



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

Τομέας IV: ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ  
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ  
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

# **Εμπλουτισμός άρτου με εγκλεισμένο σίδηρο**



**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΓΙΑΛΟΥ ΕΛΕΝΗ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ:**

**ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ ΤΖΙΑ, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.**

**Αθήνα, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2018**

## Πρόλογος

Ύστερα από την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας στο Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου νιώθω την ανάγκη να απευθύνω τις θερμές μου ευχαριστίες και να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. Δρ. Κωνσταντίνα Τζιά για την ανάθεση της παρούσας εργασίας, αλλά και για την εμπιστοσύνη και την υπομονή που μου έδειξε, την καθοδήγηση, τις γνώσεις, το ενδιαφέρον και τη στήριξη που μου παρείχε τόσο κατά την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, όσο και καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου στη Σχολή. Στη συνέχεια, αναγνωρίζοντας την πολύτιμη βοήθεια της Διδάκτορος Βιργινίας Γιάννου, θα ήθελα να την ευχαριστήσω θερμά για την αμέριστη υποστήριξη και βοήθειά της καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας, για την προθυμία της, την ανεξάντλητη υπομονή και την ουσιαστική βοήθεια που μου παρείχε όλο αυτόν τον καιρό, αλλά και το εξαιρετικό κλίμα που δημιούργησε στη μεταξύ μας συνεργασία.

Επίσης, ευχαριστώ του υποψήφιους διδάκτορες Μαρία Κατσούλη, Τρύφωνα Κεκέ, Παρασκευή Σιαμανδούρα, Γεωργία Φρακολάκη και Σοφία Χανιώτη τόσο για την προθυμία τους να με συμβουλέψουν και να με βοηθήσουν ανά πάσα στιγμή όσο και για τις ευχάριστες στιγμές και την αίσθηση της «οικογένειας» που μου προσέφεραν όλο το διάστημα.

Οφείλω, βέβαια, να ευχαριστήσω όλους τους διδάκτορες και το προσωπικό του εργαστηρίου Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων για τη φιλική και δημιουργική ατμόσφαιρα που διαμόρφωσαν κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων μου στο εργαστήριο, όπως επίσης και τους καθηγητές μου Δρ. Πέτρο Ταούκη και Δρ. Βασιλική Ωραιοπούλου για τις ουσιαστικές γνώσεις που μου προσέφεραν κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά τις διδάκτορες Αλεξάνδρα Καραμπέρη και Λαμπρινή-Αρετή Τσακανίκα για την παραχώρηση του εξοπλισμού του εργαστηρίου αλλά και την πολύτιμη βοήθειά τους και το φιλικό κλίμα κατά τη διεξαγωγή των

αναλύσεων Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης και Φασματοσκοπίας Υπερύθρου.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να δώσω στην οικογένεια και τους κοντινούς μου ανθρώπους για την υπομονή, την κατανόηση και την στήριξη που μου έδειξαν όλο αυτόν τον καιρό.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την εταιρεία «Μύλοι Αυλίδας» για τη δωρεάν παραχώρηση του αλεύρου σίτου.

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2018

Γιαλού Ελένη

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη	7
Εισαγωγή	11
1: Αλεύρι σίτου- Αρτοσκευάσματα	13
1.1 Ο σπόρος σίτου	13
1.1.1 Επεξεργασία σπόρου για παραγωγή αλεύρου	15
1.1.2 Διατροφική αξία σίτου και αλεύρου	18
1.2 Τρόφιμα με βάση το αλεύρι σίτου	20
1.2.1 Άρτος- η διαδικασία αρτοποιήσης	21
1.2.2 Μελέτη ρεολογικής συμπεριφοράς-χαρακτηριστικά ζυμαριού	26
1.2.3 Διατροφική αξία άρτου- περιεκτικότητα σε σίδηρο	29
1.2.4 Τάσεις στην κατανάλωση άρτου	32
1.2.5 Ποιότητα άρτου: ενόργανες αναλύσεις, οργανοληπτικός έλεγχος	33
2: Εμπλουτισμός τροφίμων-άρτου με σίδηρο	35
2.1 Ο ρόλος του σιδήρου στην ανθρώπινη υγεία	35
2.1.1 Απορρόφηση σιδήρου- ομοιόσταση	35
2.1.2 Ανεπάρκεια σιδήρου	38
2.1.2.1 Μορφές της ανεπάρκειας σιδήρου	38
2.1.2.2 Επιπτώσεις της ανεπάρκειας σιδήρου	40
2.2 Ο σίδηρος στη διατροφή	42
2.2.1 Συνιστώμενες ποσότητες πρόσληψης σιδήρου	43
2.2.2 Διατροφικοί παράγοντες που επιδρούν στη βιοδιαθεσιμότητα σιδήρου	45
2.3 Αντιμετώπιση της ανεπάρκειας σιδήρου	48
2.3.1 Εμπλουτισμός τροφίμων με σίδηρο	49
2.3.1.1 Νομοθεσία	49
2.3.1.2 Πρόσθετα-ενισχυτικά σιδήρου	50
2.3.1.3 Εμπλουτισμένο τρόφιμο (μήτρα)	52
2.3.2 Βιοεμπλουτισμός καλλιεργειών με σίδηρο	52
2.3.3 Χορήγηση ιατρικών συμπληρωμάτων σιδήρου	53
2.3.4 Αντιμετώπιση ανεπάρκειας σιδήρου μέσω εμπλουτισμού των τροφίμων	54

3: Εγκλεισμός σιδήρου και εμπλουτισμός άρτου με εγκλεισμένο σίδηρο	57
3.1 Εγκλειστικά μέσα	59
3.1.1 Κριτήρια επιλογής φορέων εγκλεισμού	63
3.2 Μέθοδοι εγκλεισμού	63
3.2.1 Επιλογή τεχνολογίας εγκλεισμού	66
3.3 Εγκλεισμός σιδήρου	68
3.4 Εμπλουτισμός αρτοσκευασμάτων με σίδηρο	70
3.4.1 Πρόσθετα σιδήρου	72
4: Πειραματικό μέρος	76
4.1 Σκοπός	76
4.2 Υλικά και μέθοδοι	77
4.3 Πειραματική διαδικασία	79
4.4 Σχεδιασμός πειραμάτων	86
4.5 Αναλύσεις- Μετρήσεις	91
4.6 Υπολογισμοί	106
5: Αποτελέσματα-Συζήτηση	107
5.1 Εγκλεισμός σιδήρου	107
5.1.1 1 <sup>η</sup> σειρά πειραμάτων: Αποτελέσματα ποιοτικού χαρακτηρισμού των προϊόντων εγκλεισμού	107
5.1.2 1 <sup>η</sup> σειρά πειραμάτων: Αποτελέσματα ποσοτικού χαρακτηρισμού των προϊόντων εγκλεισμού	116
5.1.3 2 <sup>η</sup> σειρά πειραμάτων: Αποτελέσματα ποιοτικού χαρακτηρισμού των προϊόντων εγκλεισμού	118
5.1.4 2 <sup>η</sup> σειρά πειραμάτων: Αποτελέσματα ποσοτικού χαρακτηρισμού των προϊόντων εγκλεισμού	121
5.2 Ενσωμάτωση προϊόντων εγκλεισμού σε άρτο	123
5.2.1 Μελέτη επίδρασης του επίπεδου εμπλουτισμού σιδήρου και εγκλειστικών μέσων στην περιεκτικότητα άρτου σε σίδηρο	123
5.2.2 Μελέτη επίδρασης του επίπεδου εμπλουτισμού σιδήρου και εγκλειστικών μέσων στη βιοδιαθεσιμότητα σιδήρου από άρτο	125
5.2.3 Μελέτη επίδρασης του επίπεδου εμπλουτισμού σιδήρου και εγκλειστικών μέσων στη βιοδιαθέσιμη ποσότητα σιδήρου από τον άρτο	127
5.2.4 Μελέτη επίδρασης του επίπεδου εμπλουτισμού σιδήρου και εγκλειστικών μέσων στο χρώμα του άρτου	128
5.2.5 Μελέτη επίδρασης του επίπεδου εμπλουτισμού σιδήρου και εγκλειστικών μέσων στα χαρακτηριστικά υφής του ζυμαριού	130
5.2.6 Μελέτη επίδρασης του επίπεδου εμπλουτισμού σιδήρου και εγκλειστικών μέσων στα χαρακτηριστικά υφής του ζυμαριού σε ωρίμανση	132
5.2.7 Μελέτη επίδρασης του επίπεδου εμπλουτισμού σιδήρου και εγκλειστικών μέσων στα χαρακτηριστικά υφής του άρτου	134

