

GRZEGORZ GALIŃSKI, JAN GAWĘCKI, MARIAN REMISZEWSKI

STRAWNOŚĆ SKROBI NATYWNYCH I MODYFIKOWANYCH

Streszczenie

Artykuł przedstawia najważniejsze informacje na temat czynników wpływających na strawność skrobi. Ponadto w prezentowanym artykule podjęto próbę zebrania danych literaturowych dotyczących strawności *in vitro* i *in vivo* preparatów skrobi modyfikowanych.

Wstęp

We współczesnej produkcji żywności duży nacisk kładzie się na wszechstronne wykorzystanie funkcjonalnych właściwości surowców i komponentów. Przemysł spożywczy staje więc przed wyzwaniem dostarczenia nowych, wysokojakościowych składników i dodatków do żywności, które posiadając pożądane cechy funkcjonalne podnoszą walory zdrowotne i dietetyczne produktu.

Jednym z takich komponentów wykorzystywanych do produkcji żywności są preparaty skrobiowe, które pełnią przede wszystkim rolę dodatku funkcjonalnego. Nadają one produktom odpowiednią teksturę, konsystencję, wygląd, wilgotność i trwałość podczas przechowywania, a także są zamiennikami tłuszczu w produktach typu „light” o zmniejszonej wartości energetycznej. Różnorodność celów technologicznych, jakie mogą być osiągane za pomocą skrobi nie byłaby możliwa przy zastosowaniu wyłącznie jej postaci natywnej [24]. Dlatego w coraz większym stopniu skrobie natywne zastępuje się tzw. skrobiami modyfikowanymi, którym nadano odpowiednie cechy fizykochemiczne i sensoryczne poprzez zastosowanie różnego rodzaju procesów modyfikacyjnych.

Chociaż dziś modyfikowane pochodne skrobi stosuje się na coraz szerszą skalę, to mało jest jak dotąd informacji na temat biologicznej dostępności i wykorzystania przez

Mgr inż. G. Galiński, prof. dr hab. J. Gawęcki, Katedra Higieny Żywności Człowieka, Wydział Technologii Żywności, Akademia Rolnicza im. A. Czeszkowskiego, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 Poznań; doc. dr M. Remiszewski, Centralne Laboratorium Przemysłu Ziemniaczanego, ul. Zwierzyniecka 18, 60-814 Poznań.

organizm tego typu skrobi, a wyniki badań prowadzonych w tym zakresie są często rozbieżne. Nie obowiązuje też żadna standardowa metodyka oznaczania strawności *in vitro* skrobi, co przysparza wiele trudności w porównywaniu wyników badań przeprowadzonych przez różnych autorów. Dlatego też celem niniejszej pracy jest próba zebrania i porównania danych dotyczących strawności *in vitro* i *in vivo* różnych preparatów skrobi natywnych i modyfikowanych.

Trawienie skrobi

Zanim skrobia będzie mogła być zaabsorbowana w jelicie cienkim musi najpierw ulec depolimeryzacji do glukozy. Trawienie skrobi w przewodzie pokarmowym rozpoczyna się w jamie ustnej podczas procesu żucia. Pod wpływem wydzielanej w ślinie amylazy, aktywowanej przez jony chloru i działającej na wiązania α -1,4-glikozydowe wewnątrz łańcuchów glikozydowych, skrobia jest rozkładana do dekstryn i maltozy. Działanie amylazy ślinowej trwa stosunkowo krótko, gdyż po połknięciu pokarmu unieczynnia ją wydzielany w żołądku kwas solny, który jednocześnie w niewielkim zakresie sam hydrolizuje niektóre węglowodany. Po przejściu treści pokarmowej z żołądka do jelita cienkiego na nadtrawioną skrobię działa amylaza trzustkowa rozkładająca wiązania α -1,4-glikozydowe od zewnątrz łańcuchów oraz glukoamylaza odczepiająca końcowe cząsteczki glukozy. Dwa inne enzymy: amylo-1,6-glukozydaza i oligo-1,6-glukozydaza odczepiają boczne łańcuchy, działając na wiązania α -1,6-glikozydowe. Dalsze trawienie zachodzi na zewnętrznej powierzchni błony śluzowej jelit, gdzie działa maltaza. Kończy ona proces trawienia skrobi, rozkładając maltozę na dwie cząsteczki glukozy. Glukoza jest następnie absorbowana do krwi z udziałem specjalnego przENOŚNIKA białkowego, przy czym dla jej wchłonięcia potrzebna jest energia i obecność jonów sodu [12].

Strawność skrobi zależy od wielu czynników, które najogólniej można podzielić na czynniki wewnętrzne i zewnętrzne.

