεχόμενο της τελικής σύνθεσης.

Το ανθεκτικό άμυλο μπορεί να υποβληθεί σε ζύμωση από την ανθρώπινη εντερική μικροχλωρίδα, παρέχοντας μια πηγή άνθρακα και ενέργειας για 400-500 είδη βακτηρίων που υπάρχουν σε αυτό το αναερόβιο περιβάλλον και επομένως δυνητικά να μεταβάλλει τη

σύνθεση της μικροχλωρίδας και τις μεταβολικές ιδιότητές της. Η ζύμωση των υδατανθράκων από αναερόβια βακτήρια αποδίδει λιπαρά οξέα βραχείας αλύσου, αποτελούμενη κυρίως από οξικό, προπιονικό και βουτυρικό οξύ, τα οποία μπορούν να μειώσουν το pH του αυλού, δημιουργώντας ένα περιβάλλον λιγότερο επιρρεπές στο σχηματισμό καρκινικών όγκων.

Η κατανάλωση ανθεκτικού αμύλου έχει επίσης συσχετιστεί με μειωμένες γλυκαιμικές και ινσουλιναιμικές αποκρίσεις μεταγευματικά, οι οποίες μπορεί να έχουν ευεργετικές επιπτώσεις στη διαχείριση του διαβήτη και σχετίζεται με μείωση των επιπέδων χοληστερόλης και τριγλυκεριδίων. Άλλες επιδράσεις της κατανάλωσης ανθεκτικού αμύλου είναι η αυξημένη συχνότητα έκκρισης και ο όγκος των περιττωμάτων, η πρόληψη της δυσκοιλιότητας και των αιμορροΐδων, η μειωμένη παραγωγή τοξικών και μεταλλαξιογόνων ενώσεων, το χαμηλότερο pH του παχέος εντέρου και τα χαμηλότερα επίπεδα αμμωνίας. Το ανθεκτικό άμυλο θα μπορούσε να έχει θετική επίδραση στην εντερική απορρόφηση ασβεστίου και σιδήρου.

Οι φρουκτοολιγοσακχαρίτες βραχείας αλύσου (FOS) και το ανθεκτικό άμυλο (RS) μπορούν να δράσουν συνεργατικά (συνδυάζοντας και αυξάνοντας έτσι τα πρεβιοτικά τους δράση), η χορήγηση του συνδυασμού των FOS και RS επάγουν μεταβολές στην εντερική μικροχλωρίδα, αυξάνοντας τα γαλακτοβακίλλια και τα bifido-βακτήρια στο τυφλό και στο παχύ έντερο (Ślizewska K. et al., 2012).

3.4.2 Μείωση κινδύνου εμφάνισης καρκίνου του παχέος εντέρου

Το ανθεκτικό άμυλο, διαφεύγοντας την πέψη στο λεπτό έντερο, ζυμώνεται στο παχύ έντερο, με αποτέλεσμα τη παραγωγή του διοξειδίου του άνθρακα, μεθανίου, υδρογόνου, οργανικών οξέων (π.χ. γαλακτικού οξέος) καθώς και λιπαρών οξέων βραχείας αλύσου (όπως το βουτυρικό οξύ, το οξικό οξύ και το προπιονικό οξύ) και πιστεύεται πως τα λιπαρά βραχείας αλύσου ειδικότερα μεσολαβούν για τα αποτελέσματα του ανθεκτικού αμύλου. Δεδομένου ότι το βουτυρικό οξύ είναι το κύριο ενεργειακό υπόστρωμα για τα μεγάλα εντερικά επιθηλιακά κύτταρα και αναστέλλει τον κακοήγη μετασχηματισμό τέτοιων κυττάρων. Ένα χαμηλό όξινο pH σε συνδυασμό με υψηλές συγκεντρώσεις λιπαρών οξέων βραχείας αλύσου πιστεύεται ότι εμποδίζει την υπερανάπτυξη των ευαίσθητων στο pH παθογόνων βακτηρίων (Garg N.K. et al, 2017).

3.4.3 Αντιδιαβητική δράση

Καταναλωτές σε όλο τον κόσμο έχουν ανησυχίες για τον αντίκτυπο των υδατανθράκων στην υγεία. Υπάρχει γενική ομοφωνία σχετικά με τα γλυκαιμικά και τα σχετικά με το βάρος οφέλη από την κατανάλωση τροφίμων με μια χαμηλότερη μεταγευματική γλυκαιμική απόκριση, ειδικά για τους διαβητικούς. Το ανθεκτικό άμυλο τύπου 2 άμυλο καλαμποκιού αραβόσιτο υψηλής περιεκτικότητας σε αμυλόζη, μια αδιάλυτη διαιτητική ίνα, είναι ένα ιδανικό συστατικό για χρήση σε τρόφιμα για τη διαχείριση υγιών επιπέδων σακχάρου στο αίμα. Όταν υποκαθιστά το αλεύρι, 20 στις 21 μελέτες έχουν αποδείξει ότι η μεταγευματική γλυκαιμική απόκριση μειώνεται. Αντίθετα, δε μειώνει τον γλυκαιμικό δείκτη. Το 2011, η European Food Safety Authority (EFSA) ενέκρινε έναν ισχυρισμό πως το ανθεκτικό άμυλο μείωσε τη μεταγευματική γλυκαιμική απόκριση όταν υποκατέστησε τουλάχιστον το 14% του εύπεπτου αμύλου. Το πιο σημαντικό του ανθεκτικού αμύλου τύπου 2 είναι ότι επηρεάζει επίσης σημαντικά τον μακροπρόθεσμο μεταβολισμό του σακχάρου στο αίμα. Έξι κλινικές μελέτες έχουν αποδείξει ότι βελτιώνει σημαντικά την ευαισθησία στην ινσουλίνη. Χαμηλότερα επίπεδα ινσουλίνης εμφανίζονται μετά από 30 λεπτά. Παρόμοια οφέλη έχουν βρεθεί σε υγιή άτομα, άτομα με αντίσταση στην ινσουλίνη, υπέρβαρα άτομα και άτομα με διαβήτη τύπου 2.

Μια πρόσφατη κλινική μελέτη έδειξε ότι η διατροφική κατανάλωση ανθεκτικού αμύλου τύπου 2 αραβοσίτου μετατόπισε επίσης την αποθήκευση του λίπους εντός του λιπώδους ιστού. Έχει αναφερθεί ότι άτομα με διαβήτη τύπου 2 ή/και με παχυσαρκία έχουν χαμηλά επίπεδα βασικών λιπασών στον λιπώδη ιστό τους. Αυτές οι λιπάσες είναι υπεύθυνες για τη σωστή αποθήκευση του λίπους. Εάν οι μηχανισμοί αποθήκευσης δε λειτουργούν σωστά στον ιστό λιπάσης, το λίπος που κυκλοφορεί στο αίμα τελικά αποθηκεύεται ακατάλληλα στον μυ, το πάγκρεας και στο ήπαρ όπου προκαλεί άμεσα αύξηση στην αντίσταση της ινσουλίνης. Αυξάνοντας τις λιπάσες στον λιπώδη ιστό μπορεί να βοηθήσει στη διάσπαση του φαύλου κύκλου που συνδέει το λίπος με την αυξανόμενη αντίσταση στην ινσουλίνη συμβάλλοντας έτσι στη διατήρηση υγιούς μεταβολισμού του σακχάρου στο αίμα (Witwer R.S., 2013).

3.4.4 Καταπολέμηση της παχυσαρκίας

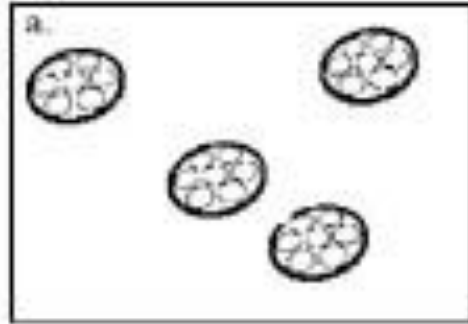
Οποιοδήποτε τρόφιμο ή συστατικό τροφίμου που μπορεί να αυξήσει τον κορεσμό μπορεί να διαδραματίσει ζωτικό ρόλο στις δίαιτες απώλειας βάρους. Ορισμένες μελέτες εξέτασαν το ενδεχόμενο του ανθεκτικού αμύλου ως ένας παράγοντας κορεσμού (Nugent A.,2005). Σε σύγκριση με τους υδατάνθρακες που μπορούν να αφομοιωθούν, υπάρχουν ορισμένες ενδείξεις ότι το ανθεκτικό άμυλο είναι πιο χορταστικό και μειώνει τη βραχυπρόθεσμη ενεργειακή πρόσληψη. Φαίνεται εύλογο πως εάν το ανθεκτικό άμυλο είναι τουλάχιστον τόσο χορταστικό, αν όχι πιο χορταστικό από τους επαναβεβαιωμένους υδατάνθρακες, η κατανάλωση ανθεκτικού αμύλου εν μέρει αντικαθιστώντας τους επαναβεβαιωμένους υδατάνθρακες θα μπορούσε να μειώσει το σωματικό βάρος απλά επειδή είναι χαμηλότερο ενεργειακά (Lockyer S. and Nugent A.P.,2017). Τα τρόφιμα που περιέχουν ανθεκτικό άμυλο μειώνουν τον ρυθμό πέψης. Η βραδεία πέψη του ανθεκτικού αμύλου έχει επιπτώσεις για τη χρήση του σε ελεγχόμενες εφαρμογές απελευθέρωσης γλυκόζης και ως εκ τούτου μπορεί να αναμένεται μειωμένη ανταπόκριση ινσουλίνης και μεγαλύτερη πρόσβαση στη χρήση αποθηκευμένου λίπους και ενδεχομένως, μιγαδική παραγωγή σημάτων πείνας. Επομένως το ανθεκτικό άμυλο, μπορεί να βοηθήσει στη θεραπεία της παχυσαρκίας και στη διαχείριση του βάρους. Εκτός όμως από την πρόληψη της παχυσαρκίας, το ανθεκτικό άμυλο μπορεί επίσης να διαδραματίσει προστατευτικό ρόλο στις στεφανιαίες νόσους, τις γαστρεντερικές διαταραχές και τις φλεγμονώδεις παθήσεις των εντέρων (Garg N.K. et al, 2017).

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η κατανάλωση υψηλών ποσοτήτων ανθεκτικού αμύλου μπορεί να έχει κάποιες αρνητικές επιπτώσεις στις γαστρεντερικές επιδόσεις. Αυτές περιλαμβάνουν φούσκωμα, μετεωρισμό, κολικό και υδαρή περιττώματα (Garg N.K. et al, 2017).

3.5 Άμυλο τύπου I (RS1)

Το άμυλο τύπου I αντιπροσωπεύει άμυλο το οποίο είναι ανθεκτικό καθώς είναι σε μια φυσικώς μη προσβάσιμη μορφή όπως μερικώς αλεσμένοι κόκκοι και σπόροι και σε μερικούς πολύ πυκνούς τύπους επεξεργασμένους αμυλούχων τροφών. Μετράται χημικά ως η διαφορά μεταξύ της γλυκόζης που απελευθερώνεται από τη πέψη ενζύμου ενός ομογενοποιημένου δείγματος και εκείνου που απελευθερώνεται από ένα μη ομογενοποιημένο δείγμα. Το άμυλο τύπου I είναι σταθερό σε θερμότητα στις περισσότερες κανονικές συνθήκες μαγειρέματος και επιτρέπει τη χρήση του ως συστατικό σε μια μεγάλη

ποικιλία συμβατικών τροφίμων (βλ. Εικόνα 12) (Sajilata M.G. et al.,2006) . Το ανθεκτικό άμυλο τύπου I καλύπτει το άμυλο σε φυτικά κύτταρα με μη κυτταρικά τοιχώματα. Αυτό το άμυλο δεν είναι διαθέσιμο για τα πεπτικά ένζυμα που υπάρχουν στην ανθρώπινη εντερική οδό και συνεπώς μαζί με θραύσματα φυτικών ιστών περνά μέσα από το λεπτό έντερο και φτάνουν στο παχύ έντερο και δε μπορεί να υποστεί ζύμωση. (Ślizewska K. et al., 2012)

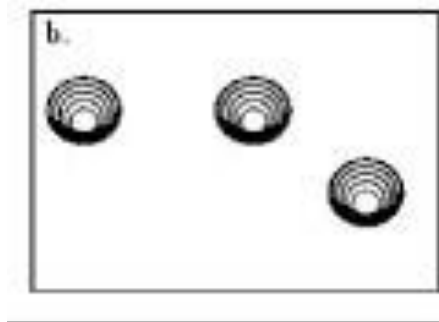


Εικόνα 12: Δομή ανθεκτικού αμύλου τύπου I (RS1)

3.6 Άμυλο τύπου II (RS2)

Το ανθεκτικό άμυλο τύπου II (RS2) αντιπροσωπεύει το άμυλο το οποίο είναι σε μια ορισμένη κοκκώδη μορφή και αντέχει στη πέψη του ενζύμου. Μετράται χημικά ως η διαφορά μεταξύ της γλυκόζης που απελευθερώνεται με τη πέψη ενζύμου από ένα βρασμένο ομογενοποιημένο δείγμα τροφής και εκείνο από ένα μη ζεστό, μη ομογενοποιημένο δείγμα τροφίμων. Στους κόκκους ακατέργαστου αμύλου, το άμυλο πακετάρεται σφικτά σε ένα ακτινικό σχήμα και είναι σχετικά αφυδατωμένο (βλ. Εικόνα 13). Αυτή η συμπαγής δομή περιορίζει τη προσβασιμότητα των πεπτικών ενζύμων, των διαφόρων αμυλασών και εξηγεί την ανθεκτική φύση του RS2 όπως το μη ζελατινοποιημένο άμυλο. Στη διατροφή, το ακατέργαστο άμυλο καταναλώνεται σε τρόφιμα όπως στη μπανάνα. Τα RS1 και το RS2 αντιπροσωπεύουν υπολείμματα μορφών αμύλου, που χωνεύονται πολύ αργά και όχι τελείως στο λεπτό έντερο (Sajilata M.G. et al,2006). Το ανθεκτικό άμυλο τύπου II (RS2) αποτελείται από φυσικούς κόκκους αμύλου από ορισμένα φυτά που περιέχουν άψητο άμυλο ή άμυλο το οποίο έχει ζελατινοποιηθεί ελάχιστα και υδρολύθηκε αργά από R-αμυλάσες. Ένας ιδιαίτερος τύπος RS2 είναι μοναδικός καθώς διατηρεί τη δομή και την αντοχή του ακόμα

και κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας και της προετοιμασίας πολλών τροφίμων. Αυτός ο τύπος RS2 καλείται άμυλο αραβοσίτου υψηλής περιεκτικότητας AM (Ślizewska K. et al, 2012).