5.2.8 Μελέτη επίδρασης του επίπεδου εμπλουτισμού σιδήρου και εγκλειστικών μέσων στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του άρτου	135
6: Συμπεράσματα και προτάσεις	140
6.1 Συμπεράσματα	140
6.2 Προτάσεις	142
7: Βιβλιογραφία	145
8: Παράρτημα	149

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η σιδηροπενική αναιμία, συνοδευόμενη από πολυάριθμα συμπτώματα, είναι μία από τις ευρύτερα διαδεδομένες διαταραχές υγείας, που πλήττουν μεγάλο μέρος του παγκόσμιου πληθυσμού. Στην προσπάθεια πρόληψης ή και αντιμετώπισής της, επιχειρείται τις τελευταίες δεκαετίες ο εμπλουτισμός βασικών ειδών διατροφής με πηγές σιδήρου. Σκοπός είναι η ανεπαίσθητη και ήπια χορήγηση μικρών και συχνών βιοδιαθέσιμων ποσοτήτων σιδήρου στον πληθυσμό και κατ' επέκταση η σταδιακή θωράκιση της υγείας του. Τα προϊόντα αλεύρου σίτου, και ειδικότερα τα αρτοσκευάσματα παντός τύπου, συνιστούν ιδανική επιλογή βασικού είδους διατροφής για εμπλουτισμό με σίδηρο, καθώς είναι προσιτά στο ευρύ κοινό και αποτελούν σημαντική πηγή ενέργειας, πρωτεϊνών και φυτικών ινών. Παρουσιάζουν, ωστόσο, μειωμένη περιεκτικότητα σε σίδηρο, εφόσον το μεγαλύτερο μέρος του απορρίπτεται κατά την επεξεργασία του σπόρου σίτου. Ενδείκνυται, επομένως, ο εμπλουτισμός τους έτσι ώστε να ανακτηθούν ή και να ενισχυθούν οι αρχικά περιεχόμενες ποσότητες σιδήρου. Βασικοί περιορισμοί, όμως, που ανακύπτουν στον εμπλουτισμό αλεύρου σίτου με σίδηρο είναι αφ' ενός οι ανεπιθύμητες οργανοληπτικές μεταβολές των τελικών προϊόντων (αρτοσκευασμάτων) καθώς και η μειωμένη βιοδιαθεσιμότητα του σιδήρου εξαιτίας του φυσικά περιεχόμενου στο αλεύρι φυτικού οξέος. Η αντιμετώπιση των παραπάνω μπορεί να επιτευχθεί με την προσθήκη εγκλεισμένου σιδήρου έναντι ελεύθερου, καθώς ο εγκλεισμός αποτελεί μία τεχνική, η οποία αποδεδειγμένα αυξάνει τη βιοδιαθεσιμότητα της εγκλεισμένης ουσίας και προστατεύει από οργανοληπτικές αλλαγές.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζεται ο εγκλεισμός σιδήρου και η ενσωμάτωση των προϊόντων εγκλεισμού σε αρτοσκευάσματα. Πιο συγκεκριμένα, αρχικά πραγματοποιείται ο εγκλεισμός θεικού σιδήρου ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) σε ποικιλία φορέων εγκλεισμού με δύο τροποποιημένες μεθόδους ξήρανσης υπό κατάψυξη. Η διαδικασία του εγκλεισμού περιγράφεται συνοπτικά ως εξής. Τα εγκλειστικά μέσα διαλυτοποιούνται σε νερό, ενώ στη συνέχεια προστίθεται ο σίδηρος και ακολουθεί ανάδευση. Το προκύπτον διάλυμα, αφού υποστεί επεξεργασία με υπερήχους, ψεκάζεται σε υγρό μέσο και αφήνεται σε ηρεμία. Ακολουθεί διαχωρισμός της δημιουργούμενης στερεής φάσης με φυσική μέθοδο και η φύλαξή της εντός τρυβλίου σε θάλαμο κατάψυξης για τουλάχιστον 48 h. Το δείγμα υφίσταται ξήρανση υπό κατάψυξη και τελικά λειοτριβείται και φέρεται στην τελική του μορφή. Η διαφοροποίηση των δύο τροποποιημένων μεθόδων έγκειται αφ' ενός στο υγρό μέσο ψεκασμού, το οποίο είναι είτε αιθανόλη (96%) είτε διάλυμα  $\text{CaCl}_2$  0,1M, αφ' ετέρου στη μέθοδο διαχωρισμού, η οποία είναι είτε φυγοκέντρηση είτε διήθηση υπό κενό. Τα εγκλειστικά μέσα που χρησιμοποιούνται στη μέθοδο ψεκασμού σε αιθανόλη είναι τα : μαλτοδεξτρίνη, αραβικό κόμμι, τροποποιημένο άμυλο, χιτοζάνη, ζελατίνη, ξανθάνη, πηκτίνη και κυκλοδεξτρίνη καθώς και συνδυασμοί τους, ενώ

κατά τη μέθοδο ψεκασμού σε διάλυμα  $\text{CaCl}_2$  0,1M χρησιμοποιούνται συνδυασμοί του αλγινικού νατρίου, της πηκτίνης και του τροποποιημένου αμύλου.

Τα προϊόντα εγκλεισμού αξιολογούνται και συγκρίνονται ως προς την ικανότητα συγκράτησης σιδήρου αφ' ενός ποιοτικά, μέσω Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier, και αφ' ετέρου ποσοτικά μέσω Φασματομετρίας Ορατού.

Από ποιοτικής άποψης, σχεδόν όλα τα εγκλειστικά μέσα αναπτύσσουν δεσμούς με το σίδηρο. Το υλικό που αδυνατεί να αναπτύξει δεσμούς με το σίδηρο είναι η κυκλοδεξτρίνη, ενώ ένας ακόμη φορέας εγκλεισμού που απορρίπτεται είναι ο συνδυασμός ξανθάνης-ζελατίνης, λόγω αυξημένης σκληρότητας και δυσκολίας χειρισμού. Ως προς την ποσοτική αξιολόγηση, η μέθοδος που περιλαμβάνει ψεκασμό σε αλκοόλη (96%) αποδεικνύεται σαφώς πιο αποτελεσματική από τη μέθοδο ψεκασμού σε διάλυμα  $\text{CaCl}_2$  0,1M, με αποδόσεις εγκλεισμού που κυμαίνονται από 54,84% (αραβικό κόμμα : ξανθάνη) έως 97,03% (αραβικό κόμμα), έναντι των αντίστοιχων 0,67% (αλγινικό νάτριο : τροποποιημένο άμυλο) έως 51,58% (αλγινικό νάτριο : χιτοζάνη). Ως φορείς με τις καλύτερες δυνατότητες συγκράτησης σιδήρου αναδεικνύονται το αραβικό κόμμα και μίγματα στα οποία υπερτερεί.