Czynniki wewnętrzne wpływające na strawność skrobi

Do czynników wewnętrznych wpływających na strawność skrobi zaliczyć można: podatność na penetrację przez rozpuszczalniki polarne, wielkość ziaren skrobi, rozdrobnienie produktu oraz obecność w produkcie innych składników nieskrobiowych.

Kiedy skrobia może być łatwo penetrowana przez rozpuszczalniki polarne zawierające α -amylazę trzustkową, jest ona dobrze rozpuszczana w świetle jelita. Skrobia zawarta w żywności związana jest z białkami, spośród których wiele jest relatywnie hydrofobowych. Białka te w procesie trawienia zabezpieczają skrobię przed dostępem wody. Skrobia zawarta w warzywach strączkowych jest szczególnie dobrze zabezpieczona przed polarnym środowiskiem płynów znajdujących się w świetle jelita, ale na-

wet skrobia zbóż takich jak np. pszenica nie jest łatwo dostępna dla α -amylazy, a ziemniaków może utrudniać penetrację i działanie enzymów trawiennych. Lee [19] wykazał, że strawność skrobi ziemniaczanych natywnych w stosunku do skrobi gotowanych, przy poddaniu ich działaniu amylaz trzustki człowieka, po 22 godzinach ma się jak 5% do 60%.

Wielkość cząstki żywności może wpływać na strawność skrobi przez amylazy, ze względu na rozmiar powierzchni. Mniejsze cząstki (które mają relatywnie większą powierzchnię w stosunku do objętości) są łatwiej trawione niż większe. Przeprowadzono badania porównujące strawność skrobi *in vivo* i *in vitro* pieczywa zawierającego całe ziarna: pszenicy, ryżu i jęczmienia z pieczywem wyprodukowanym z mąki jęczmiennej lub pszennej [22]. W celu oceny strawności skrobi *in vivo* wykorzystano indeks glikemiczny, określający względne tempo wzrostu koncentracji glukozy we krwi po spożyciu określonego produktu węglowodanowego. Dla pieczywa zawierającego pełne ziarna indeks ten był znacząco niższy niż dla pieczywa wyprodukowanego wyłącznie z mąki jęczmiennej. Rezultaty oceny strawności *in vitro* tych produktów były ściśle skorelowane z indeksem glikemicznym.

Ziarna skrobi natywnej przeważnie otoczone są przez inne struktury roślinne (np. składniki ściany komórkowej), które mogą hamować penetrację amylaz. W żywności niskoprzetworzonej składnikiem takim jest białko, które upośledza trawienie skrobi. Badanie strawności *in vitro* skrobi pochodzącej z czerwonej fasoli wykazało, że amyloliza ulega znacznemu nasileniu po homogenizacji i potraktowaniu pepsyną [28]. Wskazuje to, że rozerwanie ścian komórkowych i uwolnienie skrobi z otoczek białkowych jest niezbędne dla skutecznego jej trawienia.

W niektórych warunkach przetwarzania żywności długie łańcuchy α -glukanowe mogą tworzyć kompleksy z kwasami tłuszczowymi, które są mniej podatne na procesy trawienne. Holm i wsp. [16] wykazali, że wrażliwość kompleksów amylozowo-tłuszczowych na działanie świńskiej amylazy w warunkach *in vitro* jest mniejsza w porównaniu z wolną chybą, że zostanie uprzednio zmieniona fizycznie. Dostępność i przyswajalność skrobi można podwyższyć na drodze obróbki technologicznej (np. przez łamanie i mielenie ziaren lub gotowanie). Gotowanie pszenicy i ziemniaków zmienia skrobię przez konwersję ze struktury krystalicznej do postaci żelu, sprzyjając interakcji rozpuszczalnika polarnego z α -amylazą. Chłodzenie po gotowaniu powoduje odtworzenie struktury fizycznej polisacharydu (tzw. retrogradacja), prowadząc przez to do obniżenia jego strawności.