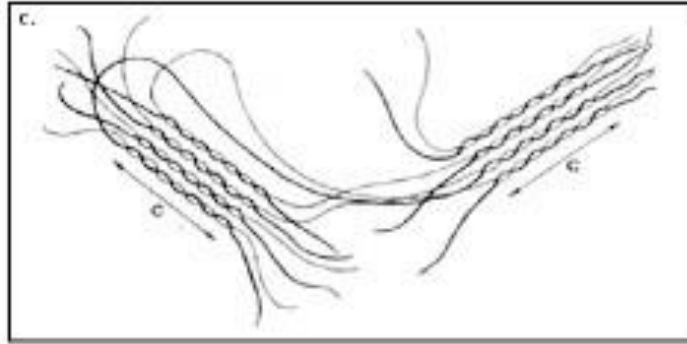


Εικόνα 13: Δομή ανθεκτικού αμύλου τύπου II (RS2)

3.7 Άμυλο τύπου III (RS3)

Το ανθεκτικό άμυλο τύπου III (RS3) αντιπροσωπεύει το πλέον ανθεκτικό κλάσμα αμύλου και είναι κυρίως αναδρομική αμυλόζη που σχηματίζεται κατά τη ψύξη του ζελατινοποιημένου αμύλου. Τα περισσότερα θερμαινόμενα με υγρά τρόφιμα περιέχουν μερικώς τύπου III άμυλο. Μετράται χημικά ως το κλάσμα, το οποίο αντέχει τόσο τη διασπορά με βρασμό όσο και στη πέψη ενζύμων. Μπορεί να διασπαστεί μόνο με διοξείδιο του καλίου (KOH) ή με διμεθυλοσουλφοξείδιο (CH₃SOCH₃). Το RS3 είναι πλήρως ανθεκτικό στη πέψη από παγκρεατικές αμυλάσες (Sajilata M.G. et al, 2006). Το RS3 καλύπτει την ουσία που κατακρημνίστηκε από χυλό ή από γέλη αμύλου κατά τη διάρκεια της διαδικασίας υποβάθμισης. Κατά τη διάρκεια της βλάστησης του αμύλου σε χαμηλή θερμοκρασία και με τη σωστή συγκέντρωση (1,5% αμυλόζη , 10% αμυλοπηκτίνη) σχηματίζεται κολλοειδές διάλυμα. Η σταθερή φάση αμύλου υφιστάμενη ως διπλή έλικα σχηματίζει δικτυωτή δομή δεσμευτική υδατική φάση στα «μάτια» του (βλ. Εικόνα 14) . Κατά την αποθήκευση του πηκτώματος (λίγες ώρες σε χαμηλή θερμοκρασία) οι έλικες υφίστανται συσσωμάτωση σχηματίζοντας θερμικά σταθερές κρυσταλλικές δομές. Τέτοιες δομές δείχνουν την αντίσταση στα αμυλολυτικά ένζυμα. Το RS3 παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της θερμικής του σταθερότητας. Αυτό επιτρέπει να είναι σταθερό στις περισσότερες κανονικές λειτουργίες μαγειρέματος και επιτρέπει τη χρήση του ως συστατικό

σε μια μεγάλη ποικιλία συμβατικών τροφίμων. Κατά την επεξεργασία τροφίμων, στις περισσότερες περιπτώσεις όπου εμπλέκεται θερμότητα και υγρασία, τα RS1 και RS2 μπορούν να καταστραφούν, αλλά μπορεί να σχηματιστεί RS3. (Ślizewska K. et al, 2012).



Εικόνα 14: Δομή ανθεκτικού αμύλου τύπου III (RS3)

3.8 Άμυλο τύπου IV (RS4)

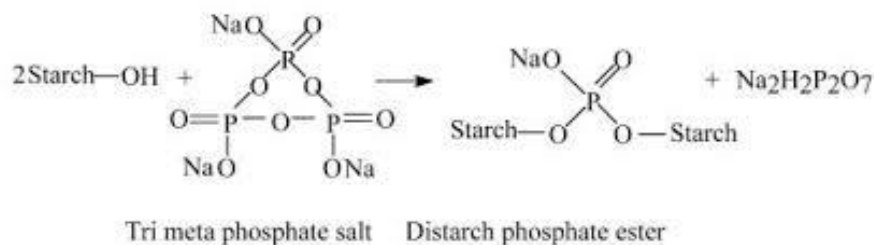
Το ανθεκτικό άμυλο τύπου IV (RS4) είναι το ανθεκτικό άμυλο όπου σχηματίζονται νέοι χημικοί δεσμοί άλλοι από $\alpha - (1-4)$ ή $\alpha - (1-6)$ (βλ. Εικόνα 15). Τα τροποποιημένα άμυλα που λαμβάνονται από διάφορους τύπους χημικών επεξεργασιών περιλαμβάνονται στη κατηγορία αυτή. Ο Πίνακας 2 περιγράφει μια περίληψη των διαφόρων τύπων RS, τα κριτήρια ταξινόμησης και τις πηγές τροφίμων.

Τύποι RS	Περιγραφή	Πηγές τροφίμων	Μείωση αντοχής από
RS1	Φυσικά προστατευμένο	Ολόκληροι ή μερικώς αλεσμένοι κόκκοι και σπόροι, όσπρια	Φρεζάρισμα, μάσημα
RS2	Μη ζελατινοποιημένα ανθεκτικά κοκκία με κρυσταλλικότητα τύπου B, αργά υδρολυμένα από α -αμυλάση	Ωμή πατάτα, πράσινες μπανάνες, μερικά όσπρια, καλαμπόκι, υψηλής αμυλόζης	Επεξεργασία τροφίμων, μαγείρεμα
RS3	Αναδομημένο άμυλο	Μαγειρεμένες και ψυγμένες πατάτες, ψωμί, δημητριακά, τρόφιμα με επαναλαμβανόμενη υγρή θερμική επεξεργασία	Συνθήκες επεξεργασίας

RS4	Χημικά τροποποιημένα άμυλα λόγω διασύνδεσης με χημικά αντιδραστήρια	Τρόφιμα στα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί τροποποιημένα άμυλα (π.χ κέικ, ψωμιά)	Λιγότερο ευπαθή στη δυνατότητα πέψης in vitro
------------	---------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------

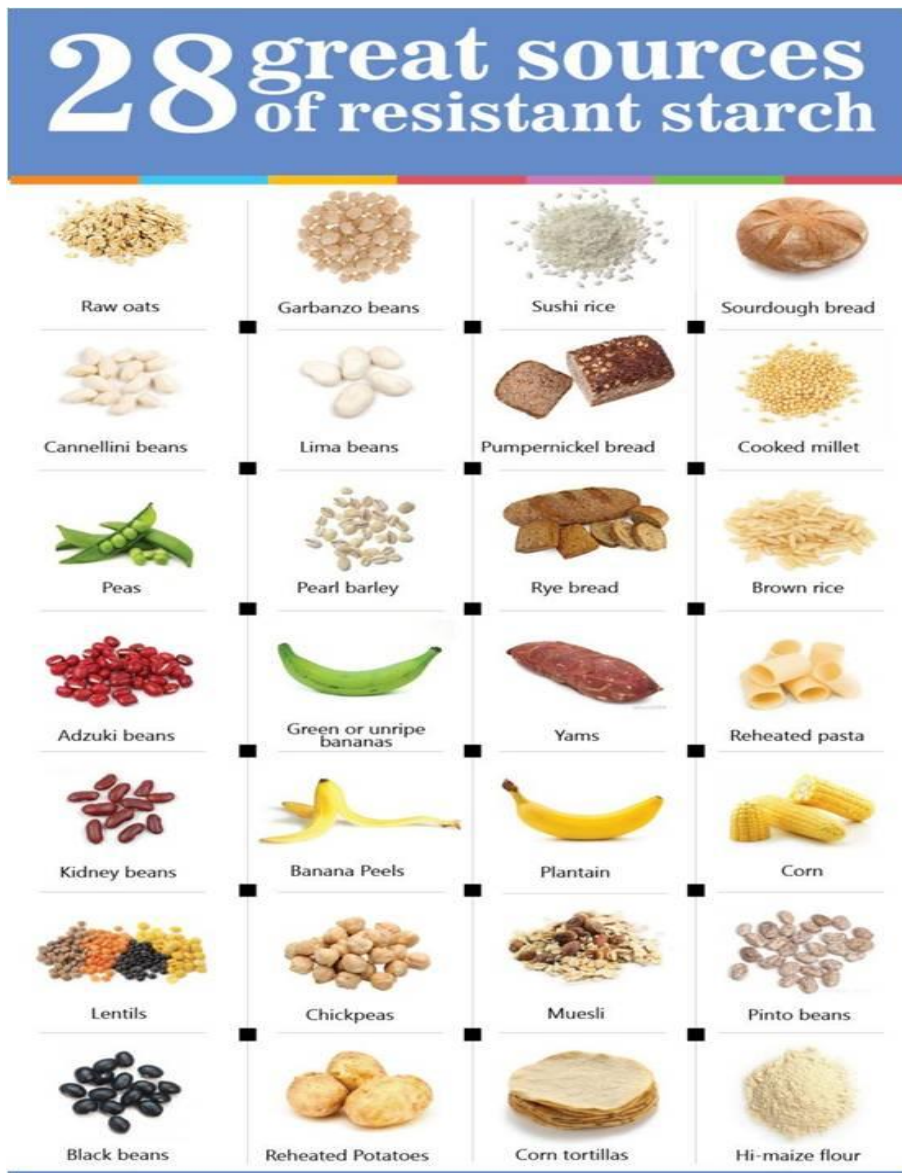
Πίνακας 2: Ταξινόμηση τύπων ανθεκτικού αμύλου (RS), πηγές τροφίμων και οι παράγοντες που επηρεάζουν την αντοχή τους στην πέψη στο κόλον (Nugent, 2005)

Το RS4 καλύπτει το χημικά ή φυσικά τροποποιημένο άμυλο και επιτυγχάνεται με συνδυασμό αυτών των δύο διαδικασιών. Κατά τη διάρκεια της χημικής τροποποίησης νέες λειτουργικές ομάδες εισάγονται στην αλυσίδα αμύλου και δεσμεύονται σε υπολείμματα γλυκόζης. Η παρουσία των υποκαταστατών και οι χωρικές αλλαγές στην αλυσίδα εμποδίζουν την καλή λειτουργία των ανθρώπινων πεπτικών ενζύμων. Στη φυσική μέθοδο, κατά τη διάρκεια της θέρμανσης του αμύλου σε υψηλή θερμοκρασία διεξάγεται διαδικασία δεξτρίνοποίησης και μπορεί επίσης να συμβεί παρουσία οξέος ως καταλύτη. Ένα από τα προϊόντα της δεξτρίνωσης είναι η ελεύθερη γλυκόζη, η οποία δεσμεύεται τυχαία στις αλυσίδες. Ως αποτέλεσμα μιας τέτοιας διαδικασίας προκύπτουν μεταξύ υπολειμμάτων γλυκόζης, τυπικοί δεσμοί για το άμυλο οι οποίοι κανονικά δεν υπάρχουν στις αλυσίδες του (Ślizewska K. et al, 2012).



Εικόνα 15: Προετοιμασία διασυνδεδεμένου αμύλου

Στις δυο παρακάτω εικόνες θα αναφέρουμε τις 28 πιο πλούσιες τροφές στις οποίες μπορούμε να συναντήσουμε το ανθεκτικό άμυλο (βλ. Εικόνα 16) όπως και τη περιεκτικότητα ανθεκτικού αμύλου που υπάρχει ανά 100γρ τροφίμου αλλά και σε κάθε μερίδα τροφίμου αντίστοιχα (βλ. Εικόνα 17) (Lockyer S. and Nugent A.P., 2017).



Εικόνα 16: Τρόφιμα πλούσια σε ανθεκτικό άμυλο

	Per 100 g (range)	Per serving*
White bread rolls	0.87	0.44
Wholemeal bread rolls	0.87	0.42
Mixed grain bread rolls	0.97	0.54
Pomidge (cooked)	0.17	0.27
Breakfast cereal, wheat biscuits	1.12	0.45
Bran breakfast cereal	1.22	0.49
White rice (long grain, cooked) [†]	1.2 (0–3.7)	2.16
Brown rice (cooked) [†]	1.7 (0–3.7)	3.06
Egg pasta	0.88	2.02
Wheat pasta (white, cooked)	1.1	2.53
Wholewheat pasta (cooked)	1.4	3.22
Bananas (ripe)	1.23	0.98
Bananas (green)	8.50	6.80
Sweet potato	0.08	0.06
Green beans	0.14	0.11
Sweetcorn (canned) [†]	0.30	0.24
Peas	0.77	0.62
Hummus	0.66	0.33
Baked beans	1.40	1.12
Kidney beans [†]	2.0 (1.5–2.6)	1.60
Chickpeas	2.08	1.66
Lentils (cooked) [†]	3.4 (1.6–9.1)	2.72
Potato crisps [†]	0.21 (2.9–4.5)	0.07
Hot potatoes (e.g. boiled, mashed, baked chips)	0.59	1.03
Cold potato dishes (e.g. potato salad)	0.63	0.54
Potato products [e.g. hash browns, wedges (cooked)]	1.07	0.62

Values provided represent total RS, individual RS types not stated. Ranges given were reported. Items with no superscript, values derived from Landon *et al.* (2012).

[†]Values derived from Murphy *et al.* (2008).

*Serving sizes as per Food Portion Sizes (FSA, 2006) or 80 g for fruit, vegetables and pulses.

