

ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА

Факультет хімії та фармації
Кафедра аналітичної та токсикологічної хімії

Кваліфікаційна робота

на здобуття ступеня вищої освіти «магістр»

«Визначення ентеросорбційної здатності резистентного крохмалю та вторинних продуктів переробки зернових»

«Determination of the enterosorption capacity of resistant starch
and secondary products of grain processing»

Виконала: здобувачка заочної форми

навчання спеціальності 102 Хімія

Освітня програма Хімія

Капустян Антоніна Іванівна

Керівник: к. х. н., доц. Тетяна ЩЕРБАКОВА _____
(підпис)

Рецензент: д. х. н., доц. Тетяна КІОСЕ _____
(підпис)

Рекомендовано до захисту:
протокол засідання кафедри
аналітичної та токсикологічної хімії
№ _____ від _____ 2024 р.

Завідувач кафедри
_____ к. х. н., доц. Тетяна ЩЕРБАКОВА
(підпис)

Захищено на засіданні ЕК № _____
протокол № ____ від _____ 2024 р.
Оцінка _____ / _____ / _____
(за національною шкалою / за шкалою ECTS / бали)

Голова ЕК
_____ д. х. н., проф. Ольга ШЕВЧЕНКО
(підпис)

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційну роботу виконано на кафедрі аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова й присвячено вивченню ентеросорбційних властивостей промислових зразків резистентних крохмалів та вторинних продуктів переробки зернових по відношенню до деяких токсикантів та біологічно активних речовин. Робота є частиною наукових досліджень, що проводяться за темою кафедри № 323 «Розробка та удосконалення комбінованих методів контролю якості фармацевтичних препаратів, продуктів харчування та об'єктів навколишнього середовища» (№ держ. реєстрації 0122U00230).

Мета роботи: дослідження ентеросорбційних властивостей промислових зразків резистентних крохмалів ТМ Ingredion та вторинних продуктів переробки зернових (висівок) ТОВ Зернарі.

У результаті даної роботи надано загальну характеристика дослідних зразків харчових волокон, а саме, нутрієнтний склад та здатність до перетравлюваності у дослідах *in vitro*, визначено ентеросорбційні властивості дослідних зразків резистентних крохмалів та висівок.

Можлива область застосування: технології дієтичних добавок, фармакологія, харчова хімія.

Ключові слова: ентеросорбенти, харчові волокна, резистентні крохмалі, висівки.

Кваліфікаційна робота складається з: 52 стор. машинописного тексту, 17 рисунків, 10 таблиць та 75 використаних джерел літератури.

ЗМІСТ

ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	6
1.1 Харчові волокна: джерела, характеристика, фізіологічні ефекти.....	6
1.2 Резистентні крохмалі: класифікація, використання, способи отримання.....	10
1.3 Ентеросорбційні властивості харчових волокон.....	19
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	21
2.1. Застосовані реактиви та апаратура.....	21
2.2. Методики проведення експерименту.....	24
2.2.1. <i>Визначення азоту методом К'ельдаля</i>	24
2.2.2. <i>Визначення ліпідів методом Сокслета</i>	25
2.2.3. <i>Визначення легкогідролізованих полісахаридів</i>	25
2.2.4. <i>Визначення важкогідролізованих полісахаридів (ВГП)</i>	26
2.2.5. <i>Визначення перетравлюваності ХВ</i>	27
2.2.6. <i>Визначення водоутримувальної здатності ХВ</i>	27
2.2.7. <i>Визначення величини сорбції метиленового синього</i>	28
2.2.8. <i>Визначення величини сорбції фенолу</i>	29
2.2.9. <i>Визначення величини сорбції аскорбінової кислоти</i>	30
2.2.10. <i>Визначення величини сорбції L-тирозину</i>	31
2.3. Результати та їхнє обговорення	
2.3.1. <i>Загальна характеристика дослідних зразків харчових волокон</i>	34
2.3.2 <i>Порівняльна характеристика ентеросорбційних властивостей дослідних зразків резистентних крохмалів та висівок</i>	36
ВИСНОВКИ	43
ЛІТЕРАТУРА	44

ВСТУП

Вивчення та пошук перспективних джерел харчових волокон, аналіз їхніх властивостей тривають вже близько століття та набули значного прогресу [1-2]. Хоча харчові волокна не відносять до есенціальних факторів харчування, завдяки своїм унікальним функціонально-фізіологічним властивостям вони відіграють важливу роль в профілактиці аліментарних захворювань [3-5].

Завдяки широкому спектру фізіологічних ефектів, в тому числі ентеросорбційних властивостей, харчові волокна використовували з давніх давен. Так, застосування деревного вугілля, золи, глини зафіксовано на Сході, в Стародавній Русі, Стародавньому Єгипті, Греції, Індії при різних отруєннях, при лікуванні жовтяниці, проносів, дизентерії та інших захворювань [6]. Авіценна в своїх роботах вперше запропонував використовувати метод ентеросорбції як з лікувальною, так і з профілактичною метою. Адсорбенти на основі лігніну знайшли широке застосування для лікування військовослужбовців під час Другої світової війни від диспепсії, а також досить успішно використовувалися під час Чорнобильської катастрофи в зоні радіоактивного забруднення [7-8].

Пошук новітніх джерел харчових волокон та способів їхньої активації триває. Останнім часом все більше уваги привертає інтерес до вивчення функціонально-фізіологічних ефектів нетрадиційних харчових волокон, а саме, резистентних крохмалів [32-35]. Питання існування резистентних крохмалів також не нове, але прогресують дослідження щодо перетворення нативних крохмалів у ході технологічного оброблення сировини до стійких щодо дії травних ферментів форм. Окрім того, індустрія отримання модифікованих форм крохмалю як функціонально-технологічних агентів стрімко розвивається, завдяки своїм унікальним властивостям модифіковані крохмалі знаходять своє застосування у різних галузях харчових технологій та фармакології. Відомо, що деякі форми промислових модифікованих крохмалів відносять до резистентних, що провокує інтерес до вивчення їхніх ентеросорбційних властивостей.

Окрім ентеросорбційних властивостей, харчові волокна використовують для іммобілізації (селективної сорбції) фізіологічно активних речовин (вітамінів, ферментів, амінокислот, жирних кислот, тощо) з метою їхньої стабілізації, пролонгування вивільнення у шлунково-кишковому тракті, рівномірного розподілу в значних об'ємах сипучих сумішей при їхній фортифікації [31,32]. Потенційно резистентні промислові крохмалі, як і типові харчові волокна (пшеничні, житні висівки), можуть проявляти ентеросорбційні властивості по відношенню до деяких токсикантів та слугувати матрицею для іммобілізації біологічно-активних речовин.

Тому метою роботи є вивчення ентеросорбційних властивостей промислових зразків резистентних крохмалів ТМ Ingredion та вторинних продуктів переробки зернових (висівок) ТОВ Зернарі.

Для досягнення поставленої мети необхідно виконати наступні завдання:

- надати характеристику нутрієнтного складу досліджуваних зразків;
- визначити ентеросорбційну здатність резистентних крохмалів та харчових волокон щодо деяких доксикантів спектрофотометричними методами;
- вивчити можливість іммобілізації деяких біологічно активних речовин на досліджуваних зразках.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Харчові волокна: джерела, характеристика, фізіологічні ефекти

Сучасні раціони харчування можуть бути шкідливими для здоров'я людини і викликати широкий спектр метаболічних порушень та імуноопосередкованих захворювань через наявність великої частки висококалорійних рафінованих продуктів (з високим вмістом цукру і жирів, але низьким вмістом харчових волокон) [1,2]. З'являється все більше доказів, які вказують на важливу роль дієти та способу життя у підтримці та покращенні здоров'я людини [3]. Серед поживних і біологічно активних речовин у раціоні людини харчові волокна (ХВ) є доведеними профілактичними та лікувальними компонентами їжі, які позитивно впливають на мікробіом шлунково-кишкового тракту та дихальних шляхів, імунні функції, енергетичний баланс та фактори ризику деяких інших захворювань [4-6].

ХВ – це загальний термін для групи складних вуглеводів з десятьма або більше мономерними одиницями, які не гідролізуються ендогенними ферментами в тонкому кишківнику людини (ALINORM 09/32/26 2009). ХВ зустрічаються як природні складні оліго- і полісахариди майже у всіх рослинах і можуть бути вилучені з різних рослин і похідних матеріалів, таких як зерно, фрукти, овочі, горіхи, бобові та морепродукти, а також з побічних продуктів їх переробки (наприклад, яблучні вичавки, шкірка помело, шкірка цитрусових і цибулеве лушпиння).

ХВ в складі харчових продуктів існують у різних формах: як натуральний компонент цільних свіжих продуктів, інгредієнт або добавка, що додається до перероблених продуктів або страв. Інформацію про ХВ як правило включають до інформаційної панелі щодо тверджень про користь та/або здоров'я, а також перераховують в списку інгредієнтів на маркуванні харчового продукту, що робить їх ринковими харчовими компонентами. ХВ використовуються як функціональні інгредієнти або добавки у харчовій, фармацевтичній та

косметичній промисловості через їхні бажані переваги для здоров'я та технологічні властивості (включаючи емульгування [7], гелеутворення [8], стабілізацію, загущення [9] та набухання [10]).

Згідно з міжнародно узгодженим визначенням, до ХВ відносяться наступні речовини:

- природні харчові полімери вуглеводів, що містяться в харчових продуктах у тому вигляді, в якому вони споживаються;
- полімери вуглеводів, отримані з харчової сировини фізичними, ферментативними або хімічними методами, які мають фізіологічний ефект користі для здоров'я (що підтверджено загальноприйнятими науковими даними, наданими компетентним органам);
- синтетичні полімери вуглеводів, які мають фізіологічний ефект користі для здоров'я (що підтверджено загальноприйнятими науковими даними, наданими компетентним органам).

Залежно від розчинності у воді, ХВ можна розділити на два типи: водорозчинні і нерозчинні у воді. До складу водорозчинних ХВ в основному входять пектини, фруктани, камеді та слизи, тоді як нерозчинні у воді ХВ складаються переважно з лігніну, целюлози та геміцелюлоз [11,12].

ХВ мають широкий спектр властивостей, що сприяють зміцненню здоров'я, хоча не всі вони мають однакові ефекти. Залежно від природи і дози ХВ та матриці, що їх оточує, ХВ здатні проявляти протипухлинну [13], антиоксидантну [14], гіполіпідемічну [15,16], гіпоглікемічну [17], протизапальну, пребіотичну дію [18,19], грають важливу роль у формуванні імунітету проти шлунково-кишкових та респіраторних захворювань [20]. Відомо, що харчові волокна зменшують ризик розвитку атеросклерозу, цукрового діабету ожиріння, жовчнокам'яної хвороби, алергій, та деяких видів раку, зокрема, товстої кишки.

Фізіологічна потреба людини в харчових волокнах складає 30–40 г [31,32] на добу, проте забезпечити таку кількість ХВ складно при звичайному раціоні. Актуальним завжди є розроблення технологій та отримання концентратів ХВ,

збагачення їжі додатковими джерелами ХВ.

До потенційних джерел виділення концентратів ХВ відносяться [30]:

- побічні продукти переробки зерна (висівки, лушпиння і мучка)
- кормові трави (люцерна, еспарцет, вика озима і ін.);
- відходи сільського господарства (бадилля і стулки гороху);
- побічні продукти цукрового виробництва (жом цукрових буряків);
- відходи консервної промисловості (яблучні та інші вичавки, шкірка томатів);
- морські рослини (філофора, харові водорості і ін.);

ХВ переважно містяться в рослинних клітинних стінках. У природній клітинній стінці рослин целюлоза як скелетна речовина забезпечує або зміцнює структуру клітинної стінки, геміцелюлози і лігнін взаємодіють один з одним, розподіляючись навколо мікрофібрил целюлози, а пектини природним чином зустрічаються у вигляді гетерогенних полісахаридів у міжклітинному шарі і середній ламелі клітинних стінок рослин [23]. Через значні відмінності в структурі клітинних стінок і складі рослинної сировини, технологічні процедури для отримання ХВ дуже різняться між собою. Що стосується етапу екстракції, то були розроблені різні методи, такі як екстракція водою, кислотна екстракція, лужна екстракція, кислотно-лужна екстракція, ферментативна екстракція, ферментативно-хімічний комбінований метод, ферментація в поєднанні з іншими методами обробки (наприклад, динамічна мікрофлюїдизація під високим тиском), екстракція за допомогою мікрохвиль надвисокої частоти та екстракція за допомогою ультразвуку [23-25].

Відмінності у сировині та процесах екстракції спричиняють розбіжності у структурних особливостях та фізико-хімічних властивостях ХВ. Наприклад, хімічна модифікація ХВ із сої дозволила значно збільшити вихід ХВ (57,16%), який був значно вищим, ніж у ХВ, отриманого фізичним методом у поєднанні з використанням целюлази (тобто вихід: 16,54% для одного циклу гомогенізації, 42,02% для двох циклів гомогенізації) [26]. Процес ферментативної екстракції в поєднанні з ультразвуковою обробкою або обробкою під високим тиском може

привести до різних фізико-хімічних властивостей полісахаридів, багатих на харчові волокна, екстрагованих з рідини для варіння бобів Adzuki [27].

Деякі дослідники також порівнювали традиційний метод екстракції етанолом з методом водної екстракції для отримання ХВ з тієї ж фруктової сировини. Вони виявили, що метод водної екстракції є більш вигідним з точки зору складу і структури отриманого волокнистого продукту (максимально зберігаючи природну тривимірну структуру клітинної стінки і вміст пектину), а також експлуатаційної безпеки та економічної ефективності (завдяки використанню м'якого буферного розчину без залучення органічних розчинників). Вони також застосували м'який метод водної екстракції ХВ для отримання антиоксидантних ХВ з яблук, ківі, журавлини, цибулі та китайської карликової вишні, і ці ХВ продемонстрували бажані технологічні властивості та великий потенціал у виробництві харчових продуктів, їстівних плівок та нутрицевтиків [25,16].

Крім того, склад, структурні особливості та фізико-хімічні характеристики отриманих ХВ можуть бути додатково змінені за допомогою наступних етапів модифікації. Модифікація ХВ включає зміну функціональних груп (шляхом метилювання, ацетилювання, амідування, алкілювання, окислення, фосфорилювання, кватернізації та тіювання), деполімеризацію полімерів ХВ (за допомогою ферментативних або неферментативних процесів, таких як хімічна та фізична обробка), подовження ланцюга ХВ (шляхом прищеплення або зшивання) або мікробіологічну деградацію ХВ [23,24,28,29].

Останнім часом увагу вчених привертає вивчення резистентних крохмалів – не традиційних джерел харчових волокон, які також стійкі до дії агресивних середовищ травного тракту та мають ряд позитивних фізіологічних та функціонально-технологічних ефектів [32-35].

1.2. Резистентні крохмалі: класифікація, використання, способи отримання

Крохмаль – це полімер, що складається з субодиниць глюкози. Залежно від типу полімеризації крохмаль можна розділити на 2 категорії: амілоза та амілопектин. Амілоза має лінійну структуру що складається із залишків D-глюкози, з'єднаних α -1,4-глікозидними зв'язками і має молекулярну масу від $\sim 1 \cdot 10^5$ до $1 \cdot 10^6$ Да. Крім того, кожен ланцюг амілози містить від 200 до 700 залишків глюкози. Амілопектин з'єднаний α -1,4-глікозидними зв'язками та α -1,6-глікозидними зв'язками. На відміну від амілози, молекула амілопектину набагато більша за розміром, з молекулярною масою від $1 \cdot 10^7$ до $1 \cdot 10^9$ Да. Його ступінь полімеризації коливається від 9600 до 15900 одиниць глюкози [34]. Структурні формули полісахаридів крохмалю представлено на рис. 1.1.