Badania ziaren skrobi o różnych rozmiarach sugerują, że mniejsze ziarna posiadają wyższą strawność *in vitro* przy użyciu α -amylazy i amyloglukozydazy. Wykazano też wyższą zawartość amylozy w mniejszych ziarnach skrobi. Jednak wyższe poziomy amylozy w małych ziarnach skrobi nie wydają się mieć wpływu na strawność. Badania strawności *in vitro* ziaren wysokoamylozowej skrobi kukurydzianej wykazały, że jedna

jej odmiana jest bardziej podatna na trawienie niż zwykła skrobia kukurydziana, podczas gdy inna odmiana wykazywała mniejszą podatność. Podobne różnice odnotowano także, podając skrobie szczerom, przy czym strawność skrobi *in vivo* była wyższa niż *in vitro*. Strawność skrobi jest uzależniona od gatunku rośliny, z której pochodzi. Na przykład skrobia surowego ziemniaka i fasoli polowej jest gorzej trawiona *in vitro* w porównaniu z większością zbóż. Natomiast skrobie ryżu i tapioki są dobrze strawne *in vitro*, a ponadto zawierają niższe poziomy amylozy. Wyizolowane ziarna skrobi ziemniaczanej wykazują strukturę krystalizacji typu B i są mniej wrażliwe na działanie α -amylazy niż struktury typu A (ziarna skrobi zbożowych). Jednakże różnice te mogą być zależne od wielkości powierzchni zewnętrznej ziaren skrobiowych.

Jak podają Mączyński i Lewandowicz [25] skrobia ziemniaczana wyróżnia się wielkością ziaren wśród innych rodzajów skrobi osiągając nawet 70 μm , podczas gdy na przykład ziarna skrobiowe kukurydzy nie przekraczają 28 μm . Duża wielkość ziaren skrobi pochodzącej z ziemniaków może utrudniać penetrację i działanie enzymów trawiennych. Lee [19] wykazał, że strawność skrobi ziemniaczanych natywnych w stosunku do skrobi gotowanych, przy poddaniu ich działaniu amylaz trzustki człowieka, po 22 godzinach ma się jak 5% do 60%.

Wielkość cząstki żywności może wpływać na strawność skrobi przez amylazy, ze względu na rozmiar powierzchni. Mniejsze cząstki (które mają relatywnie większą powierzchnię w stosunku do objętości) są łatwiej trawione niż większe. Przeprowadzono badania porównujące strawność skrobi *in vivo* i *in vitro* pieczywa zawierającego całe ziarna: pszenicy, ryżu i jęczmienia z pieczywem wyprodukowanym z mąki jęczmiennej lub pszennej [22]. Dla oceny strawności skrobi *in vivo* wykorzystano indeks glikemiczny, określający względne tempo wzrostu koncentracji glukozy we krwi po spożyciu określonego produktu węglowodanowego. Dla pieczywa zawierającego pełne ziarna indeks ten był znacząco niższy niż dla pieczywa wyprodukowanego wyłącznie z mąki jęczmiennej. Rezultaty oceny strawności *in vitro* tych produktów były ściśle skorelowane z indeksem glikemicznym.

Ziarna skrobi natywnej przeważnie otoczone są przez inne struktury roślinne (np. składniki ściany komórkowej), które mogą hamować penetrację amylaz. W żywności niskoprzetworzonej składnikiem takim jest białko, które upośledza trawienie skrobi. Badanie strawności *in vitro* skrobi pochodzącej z czerwonej fasoli wykazało, że amyloliza ulega znacznemu nasileniu po homogenizacji i potraktowaniu pepsyną [28]. Wskazuje to, że rozerwanie ścian komórkowych i uwolnienie skrobi z otoczek białkowych jest niezbędne dla skutecznego jej trawienia.

W niektórych warunkach przetwarzania żywności długie łańcuchy α -glukanowe mogą tworzyć kompleksy z kwasami tłuszczowymi, które są mniej podatne na procesy trawienne. Holm i wsp. [16] wykazali, że wrażliwość kompleksów amylozowo-tłuszczowych na działanie świńskiej amylazy w warunkach *in vitro* jest mniejsza w

porównaniu z wolną amylozą. Całkowitą strawność amylozy z takich kompleksów można osiągnąć dopiero przy znacznym podwyższeniu poziomu tego enzymu. Badania nad strawnością kompleksów amylozowo-lipidowych u szczurów wykazały też, że chociaż rozpad skrobi w jelicie cienkim był opóźniony w porównaniu z wolną amylozą, to końcowe produkty w obu przypadkach były podobne.

Stopień przyswajalności polisacharydów z ziarna lub roślin strączkowych uzależniony jest także od zawartości polisacharydów nieskrobiowych takich jak celuloza, hemicelulozy i pektyny, w których występują nie podlegające trawieniu wiązania β -glikozydowe.