Εικόνα 17: Περιεκτικότητα ανθεκτικού αμύλου σε 100g τροφίμου και ανά μερίδα τροφίμου

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΚΥΚΛΟΔΕΞΤΡΙΝΕΣ

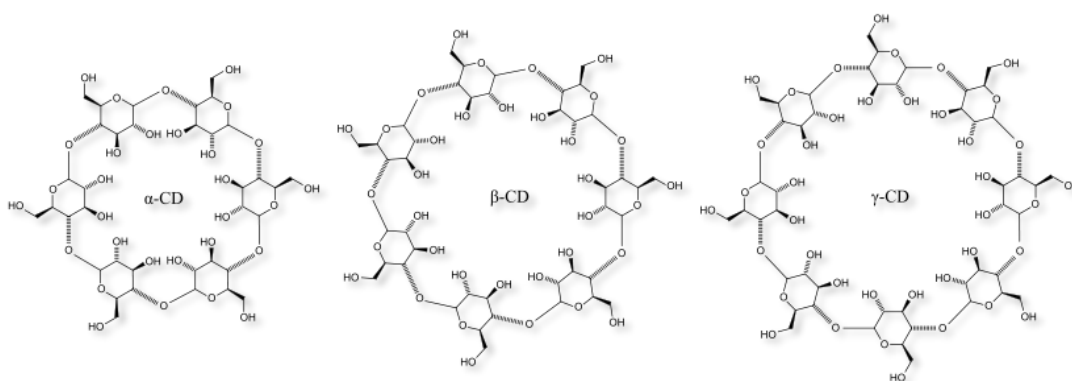
4.1 Ιστορική αναδρομή των κυκλοδεξτρινών

4.1.1 Περίοδος ανακάλυψης 1891 μέχρι τα μέσα του 1930

Ανακαλύφθηκαν για πρώτη φορά το 1891 από τον γάλλο επιστήμονα A. Villiers ο οποίος περιέγραψε την απομόνωση 3 γραμμαρίων κρυσταλλικής ουσίας από την βακτηριακή πέψη 1000 γραμμαρίων αμύλου. Η ουσία φάνηκε αν είναι ανθεκτική στην όξινη υδρόλυση και όπως η κυτταρίνη δεν εμφάνισε μειωτικές ιδιότητες. Τα πειραματικά του αποτελέσματα έδειξαν ότι η ουσία ήταν μια δεξτρίνη. Καθόρισε τη σύνθεση της ως $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot 3H_2O$ και την ονόμασε κυτταρίνη. Ο αυστριακός μικροβιολόγος Franz Schardinger δούλεψε σε ένα ινστιτούτο για την έρευνα τροφίμων που μελέτησε ποικίλα βακτήρια τα οποία προκαλούν αλλοίωση των τροφίμων, συμπεριλαμβανομένου του αμύλου. Το 1903 δημοσίευσε ένα άρθρο στο οποίο περιγράφει δύο κρυσταλλικές ενώσεις Α και Β τις οποίες είχε απομονώσει από τη βακτηριακή πέψη του αμύλου της πατάτας. Στο άρθρο του πρότεινε πως «κρυσταλλική δεξτρίνη» είναι καλύτερο όνομα από τη κυτταρίνη. Αργότερα τις μετονόμασε α- και β- δεξτρίνες. Για τα επόμενα 8 χρόνια ο Schardinger συνέχισε τις μελέτες του των ενώσεων αυτών και έδειξε πως μπορούν να παραχθούν από άμυλο διαφόρων πηγών π.χ πατάτα, ρύζι και σιτάρι και συσχέτισε τη σύνθεση τους από το είδος των βακτηρίων που αφομοιώνουν το άμυλο. Αν και μέχρι το 1911 που δημοσίευσε το τελευταίο του άρθρο για τις κυκλοδεξτρίνες δεν ήταν ακόμα γνωστές καμία φυσικοχημική ιδιότητά τους έγινε γενικά αποδεκτό ότι αυτός έθεσε τα θεμέλια της χημείας κυκλοδεξτρίνης. Το 1935, η γ-κυκλοδεξτρίνη ανακαλύφθηκε από τους Freudenberg και Jacobi. Αρκετά αργότερα οι Freudenberg και Cramer πρότειναν ότι μεγαλύτερες κυκλοδεξτρίνες μπορεί να υφίστανται κάτι που το απέδειξαν αργότερα ο French και οι συνεργάτες του. (Loftsson T., Duchêne D., 2007)

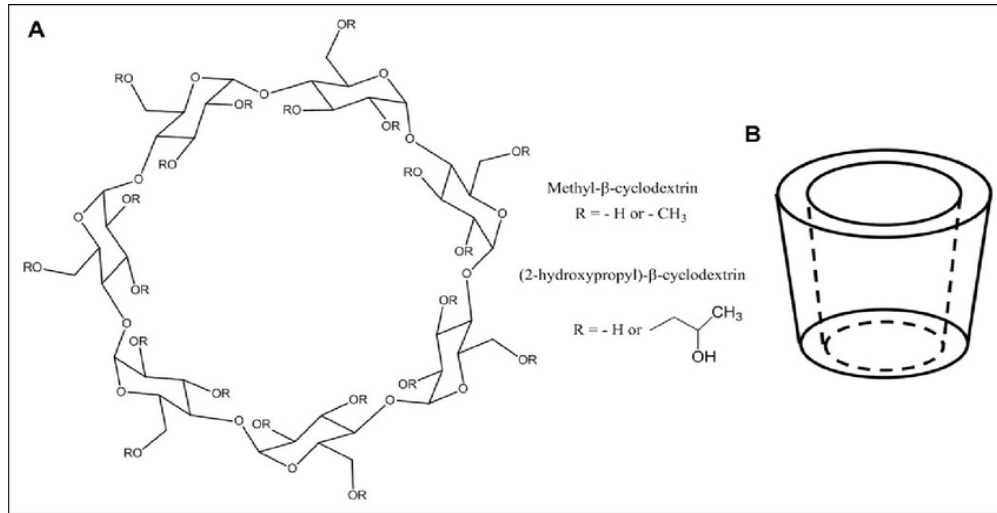
4.1.2 Εξερευνητική περίοδος μέσα του 1930 μέχρι 1970

Οι κυκλοδεξτρίνες είναι κυκλικοί ολιγοσακχαρίτες αποτελούμενοι από έξι α -κυκλοδεξτρίνη, επτά β -κυκλοδεξτρίνη, οκτώ γ -κυκλοδεξτρίνη ή περισσότερες μονάδες γλυκοπυρανόζης συνδεδεμένες με α -(1,4) δεσμούς (βλ. Εικόνα 18). Είναι γνωστές επίσης ως κυκλοαμυλόζες, κυκλομαλτόζες και δεξτρίνες Schardinger. Παράγονται ως αποτέλεσμα της ενδομοριακής αντίδρασης τρανσγλυκοζυλίωσης από την αποικοδόμηση του αμύλου από το ένζυμο γλυκαντοτρανσφεράσης κυκλοδεξτρίνης (CGTase). (Del Valle E.M.M., 2004). Το 1938, ο Freudenberg και οι συνεργάτες του, έδειξαν ότι οι κυκλοδεξτρίνες έχουν μια δομή δακτυλίου με α (1 \rightarrow 4) συνδεδεμένες με μονάδες γλυκόζης με μια κεντρική κοιλότητα (βλ. Εικόνα 19) και στα ακόλουθα χρόνια προσδιορίστηκε το μοριακό τους βάρος. Ήταν γνωστό πως οι κυκλοδεξτρίνες θα μπορούσαν αμφότερα να έχουν σταθεροποιητική και αποσταθεροποιητική επίδραση σε χημικώς ασταθείς ενώσεις, ότι θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως μοντέλα ενζύμων και ότι θα μπορούσαν να διαλυτοποιήσουν λιπόφιλες μη υδατοδιαλυτές ενώσεις.



Εικόνα 18: Χημικές δομές α -, β - και γ -κυκλοδεξτρινών

Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου ερευνήθηκε και η ενζυματική παραγωγή των κυκλοδεξτρινών. Ήταν γνωστό ότι οι γραμμικοί πολυσακχαρίτες αποτελούνται από α (1 \rightarrow 4) γλυκοζιτικούς δεσμούς διατεταγμένα σε μια αριστερόστροφη έλικα με περίπου έξι μονάδες γλυκόζης ανά στροφή. Ανακαλύφθηκε πως ορισμένο είδος αμυλάσης, η γλυκαντοτρανσφεράση κυκλοδεξτρίνη, θα μπορούσε να αποσπάσει ένα κομμάτι της έλικας του πολυσακχαρίτη και να συνδέσει τα δύο άκρα του θραύσματος για να δώσει μια κυκλική δεξτρίνη. (Loftsson T., Duchêne D., 2007)



Εικόνα 19: (A) Χημική απεικόνιση της μεθυλο-β-κυκλοδεξτρίνης η οποία περιλαμβάνει 7 μονάδες γλυκοκυρανόζης. (B) Τρισδιάστατη αναπαράσταση της τοροειδούς δομής της κυκλοδεξτρίνης που αποτελείται από ένα υδρόφιλο εξωτερικό και ένα υδρόφιλο εσωτερικό

4.2 Ιδιότητες κυκλοδεξτρινών

Η ενζυματική υδρόλυση του αμύλου συνήθως έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό γλυκόζης, μαλτόζης και μεγάλο εύρος γραμμικών και διακλαδισμένων δεξτρινών. Ωστόσο, ένας αριθμός διαφορετικών μικροοργανισμών και φυτών παράγουν ορισμένα ένζυμα, που ονομάζονται γλυκοσυλοτρανσφεράσες κυκλοδεξτρίνης, τα οποία αποικοδομούν το άμυλο μέσω μιας αντίδρασης διάσπασης της ενδομοριακής αλυσίδας. Τα κυκλικά προϊόντα που σχηματίζονται ονομάζονται κυκλοδεξτρίνες. Προηγουμένως μπορούσαν να δημιουργηθούν μόνο μικρές ποσότητες κυκλοδεξτρινών και το υψηλό κόστος παραγωγής τους εμπόδιζε τις βιομηχανικές τους εφαρμογές. Τώρα τα περισσότερα από τα γονίδια CGT έχουν κλωνοποιηθεί κάνοντας CGT χαμηλού κόστους διαθέσιμα για μεγάλη παραγωγή κυκλοδεξτρινών.

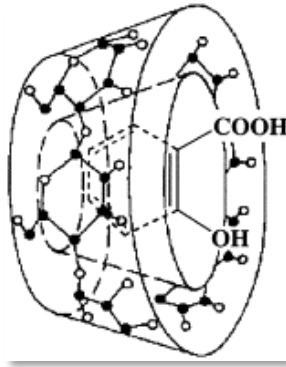
Όπως αναφέραμε στη παραπάνω υποενότητα θα λέγαμε πως οι κυκλοδεξτρίνες βρίσκονται στον οργανισμό με τη μορφή ενός κώνου αντί ενός τέλειου κυλίνδρου. Οι λειτουργίες υδροξυλίου προσανατολίζονται στον εξωτερικό κώνο με τις πρωτοταγείς ομάδες υδροξυλίου των υπολειμμάτων γλυκόζης στο στενό άκρο του κώνου και οι δευτεροταγείς ομάδες υδροξυλίου στην ευρύτερη άκρη. Η κεντρική κοιλότητα είναι επενδεδυμένη με σκελετικούς άνθρακες και αιθέρια οξυγόνα, που της προσδίδουν λιπόφιλο χαρακτήρα. Οι κυκλοδεξτρίνες μπορούν να περιέχουν περισσότερες από 15 μονάδες γλυκοκυρανόζης ανά

δακτύλιο. Βέβαια οι πιο άφθονες φυσικές κυκλοδεξτρίνες είναι η α-κυκλοδεξτρίνη, η β-κυκλοδεξτρίνη και η γ-κυκλοδεξτρίνη. Από αυτές τις τρεις κυκλοδεξτρίνες η β-κυκλοδεξτρίνη φαίνεται να είναι ο πλέον χρήσιμος φαρμακευτικός παράγοντας συμπλοκοποίησης εξαιτίας των δυνατοτήτων συμπλοκοποίησης, το χαμηλό κόστος και άλλων ιδιοτήτων.

Οι κυκλοδεξτρίνες είναι χημικά σταθερές σε υδατικά αλκαλικά διαλύματα αλλά είναι ευαίσθητες σε υδρολυτική διάσπαση υπό ισχυρές όξινες συνθήκες. Εντούτοις, οι κυκλοδεξτρίνες είναι πιο ανθεκτικές έναντι της καταλυόμενης με οξύ υδρόλυση από ότι οι συγκρίσιμες γραμμικές δεξτρίνες και ο υδρολυτικός ρυθμός μειώνεται με τη μείωση του μεγέθους της κοιλότητας. Ορισμένα ένζυμα αποικοδόμησης αμύλου, όπως ορισμένες α-αμιλάσες, είναι ικανά να διασπασούν τους γλυκοσιδικούς δεσμούς αλλά και πάλι με πολύ βραδύτερο ρυθμό από ότι στην περίπτωση των γραμμικών κυκλοδεξτρινών και με μειωμένο ρυθμό με μειωμένο μέγεθος κοιλότητας. Ο ρυθμός τόσο της μη ενζυματικής όσο και της ενζυματικής υδρόλυσης μειώνεται όταν η κοιλότητα καταλαμβάνεται από το κατάλληλο μόριο φαρμάκου.

Οι φυσικές κυκλοδεξτρίνες, ιδιαιτέρως η β-κυκλοδεξτρίνη, έχουν περιορισμένη υδατική διαλυτότητα και ο σχηματισμός συμπλόκου τους με λιπόφιλες ενώσεις συχνά καταλήγει σε καθίζηση στερεών συμπλοκών κυκλοδεξτρίνης. Στην πραγματικότητα, η υδατική διαλυτότητα των φυσικών κυκλοδεξτρινών είναι πολύ χαμηλότερη από αυτή των συγκρίσιμων γραμμικών ή διακλαδισμένων κυκλοδεξτρινών. Αυτό πιστεύεται ότι οφείλεται σε σχετικά ισχυρή δέσμευση των μορίων κυκλοδεξτρίνης στην κρυσταλλική κατάσταση, δηλαδή σχετικά υψηλή ενέργεια κρυσταλλικού πλέγματος.