Στη συνέχεια, το στάδιο του εγκλεισμού ακολουθεί η επιλογή των προϊόντων εγκλεισμού με τις καλύτερες ιδιότητες συγκράτησης σιδήρου και η ενσωμάτωσή τους σε αλεύρι σίτου. Το αλεύρι εμπλουτίζεται με τα προϊόντα εγκλεισμού, αλλά και με ελεύθερο σίδηρο κατά 15 ppm και κατά 40 ppm σιδήρου και κατόπιν μελετώνται τα χαρακτηριστικά υφής του παραγόμενου ζυμαριού, του ζυμαριού υπό ωρίμανση και του τελικού άρτου. Έπεται οργανοληπτικός έλεγχος και μέτρηση χρώματος των αρτοσκευασμάτων, προσδιορισμός του περιεχόμενου σιδήρου με Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης και προσομοίωση συστήματος βιολογικής πέψης για εύρεση του βιοδιαθέσιμου σιδήρου. Συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι ο εμπλουτισμός αρτοσκευασμάτων με εγκλεισμένο σίδηρο δεν επιφέρει σημαντικές μεταβολές στη συνολική αρέσκεια, το χρώμα και τα χαρακτηριστικά υφής των τελικών προϊόντων. Ταυτόχρονα, παρέχει αυξημένες ποσότητες περιεχόμενου και βιοδιαθέσιμου σιδήρου, ιδίως στην περίπτωση εμπλουτισμού με 40 ppm, συγκριτικά με την προσθήκη ελεύθερου σιδήρου. Συνεπώς ο εμπλουτισμός αλεύρου σίτου, άρα και αρτοσκευασμάτων, με εγκλεισμένο σίδηρο αποτελεί μία ελπιδοφόρα εναλλακτική εμπλουτισμού, παρουσιάζοντας αρκετά βέβαια περιθώρια εξέλιξης.



## SUMMARY

Iron deficiency anemia and all the symptoms that come along, is one of the most widespread health disorders that affect a large portion of world's population. While trying to prevent and treat this problem, many basic types of food are enriched with iron sources. This aims are in the mild administration of small and frequent bioavailable quantities of iron and consequently in the gradual shielding of population's health. Flour and bakery products in particular are an excellent choice for iron enrichment, because they are easily accessible and at the same time they offer good amount of energy, proteins and natural fibers. However they lack in iron because the largest portion of it is disposed during the treatment of the wheat seed. So it is suggested that they are enriched so that the original quantities of iron are restored or even boosted. The main restrictions that emerge during this process are the organoleptic changes of the bakery products and the reduced bioavailability of iron due to the naturally contained phytate. However all these can be encountered with the addition of encapsulated iron instead of free, because the encapsulation is a technique which has proven to increase the bioavailability of the encapsulated substance and at the same time protect from organoleptic changes.

The subject examined in the current thesis is the encapsulation of iron and the integration of these encapsulation products in bakery products. Initially iron sulfate ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) is encapsulated in a variety of carrier materials using two modified methods of freeze drying. The encapsulation process is described as follows. The encapsulation carriers are dissolved in water and the iron is added while under constant stirring. This solution is then treated with ultrasounds and then sprayed in a liquid agent and is left to rest. After that the solid phase is separated and it is left in the freezer for 48 hours. Then the sample is freeze dried and grinded. The differences between the two modified methods are, on the one hand, the spraying agent which is either ethanol (96%) or  $\text{CaCl}_2$  0.1M solution and on the other hand the separation method used which can be either centrifugation or vacuum filtration. The coating materials used in the ethanol spraying method are: maltodextrin, gum arabic, modified starch, chitosan, gelatin, xanthan gum, pectin, cyclodextrin and combinations of those. During the method of spraying in  $\text{CaCl}_2$  0.1M solution are used combinations of sodium alginate, pectin and modified starch.

The encapsulation products are evaluated and compared according to their restraint in water firstly qualitatively using Fourier-Transform Infrared Spectroscopy and secondly quantitatively using Visible Spectroscopy. Qualitatively speaking, almost all the encapsulating agents develop bond with the iron. The material which cannot do this is cyclodextrin while another agent that is discarded is the xanthan gum-gelatin combination due to the increased hardness which leads to manipulation problems. Quantitatively, the method including ethanol 96% spraying is proved to be more effective than the one with the  $\text{CaCl}_2$  solution 0.1M. The encapsulation efficiencies range from 54.84% (gum arabic- xanthan gum combination) to 97.03% (gum arabic)

when using ethanol against the 0.67% (sodium alginate-modified starch combination) to 51.58% (sodium alginate-chitosan combination) when using  $\text{CaCl}_2$  0.1M solution. The most capable iron restraining agents prove to be gum arabic and combinations in which it exists in greater proportion.

In the encapsulation stage, the best iron restraining agents are chosen and they are integrated in wheat flour. The flour is fortified with encapsulation products as well as with free iron by 15ppm and 40ppm of iron and the dough, the rising dough and bread are tested for their texture characteristics. After that, the organoleptic control and the color measurement of the bakery products follow. Furthermore, Atomic Absorption Spectroscopy is used in order to determine the iron content and also a simulation of the digestive system to find the bioavailable iron. Specifically it is found that enriching the bakery products with iron, does not result in important changes in the overall liking, color, and texture characteristics of the final products. At the same time it provides increased quantities of bioavailable iron especially in the case of the 40ppm addition compared to the addition of free iron. Consequently fortification of wheat flour, and subsequently bakery products, with encapsulated iron makes up a promising alternative of fortification, while at the same time offering many possibilities for further experiments.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο σίτος αποτελεί ένα γεωργικό προϊόν με ιστορία συνομήλικη με εκείνη του ανθρώπινου πολιτισμού (περίπου από το 4000-3000 π.Χ.). Η καλλιέργειά του ευδοκίμει σχεδόν σε όλες τις διαφορετικές κλιματικές συνθήκες, που μπορεί να επικρατούν στις γεωργικές εκτάσεις (με εξαίρεση τις τροπικές), συνεπώς συλλέγεται όλο το χρόνο. Αποτελεί πηγή πολλών θρεπτικών συστατικών, όπως υδατανθράκων, φυτικών πρωτεϊνών και φυτικών ινών, ενώ υπολογίζεται ότι συνεισφέρει περίπου στο 20% της απαιτούμενης ενέργειας και πρωτεϊνών της ανθρώπινης διατροφής. Εκτός από τις παραπάνω ιδιότητές του, το παραγόμενη από σίτο αλεύρι έχει την αποκλειστική ικανότητα να παράγει προϊόντα συγκεκριμένης υφής, που προτιμώνται γευστικά από τους καταναλωτές. Χάρη σε αυτά του τα χαρακτηριστικά, ο σίτος θεωρείται από τα σημαντικότερα γεωργικά προϊόντα παγκοσμίως. Ανάμεσα στα προϊόντα αλεύρου σίτου, ο άρτος (στις διάφορες μορφές του) έχει υπάρξει βασικό είδος διατροφής για πολλούς πολιτισμούς. Ακόμη και σήμερα, βρίσκεται στη βάση της τροφικής πυραμίδας και η κατανάλωσή του συνιστάται από όλους τους οδηγούς διατροφής. Ο άρτος καταλαμβάνει θεμελιώδη ρόλο στη διατροφή λόγω της επαρκούς ισορροπίας των θρεπτικών συστατικών στη σύνθεσή του. Παρ' όλα αυτά, παρουσιάζει έλλειψη σε ορισμένα μικροστοιχεία όπως ο σίδηρος και άλλα μεταλλικά στοιχεία και βιταμίνες (Peña 2002)(Cristina M. Rosell 2011).

Ο σίδηρος είναι ένα μεταλλικό στοιχείο, απαραίτητο για τον ανθρώπινο οργανισμό καθώς επιτελεί ποικίλες βιολογικές λειτουργίες. Οι σημαντικότερες από αυτές είναι η μεταφορά και αποθήκευση του οξυγόνου στους βιολογικούς ιστούς καθώς και άλλες λειτουργίες των κυττάρων. Η ανεπάρκεια του σιδήρου μπορεί να προκαλέσει διάφορες δυσλειτουργίες ή και παθήσεις στον οργανισμό με σημαντικότερη τη σιδηροπενική αναιμία. Ο σίδηρος που λαμβάνεται μέσω της διατροφής διακρίνεται στον ζωικής προέλευσης αιματικό και στον φυτικής προέλευσης μη αιματικό. Εκ των δύο αυτών μορφών, ο αιματικός σίδηρος απορροφάται επαρκώς από το πεπτικό σύστημα, σε αντίθεση με το μη αιματικό. Η απορρόφηση του μη αιματικού σιδήρου επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από διάφορους διατροφικούς παράγοντες, οι οποίοι μπορεί είτε να την ενισχύσουν είτε να την παρεμποδίσουν. Οι απαραίτητες ποσότητες πρόσληψης σιδήρου για επαρκή κάλυψη των αναγκών του οργανισμού των διαφόρων πληθυσμιακών ομάδων προτείνονται από αρμόδιους οργανισμούς. Σε περίπτωση ανεπάρκειας σιδήρου, προτείνεται η αντιμετώπισή της μέσω κατανάλωσης τροφίμων, τα οποία είναι πλούσια σε σίδηρο. Ωστόσο, λόγω του ότι ο φυσικά υπαρκτός σίδηρος των βασικών τροφίμων είτε δεν κρίνεται επαρκής είτε δεν απορροφάται επαρκώς, προτείνεται ο εμπλουτισμός τους με πρόσθετα σιδήρου. Συνιστάται, συγκεκριμένα, ο εμπλουτισμός βασικών ειδών διατροφής, τα οποία καταναλώνονται από μεγάλο μέρος του πληθυσμού, όπως το αλεύρι σίτου, άρα και τα προϊόντα του. Ο εμπλουτισμός του αλεύρου σίτου με σίδηρο είναι γνωστός ως μέτρο πρόληψης της σιδηροπενίας ήδη από τη δεκαετία του 1940.