Czynniki zewnętrzne wpływające na strawność skrobi

W przetworzonej żywności skrobia może być prawie nie zmieniona, częściowo lub całkowicie skleikowana albo częściowo zretrogradowana. Surowe skrobie są wysoko odporne na hydrolizę enzymatyczną w porównaniu ze skleikowaną skrobią. Rozmiar hydrolizy skrobi grochu, kukurydzy, pszenicy i ziemniaków jest podwyższony przez kleikowanie, nawet przy niskich poziomach enzymów hydrolitycznych. Gotowanie tradycyjne lub gotowanie pod zwiększonym ciśnieniem uprzednio namoczonego grochu podnosi strawność *in vitro* o 40–50%, najprawdopodobniej w wyniku kleikowania [4]. Colonna i wsp. [7] uzyskali podobne wyniki w efekcie badania wrażliwości *in vitro* skrobi pochodzącej z makaronów na działanie enzymów amylolitycznych. Lajvardi i wsp. [18] badający wpływ skrobi ziemniaczanych surowych i poddanych gotowaniu na czas pasażu treści przez przewód pokarmowy u szczurów stwierdzili, że w przypadku skrobi poddanych procesowi kleikowania czas tranzytu jelitowego wydłuża się średnio o 50% w stosunku do skrobi natywnych.

Decydującą rolę w zaburzeniu struktury ziaren skrobi odgrywa temperatura. Kleikowanie ziaren skrobi następuje zazwyczaj w temperaturze 50–70°C (zależnie od pochodzenia) i pociąga za sobą duży wzrost strawności. Innym ważnym czynnikiem warunkującym dobre skleikowanie skrobi jest dostateczna ilość wody. Podgrzewanie na sucho (w 50, 80 i 90°C) skrobi zawartej w makaronie ma bardzo mały wpływ na trawienie *in vitro* skrobi α -amylazą.

Englyst i wsp. [10] zaproponowali trzy kategorie skrobi pod względem podatności na trawienie w organizmie człowieka (tabela 1). Pierwszą kategorię stanowi skrobia szybko trawiona (RDS – Rapidly Digestible Starch). Jest to najczęściej skrobia zawarta w produktach świeżo po ugotowaniu. Drugą kategorię stanowi skrobia wolno, lecz całkowicie trawiona (SDS – Slowly Digestible Starch). Najczęściej jest to skrobia pochodząca z surowych zbóż. Do trzeciej kategorii zalicza się skrobię, która nie ulega trawieniu w jelicie cienkim. Występuje ona na przykład w niedojrzałych bananach, całych ziarnach zbóż lub w niektórych asortymentach przetworzonej żywności. Ta frakcja jest nazywana skrobią oporną na trawienie (RS – Resistant Starch).

Tabela 1

Klasyfikacja skrobi ze względu na podatność hydrolityczną [10].

Classification of starches according to their hydrolytic susceptibility [10].

| Typ skrobi Type of starch | Przykładowe produkty Example products | Prawdopodobna strawność w jelicie cienkim Probable digestion in the small intestine |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Skrobia szybko trawiona Rapidly digestible starch (RDS) | Świeżo ugotowane produkty skrobiowe Freshly cooked starchy foods | Szybko Rapid |
| Skrobia wolno trawiona Slowly digestible starch | Surowe ziarna zbóż Raw cereal grains | Wolno ale całkowicie Slow but complete |
| Skrobia oporna: Resistant starch: 1) Skrobia niestrawna (związana fizycznie) Physically indigestible starch 2) Oporne ziarna skrobiowe Resistant starch granules 3) Skrobia zretrogradowana Retrograded starch | Częściowo zmielone ziarna i nasiona roślin Partly milled grains and seeds Surowe ziemniaki, niedojrzałe banany Raw potato and unripe banana Żywność chłodzona (np. gotowane ziemniaki, chleb), płatki śniadaniowe Cooled foods (boiled potato, bread, cornflakes) | Oporna Resistant Oporna Resistant Oporna Resistant |

Skrobia oporna na trawienie – Resistant Starch (RS)

Nie cała skrobia jest łatwo trawiona. Część skrobi może uniknąć trawienia w jelicie cienkim. Jest to tzw. skrobia oporna na trawienie, którą definiuje EURESTA (European Food-Linked Agro-Industrial Research – Concerted Action on Resistant Starch) jako „skrobię i produkty degradacji skrobi, które nie są absorbowane w jelicie cienkim zdrowych ludzi” [11].