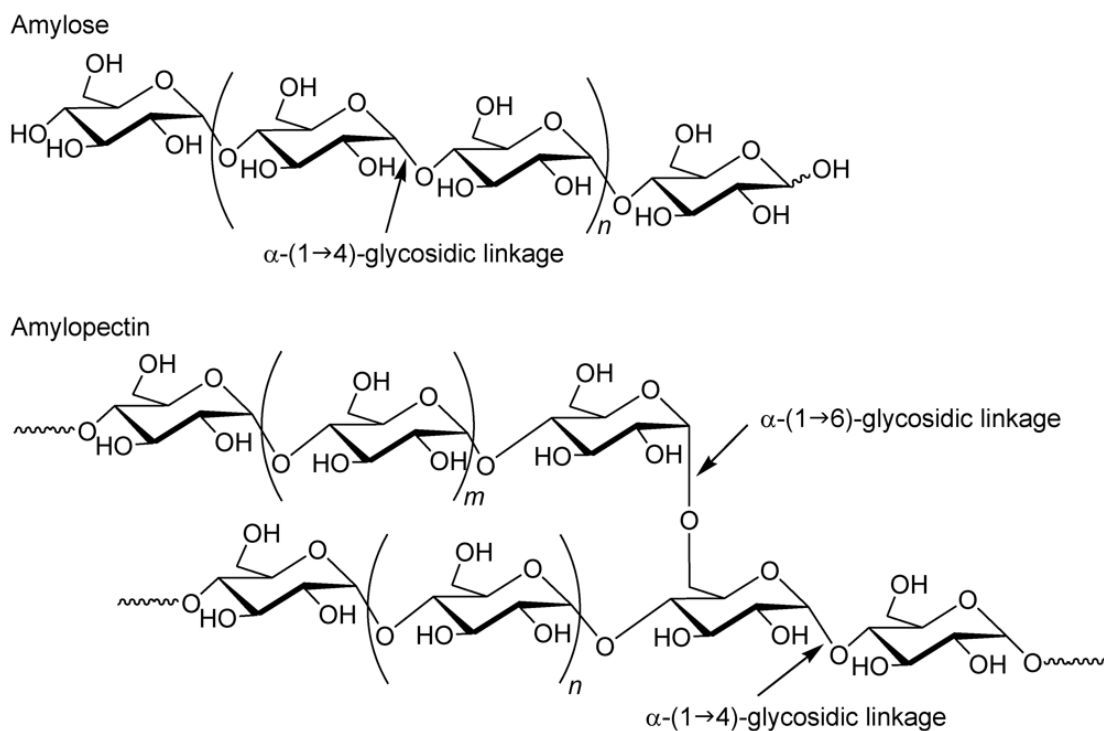


Рис. 1.1. Структурні формули амілози та амілопектину

Амілоза та амілопектин співіснують у природі. Однак, відповідно до співвідношення амілози та амілопектину, крохмаль можна розділити на наступні 3 типи: «восковий» крохмаль, «нормальний» крохмаль і «високоамілозний» крохмаль. У «восковому» крохмалі амілопектин є

переважаючою молекулою, на яку припадає від 98% до 99% всіх молекул крохмалю. «Нормальний» крохмаль містить від ~25% до 30% амілози, тоді як амілоза становить понад 50% молекул крохмалю у «високоамілозному» крохмалі [35].

Як вуглевод, крохмаль є ключовим джерелом енергії для фізіологічних процесів в організмі людини. Раніше вважалося, що всі крохмалі піддаються ферментативному перетравленню в травній системі, перш ніж остаточно всмоктуються в кровообіг. Однак, було виявлено унікальний тип крохмалю, який не перетравлюється і не всмоктується в тонкому кишківнику [36-38].

У 1982 році Englyst та ін. [32] вперше назвали цей крохмаль «резистентним крохмалем» (RS). У 1991 році Європейська програма узгоджених дій підтвердила, що RS не перетравлюється і не всмоктується в тонкому кишечнику. Натомість він потрапляє до товстої кишки, де в різній мірі ферментується кишковими мікробами [33].

У 1992 році ФАО Організації Об'єднаних Націй визнала РС загальним терміном для позначення крохмалів та продуктів розщеплення крохмалю, які не можуть перетравлюватися в тонкому кишечнику у здорових людей [32].

На додаток до природних RS, які були спочатку відкритого Енглістом, різні типи RS були синтезовані шляхом штучної модифікації крохмалю [32-33].

Отже, зазвичай крохмаль розщеплюється до глюкози за допомогою травних ферментів у шлунково-кишковому тракті і всмоктується у тонкому кишківнику, тоді як RS має властивості, подібні до харчових волокон. Резистентний крохмаль (RS) можна визначити як тип крохмалю, який ферментується мікрофлорою товстого кишківника, внаслідок чого синтезуються коротколанцюгові жирні кислоти, такі як ацетат, бутират і пропіонат. Стійкість до травлення може бути пов'язана зі структурою крохмалю, яка ускладнює його доступ до дії травних ферментів. Прикладами стійких продуктів, багатих на крохмаль, є незрілі банани, бобові, цільні зерна, горіхи, а також приготовані та охолоджені крохмалисті страви, такі як рис і картопля.

RS поділяють на п'ять класів залежно від джерела, структури та схильності до перетравлення [34-35].

RS1 – це фізично інкапсульований крохмаль, в якому крохмальні гранули обгорнуті стінками рослинних клітин або білками, утворюючи фізичний бар'єр, що перешкоджає його контакту з травними ферментами, тому він не може перетравлюватися і всмоктуватися в тонкому кишківнику. Цей тип крохмалю міститься в основному в таких продуктах, як зернові та бобові з недостатнім подрібненням і грубими частинками. Коли крохмаль готують у вигляді цілого зерна, клітинні стінки насіння бобових і білки зерна перешкоджають проникненню води в крохмаль, і крохмаль не може отримати достатню кількість води для набухання і желатинізації, що ускладнює його з'єднання з амілазою для гідролізу. Зміни в методі обробки можуть вплинути на його стійкість і полегшити засвоєння.

RS2 – це гранула RS, яка має компакту молекулярну структуру з кристалічними вкрапленнями типу В або С, що робить її недоступною для амілази. Цей тип RS в основному міститься в бананах, сирому рисі, сирому борошні та картоплі, а також у кукурудзяному крохмалі з високим вмістом амілози. Такі методи обробки, як варіння та подрібнення, можуть посилити дію травних ферментів і зменшити вміст RS. Більшість крохмалю втрачає кристалічну структуру типу В або С внаслідок желатинізації після варіння і перетворюється на крохмаль, що швидко перетравлюється, як це відбувається з печеною картоплею.

RS3 – це зістарений крохмаль, також відомий як ретроградний крохмаль, який є найпоширенішим типом RS. Він утворюється внаслідок старіння та регенерації амілози під час переробки харчових продуктів. В умовах заморожування крохмаль зазнає ретроградації, і довгі ланцюги молекул амілози та амілопектину рекомбінують, утворюючи подвійні спіральні полімери, з'єднані водневими зв'язками, утворюючи короткі лінійні кристали з міцною молекулярною структурою, які ускладнюють розщеплення амілазою в шлунково-кишковому тракті. Витриманий крохмаль має хорошу

термостабільність, низьку водоутримуючу здатність і кращі смакові якості, ніж традиційні харчові волокна. Як допоміжна сировина, він мало впливає на колір і смак їжі, а також на вихідні поживні елементи під час процесів приготування та нагрівання, що робить його новим типом харчового інгредієнта з широкими перспективами застосування.

RS4 – це хімічно модифікований крохмаль, який утворюється шляхом введення нових хімічних груп до природного крохмалю. Серед таких модифікацій – етерифікація, фосфорилування, етилована естерифікація або γ -опромінення, які призводять до зміни молекулярної структури та фізико-хімічних властивостей крохмалю, запобігаючи адсорбції амілази або утворенню поперечних зв'язків. Найпоширенішими модифікованими крохмалями є термоденатурований крохмаль, зшитий крохмаль, ацетилкрохмаль та фосфорильований крохмаль. Модифіковані крохмалі мають текстурні властивості, придатні для різноманітної харчової переробки; наприклад, ацетильований крохмаль за низьких температур стає желатиновим, що робить його ідеальним для додавання в підливи, начинки для пирогів і заправки для салатів; фосфорильований крохмаль має хорошу стійкість до заморожування-розморожування і часто використовується в заморожених продуктах; а зшитий крохмаль часто використовується як згущувач у консервованих продуктах.

RS5 – це амілозо-ліпідний комплекс, утворений шляхом поєднання амілози з жирними кислотами або жирними спиртами. RS5 зазвичай має V-подібну кристалічну структуру, і його унікальна кристалічна структура зменшує площу контакту між гранулами крохмалю та травними ферментами, що робить його неперетравлюваним. Такі комплекси часто зустрічаються в нативних крохмалях, таких як зернові, соя та кукурудза, і їх вміст може бути збільшений за допомогою високої температури, їх можна приготувати шляхом додавання ліпідів в лабораторних умовах. RS5 має високу температуру желатинізації та сильну термостабільність і схильний до ретроградації.

Як натуральний інгредієнт, RS може мати широке застосування в харчовій та медичній промисловості. RS можна використовувати як харчові

добавки, враховуючи їхні функціонально-технологічні властивості, а саме вплив на органолептику продукту, високу водозв'язувальну та водоутримувальну здатність. Деякі RS також здатні підвищувати хрусткість і збільшення об'єму, покращуючи текстуру кінцевого продукту. Приклади застосування RS у різних видах харчових продуктів та їхні очікувані фізіологічні ефекти наведено в табл. 1.1.

Таблиця 1.1 – Застосування резистентних крохмалів у різних харчових продуктах та їх переваги.

Застосування	Харчові продукти	Тип РК	Переваги	Джерело
Хлібо-булочні вироби	Хліб, здоба, печиво, тістечка, торти	RS2, RS3, RS4	Покращена текстура, підвищений вміст харчових волокон, збільшений термін зберігання, знижений глікемічний індекс продуктів.	[35-37]
Макарони та локшина	Спагеті, рис локшина	RS3, RS4	Зниження глікемічного індексу, покращення здоров'я кишечника, збільшення нерозчинних харчових волокон, посилення насичення.	[30-41]
Снеки	Чіпси, сухарики	RS2, RS3	Знижена калорійність, багато клітковини, поживні речовини, низький вміст солі та цукру, запобігає неінфекційним захворюванням, підходяща альтернатива для людей з непереносимістю глютену, покращена засвоюваність.	[42]
Молочні продукти	Йогурт, сир, морозиво	RS2, RS4	Пребіотичні ефекти, підвищена вершковість, підвищений рівень заліза та клітковини, підвищена в'язкість та сенсорні властивості.	[35,38]
М'ясні продукти	Ковбаси, фрикадельки	RS4, RS5	Покращена текстура, заміна жиру та підвищений вміст клітковини; діє як пребіотик.	[38,43]
Сніданки	Крупи, кукурудзяні пластівці, гранола	RS3, RS4	Вищий вміст клітковини, нижча глікемічна відповідь, знижений ризик раку товстої кишки, ішемічної хвороби серця та підвищеної хрусткість	[44]
Напої	Смузі, замінники їжі	RS2, RS3	Покращене насичення, пребіотична дія, нижчий глікемічний індекс, корисний для здоров'я кишечника, регулює гомеостаз глюкози.	[45]

Застосування	Харчові продукти	Тип РК	Переваги	Джерело
Безглютені продукти	Безглютеновий хліб, корж для піци, локшина	RS2, RS3	Покращена текстура, підвищений вміст харчових волокон, кращий поживний профіль, нижчий ризик хронічних дегенеративних захворювань, низький глікемічний індекс та покращення здоров'я кишечника.	[46-48]
Кондитерські вироби	Шоколад, цукерки	RS2, RS4	Зменшений вміст цукру, нижчий глікемічний індекс, багатий на клітковину, з високим вмістом антиоксидантів	[49-50]

Таким чином, RS має ряд фізіологічних ефектів, оскільки він не перетравлюється в тонкому кишківнику. RS може проявляти властивості пребіотиків, сприяючи зростанню пробіотиків у кишківнику. У результаті вживання RS покращується травлення, імунна система і, зрештою, здоров'я кишківника. Це корисно для полегшення симптомів запорів та синдрому подразненого кишківника.

Як дієтична добавка, або функціональний харчових інгредієнт RS може сприяти контролю вагу тіла і затримувати стрибки цукру в крові, забезпечуючи при цьому інші фізіологічні переваги [32,33]. Відповідно, його можна використовувати для розробки продуктів харчування для спеціальних медичних цілей. RS може надати певні переваги для профілактики та лікування хронічних захворювань, таких як діабет, ожиріння та гіперліпідемія. Вплив RS на здоров'я досліджується як на тваринах, так і на людях, а його фізіологічні механізми вивчаються на молекулярному рівні в клітинних моделях [35]. Крім того, виробництво коротколанцюгових жирних кислот як продукту ферментації стійкого крохмалю в товстому кишківнику може знизити ризик розвитку хронічних захворювань, таких як рак товстої кишки, завдяки своїй протизапальній дії. Крім того, резистентний крохмаль сприяє засвоєнню мінералів, в основному кальцію і магнію, які корисні для здоров'я кісток. RS може покращити здоров'я серцево-судинної системи завдяки своїй здатності знижувати рівень холестерину. Люди, які додають RS до свого раціону, можуть

скористатися широким спектром переваг для загального благополуччя [36].
Переваги регулярного вживання ХВ наведено в табл. 1.2.

Таблиця 1.2. Переваги для здоров'я, пов'язані зі стійким крохмалем

Тип РК	Переваги для здоров'я	Опис	Джерело
RS2, RS3	Здоров'я травної системи	Він діє як пребіотик, оминає травлення, запобігає підвищенню рівня глюкози і потрапляє до товстого кишківника, де живить хороші бактерії.	[51,52]
RS3, RS4	Контроль рівня цукру в кров	Знижує рівень глюкози та інсуліну в крові після прийому їжі та покращує метаболізм.	[53]
RS2, RS3	Регулювання ваги	Підвищує ситість і знижує загальне споживання калорій, сприяє схудненню за рахунок зміни мікробіоти кишківника.	[54]
RS3	Здоров'я товстого кишківника	Виробляє коротколанцюгові жирні кислоти, такі як бутират, які мають протизапальні властивості та знижують ризик розвитку колоректального раку.	[56]
RS2, RS3	Зниження рівня холестерину	Знижує рівень ЛПНЩ і загального холестерину, що покращує здоров'я серцево-судинної системи.	[52]
RS2, RS3	Покращене засвоєння мінералів	Покращує засвоєння мінералів, таких як кальцій і магній, у товстому кишківнику.	[56]
RS3, RS4	Підвищення імунітету	Модулює імунну відповідь, сприяючи утворенню мікробних метаболітів і пригнічуючи рекрутування нейтрофілів	[57]
RS3, RS4	Зменшення запальних процесів	Знижує системне запалення; корисний при таких станах, як запальні захворювання кишківника	[58]
RS3	Бар'єрна функція кишківника	Зміцнює цілісність кишкового бар'єру та запобігає синдрому протікання.	[59]
RS2, RS3	Покращення чутливості до інсуліну	Підвищує чутливість до інсуліну, знижуючи ризик розвитку діабету 2 типу.	[60]
RS2, RS3	Втрата ваги та насичення	Сприяє відчуттю ситості, зменшуючи загальне споживання калорій.	[61]

Через переваги RS для здоров'я та його функціонально-технологічні властивості, перспективним є пошук шляхів перетворення нативного крохмалю

на резистентний. Ця мета досягається в тому числі шляхом модифікації його структури, що робить його менш сприйнятливим до дії травних ферментів і, таким чином, підвищує його стійкість.