Σε ένα υδατικό περιβάλλον, οι κυκλοδεξτρίνες σχηματίζουν σύμπλοκα εγκλεισμού με πολλά μόρια λιπόφιλου φαρμάκου μέσω μιας διεργασίας στην οποία τα μόρια νερού που εντοπίζονται μέσα στη κεντρική κοιλότητα αντικαθίστανται είτε από όλο το μόριο του φαρμάκου είτε πιο συχνά από κάποια λιπόφιλη δομή του μορίου (βλ. Εικόνα 20). Δεδομένου ότι τα μόρια του νερού βρίσκονται εντός της λιπόφιλης κοιλότητας κυκλοδεξτρίνης δεν μπορούν να ικανοποιήσουν το δυναμικό πρόσφυσης σε υδρογόνο, είναι υψηλότερης ενθαλπίας⁷ από τα μόρια όγκου νερού που βρίσκονται στο υδατικό περιβάλλον. (Loftsson T., Masson M., 2001)



Εικόνα 20: Σχέδιο ενός συμπλόκου ασπιρίνης/β-κυκλοδεξτρίνης

4.3 Τοξικολογικές ιδιότητες κυκλοδεξτρινών

Η ασφάλεια και η τοξικολογία των κυκλοδεξτρινών έχουν αναθεωρηθεί πρόσφατα. Οι α-, β-, γ-κυκλοδεξτρίνες καθώς και τα παράγωγα τους όπως η 2-υδροξυπροπυλο-β-κυκλοδεξτρίνη (HPβCD), σουλφοβουτυλαιθέρα-άλας νατρίου β-κυκλοδεξτρίνης (SBEβCD) και η 2-υδροξυπροπυλο-γ-κυκλοδεξτρίνη (HPγCD) που μπορούν να βρεθούν επί του παρόντος στα φαρμακευτικά προϊόντα που διατίθενται στο εμπόριο αναφέρονται στον Πίνακα 3. Αυτές οι κυκλοδεξτρίνες είναι υδρόφιλοι ολιγοσακχαρίτες (μοριακό βάρος μεταξύ 973 και 2163 Da) με πολύ χαμηλούς συντελεστές κατανομής οκτανόλης- νερού με πολυάριθμους δότες και δέκτες υδρογόνου, που όλα αυτά είναι χαρακτηριστικά μορίων που δεν διαπερνούν εύκολα βιολογικές μεμβράνες μέσω παθητικής διάχυσης.

Πίνακας 3: Φαρμακευτικά προϊόντα στα οποία μπορούν να βρεθούν οι α-,β-,γ- κυκλοδεξτρίνες και τα παράγωγά τους

Φάρμακο/κυκλοδεξτρίνη	Θεραπευτική χρήση	Διατύπωση	Εμπορική ονομασία
αCD			
Alprostadil	Θεραπεία της στυτικής δυσλειτουργίας	Ενδοδιαπερατικό διάλυμα	Caverject Dual
βCD			
Σετιριζίνη	Αντιβακτηριακός παράγοντας	Δισκία μάσησης	Cetirizin
Δεξαμεθαζόνη	Αντιφλεγμονώδες στεροειδές	Αλοιφή, δισκία	Glymesason
Νικοτίνη	Προϊόν αντικατάστασης νικοτίνης	Υπογλώσσια δισκία	Nicorette
Νιμεσουλίδη	Μη στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο	Δισκία	Nimedex
Piroxicam	Μη στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο	Δισκία, υπόθετο	Brexin

Μελέτες έχουν δείξει πως οι από του στόματος χορηγούμενες κυκλοδεξτρίνες με φαρμακευτικό ενδιαφέρον είναι πρακτικά μη τοξικά λόγω της έλλειψης απορρόφησης από το γαστρεντερικό σωλήνα. (Kurkon S.V., Loftsson T. 2013). Επιπλέον, αρκετές αξιολογήσεις ασφάλειας έδειξαν ότι η γ-κυκλοδεξτρίνη, η 2-υδροξυπροπυλο-β-κυκλοδεξτρίνη, σουλφοβουτυλαιθέρας-β-κυκλοδεξτρίνη, η θεική β-κυκλοδεξτρίνη και η μαλτοσυλο β-κυκλοδεξτρίνη φαίνονται ασφαλείς ακόμα και όταν χορηγούνται παρεντερικά (Del Valle E.M.M., 2004).

4.4 Φαρμακολογικές ιδιότητες κυκλοδεξτρινών

Μια φαρμακευτική ουσία πρέπει να έχει ένα ορισμένο επίπεδο υδατοδιαλυτότητας για να διανεμηθεί εύκολα στην κυτταρική μεμβράνη, αλλά πρέπει να είναι αρκετά υδροφοβική για να διασχίσει τη μεμβράνη.

Μια από τις μοναδικές ιδιότητες των κυκλοδεξτρινών είναι η ικανότητά τους να ενισχύουν τη παροχή του φαρμάκου μέσω βιολογικών μεμβρανών. Είναι γενικά αναγνωρισμένο ότι οι

κυκλοδεξτρίνες δρουν ως φορείς κρατώντας τα υδρόφοβα μόρια του φαρμάκου στο διάλυμα παραδίδοντας τα στην επιφάνεια των βιολογικών μεμβρανών, για παράδειγμα του δέρματος, του βλεννογόνου ή του κερατοειδούς του ματιού, όπου διαχωρίζονται στη μεμβράνη. Η σχετικά λιπόφιλη μεμβράνη έχει χαμηλή έλξη για τα υδρόφιλα μόρια της κυκλοδεξτρίνης και συνεπώς παραμένουν στην εξωτερική υδατική μεμβράνη για παράδειγμα σε κρέμα, υδρογέλη, σάλβια ή στο υγρό των δακρύων. Οι κυκλοδεξτρίνες δρουν ως ενισχυτές διείσδυσης αυξάνοντας τη διαθεσιμότητα φαρμάκου στην επιφάνεια του βιολογικού φραγμού και έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σε υδατικά δερματικά σκευάσματα, σε υδατικά διαλύματα στοματικής χρήσης, ρινικά φάρμακα και σε διάφορα διαλύματα οφθαλμικών σταγόνων.

Δεν είναι ερεθιστικές και προσφέρουν ευδιάκριτα πλεονεκτήματα, όπως η σταθεροποίηση των δραστικών ενώσεων, η μείωση της πτητικότητας των μορίων του φαρμάκου και η κάλυψη των κακοηθειών και των πικρών γεύσεων.

Υπάρχουν πολυάριθμες εφαρμογές για τις κυκλοδεξτρίνες στον φαρμακευτικό τομέα. Για παράδειγμα, η προσθήκη α- ή β- κυκλοδεξτρίνης αυξάνει την υδατοδιαλυτότητα αρκετών ελάχιστα υδατοδιαλυτών ουσιών. Σε ορισμένες περιπτώσεις αυτό οδηγεί σε βελτιωμένη βιοδιαθεσιμότητα, αυξάνοντας το φαρμακολογικό αποτέλεσμα επιτρέποντας τη μείωση της δόσης του χορηγούμενου φαρμάκου.

Τα σύμπλοκα ενσωμάτωσης μπορούν επίσης να διευκολύνουν το χειρισμό πτητικών προϊόντων. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε έναν διαφορετικό τρόπο χορήγησης φαρμάκου, π.χ με τη μορφή δισκίων. Οι κυκλοδεξτρίνες χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση της σταθερότητας των ουσιών για την αύξηση της αντοχής τους στην υδρόλυση, την οξείδωση, τη θερμότητα, το φως και τα μεταλλικά άλατα. Η συμπερίληψη ερεθιστικών προϊόντων σε κυκλοδεξτρίνες μπορεί επίσης να προστατεύσει τον γαστρικό βλεννογόνο για τη στοματική οδό και να μειώσει τη βλάβη του δέρματος για τη δερματική οδό.

Οι κυκλοδεξτρίνες είναι αρκετά ανθεκτικές στα ένζυμα που αποικοδομούν το άμυλο, αν και μπορούν να υποβαθμιστούν σε πολύ χαμηλές αναλογίες από τις α- αμυλάσες. Η α-κυκλοδεξτρίνη είναι η πιο αργή και η γ-κυκλοδεξτρίνη είναι η ταχύτερα αποικοδομήσιμη ένωση, λόγω των διαφορών στο μέγεθος και την ευελιξία. Η αποικοδόμηση δεν πραγματοποιείται από αμυλάσες σάλιου ή παγκρέατος, αλλά από αμυλάσες μικροοργανισμών του παχέος εντέρου. Οι μελέτες προσρόφησης αποκάλυψαν ότι μόνο το 2-4 % των κυκλοδεξτρινών απορροφάται στα λεπτά έντερα και ότι το υπόλοιπο

αποικοδομείται και απορροφάται ως γλυκόζη. Αυτό μπορεί να εξηγήσει τη χαμηλή τοξικότητα που διαπιστώθηκε κατά την από του στόματος χορήγηση των κυκλοδεξτρινών (Del Valle E.M.M., 2004).

4.4.1 Τριμερή σύμπλοκα κυκλοδεξτρίνης

Τα τριμερή σύμπλοκα είναι υπερμοριακά συστήματα αποτελούμενα από τρεις διαφορετικές οντότητες. Σε φαρμακευτικές εφαρμογές, τα δυο από τα τρία είναι το ενεργές φάρμακο και η κυκλοδεξτρίνη, ενώ το τρίτο συστατικό μπορεί να έχει ποικίλες προελεύσεις και σκοπούς. Συχνά, αντιπροσωπεύει μια βοηθητική ουσία, που σε συνδυασμό με τη κυκλοδεξτρίνη βελτιώνει περαιτέρω τις επιθυμητές φυσικοχημικές, τις χημικές και τις ιδιότητες μεταφοράς ενός φαρμάκου. Σε αυτή τη περίπτωση, το τρίτο συστατικό βελτιώνει την αποτελεσματικότητα παράδοσης του φαρμάκου και μειώνει το ποσό κυκλοδεξτρίνης που απαιτείται σε μια δεδομένη διατύπωση, βελτιστοποιώντας έτσι το κόστος, τη τοξικότητα και/ή τον όγκο διατύπωσης του τελικού προϊόντος. Μερικές φορές, η τριμερής συμπλοκοποίηση επιτρέπει την τοπική διαχείριση φαρμάκου, όπως στη περίπτωση της ακεταζολαμίδης, όπου η τοπική διαχείριση αποκλείει ένα ευρύ φάσμα παρενεργειών, συμπεριλαμβανομένων της δυσκρασίας⁸, της οξέωσης, της διούρησης καθώς και γαστρεντερικό, νεφρικό και ηπατικό στρες που συνδέονται με του στόματος χορήγηση του φαρμάκου.

Υπάρχουν 6 περιπτώσεις τριμερής συμπλοκοποίησης που θα εξηγήσουμε παρακάτω τη δράση της κάθε μιας ξεχωριστά.

1) Φάρμακο/κυκλοδεξτρίνη/μεταλλικό ιόν

Κάποια από τα πιο απλά τρίτα συστατικά στη συμπλοκοποίηση κυκλοδεξτρίνης είναι τα μεταλλικά ιόντα, τα οποία βελτιώνουν τη διαλυτότητα του φαρμάκου. Ο μηχανισμός δράσης του μεταλλικού ιόντος είναι πολύπλευρη. Πρώτον, τα μεταλλικά ιόντα σχηματίζουν χηλικές ενώσεις με συγκεκριμένα τμήματα του ξενιστή (π.χ φάρμακο) μορίου, προκαλώντας αλατοποίηση και μερικές φορές αποτρέποντας την υποβάθμιση. Δεύτερον, τα μεταλλικά ιόντα είναι ικανά να συντονίσουν τα μόρια ύδατος, κατά συνέπεια αλλάζοντας σημαντικά τη μαζική δομή του νερού. Τρίτον, τα μεταλλικά ιόντα συνήθως δε συμπεριλαμβάνονται στη κοιλότητα του ξενιστή αλλά μπορούν να συντονίσουν τα υδροξύλια των μορίων των κυκλοδεξτρινών.

2) Φάρμακο/κυκλοδεξτρίνη/οργανικό ιόν

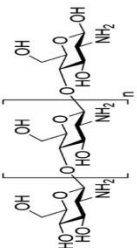
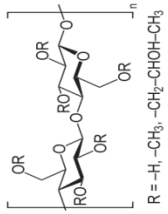
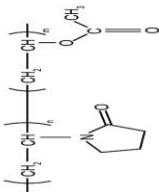

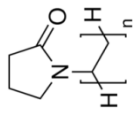
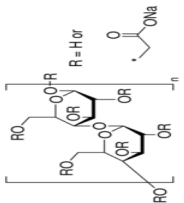
Τα οργανικά ιόντα, των οποίων η διαρθρωτική ποικιλομορφία προκαθορίζει το εύρος της επίδρασής τους πάνω στις αλληλεπιδράσεις διάλυσης φαρμάκων/κυκλοδεξτρίνης, χρησιμοποιούνται ευρέως ως τρίτα συστατικά. Χρησιμοποιούνται κυρίως όταν τα φάρμακα είναι ιονισμένα. Σε τέτοια συστήματα, οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις παίζουν ένα αξιοσημείωτο ρόλο στο συνολικό σχέδιο αλληλεπίδρασης.

Στη περίπτωση των βασικών φαρμάκων, τα πολυκαρβοξυλικά και/ή τα υδροξύ οξέα, όπως το κιτρικό, το τρυγικό ή το γλυκονικό οξύ, χρησιμοποιούνται συνήθως για να βελτιώσουν τις φυσικοχημικές ιδιότητες αυτών των φαρμάκων στα φαρμακευτικά σκευάσματα. Ο μηχανισμός δράσης αυτών των οξέων είναι η εξής: η σύζευξη ιόντων μεταξύ του αντίθετου φορτισμένου υποστρώματος και του πρόσθετου σταθεροποιώντας την υπερμοριακή κατασκευή. Σε αντίθεση με τα υδρόφοβα οργανικά ιόντα, τα οξέα αυτά δεν έχουν συσχέτιση για τη κοιλότητα της κυκλοδεξτρίνης λόγω πολλαπλών υδρόφιλων τμημάτων που διανέμονται κατά μήκος της μοριακής ραχοκοκαλιάς τους. Ως εκ τούτου, δε συμμετέχουν στην ένταξη αντ' αυτού αλληλεπιδρούν με τον ξενιστή μέσω του σχηματισμού πολυάριθμων δεσμών υδρογόνου με υδροξύλια στο εξωτερικό της κυκλοδεξτρίνης.