RS jest heterogenną mieszaniną, w której można wyróżnić przynajmniej trzy główne frakcje występujące naturalnie w diecie człowieka [10]:

- RS1 – skrobia fizycznie związana, zawarta w grubo zmielonym lub przeżutym ziarnie zbóż i warzywach strączkowych;
- RS2 – nieskleikowane ziarna skrobiowe, które są bardzo odporne na trawienie przez α -amylazę (np. skrobia surowego ziemniaka lub niedojrzałego banana);
- RS3 – zretrogradowane polimery skrobiowe (głównie amyloza), powstające podczas chłodzenia po skleikowaniu. Zretrogradowana amyloza jest bardziej oporna na atak enzymów trawiennych, w przeciwieństwie do zretrogradowanej amylo-

pektyny, którą można przywrócić do poprzedniej postaci przez ponowne ogrzewanie. Eerlingen i wsp. [9] na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzają, że im większy jest stopień retrogradacji, a tym samym zwiększona zawartość RS w produkcie, tym mniejsza jest podatność tego preparatu na działanie enzymów hydrolitycznych.

Zawartość RS w produktach skrobiowych wynosi najczęściej < 5%, ale może wahać się w szerokich granicach sięgając nawet kilkudziesięciu procent. Udział poszczególnych typów RS w żywności może być jednak zmieniany na drodze hodowlanej lub poprzez stosowanie różnych technik jej przetwarzania [26], lub sposób hodowli roślin (np. ziarna zbóż o niskiej lub wysokiej zawartości amylozy).

Skrobia oporna na trawienie może spełniać w organizmie rolę błonnika pokarmowego, który m.in. skraca czas tranzytu treści pokarmowej, wiąże cholesterol i zwiększa wydalanie z kałem kwasów żółciowych.

Różne rodzaje RS mogą też wpływać na wzrost i skład mikroflory jelitowej oraz szybkość fermentacji i degradacji składników pożywienia [13]. Potwierdzają to badania przeprowadzone przez Anger'a i wsp. [2], którzy badali zachowanie się RS i skrobi surowej w jelitach. Autorzy ci stwierdzili między innymi, że w wyrostku robaczkowym człowieka fermentacji podlegało 50% surowej skrobi i 95% RS, a liczba obecnych tam bakterii była znacznie wyższa w przypadku RS.

Strawność skrobi modyfikowanych

Do skrobi modyfikowanych zaliczamy m.in. te skrobie, w których niektóre cząsteczki glukozy zostały chemicznie zmienione (głównie wskutek utleniania, estryfikacji lub eteryfikacji) bez lub z niewielkim stopniem depolimeryzacji łańcuchów glukozowych. Celem modyfikacji skrobi jest zapewnienie określonej postaci lub konsystencji produktu oraz jego dobrej trwałości i stabilności podczas przechowywania. Do najczęściej wykorzystywanych w przemyśle spożywczym skrobi modyfikowanych należą fosforany jedno- i dwuskrobiowe oraz skrobie acetylowane i utlenione.

W tabeli 2. zebrano doniesienia literaturowe na temat strawności różnych rodzajów skrobi modyfikowanych, przy czym badania *in vitro*, prowadzone z użyciem preparatów enzymatycznych w symulowanych warunkach przewodu pokarmowego dają z reguły niższe wartości aniżeli badania *in vivo* prowadzone na zwierzętach lub ludziach – wolontariuszach. Można to tłumaczyć tym, że strawność *in vitro* nie uwzględnia takich czynników jak: wzajemne oddziaływanie składników pokarmu, procesów mechanicznych, zmian sekrecji i składu soków trawiennych itp.

Analizując dostępność biologiczną fosforanów skrobiowych można stwierdzić, że w doświadczeniach prowadzonych na zwierzętach osiągnano zwykle wysoką wartość współczynnika strawności. Świadczą o tym wyniki badań Björck'a i wsp. [6], którzy określili strawność fosforanowej skrobi ziemniaczanej na poziomie 98%. Natomiast w

badaniach *in vitro* przeprowadzonych przez Wootton'a i Chaudhry'go [29], strawność fosforanowej skrobi pszennej tego typu nie przekroczyła 79%. Autorzy sugerują, że wpływ na zmniejszoną strawność fosforanów skrobiowych ma głównie stopień estryfikacji. Skrobie słabo zestryfikowane resztami fosforanowymi podczas hydrolizy enzymatycznej *in vivo* za pomocą amylaz zachowują się podobnie jak odpowiednie skrobie natywne. Derache [8] twierdzi jednak, że jeśli zostanie zastosowane bardziej znaczące sieciowanie z udziałem reszt fosforanowych, szybkość hydrolizy enzymatycznej zmaleje. Autor wskazuje na fakt, że nie dowiedziono obecności w przewodzie pokarmowym fosfodiesterazy skrobiowej, mimo, że znane są diesterazy specyficzne dla fosfolipidów. Autorzy niektórych doniesień wskazują jednak na obecność w jelitach diesteraz niespecyficznych, produkowanych przez enterocyty, przypisując tym enzymom zdolność atakowania fosforanu dwuskrobiowego.