Ο εγκλεισμός σιδήρου είναι μία τεχνική παγίδευσης του σιδήρου εντός άλλων βρώσιμων υλικών, τα οποία στη συνέχεια προστίθενται στο τρόφιμο που πρέπει να εμπλουτιστεί. Υπάρχει μεγάλη ποικιλία πρόσθετων σιδήρου, βρώσιμων υλικών (φορέων εγκλεισμού), που τον εγκλείουν καθώς και τεχνικών εγκλεισμού. Σκοπός του εγκλεισμού είναι να αποτρέψει τις αλληλεπιδράσεις του σιδήρου με τα υπόλοιπα συστατικά του τροφίμου και να εμποδίσει το σίδηρο να προκαλέσει αλλαγές σε χαρακτηριστικά του τροφίμου όπως η γεύση, το χρώμα, και το άρωμα. Με αυτόν τον τρόπο ο οργανισμός λαμβάνει μεγαλύτερες ποσότητες σιδήρου, ο οποίος απορροφάται καλύτερα από τον οργανισμό και ταυτόχρονα το τρόφιμο, το οποίο εμπλουτίζεται παραμένει αποδεκτό από τους καταναλωτές. Ο εμπλουτισμός άρτου με εγκλεισμένο σίδηρο, που πραγματεύεται αυτή η διπλωματική, αποτελεί προς το παρόν σχετικά ανεξερεύνητο πεδίο, παρά τη μακρόχρονη ιστορία του εμπλουτισμού του αλεύρου (με ελεύθερο σίδηρο). Έναυσμα για αυτό το εγχείρημα, στάθηκε αφ' ενός η προστασία του πρόσθετου σιδήρου από το φυτικό οξύ που περιέχεται στον άρτο και παρεμποδίζει την απορρόφησή του και αφ' ετέρου η αποφυγή των οργανοληπτικών αλλαγών του άρτου που επιφέρουν τα πρόσθετα σιδήρου. Στόχος αυτής της εργασίας ήταν να διερευνηθεί εάν τελικά η προσθήκη εγκλεισμένου έναντι ελεύθερου σιδήρου στον άρτο οδηγεί σε μεγαλύτερες ποσότητες βιοδιαθέσιμου σιδήρου και σε προστασία των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του άρτου.

# ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## 1. ΑΛΕΥΡΙ ΣΙΤΟΥ ΚΑΙ ΑΡΤΟΣΚΕΥΑΣΜΑΤΑ

### 1.1 Ο ΣΠΟΡΟΣ ΣΙΤΟΥ

Με τον όρο αλεύρι σίτου ορίζεται το προϊόν, που προκύπτει από την επεξεργασία σίτου με λείανση και άλεση των κόκκων του. Κατά τη διαδικασία αυτή, το εξωτερικό περίβλημα του κόκκου απομακρύνεται μερικώς και το εναπομένον υλικό κονιοποιείται μέχρι τον επιθυμητό βαθμό λεπτότητας. (Stan 1995)

Τα διάφορα είδη σίτου, εκ των οποίων 14 καλλιεργούνται παγκοσμίως, κατηγοριοποιούνται ανάλογα με τον αριθμό των χρωμοσωμάτων τους. Κυριότερες κατηγορίες είναι : ο διπλοειδής σίτος (14 χρωμοσώματα), ο τετραπλοειδής σίτος (28 χρωμοσώματα, όπως ο σίτος durum) και ο εξαπλοειδής (42 χρωμοσώματα, όπως ο κοινός σίτος). Προς το παρόν, είναι γνωστές 30000 ποικιλίες, ενώ για εμπορική χρήση 1000 είναι εκείνες που παρουσιάζουν ενδιαφέρον. Παρ' όλα αυτά, κάθε χρόνο προκύπτουν αρκετές νέες ποικιλίες μέσω διασταυρώσεων των ήδη υπάρχουσών, με σκοπό την εξυπηρέτηση των σύγχρονων διατροφικών, αγρονομικών και τεχνολογικών απαιτήσεων.

Τα κυριότερα είδη σίτου που επεξεργάζονται ευρύτερα στη σύγχρονη εποχή είναι ο κοινός σίτος, επιστημονικά γνωστός ως *Triticumaestivum*, ο σίτος *Triticumdurum*, γνωστός και απλά ως durum και σε πιο περιορισμένη κλίμακα ο *Triticumcompactum*, που διαφέρουν από άποψη γενετικής, σύστασης του σπόρου και ποιοτικών χαρακτηριστικών των τελικών τους προϊόντων.

Περίπου το 90% με 95% της παγκόσμιας παραγωγής σίτου αντιστοιχεί στον κοινό σίτο, ο οποίος χρησιμοποιείται για την παρασκευή αλεύρου που προορίζεται για διάφορους τύπους άρτου καθώς και για μία ευρεία ποικιλία αρτοσκευασμάτων. Η υπόλοιπη παραγωγή αντιστοιχεί στον durum σίτο, ο οποίος χρησιμοποιείται για την παρασκευή σιμιγδαλιού (χονδροειδές αλεύρι), της κύριας πρώτης ύλης των ζυμαρικών. Επιπλέον χρήσεις του durum σίτου εμφανίζονται στις χώρες της Μεσογείου και της Μέσης Ανατολής, όπου παρασκευάζεται ένα είδος άρτου μέσου μεγέθους από αλεύρι σκληρού σίτου (ο γνωστός για τα ελληνικά δεδομένα

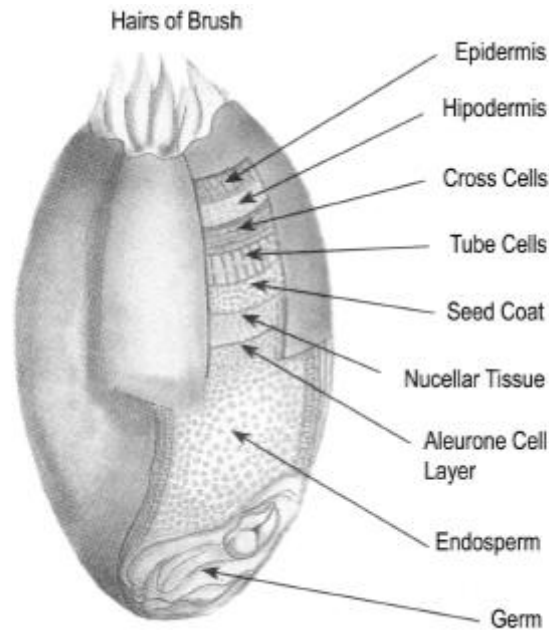
παραδοσιακός άρτος), καθώς και στις αραβικές χώρες, όπου παράγεται το γνωστό κουσκούς από χονδρόκοκκο κλάσμα άλεσης του durum σίτου.