Για να συνοψίσουμε, ο ρόλος που διαδραματίζεται από τις ιονισμένες οργανικές πρόσθετες ουσίες, τα τριμερή σύμπλοκα με βασικά ή όξινα τρίτα συστατικά βασίζονται σε έναν συνδυασμό υδροφοβίας (συμπλοκοποίηση εγκλεισμού), ηλεκτροστατικής (σύζευξη ιόντων) και σύνδεσης υδρογόνου (μη – συμπλοκοποίηση εγκλεισμού) αλληλεπιδράσεις που εξαρτώνται από τη φύση και τις δομικές ιδιαιτερότητες των συμμετεχόντων ενώσεων.

3) Φάρμακο/κυκλοδεξτρίνη/πολυμερές

Τα πολυμερή είναι κατά πάσα πιθανότητα τα πλέον χρησιμοποιούμενα τριμερή συστατικά σε συστήματα φαρμάκου/κυκλοδεξτρίνης. Η προσθήκη τους οδηγεί σε μειωμένη κρυσταλλικότητα του φαρμάκου και συνεργιστικές επιδράσεις στη δράση διαλυτοποίησης των κυκλοδεξτρινών. Έτσι, τα πολυμερή είναι ικανά να βελτιώσουν αποτελεσματικά τη διαλυτότητα και τον ρυθμό διάλυσης των ασθενών διαλυτών φαρμάκων. Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα πολυμερή ως τριμερή συστατικά παρέχονται στον **Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.** Θα πρέπει να επισημανθεί ότι το ίδιο πολυμερές μπορεί να έχει διαφορετικά μοριακά βάρη και βαθμοί υποκατάστασης και ότι οι αλυσίδες του μπορεί να είναι είτε χωριστές είτε αλληλένδετες, οι οποίες μπορούν να επηρεάσουν τις αλληλεπιδράσεις τους με τα σύμπλοκα φάρμακο/κυκλοδεξτρίνη.

Όνομα πολυμερούς	Δομή πολυμερούς	Φάρμακο	Κυκλοδεξτρίνη
Chitosan		Finasteride	HPβCD
Hydroxypropylmethyl-Cellulose	 R = -H, -CH ₃ , -CH ₂ -CHOH-CH ₃	Nimesulide Dexamethasone	βCD HPβCD MβCD γCD HPγCD
Plasdone		Itraconazole Gemfibrozil	βCD βCD
Polyethylene glycol		Salicylic acid Nimesulide	γCD βCD HPβCD MβCD
Polyvinylpyrrolidone		Gemfibrozil Finasteride Nimesulide	βCD HPβCD βCD HPβCD MβCD
Sodium carboxymethyl-cellulose	 R = -H or -CH ₂ COONa	Nimesulide	βCD HPβCD MβCD

Πίνακας 4: Πολυμερή που χρησιμοποιούνται συνήθως ως τριμερή συστατικά

4) Φάρμακο₁/κυκλοδεξτρίνη/φάρμακο₂

Το τρίτο συστατικό στα σύμπλοκα κυκλοδεξτρίνης μπορεί να έχει παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες με το υπόστρωμα. Αυτή η περίπτωση παρουσιάζεται πολύ καλά από τα τριμερή συστήματα που αποτελούνται από τη κυκλοδεξτρίνη και δύο φάρμακα με παρόμοιες φαρμακευτικές ιδιότητες. Αυτά τα συστήματα έχουν αξιοσημείωτη πρακτική σημασία επειδή συχνά χρησιμοποιούνται σε σκευάσματα φαρμάκων με βελτιωμένες θεραπευτικές εφαρμογές.

Τα συμπεράσματα που αντλήθηκαν από μελέτες για τα τριμερή συστήματα φάρμακο₁/κυκλοδεξτρίνη/φάρμακο₂ αποδεικνύουν για ακόμα μια φορά τη περίπλοκη αμοιβαία επίδραση των τριμερών σύνθετων συστατικών. Η εισαγωγή ενός επιπλέον ενεργού στοιχείου προκαλεί διαρθρωτικές αλλαγές στο περιβάλλον που συνεπάγονται στην αναδιάταξη δεσμών υδρογόνου μεταξύ όλων των συμμετεχόντων, επηρεάζοντας την ενεργειακή τους κατάσταση, τις φυσικοχημικές και τις μεταφορικές ιδιότητες τους.

5) Φάρμακο/κυκλοδεξτρίνη₁/κυκλοδεξτρίνη₂

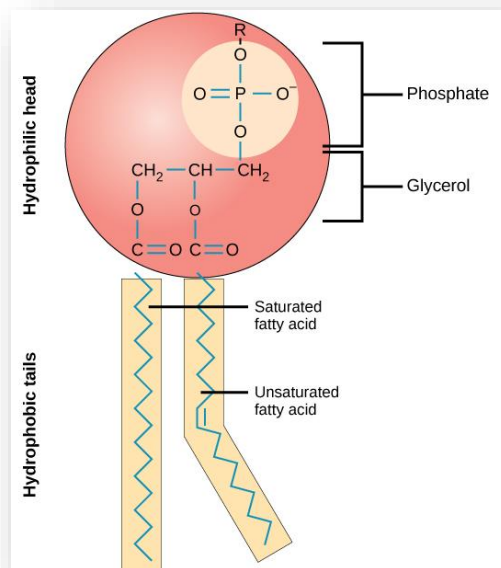
Το τρίτο στοιχείο μπορεί να αντιπροσωπεύεται επίσης και από την ύπαρξη μιας άλλης κυκλοδεξτρίνης. Μια σειρά από δημοσιεύσεις από τον Jansook και τους συνεργάτες του αφιερώθηκαν σε αυτό το ζήτημα. Η πρώτη συνεργιστική δράση της γ κυκλοδεξτρίνης και της HP γ CD επί της δεξαμεθαζόνης⁹ και της υδροκορτιζόνης¹⁰ δημοσιεύθηκε το 2008. Οι συγγραφείς εξέτασαν μείγματα σχετικών κυκλοδεξτρινών, συγκεκριμένα φυσικών με τα 2-υδροξυπροπυλο παράγωγά τους. Στην περίπτωση των α CD + HP α CD και β CD + HP β CD, η επίδραση της διαλυτοποίησης ήταν προσθετική, εκτιμώντας ότι χρησιμοποιήθηκε γ CD + HP γ CD, ανιχνεύοντας μια αξιοσημείωτη συνεργιστική δράση, αποτέλεσμα αύξησης της διαλυτοποίησης της δεξαμεθαζόνης κατά 30-50%. Η μελέτη αυτή αργότερα επεκτάθηκε σε άλλα φάρμακα και αποκάλυψε τη σημασία της συσχέτισης των φαρμάκων για τις συνυπάρχουσες κυκλοδεξτρίνες. Ειδικώς, η δεξαμεθαζόνη και η υδροκορτιζόνη διαλυτοποιήθηκαν συνεργιστικά με μίγματα γ CD + HP γ CD, ενώ η ασθενώς συμπλοκοποιημένη ινδομεθακίνη και αμφοτερικίνη B δεν έδωσαν τέτοιο αποτέλεσμα. Τέλος, τα τριμερή διαλύματα δεξαμεθαζόνη/ γ CD/HP γ CD βρέθηκαν να είναι ευέλικτα, ελπιδοφόρα συστήματα για σκευάσματα οφθαλμικών σταγόνων με βελτιωμένα φυσικοχημικά, μεταφορικά και βιολογικά χαρακτηριστικά.

Το φάρμακο σαφώς διαδραματίζει έναν κεντρικό ρόλο στη συμπλοκοποίηση “φάρμακο/κυκλοδεξτρίνη₁/κυκλοδεξτρίνη₂”. Κατά συνέπεια, οι μη συγκεκριμένες van de

Waals αλληλεπιδράσεις υποκεινώντας συμπλοκοποίηση εγκλεισμού αντιπροσωπεύουν τη κύρια δύναμη που οδηγεί στον σχηματισμό του τριμερούς συμπλόκου. Προφανώς, ο δεσμός υδρογόνου μεταξύ των κατάλληλων τμημάτων όλων των συμμετεχόντων μπορεί να συμβάλει σε αυτόν τον τύπο υπερμοριακής κατασκευής.

6) Φάρμακο/κυκλοδεξτρίνη/λιπόσωμα

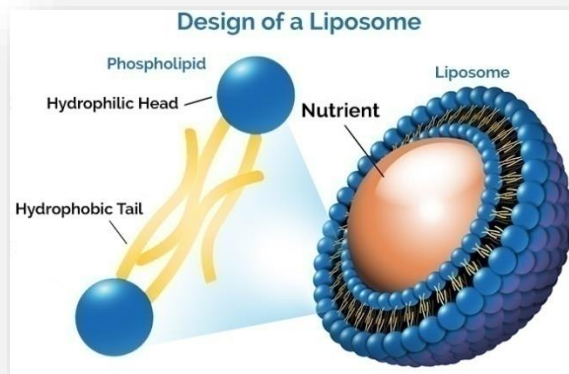
Αρκετές μελέτες αφιερώθηκαν σε τριμερή συστήματα όπου ένα φωσφολιπίδιο έπαιξε το ρόλο του τρίτου στοιχείου. Τα φωσφολιπίδια έχουν υδρόφοβες επιμήκεις ουρές και μια φωσφορική υδρόφιλη κεφαλή, η οποία δίνει σε αυτή τη κατηγορία λιπιδίων χαρακτηριστική επιφανειακή δραστηριότητα (βλ. Εικόνα 21).



Εικόνα 21: Δομή φωσφολιπιδίου

Τα φωσφολιπίδια είναι γνωστό ότι σχηματίζουν διπλοστιβάδες, τα οποία με τη σειρά τους σχηματίζουν κυστίδια που ονομάζονται λιποσώματα (βλ. Εικόνα 22). Η δομή του φωσφολιπιδίου είναι κρίσιμη για τις αλληλεπιδράσεις σε ένα τριμερές σύστημα. Ο Cirri και οι συνεργάτες του, ανέφεραν ότι η μικροκυματική επεξεργασία ενός υδατικού διαλύματος που περιέχει κετοπροφένη, β-κυκλοδεξτρίνη και φωσφατιδυλοχολίνη οδήγησε σε συνεργική ενίσχυση των ιδιοτήτων διάλυσης κετοπροφένης, ενώ η φωσφατιδυλογλυκερόλη δεν παρουσίασε αξιοσημείωτη επίδραση. Προφανώς, η συνεργασία των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του θετικά φορτισμένου τμήματος χολίνης και του ιονισμένου καρβοξυλίου της κετοπροφένης από τη μία πλευρά και των μη ειδικών αλληλεπιδράσεων

ξενιστή-υποδοχέα μεταξύ του υδρόφοβου σκελετού της κετοπροφένης και της κοιλότητας της κυκλοδεξτρίνης από την άλλη πλευρά ήταν υπεύθυνες για το σχηματισμό τριμερούς συμπλόκου. Από την άποψη αυτή, η δράση φωσφολιπιδίων μοιάζει με τα οργανικά ιόντα (Kurkov S.V. , Loftsson T.,2013).



Εικόνα 22: Δομή λιποσώματος

4.5 Καλλυντικά, προσωπική φροντίδα και προϊόντα περιποίησης

Το καλλυντικό παρασκεύασμα είναι ένας άλλος τομέας που απαιτεί χρήση κυκλοδεξτρίνης. Κυρίως σε πτητική καταστολή αρωμάτων, αποσμητικών χώρου και απορρυπαντικών με ελεγχόμενη απελευθέρωση αρωμάτων από ενώσεις εγκλεισμού. Τα κύρια πλεονεκτήματα των κυκλοδεξτρινών στον τομέα αυτό είναι η σταθεροποίηση, ο έλεγχος της οσμής και η βελτίωση της διαδικασίας κατά τη μετατροπή ενός υγρού συστατικού σε μία στερεή μορφή. Οι εφαρμογές περιλαμβάνουν οδοντόκρεμες, κρέμες δέρματος, υγρά και στερεά μαλακτικά ρούχων , χαρτοπετσέτες, ιστούς και ασπίδες κάτω από το χέρι.

Η αλληλεπίδραση του ξενιστή με τις κυκλοδεξτρίνες παράγει ένα υψηλότερο ενεργειακό φράγμα για να ξεπεραστεί για να εξατμιστεί, παράγοντας έτσι αρώματα μακράς διάρκειας. Οι συνθέσεις με βάση τις κυκλοδεξτρίνες χρησιμοποιούνται επίσης σε διάφορα καλλυντικά προϊόντα για τη μείωση των οσμών του σώματος. Τα κυριότερα οφέλη των κυκλοδεξτρινών σε αυτόν τον τομέα είναι η σταθεροποίηση, ο έλεγχος της οσμής, η βελτίωση της διαδικασίας κατά τη μετατροπή ενός υγρού συστατικού σε στερεή μορφή, η προστασία από το φως και η παροχή γεύσης στα κραγιόν, η διαλυτότητα στο νερό και η βελτιωμένη θερμική σταθερότητα των ελαίων.

Η χρήση αρωμάτων με συμπλοκοποιημένη κυκλοδεξτρίνη σε παρασκευάσματα δέρματος όπως στη κοινή πούδρα σταθεροποιεί το άρωμα έναντι της απώλειας με εξάτμιση και οξείδωση για μεγάλο χρονικό διάστημα. Η αντιμικροβιακή αποτελεσματικότητα του προϊόντος βελτιώνεται επίσης.

Οι ξηρές σκόνες κυκλοδεξτρίνης μεγέθους μικρότερες από 12 μm χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της οσμής σε πάνες, προϊόντα εμμήνου ρύσεως, χαρτιά υγείας κλπ. Και χρησιμοποιούνται επίσης σε παρασκευάσματα φροντίδας μαλλιών.

Οι κυκλοδεξτρίνες χρησιμοποιούνται στην παρασκευή αντηλιακών λοσιόν σε αναλογία 1:1 (αντηλιακό / υδροξυπροπύλιο-β κυκλοδεξτρίνη), καθώς η κοιλότητα της κυκλοδεξτρίνης περιορίζει την αλληλεπίδραση μεταξύ του UV φίλτρου και του δέρματος, μειώνοντας τις παρενέργειες της σύνθεσης. Ομοίως, με την ενσωμάτωση της κυκλοδεξτρίνης σε γαλακτώματα ή κρέμες μαυρίσματος βελτιώνονται η απόδοση και η διάρκεια ζωής. Ένα πρόσθετο πλεονέκτημα είναι ότι το μαύρισμα φαίνεται πιο φυσικό από το κίτρινο και κοκκινωπό χρώμα που παράγεται από τα παραδοσιακά προϊόντα διυδροξυακετόνης (Del Valle E.M.M. , 2004).