Tabela 2

Strawność skrobi modyfikowanych.
Digestibility of modified starches.

| Autorzy badań Authors | Charakter badań Character of research | Rodzaj skrobi Kind of starch* | Strawność Digestibility [%] |
|---------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| Groot A.P. [14] | <i>in vivo</i> | - acetylowana | 81-95 |
| Wootton M.i Chaudhry M. [29] | <i>in vitro</i> | - hydroksypropylowa - fosforanowa - acetylowana | 60-62 79 70-72 |
| Biliaderis G. [3] | <i>in vitro</i> | - hydroksypropylowa - acetylowana | 49-56 64-67 |
| Derache R. [8] | <i>in vivo</i> | - hydroksypropylowa - acetylowana | 92 93-98 |
| Lee P.C. [18] | <i>in vitro</i> | - fosforanowa - acetylowana | 50-58 5 S-60 |
| Bj-rck I. [6] | <i>in vivo</i> | - acetylowana - fosforanowa - hydroksypropylowa | 94-96 98 91-94 |
| Ostergard K. [27] | <i>in vitro</i> | - fosforanowa - acetylowana - hydroksypropylowa | 95 70-97 80-90 |

* acetylowana – acetate, fosforanowa – phosphated, hydroksypropylowa – hydroxypropylyed.

Inni badacze [30] wskazują, że im zdolność do pęcznienia jest bardziej zmniejszona przez daną modyfikację, tym bardziej zmniejsza się podatność skrobi na trawienie enzymatyczne.

Wiązania estrów octanowych łatwo ulegają hydrolizie i chociaż acetylowe pochodne glukozy nie są naturalnym ogniwem metabolizmu węglowodanów w organizmie, ulegają łatwo degradacji w przewodzie pokarmowym. Jak wynika z prac Groot'a i wsp. [14] czy Ostergard'a [27], acetylowane skrobie ziemniaczane ulegają trawieniu w ponad 90%, przy czym ich strawność maleje ze zwiększeniem stopnia acetylacji. I tak, skrobia zacetylowana w niewielkim stopniu (1,6% acetylacji) jest hydrolizowana *in vitro* przez pankreatynę w 93%, ale wartość ta spada do 31% jeśli acetylacja jest rzędu 2,3% [21]. Podobna zależność występuje w przypadku acetylowanego fosforanu dwuskrobiowego. Derache powołując się na badania Kruger'a [8] podaje, że chociaż w acetylowanym adypinianie dwuskrobiowym wiązania estrowe nie są atakowane przez enzymy trzustkowe, to istnieje mechanizm w przewodzie pokarmowym, który umożliwia hydrolizę wiązań estrowych adypinianu.

Spożywanie skrobi hydroksypropylowej wywołuje najwięcej kontrowersji. Wiąże się to nie tylko z technologią jej otrzymywania, ale także wpływem na organizm ludzki (powstaje chlorohydrina propylenu). W wyniku reakcji hydroksypropylowania tworzy się wiązanie eterowe C-2, które jest stabilne chemicznie i nie rozkłada się w organizmie ludzkim.

Według Derache [8] hydroksypropylowanie powoduje obniżenie wartości kalorycznej tego rodzaju skrobi o około 80% w stosunku do skrobi natywnej na skutek wydalania z kałem maltozy z grupą hydroksypropylową. Nieco inny wynik uzyskał Biliaderis [3], który w badaniach *in vitro* po 5 godzinach inkubacji z pankreatyną ocenił strawność skrobi hydroksypropylowej na 56%. Na szczególną uwagę zasługują w tym aspekcie badania przeprowadzone przez Leegwater'a i Luten'a [20] polegające na znakowaniu skrobi tlenkiem propylenu w pozycji 2 i podawaniu jej szczurom. Wykazały one, że w czasie 50 godzin od podania, 92% radioaktywności odnaleziono w kale i 3,6% w moczu. Potwierdza to tezę, że wiązanie monomeru glukozy z grupą hydroksypropylową nie jest hydrolizowane w przewodzie pokarmowym i ta pochodna glukozy przechodzi przez barierę jelitową w niewielkich ilościach.

Skrobie utlenione otrzymuje się w wyniku działania podchlorynu sodowego, co powoduje wprowadzenie dodatkowych grup karboksylowych oraz zwiększenie masy cząsteczkowej. Chociaż utlenianie jednostek anhydroglukozy nie jest naturalnym szlakiem przemiany węglowodanów w organizmie, ten rodzaj modyfikacji chemicznej skrobi nie zmienia jej strawności i przyswajalności. Derache [8] w odniesieniu do tych skrobi wyraża przy tym pogląd, że długotrwałe podawanie skrobi utlenionych jest całkowicie nieszkodliwe i nie prowadzi do żadnych zmian tranzytu jelitowego ani występowania biegunek.