Молекулярну структуру крохмалю можна модифікувати фізичними, хімічними, ферментативними та біотехнологічними методами. Фізичні методи включають тепловологісну обробку, ретроградацію, обробку під високим тиском, радіотермічні методи, ультразвукову обробку та обробку імпульсними електричними полями. Ці модифікації покращують текстурні властивості, стабільність і термін зберігання, а також підвищують вміст харчових волокон і, в кінцевому рахунку, харчову цінність продуктів [62-66].

Напрямки та особливості хімічних видів модифікації нативних крохмалів наведено на рис. 1.2 та 1.3.

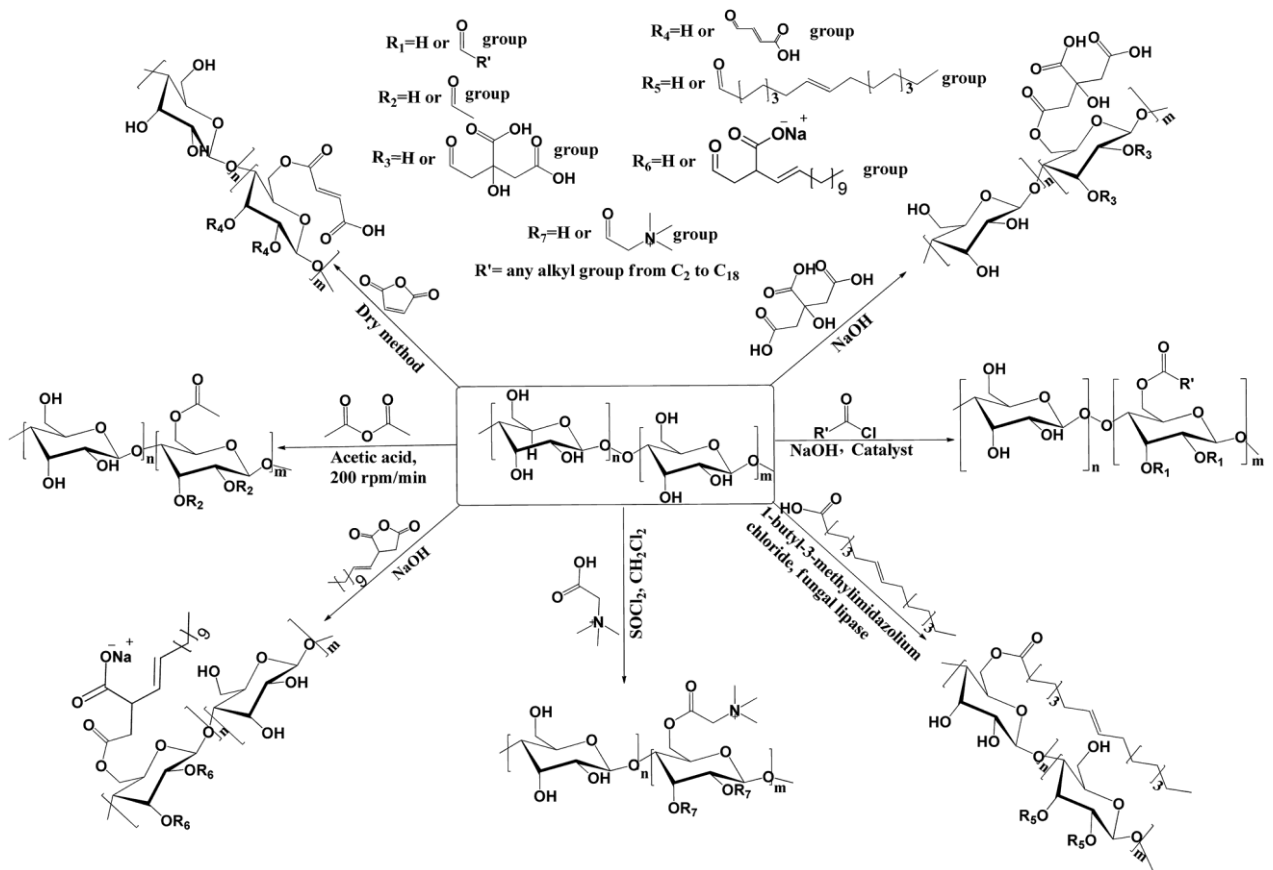


Рис. 1.2 Напрямки хімічної модифікації крохмалю

Різні хімічні зміни, такі як зшивання [62], етерифікація [63], етерифікація [64], окислення [65] та кислотний гідроліз [66], використовуються

для модифікації молекулярної конфігурації та функціональних характеристик крохмалів. Ці методи хімічної модифікації діють як ефективні засоби для покращення окремих аспектів функціональності крохмалю, таких як набухання [67], желатинізація [68] та ретроградація [69]. Основна мета полягає в тому, щоб задовольнити специфічні вимоги промислового застосування [70].

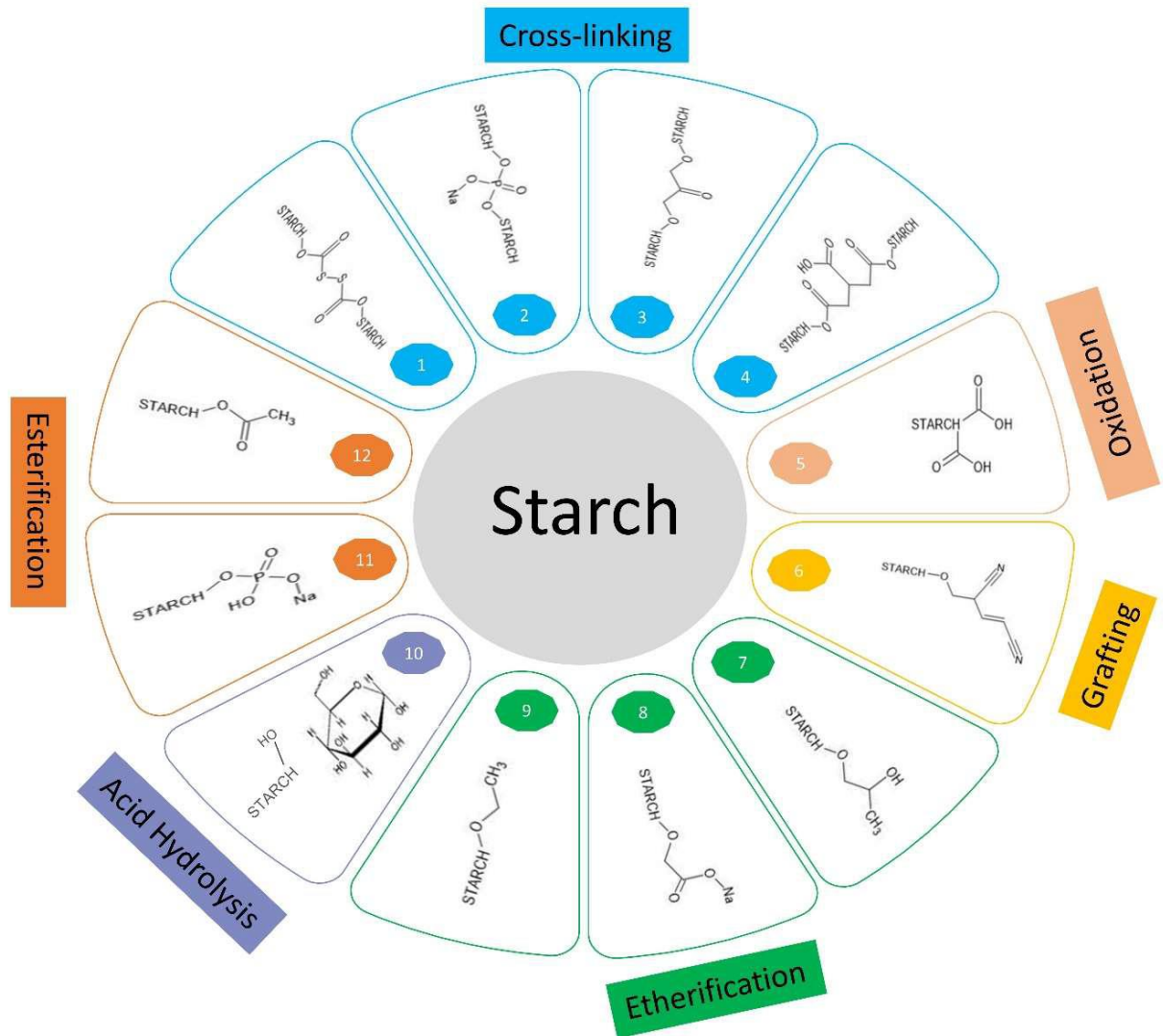


Рис.1.3. Хімічна модифікація крохмалю.

Зшивання (1) CS_2 (2) POCl_3 , $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ (3) епіхлоргідрин (4) $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{COOH})_3$;

Окиснення (5) O_3 , HIO_4 ;

Щеплення (6) акриламід з можливими індикаорами: CE , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{KMnO}_4/\text{HIO}_4$;

Етерифікація (7) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (8) $\text{CH}_2\text{ClCOONa}$ (9) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$;

Кислотний гідроліз (10) HCl , TFA , HNO_3 ;

Естерифікація (11) Na_2HPO_4 (12) CH_3COOH .

1.3. Ентеросорбційні властивості харчових волокон

Ентеросорбція – один з найбільш безпечних і ефективних методів виведення токсичних речовин, заснований на пероральному прийомі

препаратів, здатних абсорбувати різні токсичні речовини ендogenous (продукти метаболізму – сечовина, ароматичні амінокислоти, кон'югований білірубін тощо) та екзогенного походження (іони токсичних металів, бактеріальні токсини, органічні спирти, кислоти, бойові отруйні речовини, наркотики тощо) в просвіті шлунково-кишкового тракту, не вступаючи з ними в хімічні реакції.

В даний час велика увага приділяється дослідженням можливості використання ентеросорбентів як носіїв для іммобілізації біологічно активних сполук. Після десорбції іммобілізованої речовини ці сорбенти здатні поглинати токсини різної природи. Іммобілізація сполук різної природи на поверхні сорбентів дозволяє створювати препарати пролонгованої дії, надавати їм нових властивостей, відкривати нові можливості для їх застосування.

Ентеросорбція є одним з ефективних і безпечних методів лікування ентеральних інтоксикацій, а також входить до комплексу лікувальної терапії при різних розладах травлення, кишкових інфекціях, отруєннях та алергічних захворюваннях [32]. Ентеросорбенти, маючи високу сорбційну ємність, активну поверхню, не руйнуються в шлунково-кишковому тракті (ШКТ) і діють за механізмами сорбції (взаємодія сорбенту і сорбату на межі розділу фаз і поглинання сорбату всім об'ємом сорбенту завдяки пористій структурі сорбенту, що сприяє накопиченню і фіксації за рахунок фізико-хімічних сил адсорбованих речовин і зменшенню їх концентрації в середовищі), іонний обмін (заміна іонів на поверхні сорбенту на іони сорбату) і комплексоутворення (процес знешкодження, транспортування і видалення антигенів, біохімічно активних речовин: ліпідів, білірубину, холестерину з організму та інш.) [33].

У роботі [35] дію ентеросорбентів розглядають за такими основними механізмами: сорбція токсичних речовин, що надходять до ШКТ *per os* (мікроорганізми, отрути та ксенобіотики), виділяються в просвіт ШКТ з травними соками або секретуються слизовою оболонкою кишечника (жовч, секрет підшлункової залози); зв'язування токсичних метаболітів, що утворюються в ШКТ (індол, скатол, феноли, аміак тощо)); фіксація і

перенесення фізіологічно активних речовин (ферментів, жовчних кислот, стероїдних гормонів тощо), а також селективна сорбція різних органічних сполук (амінокислот, холестерину, вільних жирних кислот). Відомі також додаткові механізми дії ентеросорбентів (обволікаюча і цитопротекторна дія; утворення агрегатів і флокул, що містять мікроби і віруси; пряма бактерицидна дія; модифікація хімічного складу кишкового вмісту, несприятливого для розмноження патогенної мікрофлори) [36].

Полісахариди привертають підвищений інтерес завдяки своїй значній адсорбційній здатності, здатності до біологічного розкладання, біологічній сумісності та відносно низькій вартості [73]. Зокрема, існування іонних функціональних груп у полімерній структурі полісахаридів забезпечує унікальний механізм адсорбції та селективність [74]. Ці характеристики, у поєднанні зі збільшеною площею поверхні, мотивували кілька досліджень, що вивчали адсорбційну поведінку та ефективність модифікованих крохмалів (табл. 1.3).

Таблиця 1.3 – Застосування модифікованого крохмалю в адсорбції

Адсорбент	Адсорбат	Адсорбційна активність	Література
Крохмаль, модифікований лимонною кислотою	Кристалічний фіолетовий барвник	Рівноважна адсорбційна ємність досягала 731,66 мг/г, тоді як адсорбційна ємність моношару на одиницю маси становила 833,3 мг/г	[73]
Крохмаль, модифікований гіпохлоритом натрію	Pb ²⁺ та Cu ²⁺	Питома адсорбційна ємність моношару для Pb ²⁺ і Cu ²⁺ становила 94,5 мг/г і 81,0 мг/г відповідно.	[74]
Поверхнево модифікований крохмаль з щепленням метакрилової кислоти.	Метиленовий синій барвник	Поглинання барвника досягає 65% при використанні 2,0 грамів адсорбенту	[75]
Крохмаль, модифікований бурштиновим ангідридом	Фенол	Модифікований бурштиновим ангідридом крохмаль має ефективність адсорбції 189 мг/г для фенолу.	[71]

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Застосовані реактиви та апаратура

Для досліджень використовували наступні зразки RS та висівок:

Зразок 1 – резистентний крохмаль типу RS 2 «HI-MAIZE® 260», виробник Ingredion EMEA Company. Натуральний високоамілозний кукурудзяний крохмаль з високим вмістом харчових волокон. Деякі фізико-хімічні властивості представлено в табл. 2.1.

Таблиця 2.1. Характеристика крохмалю «HI-MAIZE® 260»

Показник	Min	Max
Вологість, %	-	14,0
pH 20% водного розчину	5,0	7,0
Загальний вміст ХВ	-	53,0

Зразок 2 – резистентний крохмаль типу RS 3 «NOVELOSE® 330», виробник Ingredion EMEA Company. Кукурудзяний стійкий крохмаль з високим вмістом амілози. Деякі фізико-хімічні властивості представлено в табл. 2.2.

Таблиця 2.2. Характеристика крохмалю «NOVELOSE® 330»

Показник	Min	Max
Вологість, %	-	8,0
pH 20% водного розчину	4,0	7,0
Загальний вміст ХВ	33,0	33,0

Зразок 3 – резистентний крохмаль типу RS 4 «VERSAFIBE™ 285», виробник Ingredion EMEA Company. Це розчинна у холодній воді кукурудзяна клітковина, рафінована з кукурудзи. Деякі фізико-хімічні властивості представлено в табл. 2.3.