4.6 Οφέλη κυκλοδεξτρινών στην υγεία και πηγές τροφίμων

Οι κυκλοδεξτρίνες υπάγονται στους λειτουργικούς ολιγοσακχαρίτες είναι μη εύπεπτοι από τα ένζυμα του ανθρώπινου εντέρου και παρέχουν οφέλη για την υγεία ως ίνες και πρεβιοτικά ενισχύοντας τη μικροχλωρίδα, κυρίως τα είδη *Bifidobacterium* και *Lactobacillus*. Φθάνουν στο παχύ έντερο (κόλον) όπου τα ευεργετικά βακτηρίδια στο κόλον είναι ικανά να τις υδρολύσουν και να τις ζυμώσουν παρέχοντας ενέργεια και απορροφήσιμα θρεπτικά συστατικά όπως λιπαρά οξέα βραχείας αλύσου που μπορεί να έχουν ευεργετική επίδραση επί του λεπτού εντέρου στην πρόληψη του καρκίνου του κόλου. Έχουν ήπια γλυκιά γεύση με χαρακτηριστικό αίσθησης στο στόμα και υφή που ενδιαφέρουν τις βιομηχανίες τροφίμων για τη χρησιμοποίηση αυτών για τη βελτίωση υφής των τροφίμων και ως μερική αντικατάσταση των λιπών και των σακχάρων σε υγιεινά τρόφιμα. Επιπλέον, αυξάνουν την απορρόφηση ασβεστίου και άλλων μεταλλικών στοιχείων, βελτιώνουν την αναλογία HDL/LDL, μειώνουν τα λιπίδια του ορού, μειώνουν τη χοληστερόλη στο αίμα, βελτιώνουν την αρτηριακή πίεση, μειώνουν το pH των κοπράνων, αφαιρούν τοξικές ουσίες από το σώμα και έχουν χαμηλότερο γλυκαιμικό δείκτη. Χρησιμοποιούνται εκτεταμένα σε τρόφιμα ως

συμπληρώματα διατροφής για οφέλη στην υγεία στο να ρυθμίζουν και να ελέγχουν τη γλυκόζη αίματος στον διαβήτη, να μειώνουν τα επίπεδα των λιπιδίων σε ασθενείς με συμπτώματα υπερλιπιδαιμίας και για τον έλεγχο του σωματικού βάρους. Επίσης, βοηθούν στην καταπολέμηση της διάρροιας και της δυσκοιλιότητας (Ibrahim O.O., 2018).

Σύμφωνα με μια δίμηνη μελέτη που πραγματοποιήθηκε, σε υπέρβαρα μη διαβητικά άτομα, παρατηρήθηκε πως η α-κυκλοδεξτρίνη είχε ευεργετικά αποτελέσματα όσον αφορά το σωματικό βάρος και το προφίλ των λιπιδίων. Πιο αναλυτικά, σημειώθηκε μείωση του σωματικού βάρους, μείωση της ολικής χοληστερόλης στον ορό και μείωση της χοληστερόλης χαμηλής πυκνότητας λιποπρωτεϊνών (LDL). Τα επίπεδα της απολιποπρωτεΐνης B (apoB) και της ινσουλίνης μειώθηκαν επίσης, αντιθέτως τα επίπεδα της γλυκόζης και της λεπτίνης δεν άλλαξαν. Παρόμοια ωφέλιμα αποτελέσματα στη διαχείριση του βάρους όπως και των λιπιδίων εμφανίζονται και σε άτομα με διαβήτη τύπου 2 (Comeford K.B. et al,2011).

Η αποδεκτή ημερήσια πρόσληψη τους είναι 20gr/d για τους ενήλικες και 4,2gr/d για βρέφη μικρότερα του ενός έτους. Υψηλότερη ημερήσια πρόσληψη μπορεί να έχει παρενέργειες όπως αέρια, φούσκωμα, ενοχλήσεις στη κοιλιά και στο στομάχι, διάρροια και μπορεί να έχει αρνητικές επιπτώσεις σε ασθενείς που πάσχουν από σύνδρομο ευερέθιστου εντέρου και ασθενείς που πάσχουν από σύνδρομο υπερανάπτυξης εντερικών βακτηριδίων (Ibrahim O.O., 2018). Πηγές τροφίμων στις οποίες μπορούμε να συναντήσουμε τις κυκλοδεξτρίνες είναι τα γαλακτοκομικά προϊόντα, τα αρτοποιήματα, τα δημητριακά, ο καφές, το τσάι και οι χυμοί ως πρόσθετα τροφίμων (E457-459).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΟΙ ΚΥΚΛΟΔΕΞΤΡΙΝΕΣ ΣΤΑ ΤΡΟΦΙΜΑ

Οι κυκλοδεξτρίνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε τρόφιμα κυρίως ως φορείς για τη μοριακή ενθυλάκωση των αρωμάτων και άλλων ευαίσθητων συστατικών, αλλά θεωρώντας ότι οι κυκλοδεξτρίνες δεν είναι υγροσκοπικά –επιπλέον, είναι βελτιωτικά της συγκράτησης του νερού, ομοιογενείς, καθαρές ουσίες- ένα πολύ ευρύ πεδίο της χρήσης τους ξεκινάει να βεβαιωθεί (Szente L., Szejtli J., 2004). Οι κυκλοδεξτρίνες συνιστώνται για εφαρμογές στην επεξεργασία τροφίμων και ως πρόσθετα τροφίμων με διάφορους σκοπούς:

- i. Τη προστασία των λιπόφιλων συστατικών τροφίμων που είναι ευαίσθητα στο οξυγόνο την υποβάθμιση που προκαλείται από το φως ή τη θερμότητα
- ii. Τη διαλυτοποίηση χρωστικών τροφίμων και βιταμινών
- iii. Τη σταθεροποίηση των αρωμάτων, των γεύσεων, των βιταμινών και των αιθερικών ελαίων έναντι ανεπιθύμητων αλλαγών
- iv. Για τη καταστολή των δυσάρεστων οσμών και γεύσεων και
- v. Για την επίτευξη ελεγχόμενης απελευθέρωσης ορισμένων συστατικών τροφίμων.

(Astray G. et al. , 2009)

5.1. Κυκλοδεξτρίνες ως μεταφορείς αρωμάτων

Οι κυκλοδεξτρίνες χρησιμοποιούνται σε σκευάσματα τροφίμων για προστασία αρώματος ή παροχή αρώματος. Τα περισσότερα φυσικά και τεχνητά αρώματα είναι πτητικά έλαια ή υγρά και η συμπλοκοποίηση με κυκλοδεξτρίνες παρέχει μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική λύση στις συμβατικές τεχνολογίες εγκλεισμού για τη προστασία του αρώματος. Οι κυκλοδεξτρίνες λειτουργούν ως μοριακά ενθυλακωτικά που προστατεύουν το άρωμα σε πολλές αυστηρές μεθόδους επεξεργασίας τροφίμων όπως η κατάψυξη, η απόψυξη και το μαγείρεμα στον φούρνο μικροκυμάτων. Η β-κυκλοδεξτρίνη ως ένα μοριακό ενθυλακωτικό επιτρέπει τη διατήρηση της ποιότητας και της ποσότητας του αρώματος σε μεγαλύτερη

έκταση και διάρκεια σε σύγκριση με άλλα υλικά εγκλεισμού και παρέχει μακροζωία στο είδος τροφίμων. Στην Ιαπωνία, οι κυκλοδεξτρίνες έχουν αποδειχθεί ως “τροποποιημένο άμυλο” για εφαρμογές τροφίμων για περισσότερες από δύο δεκαετίες που χρησιμεύουν για τη κάλυψη οσμών στα φρέσκα φαγητά και να σταθεροποιούν τα ιχθυέλαια. Μια ή δύο Ευρωπαϊκές χώρες όπως για παράδειγμα η Ουγγαρία έχουν εγκρίνει τη γ-κυκλοδεξτρίνη για χρήση σε συγκεκριμένες εφαρμογές λόγω της χαμηλής τοξικότητάς της. Έχει αποδειχθεί ότι οι κυκλοδεξτρίνες μπορούν να μεταβάλουν το αισθητικό προφίλ του τροφίμου και η απελευθέρωση του αρώματος εξαρτάται από το τύπο της κυκλοδεξτρίνης, τη θερμοκρασία και επίσης είναι ανάλογο με το διαλύτη. Τα ευεργετικά αποτελέσματά τους προέρχονται ουσιαστικά από την ικανότητα σχηματισμού σταθερών συμπλεγμάτων εγκλεισμού με ευαίσθητα λιπόφιλα θρεπτικά συστατικά και συστατικά αρώματος και γεύσης, καθιστώντας εύκολη την παρασκευή σε σκόνη αρωματικών υλών και ακόμη και την απελευθέρωση τέτοιων αρωμάτων κατά το μαγείρεμα (Astray G. et al., 2010).

Εξάγοντας τον καβουρδισμένο καφέ με υδατικό διάλυμα β κυκλοδεξτρίνης, η εκχύλιση είναι πιο αποτελεσματική. Η παραγωγή στιγμιαίας διαλυτής σκόνης καφέ που περιέχει κυκλοδεξτρίνη, με ξήρανση με ψεκασμό ή ξήρανση με ψύξη του υδατικού εκχυλίσματος καφέ οδηγεί σε αποτελεσματικότερη συντήρηση των πτητικών συστατικών και παρέχει καλύτερο άρωμα του προϊόντος.

Από λειτουργική άποψη οι κυκλοδεξτρίνες μπορούν να θεωρηθούν ως “κενές κάψουλες” μοριακού μεγέθους και συνεπώς η συμπλοκοποίηση αρωματικών ουσιών με κυκλοδεξτρίνη είναι μια διαδικασία ενθυλάκωσης σε μοριακή κλίμακα. Το μοναδικό χαρακτηριστικό της μοριακής κάψουλας σε σύγκριση με τις παραδοσιακές ενθυλακώσεις είναι ότι αυτή η νέα τεχνολογία παρέχει αποτελεσματική προστασία για κάθε συστατικό αρώματος που υπάρχει σε ένα σύστημα πολλαπλών συστατικών τροφίμων (Szente L.,Szejtli J., 2004).

5.2 Παράγοντες αφαίρεσης πικρής γεύσης

Η πικρή γεύση είναι ένας κύριος λόγος απόρριψης διάφορων τροφίμων, αν και εξαιρέσεις σε αυτό το κανόνα έχουν τις ρίζες τους σε διάφορους πολιτισμούς, σε ορισμένα τρόφιμα και ποτά όπως είναι ο καφές, η μπύρα και το κρασί αναμένεται μια πικρία. Ωστόσο, η πικρία αποδείχθηκε ως ένας σημαντικός περιορισμός αποδοχής εμπορικών χυμών εσπεριδοειδών.

Ο φρέσκος χυμός εσπεριδοειδών δεν είναι πικρός αλλά αλλάζει πολύ κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης με ρυθμό που εξαρτάται από το pH και τη θερμοκρασία αποθήκευσης.

Το ρύζι όταν αποθηκεύεται για μεγάλο χρονικό διάστημα αποκτά μια δυσάρεστη γεύση, η οποία μπορεί να εξαλειφθεί με το μαγείρεμα του ρυζιού παρουσία 0,01%-0,4% β κυκλοδεξτρίνη. Η γεύση του μαγειρεμένου ρυζιού βελτιώνεται με μαλτόζη-κυκλοδεξτρίνη (Astray G. et al. , 2009).

Η αναλογία ελεύθερων προς συμπλοκοποιημένων μορίων ξενιστών σε ένα υδατικό διάλυμα κυκλοδεξτρίνης εξαρτάται από διάφορους παράγοντες. Οι πιο σημαντικοί είναι η σταθερότητα του συμπλόκου, η θερμοκρασία και οι συγκεντρώσεις των δύο συστατικών. Σε συμπυκνωμένα, ψυχρά διαλύματα, η ισορροπία μετατοπίζεται προς τη συμπλοκοποίηση, ενώ σε θερμά, αραιωμένα διαλύματα, τα μόρια ξενιστών που περιλαμβάνονται απελευθερώνονται. Επομένως, όταν τα σύμπλοκα αρώματος/κυκλοδεξτρίνης έρχονται σε επαφή με τους κάλυκες του στόματος ως θερμά, αραιωμένα υδατικά διαλύματα, υπάρχει μια ελπίδα εξάλειψης γεύσεων και οσμών. Υπήρξαν προσπάθειες για παράδειγμα, για την εξάλειψη δυσάρεστων πικρών σαν φαινόλη συστατικών από το καφέ και το τσάι (που σχηματίζονται κατά τη διατήρηση των ροφημάτων στους 90°C για ώρες) προσθέτοντας 0,1% β κυκλοδεξτρίνη στα ζεστά ροφήματα.

Η υδρόλυση καζεΐνης γάλακτος είναι μια εύπεπτη πηγή πρωτεΐνης, αλλά η πικρή γεύση της περιορίζει τις χρήσεις της. Προσθέτοντας 10% β κυκλοδεξτρίνη στο υδρόλυμα πρωτεΐνης η πικρή γεύση μπορεί να εξαλειφθεί. Αυτή η μέθοδος παρέχει έναν τρόπο χρήσης των πρωτεϊνών που είναι αλλιώς άχρηστες για λόγους διατροφής. Παρομοίως, η πικρή γεύση του εκχυλίσματος τζίνσενγκ¹¹, η προπυλενογλυκόλη εξαλείφθηκε χρησιμοποιώντας β κυκλοδεξτρίνη.

Η πικρή γεύση των χυμών γκρέιπφρουτ ή μανταρινιών μειώθηκε ουσιαστικά όταν προστέθηκε 0,3% β κυκλοδεξτρίνη πριν τη θερμική επεξεργασία των κονσερβοποιημένων χυμών (Szente L.,Szejtli J., 2004).