Εκτός της γενετικής του προέλευσης, ο σίτος μπορεί να ταξινομηθεί σε διακριτές υποκατηγορίες βάσει ορισμένων ακόμη σημαντικών για τη βιομηχανία κριτηρίων. Τα κριτήρια αυτά είναι η σκληρότητα του εσωτερικού του σπόρου (ενδοσπερμίου), το χρώμα των κόκκων και η εποχή της καλλιέργειάς του. Σύμφωνα με αυτά τα κριτήρια ο σπόρος σίτου μπορεί να χαρακτηριστεί ως:

- Σκληρότητα
  - Μαλακός σίτος (Soft)
  - Μέσης σκληρότητας σίτος (Semi-hard)
  - Σκληρός σίτος (Hard)
  
- Χρώμα κόκκων
  - Ερυθρός (Red)
  - Λευκός (White)
  - Στο χρώμα του κεχριμπαριού (Amber)
  
- Εποχή καλλιέργειας
  - Ανοιξιάτικος (Spring)
  - Χειμερινός (Winter)

Τέλος, το πρωτεϊνικό περιεχόμενο και η δραστικότητα της α-αμυλάσης/ενζυμική δραστικότητα θεωρούνται συχνά για τους επαγγελματίες εύχρηστοι παράγοντες κατάταξης του σίτου. (Peña et al. 2008)

Ο κόκκος σίτου αποτελείται από έναν εσωτερικό πυρήνα, το ενδοσπέρμιο, ο οποίος καλύπτεται και προστατεύεται από ένα εξωτερικό περίβλημα, που είναι γνωστό ως πίτουρο. Στην παρακάτω εικόνα φαίνονται αναλυτικά τα κυριότερα μέρη του καρπού. Εξ αυτών, εκείνα που αναφέρονται συχνότερα στη βιομηχανία παραγωγής αλεύρου είναι το ενδοσπέρμιο (endosperm), το πίτουρο (bran) και το φυτό (germ).



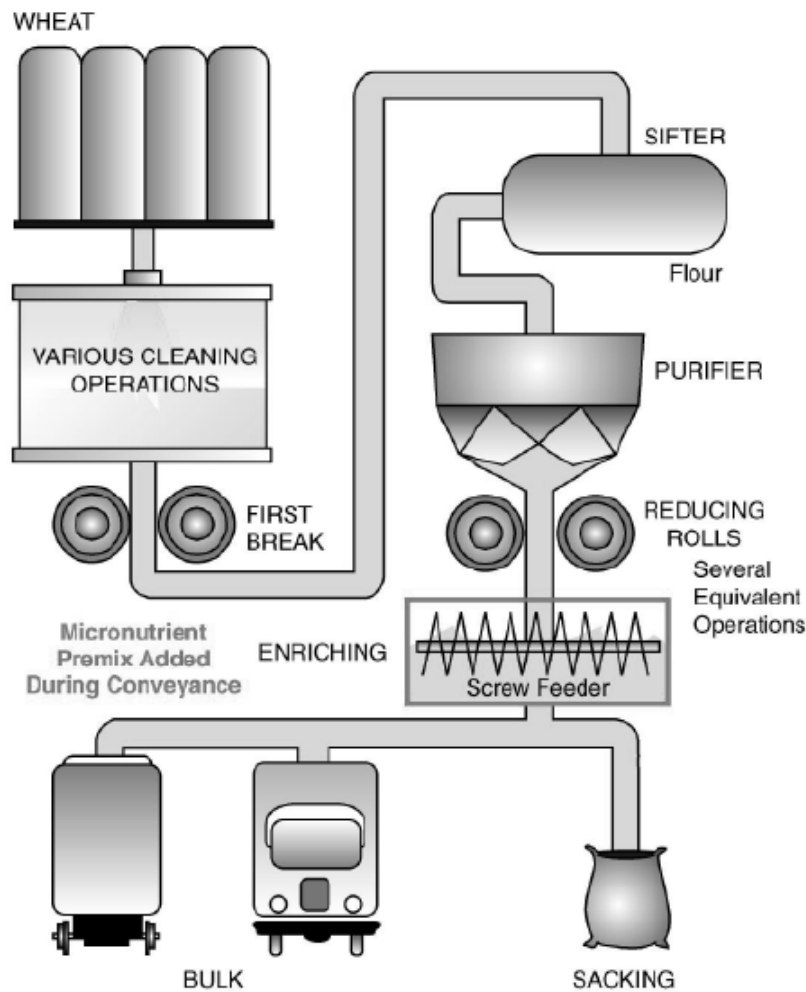
Εικόνα 1.1 : Ο σπόρος σίτου και τα μέρη του (Nestel and Nalubola 2000)

### 1.1.1 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΣΠΟΡΟΥ ΣΙΤΟΥ ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΛΕΥΡΟΥ

Η επεξεργασία του σίτου με σκοπό την παραγωγή αλεύρου σίτου περιγράφεται από τα εξής βήματα:

- Καθαρισμός-απομάκρυνση ξένων υλικών και σκόνης από τους κόκκους.
- Προσθήκη κατάλληλης ποσότητας νερού για ρύθμιση της υγρασίας στο βέλτιστο επίπεδο (12%-14%).
- Άλεση: Διάσπαση των κόκκων, διαχωρίζοντας το εσωτερικό ενδοσπέρμιο από το πίτουρο και το φύτρο, και θραύση έως απόκτησης επιθυμητής κοκκομετρίας.
- Ωρίμανση του αλεύρου για σταθεροποίηση των ποιοτικών του χαρακτηριστικών και προσθήκη βελτιωτικών ουσιών.

Ο τύπος της άλεσης που εφαρμόζεται εξαρτάται τόσο από τα επιθυμητά ποιοτικά χαρακτηριστικά του αλεύρου όσο και από τη διαθέσιμη τεχνολογία. Η τελευταία μπορεί να ποικίλει από απλή θραύση των κόκκων σε παραδοσιακούς πετρόμυλους ή σφυρόμυλους έως σύγχρονους κυλινδρόμυλους. Παρακάτω περιγράφεται σχηματικά η λειτουργία ενός σύγχρονου κυλινδρόμυλου: (Nestel and Nalubola 2000)



Εικόνα 1.2 : Διάγραμμα ροής παραγωγής αλεύρου σίτου (Nestel and Nalubola 2000)

Όπως φαίνεται και παραπάνω, η διαδικασία άλεσης σε ένα σύγχρονο κυλινδρόμυλο απαιτεί περίπλοκους συνδυασμούς σύνθετων μηχανημάτων. Μακροσκοπικά, μπορεί να διακριθεί σε τρία επιμέρους συστήματα:

- Το σύστημα πρώτης θραύσης (First Break), το οποίο διαχωρίζει στον επιθυμητό βαθμό το ενδοσπέρμιο από το πίτουρο και το φύτρο.
- Το σύστημα κοσκινίσματος (Sifter) και διαχωρισμού (Purifier), το οποίο διαχωρίζει και κατηγοριοποιεί τα σωματίδια ανάλογα με την παρουσία τμημάτων πίτουρου σε αυτά.
- Το σύστημα ελάττωσης μεγέθους κόκκων (ReducingRolls), το οποίο κονιοποιεί έως επιθυμητού βαθμού τα σωματίδια μετατρέποντάς τα σε αλεύρι.



Η άλεση του durum σίτου απαιτεί ορισμένες διαφοροποιήσεις στο διάγραμμα ροής, οι οποίες αφορούν κυρίως περισσότερα συστήματα διαχωρισμού (Purifiers), με σκοπό την επιτυχέστερη απομάκρυνση του πίτουρου. (Pagani, Marti, and Bottega 2014)

Τα προϊόντα άλεσης μπορούν να ταξινομηθούν βάσει αρκετών κριτηρίων, εκ των οποίων χρηστικότερα είναι: η απόδοση άλεσης (Milling yield/ Extraction rate) και ο εξευγενισμός των κόκκων αλεύρου (Flour refinement).

Η απόδοση άλεσης αποτελεί ένα ποσοστό και εκφράζεται ως τα kg αλεύρου που παραλαμβάνονται από 100 kg καθαρισμένων σπόρων σίτου. Συνήθως κυμαίνεται σε ποσοστά 74%-76% για αλεύρι κοινού σίτου και 68%-72% για προϊόντα durum σίτου (semolina).