Таблиця 2.3. Характеристика крохмалю «VERSAFIBE™ 285»

Показник	Min	Max
Вологість, %	-	6,0
pH 20% водного розчину	4,0	6,0

Зразок 4 – резистентний крохмаль типу RS 4 «PURITY™ 87», виробник Ingredion EMEA Company. Хімічно модифікований харчовий крохмаль з тапіоки. Харчова добавка E 1442, відповідає вимогам Регламенту (ЄС) 1333/2008 та Регламенту (ЄС) 231/2012. Деякі фізико-хімічні властивості представлено в табл. 2.4.

Таблиця 2.4. Характеристика крохмалю «PURITY™ 87»

Показник	Min	Max
Вологість, %	-	15.0
pH 20% водного розчину	5.0	7.0

Зразок 5 – висівки пшеничні, виробник ТОВ «Зернарі», м. Олександрія, Україна.

Зразок 6 – висівки житні, виробник ТОВ «Зернарі», м. Олександрія, Україна. Характеристику висівок наведено в табл. 2.5.

Таблиця 2.5. Характеристика висівок пшеничних та житніх ТМ «Зернарі»

Показник	Вимоги згідно ТУ У 10.6-41521749-002 Висівки харчові. Технічні умови	Зразок 5	Зразок 6
Органолептичні характеристики	<u>Зовнішній вигляд:</u> сипкий продукт, що складається з плодкових та насінневих оболонки та частково зародку і ендосперму <u>Колір:</u> червоно-жовтий з сіруватим відтінком <u>Запах:</u> властивий даному виду висівок без сторонніх запахів, не затхлий не пліснявий <u>Смак:</u> властивий даному виду висівок, без сторонніх присмаків, не кислий, не гіркий <u>Вміст мінеральної домішки:</u> при розжовуванні висівок не повинно відчуватись хрускоту	Відповідає вимогам ТУ	Відповідає вимогам ТУ
Масова частка вологи, не більше %	14,0	11,2	12,6
Зольність у перерахунку на суху речовину, %, не більше ніж	4,5	4,4	4,5
Крупність помелу (залишок на ситі з проходом 800мкм), %, не більше ніж	9,0	6,3	5,0

Для сорбції на харчових волокнах використовували наступні реактиви:

- *аскорбінова кислота*, кваліфікації «ч.д.а.», ООО «Хімлаборреактив», м. Київ;
- *L-тирозин*, кваліфікація «ч.д.а.» 99%, Thermo Fisher Scientific, ООО «Хімлаборреактив», м. Київ;
- *метиленовий блакитний*, кваліфікації «ч.д.а.», ООО «Хімлаборреактив», м. Київ;
- *фенол*, кваліфікації «ч.д.а.» 99%, Thermo Fisher Scientific, ООО «Хімлаборреактив», м. Київ.

Для визначення ступеня перетравлюваності використовували панкреатин з ферментативною активністю ліпази 8000 МО F.I.P., амілази 5600 МО F.I.P., протеази 370 МО F.I.P. Виробник АТ «ВІТАМІНИ», Україна.

Для створення відповідної кислотності середовища використовували розчини сульфатної кислоти, натрій гідроксиду, ацетатні та універсальні буферні розчини.

Спектри світлопоглинання у видимій та УФ області реєстрували, з використанням спектрофотометру SpektroLab UV-1100 у кварцових кюветах із товщиною поглинаючого шару 1 см, а також у скляних кюветах із товщиною поглинаючого шару 1 см.

Вимірювання рН проводили потенціометричним методом за допомогою рН-метру HANNA. Установку перед початком роботи калібрували за стандартними буферними розчинами.

Зважування зразків здійснювали на аналітичних вагах «AXIS», відділяли над осадову рідину після сорбції на центрифуга ОП-12, перемішування реакційних сумішей при сорбції здійснювали на магнітних мішалках з регулятором кількості обертів та температури.

2.2. Методики проведення експерименту

2.2.1. Визначення азоту методом К'ельдаля

Наважку 1 г досліджуваного зразку поміщають в колбу К'ельдаля і додають 25 см³ концентрованої H₂SO₄, при цьому з'являється чорне забарвлення. Колбу ставлять для спалювання наважки.

По закінченню спалювання колбу К'ельдаля охолоджують, додають 10 см³ розчину NaOH масовою часткою 30–40% та з попередньо підготовленого пароутворювача, пускали пару. Відгін тривав 15–20 хвилин.

У колбі для приймання повинно змінитися забарвлення (з червоного перейти в зелений). Завершення процесу перегонки перевіряють лакмусовим папірцем (рН = 5). Потім отриманий розчин у колбі для приймання титрували 0,01 н розчином H₂SO₄ до рожевого забарвлення.

Кожен 1 см³ 0,01 н розчину H₂SO₄ пов'язується з амоніаком в кількості, відповідній 0,14 мг азоту. Перемноживши кількість 1 см³ зв'язаної H₂SO₄ на поправку до її титру та на цей коефіцієнт, отримували вміст азоту у рідині, яка була взята для відгону амоніаку.

Розраховували вміст азоту за формулою 2.1:

$$x = \frac{a \times T \times 100 \times V \times 0,14}{n \times 10}, \% \quad (2.1)$$

де а – кількість 0,01 н розчином H₂SO₄ витраченого на титрування, см³;

T – поправка на титр 0,01 н розчином H₂SO₄;

V – об'єм розчину в мірної колбі після спалювання, см³;

0,14 – кількість азоту (мг), який зв'язується у вигляді амоніаку 1 см³ точно 0,01 н розчином H₂SO₄;

100 – коефіцієнт переведення в %;

n – маса абсолютно сухої речовини, см³;

10 – кількість см³ розчину, взятого для відгону амоніаку, см³.

2.2.2. Визначення ліпідів методом Сокслета

Екстракцію ліпідів проводять в апараті Сокслета, що складається з екстрактора, в який поміщають паперову гільзу з досліджуваним матеріалом, холодильника і екстракційної колби. У якості розчинника використовували гексан.

У процесі проведення екстракції розчинник разом з розчиненим у ньому жиром стікає в екстракційну колбу. Жир залишається в колбі, а пари розчинника знову піднімаються і екстрагують нову порцію. Таким чином, досліджуваний об'єкт, піддаючись багаторазової екстракції, повністю знежирюється. Орієнтовна тривалість екстракції 6–8 год.

Після закінчення екстрагування гільзу виймають з екстрактора, висушують і зважують. Кількість жиру визначають по різниці між масою гільзи з матеріалом до екстракції і після неї за формулою 2.2:

$$\omega = \frac{m_1 - m_2}{m_0} \cdot 100 \%, \quad (2.2)$$

де ω – вміст жиру, %;

m_1 – маса гільзи з матеріалом до екстрагування, г;

m_2 – маса гільзи з матеріалом після екстрагування, г;

m_0 – маса наважки, г

2.2.3. Визначення легкогідролізованих полісахаридів

Наважку досліджуваного зразку поміщають у колбу і додають розчин HCl з масовою часткою 2%, гідромодуль 10. Колбу з підключеним зворотним холодильником ставлять на киплячу водяну баню на чотири години, охолоджують. Надосадову рідину відділяють від осаду центрифугуванням, і визначають у ній вміст редуруючих речовин за методом Хагедорна-Йенсена.

Визначення вмісту редуруючих речовин за методом Хагедорна-Йенсена

В кожен з чотирьох пробірок вносять по 2 см³ розчину K₃FeCN₆, в три з них вносять по 0,5 см³ отриманого гідролізату, четверта пробірка – контроль.

Пробірки поміщають на киплячу водяну баню на 15 хвилин. Після охолодження в кожен пробірку вносять по 3 см³ розчину KI·ZnSO₄, 2 см³ оцтової кислоти з масовою часткою 3% і 2–3 краплі розчину крохмалю з масовою часткою 1 %, в якості індикатора і титрують 0,005 н розчином натрій гіпосульфідом до зникнення забарвлення.

Вміст цукрів розраховують за формулою 2.3:

$$X = \frac{a \times V \times 100}{1000 \times b \times g}, \% \quad (2.3)$$

де а - маса глюкози знайдена за таблицею (додаток 2), мг

V - загальний об'єм досліджуваного гідролізату, см³

b - об'єм гідролізату, взятого на досвід, см³

g - маса наважки, взятої на гідроліз, мг

2.2.4. Визначення важкогідролізованих полісахаридів (ВГП)

Твердий залишок після гідролізу легкогідролізованих полісахаридів висушують при температурі не вище 50°C і зважують, переносять в колбу і заливають 10 кратним об'ємом розчином H₂SO₄ з масовою часткою 72%. Отриману суміш ретельно перемішують протягом двох з половиною годин, так щоб наважка практично повністю розчинилась у кислоті.

Після розчинення в колбу додають певний об'єм дистильованої води і ставлять на киплячу водяну баню з підключеним зворотним холодильником на п'ять годин. Потім розчин охолоджують і далі дослідження проводять за методом Хагедорна-Йенсена.

Твердий залишок фільтрують через попередньо висушений до постійної маси фільтр Шотта (скляний пористий фільтр №1). Промивають залишок гарячою водою до нейтральної реакції. Сушать залишок до постійної маси при t=105°C.

Маса залишку після гідролізу важкогідролізованих полісахаридів розраховують за формулою 2.4 (в перерахунку на суху речовину):

$$X = \frac{a \times 100 \times 100}{g \times (100 - w)}, \% \quad (2.4)$$

де а – маса отриманого залишку в г.

g – наважка сировини в г;

w – вологість сировини в %

2.2.5. Визначення перетравлюваності вуглеводів ХВ

20%-вий розчин ХВ у хлороводневій кислоті (рН=1,2–1,5), інкубують при 37°C протягом 60 хв, після чого суміш нейтралізують, доводять значення рН до 7,5 одиниць, вносять ферментний препарат «Панкреатин», після чого продовжують інкубацію суміші при 37°C протягом 180 хв, періодично її перемішуючи. Відбір проб для визначення вмісту редукуючих цукрів проводили через кожні 30 хв. Визначення вмісту редукуючих речовин у реакційній суміші проводили за допомогою методу Хагедорна-Йенсена (див. пункт 2.2.3).

Перетравлюваність харчових волокон рахували за формулою 2.5:

$$П = 100 - \frac{(C_{ЛГП} + C_{ВГП}) - C_{ЦФ}}{C_{ЛГП} + C_{ВГП}} \times 100, \% \quad (2.5)$$

де $C_{ЛГП}$ – вміст легкогідролізованих полісахаридів, %;

$C_{ВГП}$ – вміст важкогідролізованих полісахаридів, %;

$C_{ЦФ}$ – вміст редукуючих цукрів після ферментації, %.

2.2.6. Визначення водоутримувальної здатності (ВУЗ) ХВ

Водоутримувальна здатність – це маса води, що утримується 1 г харчових волокон за визначених умов. Здатність ХВ утримувати воду зв'язана з їх біополімерним складом, характером їх поверхні, розміром частинок.

У центрифужні пробірки зважують 2 г харчових волокон з точністю до 0,01г, додають дистильовану воду у співвідношенні 1:5(50). Пробірки поміщають у термостат і витримують при 37°C 2 години. Потім центрифугують при 1500 хв⁻¹ протягом 15 хвилин. Надосадову рідину обережно видаляють, витримують центрифужні пробірки під кутом 45° 2–3

хвилини. Зважують вміст пробірки і розраховують водоутримувальну здатність (у грамах води на 1грам харчових волокон) за формулою 2.6:

$$\text{ВУЗ} = (M - M_1) / M_1, \quad (2.6)$$

де M – маса гідратованих харчових волокон, г;

M_1 – маса сухих харчових волокон, г.

2.2.7. Визначення величини сорбції метиленового синього

Наважку препарату масою 0,3 г поміщають в мірну колбу ємністю 100 см³, додають 20 см³ розчину метиленового синього (розчину А), доводять обсяг до мітки і струшують протягом 1 год. Після фільтрування 1 см³ фільтрату розбавляють в 100 разів і вимірюють оптичну густина при довжині хвилі 668 нм в кюветі з товщиною шару 10 мм. Як розчин порівняння використовують воду. За величиною оптичної густини за допомогою градуювального графіка (рис. 2.1) знаходять вміст метиленового синього в випробуваному розчині.

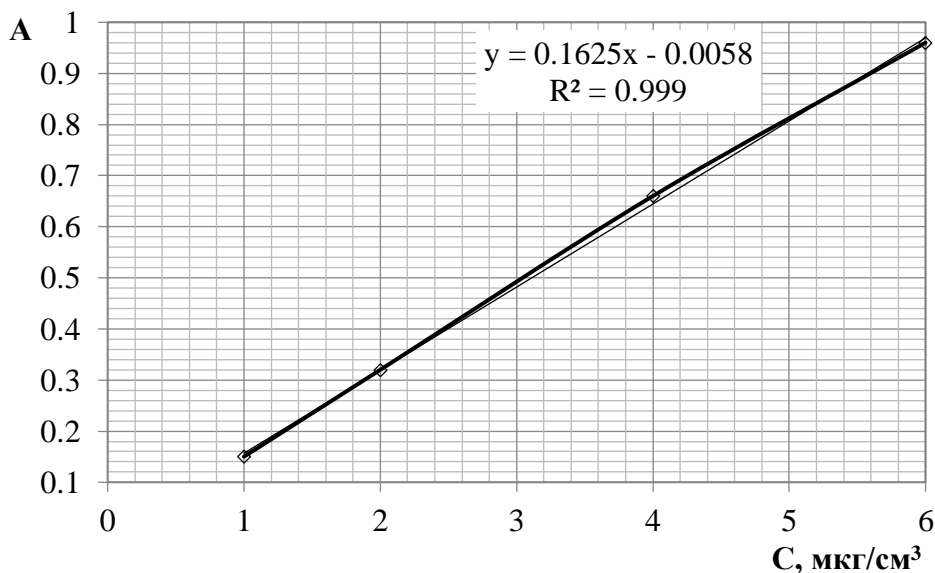


Рис. 2.1. Градуювальний графік для визначення концентрації метиленового синього у розчині

Величину сорбції метиленового синього харчовими волокнами визначали за формулою 2.7:

$$S_{MC} = (C_0 - C_{\text{рівн}}) \cdot V / m \cdot 1000, \text{ мГ/г} \quad (2.7)$$

де C_0 – вихідна концентрація метиленового синього, $\text{мкг}/\text{см}^3$;

$C_{\text{рівн}}$ – концентрація метиленового синього в надосадовій рідині після сорбції, $\text{мкг}/\text{см}^3$;

V – об'єм розчину метиленового синього, який використовували для сорбції, см^3 ;

m – наважка ХВ, г;

1000 – коефіцієнт для перерахунку мкг в мг .

2.2.8. Визначення величини сорбції фенолу

До наважки ХВ додавали певний об'єм розчину фенолу заданої концентрації, інкубували при перемішуванні за частоти обертів 200 хв^{-1} на магнітній мішалці протягом 30–180 хв при температурі $20\text{--}80^\circ\text{C}$, після чого суміш центрифугували 15 хв при 8000 хв^{-1} , декантували надосадову рідину та визначали в ній концентрацію фенолу спектрофотометричним методом за градуювальним графіком при довжині хвиля 280 нм (рис. 2.2).