Η συμπλοκοποίηση κυκλοδεξτρινών με γλυκαντικούς παράγοντες όπως είναι η ασπαρτάμη σταθεροποιεί και βελτιώνει τη γεύση. Εξαλείφει επίσης τη πικρή επίγευση άλλων γλυκαντικών όπως είναι η στεβιοσίδη, η γλυκυρριζίνη και η ρουβουσοσίδη. Η κυκλοδεξτρίνη είναι η ίδια μια νέα υποσχόμενη γλυκαντική ουσία.

Τα φλαβονοειδή και τα τερπενοειδή είναι καλά για την ανθρώπινη υγεία εξαιτίας των αντιοξειδωτικών και αντιμικροβιακών τους ιδιοτήτων αλλά δεν μπορούν να

χρησιμοποιηθούν ως τρόφιμα λόγω της πολύ χαμηλής υδατοδιαλυτότητά τους και της πικρής γεύσης τους. Ο Sumiyoshi (1999) συζήτησε τη βελτίωση των ιδιοτήτων αυτών των φυτικών συστατικών (φλαβονοειδή και τερπενοειδή) με συμπλοκοποίηση κυκλοδεξτρίνης (Astray G. et al., 2010).

5.3 Παράγοντες απομόνωσης χοληστερόλης

Οι κυκλοδεξτρίνες χρησιμοποιούνται επίσης, ως βοηθητικά μέσα, για παράδειγμα, για την απομάκρυνση της χοληστερόλης από προϊόντα όπως το γάλα, το βούτυρο και τα αυγά. Γαλακτώματα, όπως μαγιονέζα, μαργαρίνη ή κρέμες βουτύρου μπορούν να σταθεροποιηθούν με α κυκλοδεξτρίνη. Χρησιμοποιώντας β κυκλοδεξτρίνη μπορεί να αφαιρεθεί από το γάλα, για να παράγονται γαλακτοκομικά προϊόντα χαμηλής περιεκτικότητας σε χοληστερόλη. Το κατεργασμένο υλικό με κυκλοδεξτρίνη δείχνει 80% αφαίρεση της κυκλοδεξτρίνης. Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα μπορούν επίσης να απομακρυνθούν από τα λίπη χρησιμοποιώντας κυκλοδεξτρίνες, βελτιώνοντας έτσι την ιδιότητα τηγανίσματος του λίπους (π.χ μειωμένο σχηματισμό καπνού, λιγότερο σχηματισμό αφρού, λιγότερη δημιουργία αμαύρωσης και λιγότερη εναπόθεση υπολειμμάτων ελαίου σε επιφάνειες) (Del Valle E.M.M. ,2004).

Οι β κυκλοδεξτρίνες χρησιμοποιήθηκαν για να απομακρύνουν αποτελεσματικά την χοληστερόλη από τα ζωικά προϊόντα βελτιώνοντας έτσι τα θρεπτικά τους χαρακτηριστικά. Μεταξύ των γαλακτοκομικών προϊόντων που μελετήθηκαν είναι: το γάλα, όπου ακινητοποιημένα γυάλινα σφαιρίδια β κυκλοδεξτρίνης που παρασκευάστηκαν με σιλάνωση και αντίδραση ακινητοποίησης β κυκλοδεξτρίνης οδήγησαν σε 41% απομάκρυνσης χοληστερόλης στο γάλα και απόδοση ανακύκλωσης 100%, η μαγιονέζα, όπου χρησιμοποιήθηκε διασυνδεδεμένη β κυκλοδεξτρίνη για την ανάπτυξη μαγιονέζας με μειωμένη χοληστερόλη και φυτοστερόλη, η οποία έχει μειώσει την οξείδωση και διατηρεί τις περισσότερες φυσικοχημικές και αισθητικές ιδιότητες κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης, το βούτυρο, το λαρδί, δείχνοντας ότι το εύρος απομάκρυνσης της χοληστερόλης ήταν 91,2-93% με διασυνδεδεμένη β κυκλοδεξτρίνη όταν το λαρδί επεξεργάστηκε κάτω από διάφορες συνθήκες, οι κρόκοι αυγών και η κρέμα. Αυτή η τελευταία μελέτη διεξήχθη για να εξετάσει τις αλλαγές στις λειτουργικές ιδιότητες της κρέμας απομάκρυνσης χοληστερόλης από τη β κυκλοδεξτρίνη δείχνοντας ότι η διαδικασία

επεξεργασίας με β κυκλοδεξτρίνη προκάλεσε κάπως κροκύδωση του λίπους της κρέμας, με αποτέλεσμα η κρέμα να θέλει λιγότερη ώρα χτυπήματος (Astray G. et al. , 2009).

5.4 Συντήρηση τροφίμων

Μια ενδιαφέρουσα και προκλητική εφαρμογή των κυκλοδεξτρινών στα τρόφιμα είναι τα υλικά συσκευασίας των τροφίμων που περιέχουν κυκλοδεξτρίνη. Κυκλοδεξτρίνες ή συμπλοκοποιημένοι αντιμικροβιακοί παράγοντες με κυκλοδεξτρίνη που ενσωματώνονται σε πλαστικές μεμβράνες συσκευασίας τροφίμων, μειώνουν αποτελεσματικά την απώλεια των αρωματικών ουσιών και βελτιώνουν τη μικροβιολογική συντήρηση κατά την αποθήκευση. Διάφορα σύμπλοκα κυκλοδεξτρινών μπορούν να ενταχθούν σε τρόφιμα ως αντισηπτικοί ή συντηρητικοί παράγοντες, 0,1% ιώδιο-β κυκλοδεξτρίνη αναστέλλει τη σήψη για 2 μήνες στους 20°C σε πάστες ψαριών ή σε κατεψυγμένα προϊόντα θαλασσινών.

Δε παρατηρήθηκε αύξηση στελεχών *aspergillus*, *penicilίνης* ή *τριχοδέρματος* στην επιφάνεια του συμπλόκου ιωδίου που περιέχει πολυμερές οξικού βινυλίου ή φύλλο πολυπροπυλενίου που χρησιμοποιείται για τη συσκευασία των τροφίμων. Η ενσωμάτωση συμπλόκων κυκλοδεξτρίνης μυκητοκτόνων σε μεμβράνη για παράδειγμα συσκευασία σκληρών τυριών επιμηκύνει σημαντικά τη διάρκεια ζωής του προϊόντος εμποδίζοντας τη ταχεία ανάπτυξη αποικιών μούχλας στην επιφάνεια του συσκευασμένου τυριού.

Παρόμοιες χρήσεις της συμπλοκοποιημένης κυκλοδεξτρίνης με βενζοϊκό οξύ και των εστέρων της είναι γνωστές, διευρύνοντας την επιλογή των “έξυπνων” υλικών συσκευασίας τροφίμων με συντηρητική ισχύ (Szente L.,Szejtli J., 2004).

5.5 Άλλες ιδιότητες κυκλοδεξτρινών στα τρόφιμα

Εκτός από τις προαναφερθέντες ιδιότητες των κυκλοδεξτρινών που αναλύσαμε, έχουν επιπλέον ιδιότητες όπως τη προστασία των τροφίμων από αποσυνθέσεις που προκαλούνται από το φως, τη προστασία ενάντια στην υψηλή θερμοκρασία, την οξείδωση και παρασκευή αλμυρών και γλυκών τροφών καθώς και των φαρμάκων.

5.5.1 Παράγοντες προστασίας αποσύνθεσης προκαλούμενη από την ακτινοβολία

Πολλά από τα συστατικά των γεύσεων είναι γνωστό ότι είναι ευαίσθητα κατά των διάφορων ειδών ακτινοβολίας. Για παράδειγμα η κιτράλη¹², αναφέρεται ότι κυκλοποιείται υπό υπεριώδη ακτινοβολία σε φωτοκυτταρική Α και φωτοκυτταρική Β. Εκτός από τα λεγόμενα φωτοκύτταρα, έχει αναφερθεί πρόσφατα ο σχηματισμός του ρ-κυμένιο και άλλων κυκλικών μονοτερπενίων που επιπλέον θα προκαλέσουν σημαντική τροποποίηση γεύσης σε χυμούς που περιέχουν γεύση εσπεριδοειδών. Ωστόσο, όταν το κιτρικό είναι εγκλωβισμένο μοριακά με β κυκλοδεξτρίνη, κανένα από τα παραπάνω προϊόντα κυκλικής αποσύνθεσης δεν βρέθηκε μετά από έκθεση 6 ωρών σε υπεριώδες φως.

Παρόμοια ελπιδοφόρα αποτελέσματα σταθερότητας φωτός ελήφθησαν με άλλες β κυκλοδεξτρίνες- συμπλοκοποιημένες γεύσεις κατά την αποθήκευση σε στερεή ξηρή κατάσταση υπό υπεριώδες φως. Σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε σκευάσματα που εκτέθηκαν σε υπεριώδη ακτινοβολία σε υδατικά διαλύματα και εναιωρήματα παρατηρήθηκε μόνο ένα 15-25% προστατευτικής επίδρασης και αυτό οφείλεται στην μερική απελευθέρωση των παγιδευμένων γευστικών ουσιών κατά την επαφή με νερό, ακολουθούμενη από τη διάσπαση συμπλεγμάτων εγκλεισμού σε υδατικά συστήματα.

5.5.2 Παράγοντες προστασίας αλλαγών προκαλούμενες από τη θερμότητα

Τα συμπλέγματα κυκλοδεξτρίνης των πτητικών αρωματικών ουσιών και των αιθέριων ελαίων σε στερεή, ξηρή κατάσταση βρέθηκε ότι κατέχουν μια αξιοσημείωτη αντίσταση προς τη θερμότητα. Γενικά επιτυγχάνεται βελτιωμένη κατακράτηση γεύσης με χρήση κυκλοδεξτρίνων σε σύγκριση με τα παραδοσιακά σκευάσματα. Αποδείχθηκε επί του παραδείγματος των χωρίς προσρόφηση και εγκλωβισμένων μορφών κυκλοδεξτρίνης των φυσικών αιθέριων ελαίων πόσο ισχυρά η μοριακή ενθυλάκωση μπορεί να προστατεύσει τα πτητικά ενεργά συστατικά από την εξάτμιση.

5.5.3 Παράγοντες προστασίας ενάντια στην οξείδωση

Η ολική ή η μερική παγίδευση ευαίσθητων σε οξυγόνο αρωμάτων ή άλλων συστατικών των τροφίμων από κυκλοδεξτρίνες θα έχει ως αποτέλεσμα, στις περισσότερες περιπτώσεις, τη

βελτίωση της χημικής σταθερότητας των ενθυλακωμένων παραγόντων. Η επίδραση της πίεσης οξυγόνου στη ταυτότητα της γεύσης διεξήχθη με τη χρήση της συσκευής Wartburg, παρακολουθώντας με μανομετρικό τρόπο την κατανάλωση οξυγόνου των δειγμάτων δοκιμής. Τα αποτελέσματα αυτών των πειραμάτων έδειξαν πως η συμπλοκοποίηση της κυκλοδεξτρίνης σχεδόν εξ ολοκλήρου προφύλαξε αυτές τις οξειδώσιμες ουσίες από χημικές μεταβολές ακόμη και όταν αποθηκεύονται σε ατμόσφαιρα καθαρού οξυγόνου (Szente L., Szejtli J., 2004).

5.5.4 Παράγοντες παρασκευής τροφίμων ή φαρμάκων

Οι κυκλοδεξτρίνες χρησιμοποιούνται για τη παρασκευή τροφίμων με διαφορετικούς τρόπους. Κυκλοδεξτρίνες πολύ διακλαδισμένες χρησιμοποιούνται σε είδη με βάση το αλεύρι όπως ζυμαρικά, ζύμες για πίτες, φύλλα πίτσας και κέικ ρυζιού για να προσδώσουν ελαστικότητα και ευελιξία στη ζύμη. Χρησιμοποιούνται επίσης στην παρασκευή αντιμικροβιακών συντηρητικών τροφίμων που περιέχουν trans-2-hexanalin σε παραγωγή χυμού μήλου και επεξεργασία φαρμακευτικών μανιταριών, για τη παρασκευή ακατέργαστων φαρμάκων και υγιεινών τροφών. Χρησιμοποιούνται στη προετοιμασία ελεγχόμενης απελευθέρωσης αρωμάτων σε σκόνη και ειδών ζαχαροπλαστικής και χρησιμοποιούνται επίσης σε τσίχλες για να διατηρήσουν τη γεύση τους για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, μια ιδιότητα που εκτιμάται από τους πελάτες. Οι κυκλοδεξτρίνες χρησιμοποιούνται επίσης στην ανίχνευση της αφλατοξίνης¹³ σε δείγματα τροφίμων (Astray G. et al., 2010)

5.6 Εφαρμογή των “κενών” κυκλοδεξτρινών στα φαγητά

Οι κυκλοδεξτρίνες λόγω της υδρόφιλης εξωτερικής επιφάνειας και υδρόφοβης κοιλότητας μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη παρασκευή σταθερών γαλακτωμάτων όπως η μαγιονέζα και dressing για τις σαλάτες. Τα φυσικά συστατικά χρωματισμού τροφίμων στη κέτσαπ μπορούν να σταθεροποιηθούν προσθέτοντας 0,2% β κυκλοδεξτρίνη. Η κέτσαπ που παρασκευάστηκε με αυτό τον τρόπο δεν αποχρωματίστηκε κατά τη θέρμανση στους 100°C για 2 ώρες. Η προσθήκη κυκλοδεξτρίνης σε γαλακτωματοποιημένα τρόφιμα ή το τυρί μπορεί να αυξήσει τη κατακράτηση νερού και τη διάρκεια της ζωής. Στα επεξεργασμένα

προϊόντα κρέατος, η κυκλοδεξτρίνη βελτιώνει τη κατακράτηση νερού και την υφή (Szente L.,Szejtli J., 2004).