Omówione różnice w strawności skrobi modyfikowanych powinny znaleźć swoje odbicie w wynikach oceny efektywności żywienia, tymczasem wyniki prowadzonych w tym zakresie prac są dalece niejednoznaczne.

W badaniach przeprowadzonych przez Anderson'a i Filer'a [1] wykazano, że dodatek do diety fosforanowych i hydroksypropylowych skrobi kukurydzianych powoduje zmniejszony przyrost masy ciała badanych osobników sięgający tylko 4% w stosunku do masy początkowej.

Znacznie mniejsze przyrosty masy ciała zwierząt w porównaniu z grupą kontrolną uzyskał również Groot i wsp. [14], żywiąc szczury dietami z dodatkiem acetylowanych skrobi ziemniaczanych. Zupełnie przeciwstawne wyniki badań uzyskali Hodgkinson i wsp. [15], którzy wykazali, że żywienie zwierząt z dodatkiem kukurydzianych acetylowanych skrobi woskowych powoduje zwiększenie przyrostu ich masy ciała o około 5% w porównaniu z osobnikami, którym nie podawano skrobi modyfikowanych.

Pomimo wielu korzyści jakie daje zastosowanie skrobi modyfikowanych jest ono przedmiotem kontrowersji. Zastrzeżenia dotyczą głównie fosforanów skrobiowych, którym zarzuca się zwiększenie ilości fosforu w polskiej diecie, charakteryzującej się z reguły niekorzystnym stosunkiem Ca : P. Według aktualnych szacunków [21] dzienne spożycie fosforanów skrobiowych nie przekracza 10 g. Wytworzenie zaś fosforanu jednoskrobiowego wiąże się z wprowadzeniem do skrobi około 400 mg fosforu, natomiast w przypadku fosforanu dwuskrobiowego ilość ta jest dziesięciokrotnie mniejsza. Wynika stąd, że dzienna podaż fosforu z fosforanem dwuskrobiowym nie przekracza 0,49%, a z jednoskrobiowym 4% dziennego zapotrzebowania człowieka dorosłego na ten pierwiastek. W świetle powyższego obawy o to, że spożycie fosforanów skrobiowych może istotnie wpływać na równowagę mineralną organizmu wydają się niezbyt uzasadnione [17].

Björck i wsp. [5] oraz Derache [8] donoszą, że niektóre skrobie modyfikowane (np. skrobia hydroksypropylowana), spożywane w większych ilościach mogą oddziaływać niekorzystnie na organizm zwierząt, powodując niespecyficzne objawy chorobowe oraz wywierając niekorzystny wpływ na skład krwi, a w szczególności na poziom cholesterolu w surowicy.

Lillford i Norton [23] twierdzą jednak, że wprowadzenie do produktów spożywczych skrobiowych dodatków polimerowych pochodzących ze źródeł naturalnych jest bezpieczne dla zdrowia pod warunkiem, że nie są one spożywane w nadmiarze.

LITERATURA

- [1] Anderson T.A., Filer L.J., Fomon S.J. i wsp.: Effects of waxy corn starch modification on growth, serum biochemical values and body composition of Pitman-Moore miniature pigs. *Food Cosmet. Toxicol.*, **11**, 1973, 747-754.
- [2] Anger H., Stoof G., Kleessen B. i in.: Physiological effects of different forms of resistant starch. *Przegląd Dokumentacyjny Przemysłu Ziemniaczanego*, **2**, 1995, 26.
- [3] Biliaderis C.G.: Physical characteristics, enzymatic digestibility and structure of chemically modified smooth pea and waxy maize starches. *Food Chemistry*, **5**, 1982, 925-930.
- [4] Bishnoi S., Khetarpsul N.: Effect of domestic processing and cooking methods on in vitro starch digestibility of different pea cultivars (*Pisum sativum*). *Food Chem.*, **47**, 1993, 177-82.
- [5] Björck L., Asp N.: Controlling the nutritional properties of starch in foods - a challenge to the food industrie. *Trends Food Sci. Technol.*, **5**, 7, 1994, 213-218.
- [6] Björck L., Gunnarsson A. i in.: A study of native and chemically modified potato starch. Part II. Digestibility in the rat intestinal tract. *Starch*, **41**, 1989, 128-134.
- [7] Colonna P., Barry J.L., Cloarec D. i in.: Enzymatic susceptibility of starch from pasta. *J. Cereal Sci.*, **11**, 1990, 59-70.