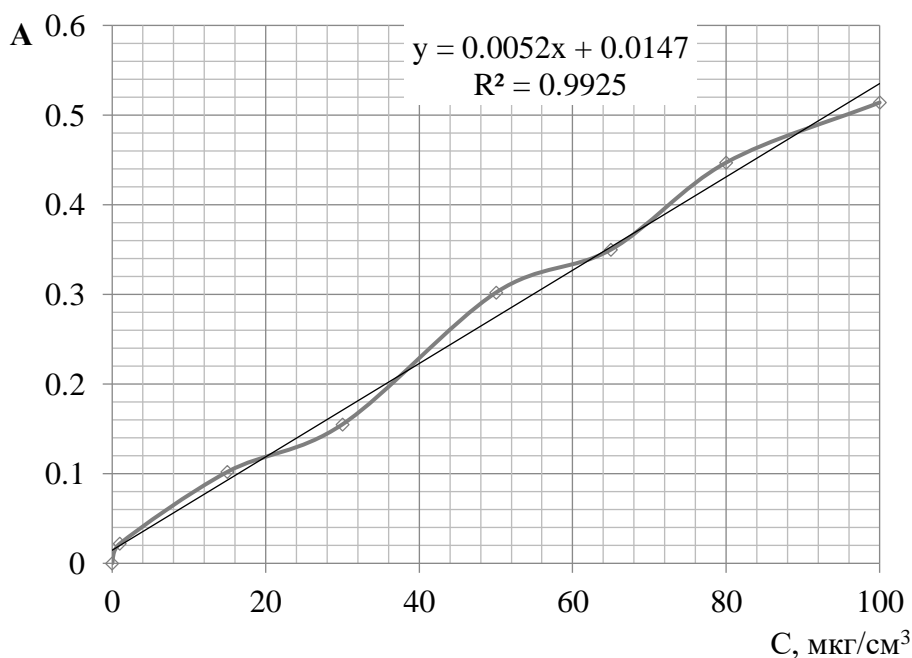


Рис. 2.2. Градуювальний графік для визначення концентрації фенолу у розчині

Величину сорбції фенолу харчовими волокнами визначали за формулою 2.8:

$$S_{\Phi} = (C_0 - C_{\text{рiвн}}) \cdot V / m \cdot 1000, \text{ мг/г} \quad (2..8)$$

де C_0 – вихідна концентрація фенолу, мкг/см^3 ;

$C_{\text{рiвн}}$ – концентрація фенолу в надосадовій рідині після сорбції, мкг/см^3 ;

V – об'єм розчину фенолу, який використовували для сорбції, см^3 ;

m – наважка ХВ, г;

1000 – коефіцієнт для перерахунку мкг в мг .

2.2.9. Визначення величини сорбції аскорбінової кислоти

До наважки ХВ додавали певний об'єм розчину аскорбінової кислоти заданої концентрації, інкубували при перемішуванні за частоти обертів 200 хв^{-1} на магнітній мішалці протягом 30–180 хв при температурі 20–80°C, після чого суміш центрифугували 15 хв при 8000 хв^{-1} , декантували надосадову рідину та визначали в ній концентрацію аскорбінової кислоти спектрофотометричним методом.

Для визначення довжини хвилі, при якій відбувається максимальне поглинання розчину аскорбінової кислоти, дослідили спектр поглинання в області 200–350 нм (рис. 2.3).

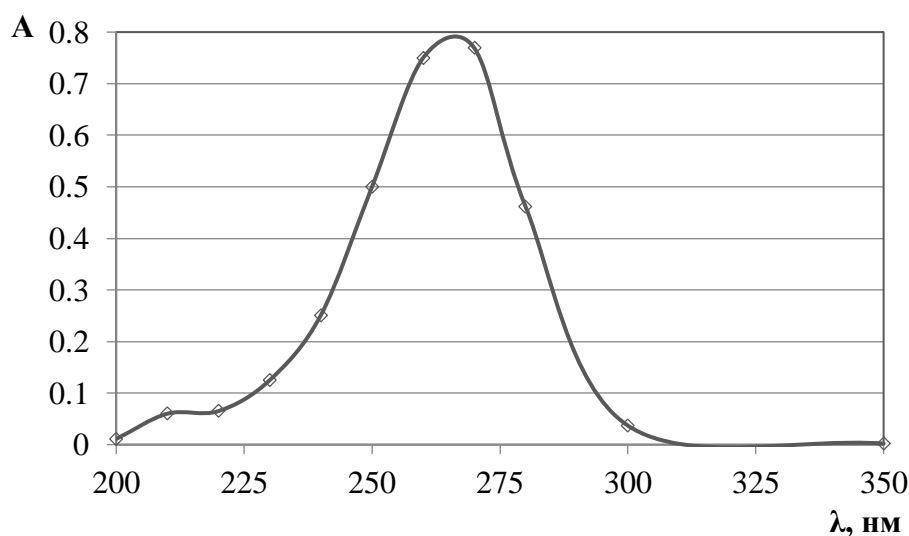


Рис. 2.3 Спектр поглинання для розчину аскорбінової кислоти

Оскільки максимум поглинання розчину АК має місце при 270 нм, градууювальний графік для визначення її концентрації будували саме при цій довжині хвилі (рис. 2.4).

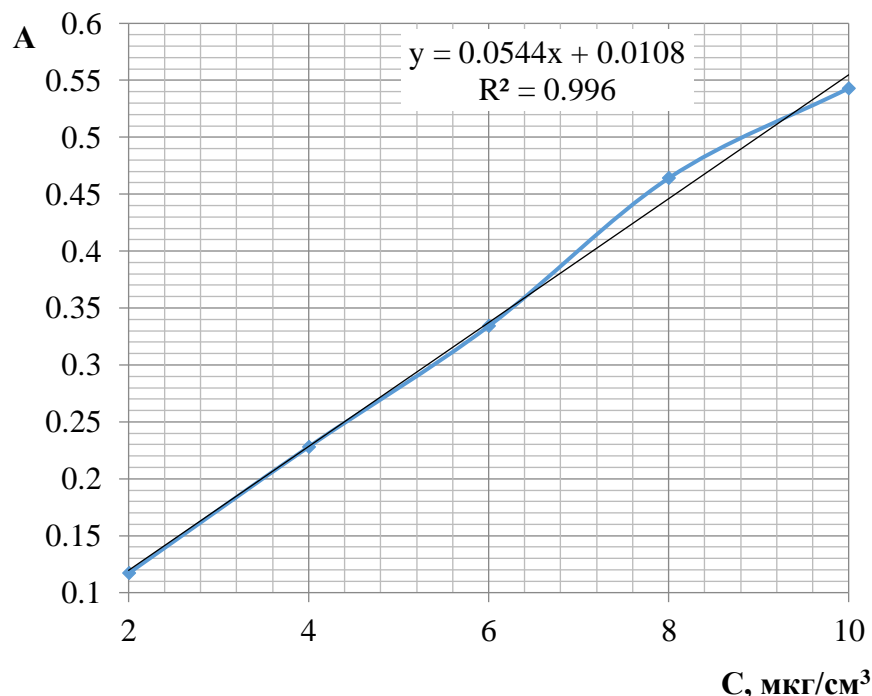


Рис. 2.4. Градууювальний графік для визначення концентрації АК в розчині

Величину сорбції АК харчовими волокнами визначали за формулою 2.9:

$$S_{\text{АК}} = (C_0 - C_{\text{рiвн}}) \cdot V / m \cdot 1000, \text{ мГ/Г} \quad (2.9)$$

де C_0 – вихідна концентрація аскорбінової кислоти, мкг/см³;

$C_{\text{рiвн}}$ – концентрація АК у надосадовій рідині після сорбції, мкг/см³;

V – об'єм розчину АК, який використовували для сорбції, см³;

m – наважка ХВ, г;

1000 – коефіцієнт для перерахунку мкг в мГ.

2.2.10. Визначення величини сорбції L-тирозину

Умови дослідження щодо сорбції тирозину ідентичні умовам сорбції АК. У дослідженнях також регулювали тривалість інкубування, гідромодуль, температуру.

Концентрацію L-тироzinу в надосадовій рідині після сорбції визначали за допомогою спектрофотометру. Спектрофотометричне визначення L-тироzinу ґрунтується на характерній здатності його розчину в 0,1 М хлоридній кислоті поглинати світло в ультрафіолетовій області. Спектр поглинання L-тироzinу представлено на рис. 2.5.

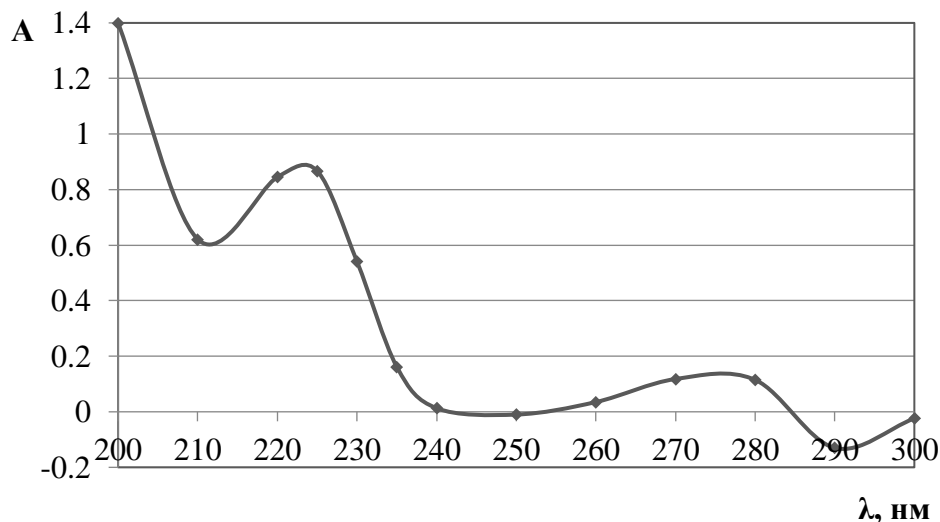


Рис. 2.5 Спектр поглинання розчину L-тироzinу

Оскільки максимум поглинання розчину L-тироzinу має місце при 225 нм, градуювальний графік для визначення його концентрації будували саме при цій довжині хвилі (рис. 2.6).

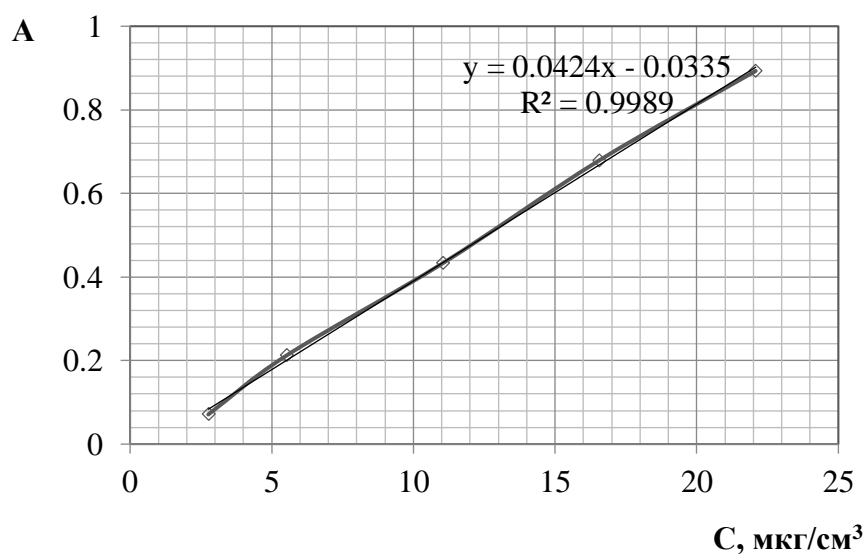


Рис. 2.6. Градуювальний графік для визначення концентрації розчинів L-тироzinу

Величину сорбцію L-тироzinу харчовими волокнами визначали за формулою 2.10:

$$S_{\text{Лтир}} = (C_0 - C_{\text{рiвн}}) \cdot V / m \cdot 1000, \text{ мг/г} \quad (2.10)$$

де C_0 – вихідна концентрація L-тироzinу, мкг/см³;

$C_{\text{рiвн}}$ – концентрація L-тироzinу у надосадовій рідині після сорбції, мкг/см³;

V – об'єм розчину L-тироzinу, який використовували для сорбції, см³;

m – наважка ХВ, г;

1000 – коефіцієнт для перерахунку мкг в мг.

2.3 Результати та їхнє обговорення

2.3.1. Загальна характеристика дослідних зразків харчових волокон

Для досліджень ентросорбційних властивостей ХВ використовували промислові резистентні крохмалі типу RS-2, RS-3 та RS-4, а також пшеничні та житні висівки. Всього досліджували шість зразків, детальний опис яких наведено у розділі 2.1.

На першому етапі досліджень вивчали фізико-хімічні характеристики дослідних зразків стійких крохмалів та висівок. В табл. 2.6, 2.7 наведено їхній нутрієнтний склад.

Таблиця 2.6 – Характеристика нутрієнтного складу крохмалів, n=3, p≤0,05

Показник	HI-MAIZE® 260 Зразок 1	NOVELOSE® 330 Зразок 2	VERSAFIBER™ 285 Зразок 3	PURITY™ 87 Зразок 4
ЛГП, г/100 г	40,6	49,8	82,0	87,9
ВГП, г/100 г	48,0	38,0	11,3	0,0
Білок, г/100 г	0,6	0,5	0,1	0,1
Жири, г/100 г	0,8	1,0	0,1	0,0
Зола, г/100 г	0,04	0,03	0,0	0,1

Таблиця 2.7 – Характеристика нутрієнтного складу висівок, n=3, p≤0,05

Показник	Висівки пшеничні Зразок 5	Висівки житні Зразок 5
ЛГП, г/100 г	38,8	42,4
ВГП, г/100 г	23,5	20,7
Білок, г/100 г	12,5	14,3
Жири, г/100 г	3,6	3,5
Зола, г/100 г	5,6	5,8

Як видно з даних таблиць, нутрієнтний склад крохмалів та висівок значно відрізняється. Вміст ЛГП у складі Зразків 1, 2, 5 та 6 коливається в межах

≈ 38–49%. У складі резистентних крохмалів ЛГП, ймовірно, представлено крохмалем, що піддається гідролізу 2%-ї сульфатної кислоти, а отже його хімічна структура не є достатньо жорсткою, аби протистояти дії травних ферментів. ЛГП у складі висівок пшеничних та житніх скоріш за все представляє собою крохмальні полісахариди та геміцелюлози. Наявність достатньо великої кількості ВГП у складі резистентних крохмалів (Зразок 1, 2) можна пояснити типом крохмалю (RS2, RS3), в яких ланки амілози достатньо жорстко упаковані (кристалічна структура) через генетичні особливості субстратів для отримання крохмалів, чи внаслідок ретроградних змін внаслідок модифікації. Щодо вмісту білка, то в крохмалях він майже відсутній, оскільки технологія їхнього отримання передбачає видалення супутніх компонентів. Така ж тенденція спостерігається і щодо вмісту жирів.

На наступному етапі досліджень вивчали ступінь перетравлюваності вуглеводів досліджуваних ХВ в умовах імітації середовищ шлунково-кишкового тракту (ШКТ) (*in vitro*). Під впливом агресивних середовищ шлунку та ферментів ШКТ із складних вуглеводів розщепленню можуть піддаватись лише крохмальні полісахариди. Під час розщеплення крохмалю утворюються декстрини, мальтоза, глюкоза. На рис. 2.7 наведено результати досліджень.