Ο εξευγενισμός του αλεύρου σχετίζεται με το βαθμό απομάκρυνσης του πίτουρου και επηρεάζει άμεσα το χρώμα του αλεύρου. Αρκετές εσωτερικές παράμετροι του σπόρου σίτου (όπως σκληρότητα, υγρασία, περιεκτικότητα σε φυτικές ίνες και τέφρα) καθώς και μεταβλητές της διεργασίας επεξεργασίας (όπως το διάγραμμα ροής άλεσης και η σχετική τοποθέτηση των κυλίνδρων) επιδρούν ουσιαστικά στον τρόπο απομάκρυνσης του πίτουρου από τον καρπό. Σε αρκετές χώρες, το επίπεδο εξευγενισμού του αλεύρου και κατ' επέκταση η ταξινόμησή του στην κατάλληλη κατηγορία, ορίζεται σύμφωνα με τη νομοθεσία βάσει ενός κατώτατου ορίου ορισμένων παραμέτρων όπως η τέφρα και το πρωτεϊνικό περιεχόμενο, οι οποίες είναι ευαίσθητοι δείκτες της παρουσίας πίτουρου.

Ως εκ τούτου, είναι δυνατό να διακριθούν τρεις βασικές κατηγορίες αλεύρων βάσει των δύο κριτηρίων, που μόλις αναλύθηκαν:

- Λευκό αλεύρι: Αντιστοιχεί συνήθως στο 75% του αρχικού σπόρου σίτου. Το μεγαλύτερο μέρος του φύτρου και του πίτουρου απομακρύνονται κατά την άλεση.
- Ολικής άλεσης αλεύρι: Αντιστοιχεί στο 100% του αρχικού σπόρου δίχως να προστεθεί ή να αφαιρεθεί οτιδήποτε (δηλαδή 100% extraction rate). Όπως έχει οριστεί επίσημα (AACC 1999), τα προϋπάρχοντα ανατομικά μέρη, δηλαδή το αμυλούχο ενδοσπέρμιο, το φύτρο και το πίτουρο συνεχίζουν να υφίστανται και μετά την άλεση στις ίδιες σχετικές αναλογίες όπως και στον ανεπεξέργαστο καρπό.
- Καστανό αλεύρι: Αντιστοιχεί περίπου στο 85% του αρχικού καρπού. Μέρος του φύτρου και του πίτουρου απομακρύνονται. (Pagani, Marti, and Bottega 2014)

Είναι λοιπόν προφανές ότι αλεύρα με υψηλότερη απόδοση άλεσης είναι εκείνα που υπέστησαν μικρότερες απώλειες σε πίτουρο και τείνουν να έχουν πιο σκούρο χρώμα.

Εν τέλει, εκτός των βασικών κατηγοριών αλεύρου, που προαναφέρθηκαν, υπάρχει μία ευρύτερη ποικιλία ειδών άλεσης, ανάλογα με έναν μεγάλο αριθμό παραμέτρων. Τέτοιες παράμετροι μπορεί να είναι το είδος της πρώτης ύλης σίτου (*durum*, κοινού ή άλλου), οι υποκατηγορίες στις οποίες ανήκει (βάσει σκληρότητας, χρώματος, περιεκτικότητας σε πρωτεΐνη, ενεργότητας της  $\alpha$ -αμυλάσης), περιεκτικότητας σε υγρασία, τέφρα και γλουτένη (καθώς και η ποιότητα της γλουτένης), οι γενικές και ειδικές μέθοδοι επεξεργασίας και οι βελτιωτικές ουσίες που προστίθενται. Συνυπολογίζοντας, μάλιστα, τη δυνατότητα που προσφέρει η βιομηχανοποίηση της παραγωγής για ανάμιξη αυτών των διαφορετικών ειδών αλεύρου στις ακριβείς επιθυμητές αναλογίες, ο τελικός αριθμός προϊόντων άλεσης μπορεί πραγματικά να γίνει απεριόριστος.

### 1.1.2 ΔΙΑΤΡΟΦΙΚΗ ΑΞΙΑ ΣΙΤΟΥ ΚΑΙ ΑΛΕΥΡΟΥ

Η απομάκρυνση του φύτρου και του πίτουρου, τα οποία είναι πλούσια σε βιοδραστικά και θρεπτικά συστατικά, κατά τη διεργασία άλεσης, αναπόφευκτα οδηγεί σε σημαντικές αλλαγές στη χημική σύσταση και επακόλουθα στη διατροφική αξία του τελικού προϊόντος. Παρακάτω παρατίθεται ο πίνακας διατροφικής αξίας ολόκληρου του καρπού σίτου, του πίτουρου, του φύτρου καθώς και του αλεύρου:

**Πίνακας 1 : Διατροφική αξία τμημάτων του σπόρου σίτου ανά 100 g (Cristina M. Rosell 2011)**

	Σπόρος σίτου	Πίτουρο	Φύτρο	Αλεύρι
<b>Ενέργεια (kcal)</b>	392,0	216,0	360,0	364,0
<b>Υδατάνθρακες (g)</b>	68,0	64,0	51,8	76,3
• Φυτικές ίνες (g)	12,0	42,8	13,2	2,7
<b>Λιπαρά (g)</b>	1,9	4,3	9,7	1,0
• Κορεσμένα (g)	0,3	0,6	1,7	0,2
• Μονοακόρεστα (g)	0,3	0,6	1,4	0,1
• Πολυακόρεστα (g)	0,8	2,2	6,0	0,4
<b>Πρωτεΐνες (g)</b>	15,4	15,5	23,1	10,3
<b>Αμινοξέα</b>				
• Τρυπτοφάνη (mg)	195	282	317	127
• Θρεονίνη (mg)	433	500	968	281
• Ισολευκίνη (mg)	541	468	847	357
• Λευκίνη (mg)	1038	928	1571	710
• Λυσίνη (mg)	404	600	1468	228

• Μεθειονίνη (mg)	230	234	456	183
• Κυστίνη (mg)	404	371	458	219
• Φαινυλαλανίνη (mg)	724	595	928	520
• Τυροσίνη (mg)	441	436	704	312
• Βαλίνη (mg)	679	726	1198	415
• Αργινίνη (mg)				
• Ιστιδίνη (mg)	702	1087	1867	417
• Αλανίνη (mg)	330	430	643	230
• Ασπαρτικό οξύ (mg)	555	765	1477	332
• Γλουταμινικό οξύ (mg)	808	1130	2070	435
• Γλυκίνη (mg)	4946	2874	3995	3479
• Προλίνη (mg)	621	898	1424	371
• Σερίνη (mg)	1680	882	1231	1198
	663	684	1102	561
<b>Βιταμίνες</b>				
• Βιταμίνη A (IU)	9,0	9,0	-	-
• Βιταμίνη E (mg)	1,0	1,5	-	0,1
• Βιταμίνη K (μg)	1,9	1,9	-	0,3
• Θειαμίνη (mg)	0,5	0,5	1,9	0,1
• Ριβοφλαβίνη (mg)	0,1	0,6	0,5	-
• Νιασίνη (mg)	5,7	13,6	6,8	1,3
• Βιταμίνη B <sub>6</sub> (mg)	0,3	1,3	1,3	-
• Φολικό οξύ (μg)	43,0	79,0	281,0	26,0
• Παντοθενικό οξύ (mg)	0,9	2,0	2,3	0,4
• Χολίνη (mg)	31,2	74,4	-	10,4
<b>Μεταλλικά στοιχεία</b>				
• Ασβέστιο (mg)	25,0	73,0	39,0	15,0
• Σίδηρος (mg)	3,6	10,6	6,3	1,2
• Μαγνήσιο (mg)	124,0	611,0	239,0	22,0
• Φωσφόρος (mg)	332,0	1013,0	842,0	108,0
• Κάλιο (mg)	340,0	1182,0	892,0	107,0
• Νάτριο (mg)	2,0	2,0	12,0	2,0
• Ψευδάργυρος (mg)	2,8	7,3	12,3	0,7
• Χαλκός (mg)				
• Μαγγάνιο (mg)	0,4	1,0	0,8	0,1
• Σελήνιο (μg)	4,1	11,5	13,3	0,7
	70,7	77,6	79,2	33,9

Συνοψίζοντας τα σημαντικότερα δεδομένα του πίνακα, αξίζουν να σημειωθούν τα εξής. Το πίτουρο, το οποίο αντιπροσωπεύει το 7% του καρπού, περιέχει την πλειοψηφία των συνολικών φυτικών ινών, ιδιαίτερα της κυτταρίνης και των πεντοζανών. Αποτελεί πηγή βιταμίνης Β και φυτοχημικών (phytochemicals), καθώς επίσης συγκεντρώνει περίπου το 40-70% των μεταλλικών ενώσεων. Το ενδοσπέρμιο, που αποτελεί το κυρίως μέρος του καρπού σε ποσοστό 80-85%, περιέχει ως επί το πλείστον άμυλο. Περιέχει χαμηλό ποσοστό λιπιδίων και

πρωτεϊνών σε σχέση με το φύτρο και το πίτουρο, ενώ είναι φτωχό σε βιταμίνες και μεταλλικά στοιχεία. Το φύτρο, ο μικρός εσωτερικός πυρήνας που αντιπροσωπεύει περίπου το 21% του καρπού, είναι πλούσιο σε βιταμίνες του συμπλέγματος Β, πρωτεΐνες, μεταλλικά στοιχεία όπως κάλιο και φωσφόρο, υγιεινά ακόρεστα λιπαρά, αντιοξειδωτικά και φυτοχημικά συστατικά.