- [8] Derache R.: Amidos modifies: doneess nutritionnelles et toxicologiques. *Med. et Nutr.*, **3**, 1983, 195-202.
- [9] Eerlingen R.C., Jacobs H., Delcour J.A.: Enzyme-resistant starch. Effects of retrogradation of waxy maize starch on enzyme susceptibility. *Cereal Chemistry*, **71**, 4, 1994, 351-355.
- [10] Englyst H.N., Kingman S.M., Cummings J.H.: Classification and measurement of nutritionally important starch fractions. *Eur. J. Clin. Nutr.*, **46** (Suppl 2), 1992, 533-550.
- [11] 11. EURESTA. *Euresta Newsletter*, **11**, 1991, 1.
- [12] Gawęcki J. (red.): *Współczesna wiedza o węglowodanach*. Wyd. AR Poznań, 1998.
- [13] Goni L, Bravo L. i in.: Resistant starch in foods. *J. Food Science*, **58**, 3, 1993, 642-643.
- [14] Groot A.P., Til H.P., Feron V.J. i in.: Two-year feeding and multigeneration studies in rats on five chemically modified starches. *Food Cosmet. Toxicol.*, **12**, 1974, 651-663.
- [15] Hodgkinson A., Davis D., Fourman J. i in.: A comparison of the effects of lactose and two chemically modified waxy maize starches on mineral metabolism in the rat. *Food Chem. Toxicol.*, **20**, 1982, 371-382.
- [16] Holm J., Björck L, Ostrowska S. i in.: Digestibility of amylose lipid complexes in vitro and in vivo. *Starch*, **35**, 1983, 294-297.
- [17] Janik K.: Skrobia modyfikowana, rodzaje, właściwości i zastosowanie produktu. *Przegląd Piekarski i Cukierniczy*, **2**, 1996, 12-14.
- [18] Layvardi A., Mazarin G.L, Gillespie M.B. i in.: Starches of varied digestibilities differentially modify intestinal function in rats. *J. Nutr.*, **123**, 1993, 2059-2066.
- [19] Lee P.C., Brooks S.P., Kim O. i in.: Digestibility of native and modified starches: In vitro studies with human and rabbit pancreatic amylases and in vivo in rabbits. *J. Nutr.*, **115**, 1985, 93-103.
- [20] Leegwater D.C., Luten J.B.: A study on the in vitro digestibility of hydroksypropyl starches by pancreatin. *Starch*, **23**, 1971, 430.
- [21] Lewandowicz G., Walkowski A.: Aspekty żywieniowe i toksykologiczne stosowania skrobi modyfikowanych. *Przem. Spoż.*, **11**, 1994, 365-368.
- [22] Liljeberg H., Granfeldt Y., Björck L: Metabolic responses to starch in bread containing intact kernels versus milled flour. *Eur. J. Clin. Nutr.*, **46**, 1992, 561-575.
- [23] Lillford P.J., Norton J.T.: High molecular weight food additives: where are we going? *Trends in Food Sci. Technol.*, **5**, 6, 1994, 196-198.
- [24] Luallen A.: Zastosowanie skrobi w mrożonych preparatach spożywczych. *Food Technology*, **48**, 5, 1994, 39.
- [25] Mączyński M., Lewandowicz G.: Chemiczna modyfikacja skrobi cz.2. Reaktywność skrobi różnych gatunków roślin. *Chemik*, **3**, 1990, 69-71.
- [26] Muir J.G, O'Dea K.: Validation of an in vitro assay for predicting the amount of starch that escapes digestion in the small intestine of humans. *Am. J. Clin. Nutr.*, **57**, 1993, 540-546.
- [27] Ostergard K., Björck I. i in.: A study of native and chemically modified potato starch. Part 1.: Analysis and enzymatic availability in vitro. *Starch*, **40**, 2, 1988, 58-66.
- [28] Tovar J., Björck L, Asp N.G.: Analytical and nutritional implications of limited enzymatic availability of starch in cooked red kidney beans. *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 1990, 488-493.
- [29] Wootton M., Chandhry M.A.: Enzymatic digestibility of modified starches. *Starch*, **31**, 7, 1979, 224-228.
- [30] Wootton M., Mahdar D.: In vitro digestibility and hydroxypropyl derivatives. *Starch*, **45**, 10, 1993, 337-341.

DIGESTIBILITY OF NATIVE AND MODIFIED STARCHES

S u m m a r y

The paper shows the most important information on factors affecting starch digestibility. In addition this article reviews literature data on digestibility of modified starches *in vitro* and *in vivo*. ☒