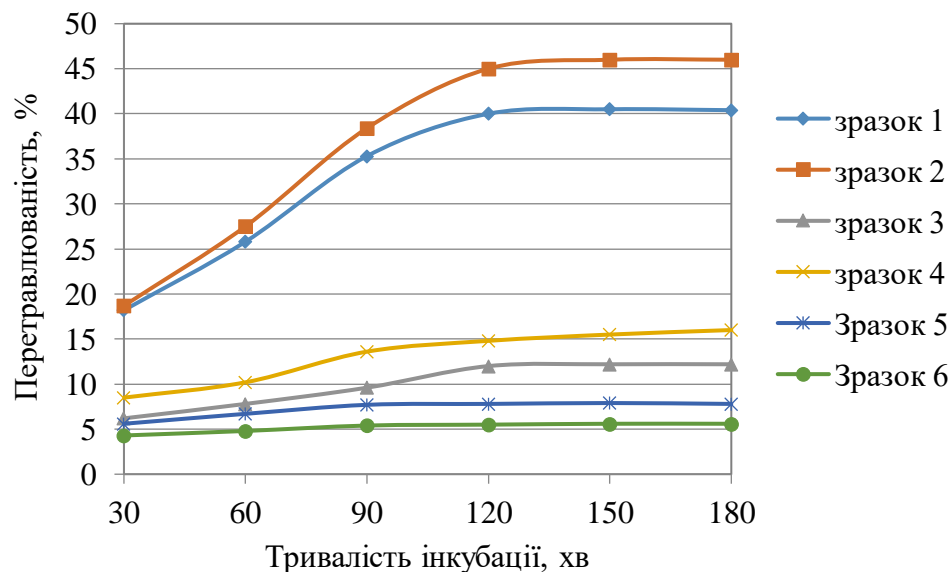


Рис. 2.7. Перетравлюваність вуглеводів резистентних крохмалів (зразок 1-4), та висівок (зразок 5-6)

Найбільш схильними до перетравлюваності є вуглеводи Зразків 1 та 2, що корелює з даними таблиці 2.6, оскільки вони містять достатньо велику кількість ЛГП, представлених крохмалем, структура якого скоріш за все подібна до нативного «звичайного». Нативний крохмаль є доступним до дії амілолітичних ферментів травного тракту і в результаті гідролізу розщеплюється до низькомолекулярних цукрів. Вуглеводи висівок (Зразки 5, 6) представлені геміцелюлозами, целюлозою та лігніном, які стійкі до дії амілаз. Не дивлячись на те, що вуглеводи Зразків 3 та 4 представлені переважно ЛГП, перетравлюваність їх достатньо низька, що, ймовірно, можна пояснити достатньо глибокою хімічною модифікацією даних об'єктів.

2.3.2 Порівняльна характеристика ентеросорбційних властивостей дослідних зразків резистентних крохмалів та висівок

Оскільки усі досліджувані зразки ХВ містять достатньо високу кількість вуглеводів, які не перетравлюються середовищами ШКТ, можна припустити, що вони можуть проявляти ентеросорбційні властивості. Опосередкованим показником ентеросорбційної здатності здатності ХВ є їхня водоутримувальна здатність (ВУЗ), та здатність сорбувати барвник метиленовий синій.

ВУЗ ХВ відповідає за зростання маси вмісту ШКТ, знижує термін транзиту харчової грудки і, відповідно, термін контакту слизової з токсичними речовинами. Завдяки поглинанню значної кількості води, ХВ здатні утримувати ксенобіотики, ендотоксини та сприяють їхньому виведенню з організму. Характеристику ВУЗ досліджуваних зразків наведено на рис. 2.8 та 2.9.

Найвищі показники ВУЗ відмічено у Зразків 1-3, що можна пояснити наявністю певної кількості «звичайних» крохмалів (Зразок 1-2), та низькомолекулярних крохмалів (Зразок 3), які завдяки своїй структурі здатні до високого рівня гідратації. При чому найвищий рівень гідратації спостерігається при температурі 70°C, що відповідає температурі клейстеризації більшості крохмалів та супроводжується гелеутворенням.

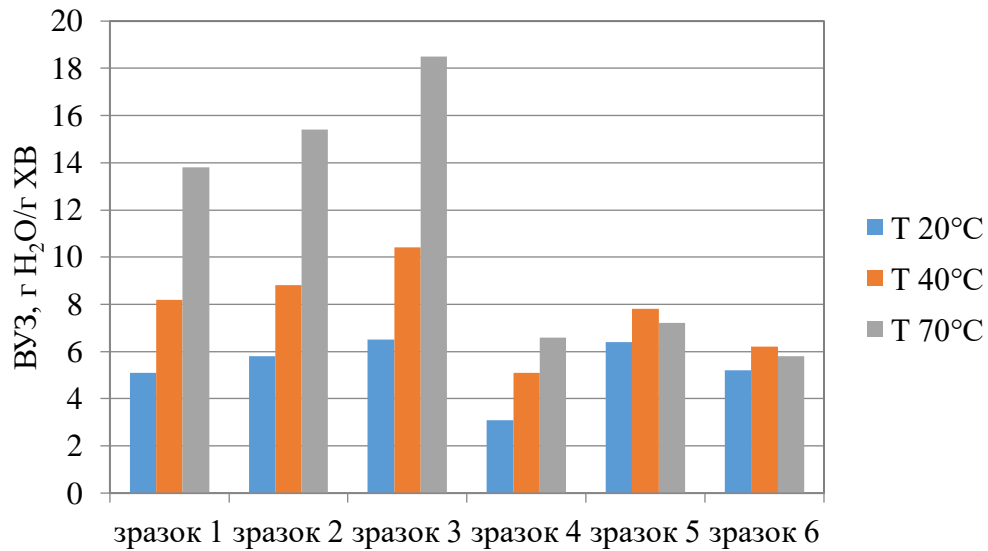


Рис. 2.8. Характеристика ВУЗ досліджуваних зразків ХВ залежно від температури інкубації (тривалість інкубації 120 хв, рН суміші – властива рН суміші розчинів ХВ – 5,8–6,4 од.)

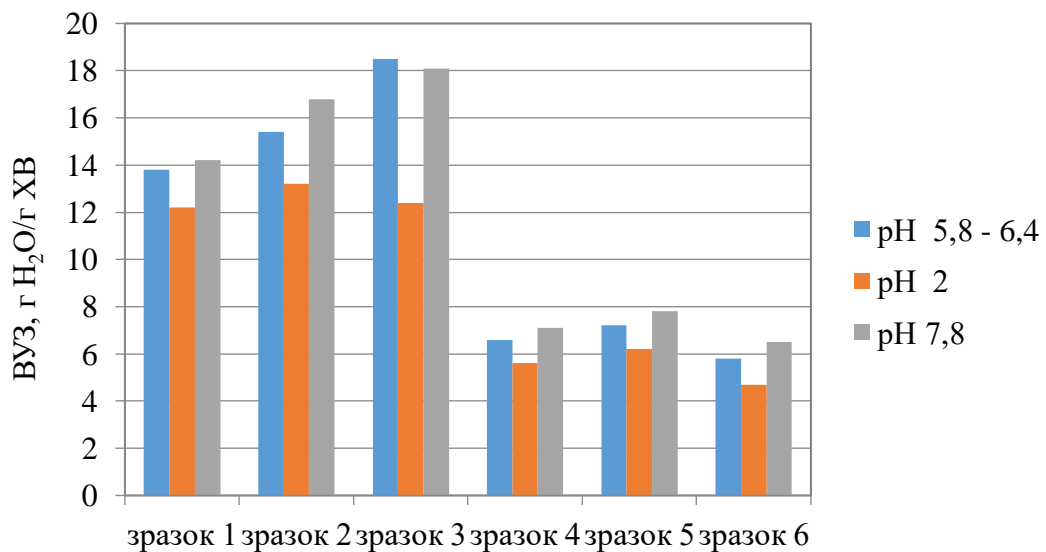


Рис. 2.9. Характеристика ВУЗ досліджуваних зразків ХВ залежно від рН (тривалість інкубації 120 хв, Т 70°C)

При збільшенні рН в лужну сторону спостерігається збільшення показника ВУЗ для зразків 4-5, при цьому для зразків 1-3 ВУЗ незначно зменшується. При зниженні рН в кислу сторону ВУЗ має нижчі показники для всіх зразків ХВ.

ХВ можна використовувати не лише у якості детоксикантів, а й у якості матриць для іммобілізації біологічно активних речовин (БАР), для стабілізації їхньої біологічної активності, або з метою коректного дозування таких сполук у суміші при дуже низьких співвідношеннях (БАР:суміш). У зв'язку з цим в роботі досліджували також сорбційну активність ХВ по відношенню до токсикантів фенольної природи й таких біологічно цінних сполук як аскорбінова кислота та амінокислота L-тирозин (рис. 2.10).

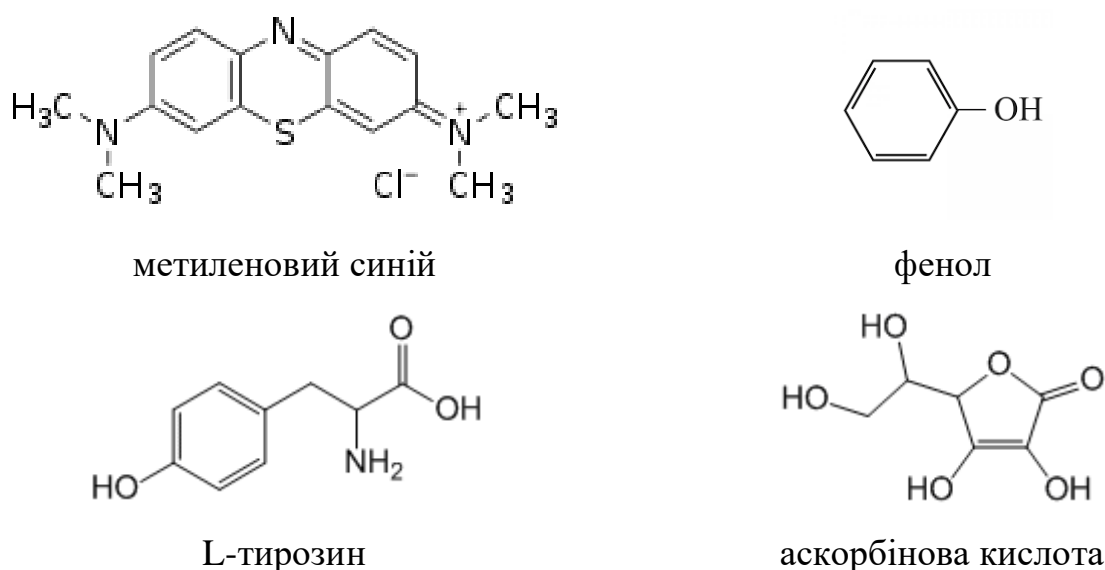


Рис. 2.10. Структурні формули сполук

Виходячи із хімічної та просторової будови сполук, зображених на рис. 2.8 можна припустити, що вони здатні до утворення ряду нековалентних зв'язків з полімерними ланками вуглеводів, присутніми у складі стійких крохмалів та висівок. На рис. 2.11 та 2.12 наведено результати дослідження сорбційної здатності зразків ХВ по відношенню до метиленового синього.

Для того, аби дослідити максимальну сорбційну ємність досліджуваних зразків ХВ по відношенню до адсорбатів, вивчали залежність величини сорбції від тривалості їхньої інкубації з метиленовим синім при концентрації адсорбату $0,2 \text{ мг/см}^3$ та від гідромодулю при концентрації адсорбату $1,0 \text{ мг/см}^3$. Результати досліджень показали, що максимальна величина сорбції харчовими волокнами досягається при тривалості інкубації 60–90 хв, при чому величина

сорбції Зразків 1-3 в 2–2,5 рази вища, ніж у Зразків 4-6. Таким чином, має місце прямий взаємозв'язок величини ВУЗ ХВ та величини сорбції.

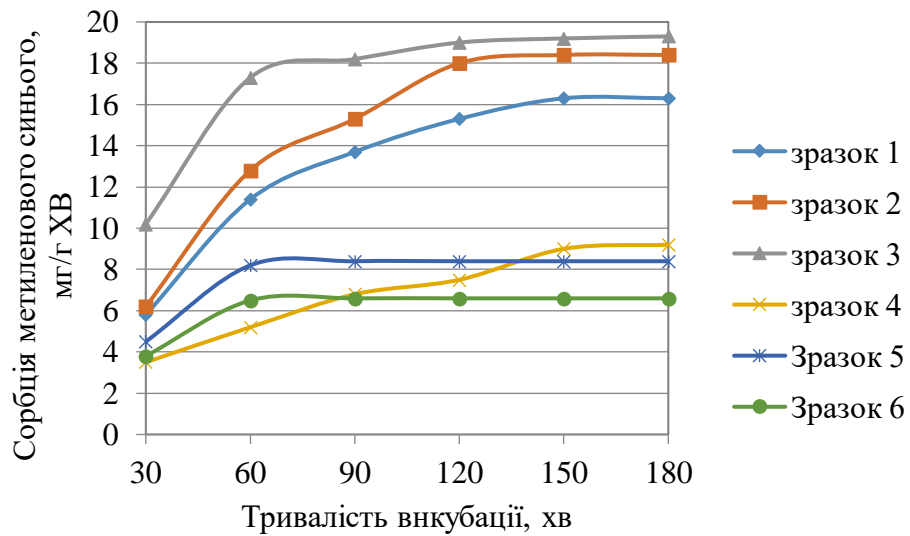


Рис. 2.11. Залежність величини сорбції метиленового синього харчовими волокнами від тривалості інкубації

($C_{\text{мет.с.}} 0,2 \text{ мг/см}^3$, pH 5,8–6,4, T 20°C, ГМ 1:50)

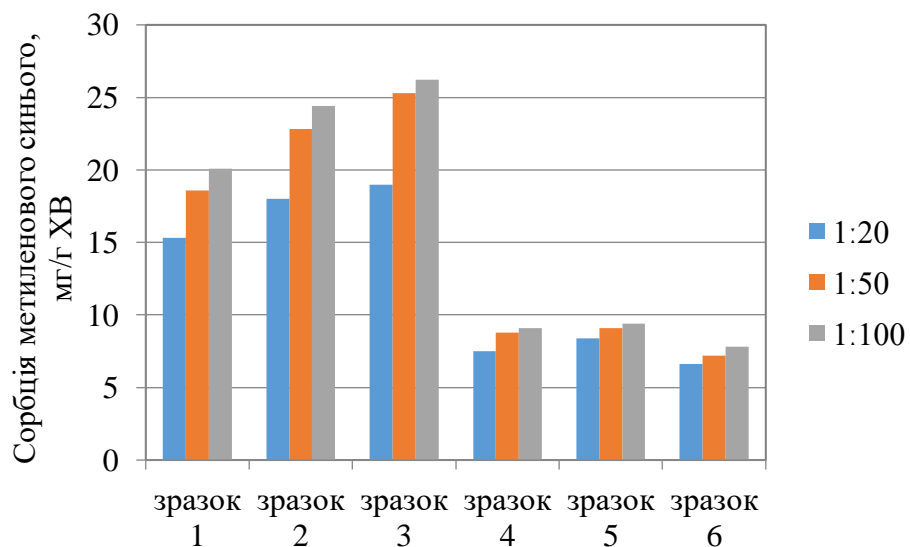


Рис. 2.12. Залежність величини сорбції метиленового синього харчовими волокнами від гідромодулю

($C_{\text{мет.с.}} 1,0 \text{ мг/см}^3$, pH 5,8–6,4, T 20°C, τ 120 хв)

При концентрації адсорбату в суміші $1,0 \text{ мг/см}^3$ та співвідношеннях ХВ:адсорбат 1:20, 1:50, 1:100, відмічено, що максимальна сорбційна ємність

метиленового синього при температурі 20°C для Зразків 1-3 складає від 20 до 26 мг/г ХВ при гідромодулі 1:100, але ці значення не значно відрізняються від таких при гідромодулі 1:50 (на 4–5%). Поведінка Зразків 4-6 щодо сорбції метиленового синього при концентрації адсорбата 1,0 мг/см³ аналогічна, як і при концентрації адсорбата 0,2 мг/см³, але має незначну тенденцію до зростання (на 4–8%). Отже, рафіновані зразки резистентних крохмалів 1-3 мають вищу схильність до сорбції, оскільки володіють високою ВУЗ за рахунок просторової конфігурації полімерних ланцюгів та наявності достатньо великої кількості ЛГП, що містять доступні для не ковалентних взаємодій функціональні групи, що приймають участь у зв'язуванні адсорбатів. Що стосується зразка резистентного крохмалю 4, то скоріш за все, його хімічна модифікація призвела до зміни його будови та провокувала утворення кристалічної жорсткої структури.