Κατά το στάδιο απομάκρυνσης του πίτουρου και του φύτρου, περίπου 45% των πρωτεϊνών απορρίπτεται, όπως επίσης κατά προσέγγιση το 80% των φυτικών ινών, το 50-85% των βιταμινών, το 20-80% των μεταλλικών στοιχείων και το 99,8% των φυτοχημικών. Επιπλέον, κατά τη διάρκεια του εξευγενισμού (refinement), προκύπτουν απώλειες αμινοξέων κατά 35-55%. Καθίσταται λοιπόν σαφές ότι τα εξευγενισμένα προϊόντα άλεσης (ή αλλιώς εξευγενισμένα δημητριακά) δεν παρέχουν στον καταναλωτή τα ίδια διατροφικά οφέλη με τον αρχικό καρπό ή τα προϊόντα ολικής άλεσης. (Cristina M. Rosell 2011)

## 1.2 ΤΡΟΦΙΜΑ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΑΛΕΥΡΙ ΣΙΤΟΥ

Το αλεύρι σίτου, στις διάφορες παραλλαγές του, αποτελεί την πρώτη ύλη μίας πολυπληθούς και πολυποίκιλης οικογένειας τροφίμων. Αρκετοί λόγοι συντρέχουν στην ανάδειξη αυτού του προϊόντος ως θεμέλιο λίθο της καθημερινής διατροφής του παγκόσμιου πληθυσμού, αλλά και ως αναπόσπαστο κομμάτι της τέχνης της ζαχαροπλαστικής.

Αρχικά, το κύριο πλεονέκτημα, που παρουσιάζει το αλεύρι σίτου, είναι η μεγάλη προσαρμοστικότητα του σπόρου σίτου σε μεγάλο εύρος κλιματικών συνθηκών. Οι καλλιέργειες σίτου απαντώνται σχεδόν σε όλη την υφήλιο (εκτός από περιοχές με τροπικό κλίμα), ενώ το ιδιαίτερο κλίμα της εκάστοτε περιοχής ευνοεί την ανάπτυξη συγκεκριμένων ειδών και ποικιλιών του σπόρου.

Σε συνδυασμό με την αφθονία του, η θρεπτικότητα των συστατικών του είναι επίσης εκείνη που καθιστά το αλεύρι σίτου τη βάση μίας τόσο μεγάλης ομάδας τροφίμων. Περιέχει πρωτεΐνες και υδατάνθρακες, οι οποίοι είναι πηγή θερμιδικής ενέργειας. Ο σίτος αποτελεί επίσης την κύρια πηγή φυτικών πρωτεϊνών για μεγάλο μέρος του πληθυσμού, παρουσιάζοντας μάλιστα μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες σε σχέση με τους άλλους δύο πυλώνες της διατροφής, το ρύζι και το καλαμπόκι. (Kim and Yokoyama 2014)

Το αλεύρι σίτου κατέχει εξέχουσα θέση ανάμεσα στα άλευρα των υπόλοιπων δημητριακών λόγω μίας μοναδικής του ιδιότητας. Κατά την ανάμιξή του με νερό σε κατάλληλες αναλογίες, οι περιεχόμενες σε αυτό αδιάλυτες πρωτεΐνες γλοιαδίνη και γλουτενίνη σχηματίζουν ένα ελαστικό δίκτυο, γνωστό ως πλέγμα γλουτένης. Η σπουδαιότητα της ύπαρξης της γλουτένης οφείλεται στην ικανότητά της να

προσδίδει ελαστικότητα και συνεκτικότητα στο ζυμάρι, καθώς επίσης να συγκρατεί τα παραγόμενα (κατά τη μίξη των συστατικών) αέρια, με αποτέλεσμα την επιθυμητή αύξηση του όγκου (στα προϊόντα που επιθυμείται κάτι τέτοιο). Συνεπώς, το αλεύρι σίτου είναι το αποκλειστικό συστατικό, που μπορεί να προσδίδει τη συγκεκριμένη και τόσο επιθυμητή ποιότητα υφής στα προϊόντα, όπου χρησιμοποιείται.

Οι γλοιαδίνες είναι πρωτεΐνες μονής αλυσίδας, εξαιρετικά κολλώδεις, οι οποίες πρωτίστως ευθύνονται για τη συνεκτικότητα και το ιξώδες του ζυμαριού, καθώς επίσης και για την αύξηση του όγκου του. Οι γλουτενίνες έχουν διακλαδισμένες αλυσίδες και είναι υπεύθυνες για την εκτατότητα του ζυμαριού. Η ποσότητα των δύο αυτών πρωτεϊνών είναι κρίσιμη για την ποιότητα του πλέγματος της γλουτένης, που δημιουργείται κατά τη διαδικασία αρτοποιίας. Καθορίζεται από τη γενετική σύσταση και τις συνθήκες καλλιέργειας του σιταριού από το οποίο προέρχεται το αλεύρι, καθώς και από την επεξεργασία άλεσης που εφαρμόζεται.

Στη σύγχρονη εποχή, οι τροποποιημένες διατροφικές συνήθειες και ανάγκες, οι αυξημένες απαιτήσεις των καταναλωτών για συγκεκριμένα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά καθώς και οι ιδιαιτερότητες των τοπικών/εθνικών διαιτών έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη μίας πληθώρας συνταγών, οι οποίες απαιτούν εντελώς διαφορετικές ιδιότητες από το χρησιμοποιούμενο αλεύρι. Η βιομηχανία καταφέρνει να ανταπεξέρχεται σε αυτές τις απαιτήσεις, παράγοντας προϊόντα αλεύρου κυριολεκτικά εξειδικευμένα στις ανάγκες κάθε συνταγής. Η ταξινόμηση των αλεύρων από τους παραγωγούς βάσει αρκετών κριτηρίων, που έχουν προαναφερθεί, εξυπηρετεί ακριβώς τη σωστή επιλογή του κατάλληλου τύπου αλεύρου για κάθε προϊόν αρτοποιίας.

### **1.2.1 ΑΡΤΟΣ - Η ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΑΡΤΟΠΟΙΑΣ**

Με τον όρο «άρτος» αποκαλείται ένα σύνολο προϊόντων που διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους ως προς τη συνταγή και τα τελικά οργανοληπτικά και (ρεολογικά) χαρακτηριστικά υφής τους. Έως σήμερα, έχουν αναπτυχθεί διαφορετικές τεχνικές αρτοποιίας, έτσι ώστε να ικανοποιηθούν οι απαιτήσεις των καταναλωτών και να διευκολυνθεί το έργο των αρτοποιών. Τα βήματα της αρτοποιίας, τα οποία είναι η ανάμιξη των συστατικών της συνταγής, η ανάπαυση του ζυμαριού, η διαίρεση σε κομμάτια και η απόδοση σχήματος, η επώαση και το ψήσιμο εξαρτώνται από τον τύπο του προϊόντος, παρουσιάζοντας τις μεγαλύτερες διαφορές στα ενδιάμεσα στάδια.