Συμπεράσματα

Από όσα θέματα αναφέρθηκαν και αναλύθηκαν παραπάνω το συμπέρασμα στο οποίο καταλήγουμε είναι πως το άμυλο αυτό καθαυτό, δηλαδή ακατέργαστο, το συναντάμε σε πολλά τρόφιμα τα οποία εντάσσονται στη διατροφή μας. Όπως επίσης, τα είδη του, το τροποποιημένο και το ανθεκτικό άμυλο και τις κατηγορίες του τελευταίου . Αυτά μας παρέχουν επιθυμητά αποτελέσματα και σε εμάς τους ίδιους για την υγεία μας χωρίς όμως να υπερβαίνουμε τις συστάσεις που δίνονται για το καθένα ξεχωριστά καθώς και στα τρόφιμα λειτουργώντας ως υποκατάστατο λίπους, ως βελτιωτικά υφής, ως πάροχοι υψηλής διατροφικής απαίτησης ινών, ως εξασφαλιστές επιθυμητής υφής και ανθεκτικότητας σε υψηλές θερμοκρασίες που συχνά συναντώνται κατά τη διάρκεια επεξεργασίας των τροφίμων και ως παράγοντες τραγανότητας, ως τροποποιητές υφής ψημένων τροφίμων και ενισχυτές διαιτητικών ινών σε προϊόντα αρτοποιίας αντίστοιχα. Οι κυκλοδεξτρίνες εκτός του ότι εμπεριέχονται στα τρόφιμα βρίσκονται και στις συσκευασίες τους για καλύτερη διατήρηση του προϊόντος προσφέροντας θετικά αποτελέσματα στην υγεία των καταναλωτών. Επιπλέον, μπορούμε να τις βρούμε ακόμα και σε φάρμακα χωρίς να έχουν τοξικές επιπτώσεις στην υγεία του ασθενούς, όπως επίσης και σε καλλυντικά, αρώματα, αντηλιακά και άλλα.

Επεξηγήσεις λέξεων:

¹σαρκώδη (φρούτα): φρούτα γεμάτα με αντιοξειδωτικά τα οποία είναι ιδανικά για άτομα που ακολουθούν μια δίαιτα. Αποτελούνται κυρίως από μαλακό χυμώδη ιστό.

²κάσαβα : αμυλούχο ρίζωμα που καλλιεργείται κυρίως στα ζεστά κλίματα Αφρικής, Ασίας και Νότιας Αμερικής. Τρόφιμο με υψηλή περιεκτικότητα βιταμινών και σπουδαία πηγή υδατανθράκων. Έχει παρόμοια γεύση με τη πατάτα και τη γλυκοπατάτα. Ιδανικό για εκείνους που ακολουθούν δίαιτα για μείωση του βάρους τους, εξαιρετική χαμηλή περιεκτικότητα σε λιπαρά, έχει πολλές πρωτεΐνες βοηθώντας έτσι στη διατήρηση χαμηλών τιμών επιπέδων χοληστερόλης στο αίμα. Λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε διαιτητικές ίνες, βοηθά στη μείωση των επιπέδων των τριγλυκεριδίων. Μειώνει το άγχος. Είναι πηγή βιταμινών Β, Β6, φολικού οξέος, ριβοφλαβίνης, παντοθενικού οξέος, ψευδαργύρου, μαγνησίου, χαλκού και καλίου.

³ζαχαρόχορτο : είδος σιτηρού. Υψηλής περιεκτικότητας σε Β6. Ασφαλής εναλλακτική λύση για όσους ακολουθούν μια διατροφή χωρίς γλουτένη. Προσφέρει βιταμίνες όπως, νιασίνη, ριβοφλαβίνη και θειαμίνη καθώς και αυξημένα επίπεδα μαγνησίου, σιδήρου, χαλκού, ασβεστίου, φωσφόρου και καλίου. Παρέχει το μισό της ημερήσιας απαιτούμενης πρόσληψης σε πρωτεΐνη και μιας πολύ σημαντικής ποσότητας διαιτητικών ινών.

⁴σάγκο : είδος φοινικόδενδρου από το οποίο λαμβάνεται άμυλο, το λεγόμενο επίσης σάγκο. Λειτουργεί ως μια υγιεινή εναλλακτική λύση στα ανθρακούχα ποτά, παρέχοντα ενέργεια χωρίς τεχνητά χημικά και γλυκαντικά. Χρησιμοποιείται για τη προετοιμασία επιδορπίων και ψωμιών. Στην ινδική ιατρική λειτουργεί ως φυτικό φάρμακο για τη θεραπεία παθήσεων που προέρχονται από υπερβολική θερμότητα, όπως η παραγωγή υπερβολικής χολής. Δεν προσφέρει σημαντική ποσότητα βιταμινών ή μετάλλων. Τα οφέλη υγείας προέρχονται κυρίως από τους υδατάνθρακες. Έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε λιπαρά και δεν έχει πρωτεΐνη. Η σκόνη σάγκο χρησιμοποιείται ως παράγοντας πάχυνσης σε σάλτσες.

⁵ανόπτηση : η ανόπτηση γίνεται με επεξεργασία αμύλου σε περίσσεια νερού ή σε ενδιάμεση περιεκτικότητα νερού (40–50% w/w) και θέρμανση κάτω από τη θερμοκρασία έναρξης της ζελατινοποίησης. Στόχος της ανόπτησης είναι να προσεγγίσει τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, η οποία ενισχύει τη μοριακή κινητικότητα χωρίς την έναρξη της ζελατινοποίησης.

⁶ενθυλάκωση : τεχνολογία που χρησιμοποιείται για εγκλεισμό ευαίσθητων συστατικών (βιοενεργά συστατικά, βιταμίνες, αρώματα κλπ.) μέσα σε προστατευτικά πλέγματα από άλλα υλικά (υδατάνθρακες, μαλτοδεξτρίνες, υδροκολλοειδή κλπ.) ώστε να προστατευτούν από δυσμενείς επιδράσεις του περιβάλλοντος στο οποίο βρίσκονται ή κατά τη εφαρμογή διάφορων επεξεργασιών που υφίστανται. Ευαίσθητα συστατικά στη θερμότητα ή την οξείδωση μπορεί να προστατευθούν με αυτή τη λειτουργία. Επίσης, με τη κατάλληλη επιλογή του μέσου μέσα στο οποίο θα προστατευτεί το ευαίσθητο υλικό μπορεί να ελεγχθεί ο χρόνος απελευθέρωσης του ώστε να προκύψει το καλύτερο επιθυμητό αποτέλεσμα.

⁷ενθαλπία : ονομάζεται η ολική ενέργεια ενός συστήματος, το οποίο υφίσταται κάποια χημική ή φυσική μεταβολή, σε σταθερή πίεση.

⁸δυσκρασία : όρος που αναφέρεται σε ανεπαρκή σύνθεση των πρωτεϊνών του αίματος από το ήπαρ, ιδίως παραγόντων πήξης.

⁹δεξαμεθαζόνη : συνθετικό γλυκοκορτικοειδές με επταπλάσια αντιφλεγμονώδη δράση από την πρεδνιζολόνη. Έχει αντιαλλεργικές, αντιτοξικές, αντιπυρετικές και ανοσοκατασταλτικές ιδιότητες.

¹⁰υδροκορτιζόνη : δραστική μορφή της κορτιζόλης, ορμόνη που συντίθεται στη φλοιώδη μοίρα των επινεφριδίων, από τη κορτιζόνη, η οποία είναι αδρανής. Ανήκει στα βραχείας δράσης γλυκοκορτικοειδή με μέσο όρο δράσης 8-12 ώρες.

¹¹τζίνσεγκ : θεωρείται ρίζα-φάρμακο για πολλές ασθένειες. Έχει τονωτικές, αντιφλεγμονώδεις και αντιοξειδωτικές ιδιότητες. Βοηθά στην απορρόφηση βιταμινών και των μετάλλων διεγείροντας τους ενδοκρινείς αδένες. Πλούσιο σε πολυσακχαρίτες, ολιγοσακχαρίτες, β-γλυκάνες, αμινοξέα κλπ. Καταπολεμά τη κούραση, ανακουφίζει από πονοκεφάλους, βελτιώνει τη μνήμη, τονώνει το ανοσοποιητικό σύστημα και ίσως να μειώνει τον κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου.

¹²κιτράλη : ανήκει στις 26 αρωματικές ουσίες από φυσικά αιθέρια έλαια. Χρησιμοποιείται στις γεύσεις λεμονιών και εσπεριδοειδών στη βιομηχανία ζαχαρούχων προϊόντων, στα αναψυκτικά και σε καλλυντικά, όπως στα προϊόντα για μετά το ξύρισμα και στις λοσιόν σώματος. Επίσης, χρησιμοποιείται στη χημική σύνθεση της βιταμίνης Α χωρίς να αναπτύσσει καμία βιταμινική δράση.

¹³αφλατοξίνη : μια ομάδα από τις πιο τοξικές ουσίες που βρίσκονται στη φύση. Οι ισχυρότατα τοξικές και καρκινογόνες αφλατοξίνες παράγονται από μύκητες (μούχλα), που αναπτύσσονται κυρίως σε ξηρά φρούτα, ξηρούς καρπούς (ιδιαίτερα στα αράπικα φυστίκια και αμύγδαλα), μπαχαρικά, σιτηρά και σε τυριά, όταν υπάρξουν κατάλληλες συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας. Επίσης, μπορεί να εμφανιστούν στο γάλα ζώων που έχουν τραφεί με ζωοτροφές (καλαμπόκι κλπ.), στα οποία έχουν αναπτυχθεί μύκητες (ευρωτίαση, μούχλα).

Βιβλιογραφία:

- Abbas K.A. Khalil S.K. Meor Hussin A.S. (2010) Modified Starches and their usages in selected food products: A review study. *Journal of Agricultural Science* 2 (2):90-100
- Al-Sheraji S.H. Ismail A. Manap M.Y. Mustafa S. Yusof R.M. Hassan F.A. (2013) Prebiotics as functional foods: A review. *Journal of functional foods* 5:1542-1553
- Astray G. Gonzalez-Barreiro C. Mejuto J.C. Rial-Otero R. Simal-Gandara J. (2009) A review on the use of cyclodextrins in foods. *Food Hydrocolloids* 23(7): 1631-1640
- Astray G. Mejuto J.C. Morales J. Rial-Otero R. Simal-Gandara J. (2010) Factors controlling flavors binding constants to cyclodextrins and their applications in foods. *Food research international* 43:1212-1218
- Biduski B. Colussi R. Lim Loong-Tak Guerra Dias A.R. Ferreria da Silva W.M. Zavareze Elessandra da Rosa El Halal S. Lisie de Mello (2018) Starch hydrogels: The influence of the amylose content and gelatinization method. *International Journal of Biological Macromolecules* 113:443-449
- Carlson J. Slavin J. (2014) Carbohydrates. *American Society for Nutrition* 5: 760-761
- Comerford K.B. Artiss J.D. Jen K.-L.C. Karakas S.E. (2011) The Beneficial Effects α -Cyclodextrin on Blood Lipids and Weight Loss in Healthy Humans. *Obesity journal* 19(6): 1200-1204
- Del Valle E.M.M (2004) Cyclodextrins and their uses: A review. *Process Biochemistry* 39(9): 1033-1046
- Dye L. Lluch A. Blundell J.E. (2000) Macronutrients and Mental Performance. *Nutrition* 16(10): 1021-1034
- Fabbri A.D.T. Schacht R.W. Crosby G.A. (2016) Evaluation of resistant starch content of cooked black beans, pinto beans and chickpeas. *NFS Journal* 3: 8-12
- Fredriksson H. Silverio J. Andersson R. Eliasson A.C. Aman P. (1998) The influence of amylose and amylopectin characteristics on gelatinization and retrogradation properties of different starches. *Carbohydrate polymers* 35: 119-134
- Garg N.K. Singh A. Chaudhary D.P. (2017) Resistant starch: A potential impact on human health. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences* 6 (5): 2046-2057
- Giacco R. Costabile G. Riccardi G. (2016) Metabolic effects of dietary carbohydrates : The importance of food digestion. *Food research International* 88: 336-341
- Haub M.D. Kelcie L. Hubach Enas K. Al-tamimi Sammy Ornelas Seib P.A. (2010) Different types of resistant starch Elicit Different glucose Reponses in Humans. *Journal of Nutrition and Metabolism* 2010: 1-4

- Holesh J.E. Bhimji S.S. (2018) Physiology Carbohydrates. StatPearls Publishing [Internet]
- Ibrahim O.O. (2018) Functional Oligosaccharides: Chemicals structure, Manufacturing, Health Benefits, Applications and Regulations. Journal of Food Chemistry & Nanotechnology 4(4):65-76
- Izidoro D.R. Haminiuk W.I. Sierakowski M.R. Scheer A.P. (2006) Granules Morphology and Rheological Behavior of green banana (*Musa cavendishii*) and corn (*Zea mays*) starch gels. Ciencia agrotechnology Lavras 31(5): 1443-1448
- Jackson D.S. Ratnayake W.S. (2009) Starch gelatinization. Advances in Food and Nutrition Research 55(5): 222-260
- Kurkov S.V. Loftsson T. (2013) Cyclodextrins. International Journal of pharmaceutics 453: 167-180
- Loftsson T. Duchene D. (2007) Cyclodextrins and their pharmaceutical applications. International Journal of pharmaceutics 329: 1-11
- Loftsson T. Masson M. (2001) Cyclodextrins in topical drug formulations: theory and practice. International Journal of pharmaceutics 225: 15-30
- Maughan R. (2013) Carbohydrate metabolism. Surgery 31(6): 273-277
- Nugent A.P. (2005) Health properties of resistant starch. British Nutrition Foundation 30: 27-54
- Sajilata M.G. Rekha S. Singhal Pushpa R. Kulkarni (2006) Resistant starch: A review. Comprehensive reviews in food science and food safety 5 (1): 1-17
- Slizewska K. Kapusniak J. Barczynska R. Jochym K. (2012) Resistant Dextrins as Prebiotic. Carbohydrates- Comprehensive Studies on Glycobiology and Glycotechnology 12: 261-288
- Song W. Cai J. Zou X. Wang X. Hu J. Yin J. (2017) Applications of controlled inversion strategies in carbohydrates synthesis. Chinese chemical Letters p.1-11
- Sun J. Zhao R. Zeng J. Li G. Li X. (2010) Characterization of dextrins with different dextrose equivalents. Molecules 15:5162-5173
- Szente L. Szejtli J. (2004) Cyclodextrins as food ingredients. Trends in food science and Technology 15: 137-142
- Wang S. Caili Li Les Copeland Qing Niu Wang Shuo (2015) Starch retrogradation : A comprehensive Review. Comprehensive Reviews in food science and food safety 14(5): 568-585
- Witwer R.S. (2013) The blood sugar benefits of type 2 resistant starch (rs2). Agro FOOD Industry Hi Tech 24(3): 34-36
- Available online:
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dextrin#section=Top>