На наступних етапах роботи досліджували поведінку ХВ по відношенню до сорбції фенолу, аскорбінової кислоти та L-тирозину, обираючи при цьому найліпші умови, виходячи із досліджень, де у якості адсорбату використовували метиленовий синій (рис. 2.13-2.15).

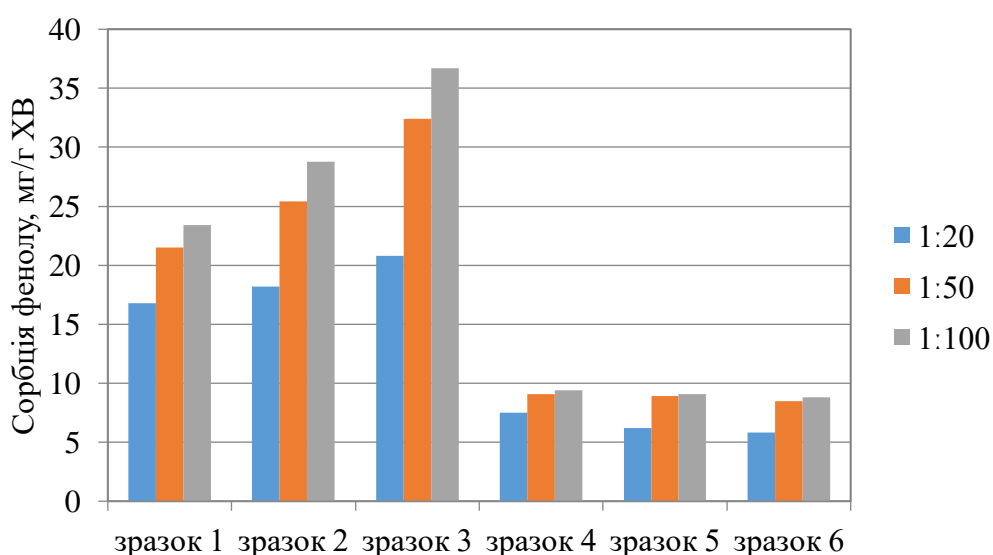


Рис. 2.13. Залежність величини сорбції фенолу харчовими волокнами від гідромодулю ($C_{\text{фенолу}} 1,0 \text{ мг/см}^3$, рН 5,8–6,4, Т 20°C, τ 120 хв)

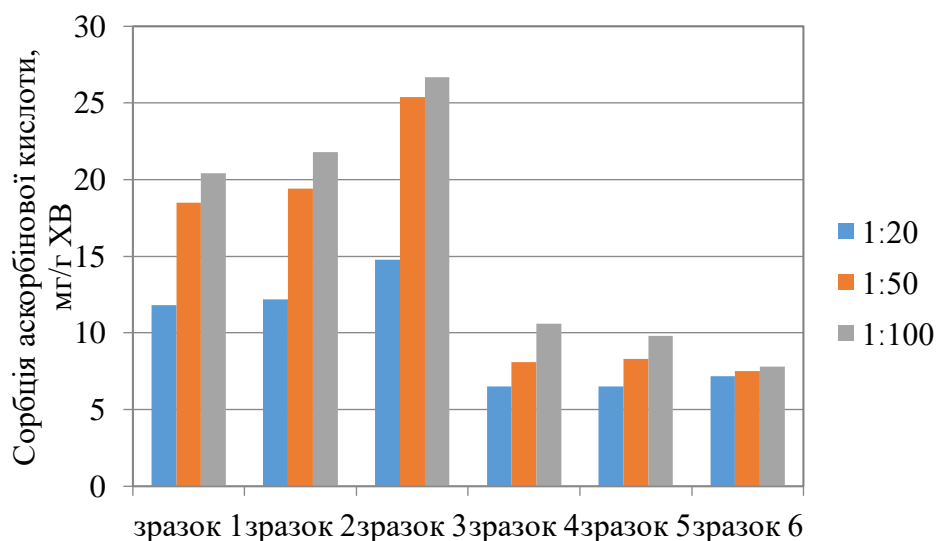


Рис. 2.14. Залежність величини сорбції аскорбінової кислоти харчовими волокнами від гідромодулю ($C_{\text{аск.к.}}$ 1,0 мг/см³, рН 5,8–6,4, Т 20°С, τ 120 хв)

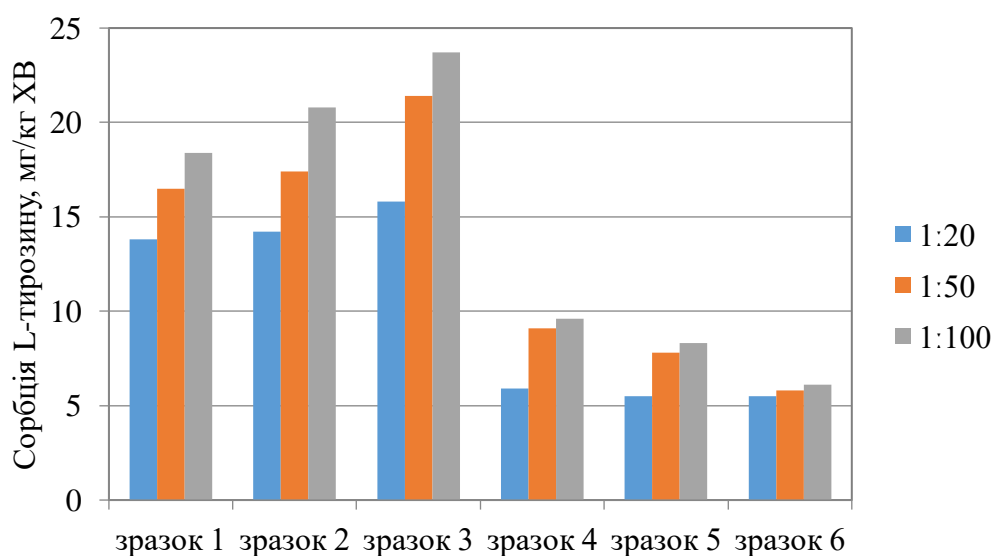


Рис. 2.15. Залежність величини сорбції L-тироzinу харчовими волокнами від гідромодулю ($C_{\text{L-тир.}}$ 1,0 мг/см³, рН 5,8–6,4, Т 20°С, τ 120 хв)

Як видно із наведених рисунків, величина сорбції фенолу, аскорбінової кислоти та L-тироzinу харчовими волокнами також відповідає тенденціям щодо ВУЗ та сорбції метиленового синього. Максимальною величиною сорбції володіють зразки резистентних крохмалів 1-3.

У літературі [71-75] зазначено перспективність та переваги використання модифікованих крохмалів, порівняно із класичними ХВ, оскільки вони володіють більшою площею поверхні та потенційно можуть зв'язувати значно більшу кількість адсорбату. Величина сорбції може зростати на порядок, у разі модифікації біополімерів, в тому числі крохмалів сполуками, що мають іоногенні функціональні групи, або сполуками, що володіють високою електронегативністю. Наприклад, модифікація крохмалю гіпохлоритом натрію, забезпечує питому адсорбційну ємність моношару для Pb^{2+} і Cu^{2+} 94,5 мг/г і 81,0 мг/г відповідно; поверхнево модифікований крохмаль, щеплений метакриловою кислотою має поглинання метиленового синього у кількості 65% при використанні 2,0 грамів адсорбенту; крохмаль, модифікований бурштиновим ангідридом здатен адсорбувати фенол у кількості 189 мг/г.

Оскільки зразки 1-3 хоч і володіють високою ВУЗ та адсорбційною здатністю, але при цьому не мають хімічної модифікації, їхня резистентність забезпечена структурними особливостями, обумовленими генетично (зразок 1), чи через ретроградні змін внаслідок фізичної модифікації (зразок 2). Саме тому, на нашу думку, величини їхньої сорбційної ємності значно менші, ніж у зразків хімічно модифікованих крохмалів, наведених у літературних джерелах.

Отже, досліджувані зразки резистентних крохмалів на додаток до ряду фізіологічних ефектів, обумовлених стійкістю в умовах ШКТ, володіють гідними ентеросорбційними властивостями. Використання резистентних крохмалів у харчових технологіях, фармакології окрім зниження калорійності їжі, може обумовити ряд позитивних ефектів для здоров'я в цілому.

ВИСНОВКИ

У роботі вивчено ентеросорбційні властивості промислових зразків резистентних крохмалів ТМ Ingredion та вторинних продуктів переробки зернових (висівок) ТОВ Зернарі.

Результати вивчення нутрієнтного складу досліджуваних зразків показали, що вміст ЛПП у складі Зразків 1, 2, 5 та 6 коливається в межах ≈ 38 – 49% . Наявність достатньо великої кількості ВПП у складі резистентних крохмалів (Зразок 1, 2) можна пояснити типом крохмалю (RS2, RS3). Щодо вмісту білка, то в крохмалях він майже відсутній, оскільки технологія їхнього отримання передбачає видалення супутніх компонентів. Така ж тенденція спостерігається і щодо вмісту жирів.

У результаті вивчення ентеросорбційної здатності резистентних крохмалів та харчових волокон щодо деяких токсикантів та біологічно активних речовин спектрофотометричними методами доведено, що зразки 1-3 резистентних крохмалів володіють найвищою ентеросорбційною здатністю по відношенню до всіх досліджуваних адсорбатів. При концентрації адсорбату в суміші $1,0 \text{ мг/см}^3$ та співвідношеннях ХВ:адсорбат 1:20, 1:50, 1:100, відмічено, що максимальна сорбційна ємність метиленового синього при температурі 20°C для Зразків 1-3 складає від 20 до 26 мг/г ХВ при гідромодулі 1:100. Поведінка Зразків 4-6 щодо сорбції метиленового синього при концентрації адсорбата $1,0 \text{ мг/см}^3$ аналогічна, як і при концентрації адсорбата $0,2 \text{ мг/см}^3$, але має незначну тенденцію до зростання (на 4–8%).

Отже, досліджувані зразки резистентних крохмалів на додаток до ряду фізіологічних ефектів, обумовлених стійкістю в умовах ШКТ, володіють гідними ентеросорбційними властивостями. Використання резистентних крохмалів у харчових технологіях, фармакології окрім зниження калорійності їжі, може обумовити ряд позитивних ефектів для здоров'я в цілому.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Han, M., C. Wang, P. Liu, D. Li, Y. Li, and X. Ma. 2017. Dietary Fiber Gap and Host Gut Microbiota. *Protein and Peptide Letters* 24(5):388–96. doi:10.2174/0929866524666170220113312.
2. Childs, C. E., P. Calder, and E. A. Miles. 2019. Diet and Immune Function. *Nutrients* 11(8):1933. doi:10.3390/nu11081933.
3. Conlon, M. A., and A. R. Bird. 2014. The impact of diet and lifestyle on gut microbiota and human health. *7 (1)* 17–44. doi:10.3390/nu7010017
4. Zhang, Y. P., N. N. Zhao, L. H. Yang, Z. Hong, B. Cai, Q. Q. Le, T. Yang, L. J. Shi, J. L. He, and C. B. Cui. 2021. Insoluble dietary fiber derived from brown seaweed *Laminaria japonica* ameliorate obesity-related features via modulating gut microbiota dysbiosis in high-fat diet-fed mice. *Food & Function* 12(2):587–601. doi:10.1039/d0fo02380a.
5. Gill, S. K., M. Rossi, B. Bajka, and K. Whelan. 2021. Dietary fibre in gastrointestinal health and disease. *Nature Reviews. Gastroenterology & Hepatology* 18(2):101–16. doi:10.1038/s41575-020-00375-4.
6. Cronin, P., S. Joyce, P. Toole, and E. M. O. Connor. 2021. Dietary Fibre Modulates the Gut Microbiota. *13(5)*:1655. doi:10.3390/nu13051655.
7. Jiang, Y., C. Zhang, J. Yuan, Y. Wu, F. Li, D. Li, and Q. Huang. 2019. Effects of pectin polydispersity on zein/pectin composite nanoparticles ZAPs as high internal-phase Pickering emulsion stabilizers. *Carbohydrate Polymers*. 219:77–86. doi:10.1016/j.carbpol.2019.05.025.
8. Ahadi, F., S. Khorshidi, and A. Karkhaneh. 2019. A hydrogel fiber scaffold based on silk fibroin/oxidized pectin with sustainable release of vancomycin hydrochloride. *European Polymer Journal*. 118:265–74. doi:10.1016/j.eurpolymj.2019.06.001.
9. Bayar, N., M. Friji, and R. Kammoun. 2018. Optimization of enzymatic extraction of pectin from *Opuntia ficus indica* cladodes after mucilage removal. *Food Chemistry* 241:127–34. doi:10.1016/j.food-chem.2017.08.051.

10. Tan, C. Q., H. Wei, X. Zhao, C. Xu, and J. Peng. 2017. Effects of dietary fibers with high water-binding capacity and swelling capacity on gastrointestinal functions, food intake and body weight in male rats. *Food & Nutrition Research*. 61(1):1308118. doi:10.1080/16546628.2017.
11. Dhingra, D., M. Michael, H. Rajput, and R. T. Patil. 2012. Dietary fibre in foods: A review. *Journal of Food Science and Technology*. 49(3):255–66. doi:10.1007/s13197-011-0365-5.
12. Mohamed, E., B. Dorothea, and R. Olivier. 2011. Dietary fibre and fibre-rich by-products of food processing: Characterisation, technological functionality and commercial applications: A review. *Food Chemistry*. 124 (2):411–21. doi:10.1016/j.foodchem.2010.06.077.
13. Prado, S. B. R. D., G. R. C. Santos, P. A. S. Mourão, and J. P. Fabi. 2019. Chelate-soluble pectin fraction from papaya pulp interacts with galectin-3 and inhibits colon cancer cell proliferation. *International Journal of Biological Macromolecules*. 126:170–8. doi:10.1016/j.ijbio-mac.2018.12.191.
14. Wang, C. H., Z. Ni, Y. Ma, K. Thakur, J. Zhang, C. Prasad, and Z. J. Wei. 2019. Antioxidant and hypolipidemic potential of soluble dietary fiber extracts derived from bamboo shoots *phyllostachys praecox*. *Current Topics in Nutraceutical Research* 17 (2):195–205.
15. Luo, X. L., Q. Wang, B. Zheng, L. Lin, B. Chen, Y. Zheng, and J. B. Xiao. 2017. Hydration properties and binding capacities of dietary fibers from bamboo shoot shell and its hypolipidemic effects in mice. *Food and Chemical Toxicology : An International Journal Published for the British Industrial Biological Research Association*. 109(2):1003–9. doi:10.1016/j.fct.2017.02.029.
16. Zhang, S. S., X. L. Xu, X. Cao, and T. T. Liu. 2023. The structural characteristics of dietary fibers from *Tremella fuciformis* and their hypolipidemic effects in mice. *Food Science and Human Wellness*. 12(2):503–11. doi:10.1016/j.fshw.2022.07.052.

17. Weickert, M. O., and A. F. H. Pfeiffer. 2018. Impact of dietary fiber consumption on insulin resistance and the prevention of type 2 diabetes. *The Journal of Nutrition*. 148(1):7–12. doi:10.1093/jn/nxx008.
18. Tian, M. L., D. Li, C. Ma, Y. Feng, X. Hu, and F. Chen. 2021. Barley Leaf Insoluble Dietary Fiber Alleviated Dextran Sulfate Sodium-Induced Mice Colitis by Modulating Gut Microbiota. *Nutrients*. 13(3):846. doi:10.3390/nu13030846.
19. Qiu, Z. C., Y. Qiao, B. Zhang, D. Sun-Waterhouse, and Z. J. Zheng. 2022. Bioactive polysaccharides and oligosaccharides from garlic *Allium sativum* L.: Production, physicochemical and biological properties, and structure-function relationships. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 21(4):3033–95. doi:10.1111/1541-4337.
20. Yin, Z., Liu, X., Guo, L., Ren, M., Kang, W., Ma, C., ... Sun-Waterhouse, D. (2023). The potential of dietary fiber in building immunity against gastrointestinal and respiratory disorders. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 64(33), 13318–13336. <https://doi.org/10.1080/10408398.2023.2266462>
21. Sun-Waterhouse, D. X., I. Waterhouse Geoffrey, M. Zhao, and Q. Zhao. 2014. Novel uses and characterization of pectins as health ingredients for food or pharmaceutical applications. In *Pectin: Chemical properties, uses and health benefits*. Chapter:7, 117–58.
22. Christiaens, S., S. Van Buggenhout, K. Houben, Z. Jamsazzadeh Kermani, K. Moelants, E. Ngouémazong, K. Moelants, K. Houben, A. Van Loey, and M. E. G. Hendrickx. 2016. Process structure function relations of pectin in food. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 56:1021–42. doi:10.1080/10408398.2012.753029
23. Gan, J., L. Xie, G. Peng, J. Xie, Y. Chen, and Q. Yu. 2021. Systematic review on modification methods of dietary fiber. *Food Hydrocolloids*. 119:106872. doi:10.1016/j.foodhyd.2021.106872
24. Lin, D., J. Wu, Y. Yang, X. Long, Z. Wu, and W. Qin. 2020. The anti-lipidemic role of soluble dietary fiber extract from okara after fermentation and dynamic

- high-pressure microfluidization treatment to Kunming mice. *Journal of Food Science and Technology* 57(11):4247–56. doi:10.1007/s13197-020-04463-w.
25. Sun-Waterhouse, D. X., J. Farr, R. Wibisono, and Z. Saleh. 2008. Fruit-based functional foods I: Production of food-grade apple fibre ingredients. *International Journal of Food Science & Technology* 43 (12):2113–22. doi:10.1111/j.1365-2621.2008.01806.x.
26. Huang, S. Y., Y. He, Y. Zou, and Z. Liu. 2015. Modification of insoluble dietary fibres in soya bean okara and their physicochemical properties. *International Journal of Food Science & Technology* 50(12):2606–13. doi:10.1111/ijfs.12929.
27. Xu, F., S. Zhang, T. Zhou, G. I. Waterhouse, Y. Du, D. Sun-Waterhouse, and P. Wu. 2022. Green approaches for dietary fibre-rich polysaccharide production from the cooking liquid of Adzuki beans: Enzymatic extraction combined with ultrasonic or high-pressure homogenisation. *Food Hydrocolloids*. 130:107679. doi:10.1016/j.foodhyd.2022.107679
28. Mäkelä, N., N. Maina, P. Vikgren, and T. Sontag-Strohm. 2017. Gelation of cereal β -glucan at low concentrations. *Food Hydrocolloids*. 73(1):60–6. doi:10.1016/j.foodhyd.2017.06.026.
29. Liu, X., K. K. Suo, P. Wang, X. Li, L. M. Hao, J. Q. Zhu, J. J. Yi, Q. Z. Kang, J. Y. Huang, and J. K. Lu. 2021. Modification of wheat bran insoluble and soluble dietary fibers with snail enzyme. *Food Science and Human Wellness* 10(3):356–61. doi:10.1016/j.fshw.2021.02.027.
30. Дудкин, М. С. Пищевые волокна / М. С. Дудкин, Н. К. Черно, И. С. Казанская и др. – К.: Урожай, 1986. – 152 с.
31. Арсеньєва, Л. Ю. Дослідження складу полісахаридного комплексу концентратів харчових волокон рослинного походження / Л. Ю. Арсеньєва, О. В. Борисенко, В. Ф. Доценко, В. О. Губеня // Наука і соціальні проблеми суспільства: харчування, екологія, демографія: IV Міжнар. наук.-практ. конф. Харків, ХДУХТ, 23 – 24 травня 2006 р. – Харків: ХДУХТ, 2006.– Ч. 1.– С. 14 – 16.

- 32.Englyst HN, Kingman S,Cummings J. Classification and measurement of nutritionally important starch fractions. *European Journal of Clinical Nutrition*. 1992;46:S33-S50
- 33.Englyst HN, Cummings JH. Resistant starch, a new food component: classification of starch for nutritional purposes. In: Morton ID, editor. *Cereals in a European Context. First European Conference on Food Science and Technology*. Chichester: EllisHorwood;1987. pp. 221-233
- 34.Han et al. Physiological effects of resistant starch and its applications in food: a review. *Food Production, Processing and Nutrition* (2023) 5:48
- 35.Han, J.; Wu, J.; Liu, X.; Shi, J.; Xu, J. Physiological effects of resistant starch and its applications in food: A review. *Food Prod. Process. Nutr.* 2023, 5, 48. [CrossRef]
- 36.Karunarathna, S.; Wickramasinghe, I.; Truong, T.; Brennan, C.; Navaratne, S.; Chandrapala, J. Development of Low-Calorie Food Products with Resistant Starch-Rich Sources—A Review. *Food Rev. Int.* 2024, 40, 814–831. [CrossRef]
- 37.Walsh, S.K.; Lucey, A.; Walter, J.; Zannini, E.; Arendt, E.K. Resistant starch—An accessible fiber ingredient acceptable to the Western palate. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 2022, 21, 2930–2955. [CrossRef]
- 38.Tian, S.; Sun, Y. Influencing factor of resistant starch formation and application in cereal products: A review. *Int. J. Biol. Macromol.* 2020, 149, 424–431. [CrossRef]
- 39.224. Iuga, M.; Mironeasa, S. Application of heat moisture treatment in wheat pasta production. *Food Control* 2021, 128, 108176.[CrossRef]
- 40.Arp, C.G.; Correa, M.J.; Ferrero, C. Improving quality: Modified celluloses applied to bread dough with high level of resistant starch. *Food Hydrocoll.* 2021, 112, 106302. [CrossRef]
- 41.Gutiérrez-Luna, K.; Ansorena, D.; Astiasaran, I. Effect of baking conditions on resistant starch: Model systems and cake formulations. *Food Chem.* 2024, 449, 139174. [CrossRef]

42. Liu, Z.; Liu, L.; Han, P.; Liang, X. Pea resistant starch preparation with cold-active type I pullulanase from *Bacillus megaterium* and its potential application in rice noodles. *LWT* 2023, 182, 114799. [CrossRef]
43. Gong, X.; Li, J.; Liu, Z.; Xu, X.; Wang, A.; Nie, M.; Lin, R.; Tian, Y.; Zhang, X.; Wang, L. Developing high resistant starch content rice noodles with superior quality: A method using modified rice flour and psyllium fiber. *Int. J. Biol. Macromol.* 2024, 272, 132779.
44. Tas, A.; Shah, A. The replacement of cereals by legumes in extruded snack foods: Science, technology and challenges. *Trends Food Sci. Technol.* 2021, 116, 701–711. [CrossRef]
45. Dos Santos, J.M.; Ignácio, E.O.; Bis-Souza, C.V.; da Silva-Barretto, A.C. Performance of reduced fat-reduced salt fermented sausage with added microcrystalline cellulose, resistant starch and oat fiber using the simplex design. *Meat Sci.* 2021, 175, 108433. [CrossRef] [PubMed]
46. Munir, H.; Alam, H.; Nadeem, M.T.; Almalki, R.S.; Arshad, M.S.; Suleria, H.A.R. Green banana resistant starch: A promising potential as functional ingredient against certain maladies. *Food Sci. Nutr.* 2024, 12, 3787–3805. [CrossRef] [PubMed]
47. Raungrusmee, S.; Shrestha, S.; Sadiq, M.B.; Anal, A.K. Influence of resistant starch, xanthan gum, inulin and defatted rice bran on the physicochemical, functional and sensory properties of low glycemic gluten-free noodles. *LWT* 2020, 126, 109279. [CrossRef]
48. Cervini, M.; Frustace, A.; Garrido, G.D.; Rocchetti, G.; Giuberti, G. Nutritional, physical and sensory characteristics of gluten-free biscuits incorporated with a novel resistant starch ingredient. *Heliyon* 2021, 7, e06562. [CrossRef] [PubMed]
49. Žuljević, S.O.; Akagić, A. Flour-based confectionery as functional food. In *Functional Foods: Phytochemicals and Health Promoting Potential*; IntechOpen: London, UK, 2021; Volume 351.
50. Lončarević, I.; Pajin, B.; Petrović, J.; Nikolić, I.; Maravić, N.; Aćkar, D.; Šubarić, D.; Zarić, D.; Milićević, B. White chocolate with resistant starch:

- Impact on physical properties, dietary fiber content and sensory characteristics. *Molecules* 2021, 26, 5908.
51. Wang, Z.; Wang, S.; Xu, Q.; Kong, Q.; Li, F.; Lu, L.; Xu, Y.; Wei, Y. Synthesis and functions of resistant starch. *Adv. Nutr.* 2023, 14, 1131–1144. [CrossRef] [PubMed]
52. Bojarczuk, A.; Skałupska, S.; Khaneghah, A.M.; Marszałek, K. Health benefits of resistant starch: A review of the literature. *J. Funct. Foods* 2022, 93, 105094. [CrossRef]
53. Thompson, M.S.; Yan, T.H.; Saari, N.; Sarbini, S.R. A review: Resistant starch, a promising prebiotic for obesity and weight management. *Food Biosci.* 2022, 50, 101965. [CrossRef]
54. Han, J.; Wu, J.; Liu, X.; Shi, J.; Xu, J. Physiological effects of resistant starch and its applications in food: A review. *Food Prod. Process. Nutr.* 2023, 5, 48. [CrossRef]
55. Rashed, A.A.; Saparuddin, F.; Rathi, D.-N.G.; Nasir, N.N.M.; Lokman, E.F. Effects of resistant starch interventions on metabolic biomarkers in pre-diabetes and diabetes adults. *Front. Nutr.* 2022, 8, 793414. [CrossRef] [PubMed]
56. Li, H.-T.; Zhang, W.; Zhu, H.; Chao, C.; Guo, Q. Unlocking the potential of high-amylose starch for gut health: Not all function the same. *Fermentation* 2023, 9, 134. [CrossRef]
57. Zhang, Y.-Y.; Liu, Y.-S.; Li, J.-L.; Xing, T.; Jiang, Y.; Zhang, L.; Gao, F. Role of dietary resistant starch in the regulation of broiler immunological characteristics. *Br. J. Nutr.* 2023, 129, 617–626. [CrossRef]
58. Kadyan, S.; Park, G.; Singh, P.; Arjmandi, B.; Nagpal, R. Prebiotic mechanisms of resistant starches from dietary beans and pulses on gut microbiome and metabolic health in a humanized murine model of aging. *Front. Nutr.* 2023, 10, 1106463. [CrossRef]
59. Li, H.; Zhang, L.; Li, J.; Wu, Q.; Qian, L.; He, J.; Ni, Y.; Kovatcheva-Datchary, P.; Yuan, R.; Liu, S. Resistant starch intake facilitates weight loss in humans by reshaping the gut microbiota. *Nat. Metab.* 2024, 6, 578–597. [CrossRef]

60. Chisbert, M.; Castell, A.-L.; Vinoy, S.; Nazare, J.-A. The impact of slowly digestible and resistant starch on glucose homeostasis and insulin resistance. *Curr. Opin. Clin. Nutr. Metab. Care* 2024, 27, 338–343. [CrossRef]
61. Guo, J.; Brown, P.R.; Tan, L.; Kong, L. Effect of resistant starch consumption on appetite and satiety: A review. *J. Agric. Food Res.* 2023, 12, 100564. [CrossRef]
62. Malik, M.K., et al., Improvement in digestion resistibility of mandua starch (*Eleusine coracana*) after cross-linking with epichlorohydrin. *ACS omega*, 2022. 7(31): p. 27334-27346.
63. Otache, M., et al., Advances in the modification of starch via esterification for enhanced properties. *Journal of Polymers and the Environment*, 2021. 29: p. 1365-1379.
64. Liu, M., et al., Cationic etherification modification of corn starch and its sizing property. *Textile Research Journal*, 2023: p. 00405175231163869.
65. Pandiselvam, R., et al., Ozone: An advanced oxidation technology for starch modification. *Ozone: Science & Engineering*, 2019. 41(6): p. 491-507.
66. Mehmood, S., et al., Structural breakdown and phytotoxic assessments of PE degradation through acid hydrolysis, starch addition and *Pseudomonas aeruginosa* bioremediation. *Environmental Research*, 2023. 217: p. 114784.
67. Woodbury, T.J., et al., The effects of sugars and sugar alcohols on the pasting and granular swelling of wheat starch. *Food Hydrocolloids*, 2022. 126: p. 107433.
68. Li, C., Recent progress in understanding starch gelatinization-An important property determining food quality. *Carbohydrate Polymers*, 2022. 293: p. 119735.
69. Scott, G. and J.M. Awika, Effect of protein–starch interactions on starch retrogradation and implications for food product quality. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2023. 22(3): p. 2081-2111.
70. Rostamabadi, H., et al., Oat starch-How physical and chemical modifications affect the physicochemical attributes and digestibility? *Carbohydrate Polymers*, 2022: p. 119931.

71. Aranda, F.L. and B.L. Rivas, Removal of amoxicillin through different methods, emphasizing removal by biopolymers and its derivatives. an overview. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 2022. 67(3): p. 5643-5655.
72. Deshpande, K., Adsorptive removal of metal ions from water using functionalized biomaterials. *Recent Patents on Biotechnology*, 2017. 11(3): p. 155-170.
73. Sari, R.M., et al., Analysis and availability of lignocellulosic wastes: Assessments for Indonesia and Peru. *Environmental Quality Management*, 2021. 30(4): p. 71-82.
74. Deniz, F., Adsorption properties of low-cost biomaterial derived from *Prunus amygdalus L.* for dye removal from water. *The Scientific World Journal*, 2013.
75. Qi, X., et al., Recent advances in polysaccharide-based adsorbents for wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production*, 2021. 315: p. 128221.