Τα απαραίτητα συστατικά για την παρασκευή άρτου είναι τα αλεύρι σίτου, νερό, αλάτι και διογκωτικές ύλες.

### Ανάμιξη συστατικών συνταγής

Το πρώτο στάδιο για την παραγωγή ζυμαριού είναι η ανάμιξη. Δεν θα ήταν υπερβολή να θεωρηθεί ως το σημαντικότερο στάδιο ολόκληρης της διαδικασίας, καθώς τα περισσότερα μηχανικά χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος, συνεπώς και η ποιότητά του, καθορίζονται άμεσα ή έμμεσα από αυτήν. Η ανάμιξη έχει ως στόχους την ομοιόμορφη διασπορά όλων των συστατικών, την ενυδάτωση του αλεύρου σίτου, την απόδοση μηχανικής ενέργειας για την ανάπτυξη του πλέγματος της γλουτένης και την ενσωμάτωση των παραγόμενων φυσαλίδων αέρα στο σώμα της ζυμαριού. Κρίσιμες παράμετροι που διέπουν την επιτυχημένη ανάμιξη είναι:

- Οι σωστές αναλογίες των συστατικών
- Η βέλτιστη διάρκεια ανάμιξης, η οποία με τη σειρά της εξαρτάται από πλήθος παραγόντων όπως:
- Το είδος και η ταχύτητα του αναδευτήρα
- Η ποσότητα του ζυμαριού αναλογικά με το μέγεθος του αναδευτήρα
- Η ποιότητα του αλεύρου
- Η απορρόφηση του νερού από το αλεύρι, αναλόγως της κοκκομετρίας του
- Η θερμοκρασία ανάμιξης
- Η απόδοση των βοηθητικών συστημάτων ψύξης (όταν αυτά είναι απαραίτητα)
- Η προσθήκη χημικών ουσιών που δρουν αυξομειώνοντας τον απαραίτητο χρόνο ανάμιξης
- Η ύπαρξη ή μη στερεών γάλακτος ή άλλων ξηρών συστατικών που ανταγωνίζονται τις πρωτεΐνες σχηματισμού γλουτένης ως προς την απορρόφηση νερού

Κατά την αρχική ανάμιξη, το ζυμάρι σίτου υφίσταται μονοδιάστατες και διδιάστατες παραμορφώσεις. Επιπλέον, η διασπορά των υλικών, η διάρρηξη των αρχικά σφαιρικών πρωτεϊνικών σωματιδίων και η ενυδάτωση των συστατικών του αλεύρου συμβαίνουν ταυτόχρονα και σε συνδυασμό με την έκταση και ευθυγράμμιση των πρωτεϊνών προκύπτει μία τρισδιάστατη ιξωδοελαστική δομή με ικανότητα συγκράτησης αερίων. Πρόκειται για το πλέγμα γλουτένης.

Κάθε ζυμάρι πρέπει να αναμιχθεί για ένα βέλτιστο χρόνο ώστε να αναπτυχθεί πλήρως. Η πλήρης ανάπτυξη θεωρείται ότι επέρχεται, όταν το ζυμάρι αποκτήσει τη

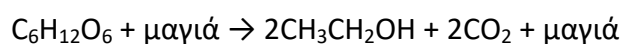
μέγιστη αντοχή σε έκταση. Η μέθοδος και η χρονική διάρκεια της ανάμιξης, σε συνδυασμό με την ποιότητα του αλεύρου, καθορίζουν τη σταθερότητα του ζυμαριού. Η ελλιπής ανάμιξη μπορεί να δημιουργήσει μικρά τμήματα ανομοιομορφίας, που επιδρούν στο επόμενο στάδιο της διόγκωσης. Αντιθέτως, η υπερβολική ανάμιξη μπορεί να διαστρεβλώσει τις ιδιότητες του ζυμαριού από επιθυμητές (απαλή και ελαστική) σε μη επιθυμητές (χαλαρή και κολλώδης), και επίσης να ελαττώσει τη συνεκτικότητα, λόγω χαλάρωσης του δικτύου της γλουτένης. Το ζυμάρι άρτου είναι ένα ιξωδοελαστικό υλικό, που επιδεικνύει μία ενδιάμεση ρεολογική συμπεριφορά μεταξύ ελαστικού στερεού και ιξώδους υγρού. Θα πρέπει να είναι αρκετά εκτατό και ελαστικό για να μπορεί να τεντώνεται και να συγκρατεί τα παραγόμενα αέρια, αντίστοιχα. (Therdthai 2014)

### Δράση διογκωτικών παραγόντων-επώαση

Οι παράγοντες διόγκωσης συμπεριλαμβάνουν τη ζύμη (μαγιά) αρτοποιίας, άλλους μικροοργανισμούς και χημικούς παράγοντες διόγκωσης και είναι απαραίτητοι λόγω της ικανότητάς τους να παράγουν αέρια προσδίδοντας όγκο και τη χαρακτηριστική δομή ψίχας του προϊόντος αρτοποιίας. Τα αέρια που παράγουν είναι κυρίως διοξείδιο του άνθρακα, καθώς επίσης σε ορισμένες περιπτώσεις αμμωνία και υδρατμοί. Κάθε παράγοντας διόγκωσης παρουσιάζει ιδιαίτερα χαρακτηριστικά και περιορισμούς, που τον καθιστούν κατάλληλο για εφαρμογή σε συγκεκριμένα προϊόντα.

Η πλέον κοινή ζύμη διόγκωσης είναι η ζύμη *Saccharomyces cerevisiae* και αναφέρεται ως μαγιά αρτοποιίας, ήδη από το 19<sup>ο</sup> αιώνα, οπότε και βιομηχανοποιήθηκε η αρτοποιία.

Κατά τη δράση της μαγιάς αρτοποιίας, οι μεταβολικοί μηχανισμοί της οδηγούν στην απελευθέρωση διοξειδίου του άνθρακα. Το διοξείδιο του άνθρακα γεννάται κατά τη διάρκεια της ζύμωσης σύμφωνα με την αντίδραση:



Το επίπεδο παραγωγής διοξειδίου του άνθρακα σχετίζεται με τον αριθμό των κυττάρων του μικροοργανισμού και τα επίπεδα μεταβολισμού του. Επίσης, η δράση της μαγιάς μπορεί να ενισχυθεί με την προσθήκη ζάχαρης, καθώς εκείνη δρα ως υπόστρωμα για το μικροοργανισμό. Αντιθέτως, θα πρέπει να αποφεύγεται η άμεση επαφή της μαγιάς με το αλάτι. Το αλάτι, λόγω της υγροσκοπικής του φύσης, σε αλληλεπίδραση με τη μαγιά αρχίζει να αποσπά νερό από τα κύτταρά της και την αφυδατώνει, ακυρώνοντας έτσι τη δράση της.

Εφόσον το διοξείδιο του άνθρακα παραχθεί, μετακινείται προς τους αρχικούς πυρήνες των φυσαλίδων αέρα, οι οποίες δημιουργήθηκαν κατά την ανάμιξη, με

αποτέλεσμα να αναπτύσσεται μία αφρώδης δομή με πόρους. Συνεπώς, παρατηρείται αύξηση του όγκου. Η καμπύλη διόγκωσης κατά τη διάρκεια επώασης της ζύμης χαρακτηρίζεται από τρεις φάσεις, τη φάση υστέρησης, τη φάση ανάπτυξης και τη φάση στασιμότητας. Η φάση υστέρησης είναι ο χρόνος που χρειάζεται για την αρχική ζύμωση (δράση μικροοργανισμών) και τη διάχυση του παραγόμενου διοξειδίου του άνθρακα στις φυσαλίδες αέρα. Η επόμενη φάση αφορά την περίοδο επέκτασης του ζυμαριού έως απόκτησης του μέγιστου όγκου. Κατά την τελική φάση, ο ρυθμός παραγωγής διοξειδίου του άνθρακα εξισώνεται με το ρυθμό απομάκρυνσης του αερίου από το ζυμάρι. Προφανώς, σε αυτό το σημείο η διόγκωση σταματά. Ως βέλτιστη περίοδος επώασης ορίζεται ο χρόνος που απαιτείται για να αποκτήσει το ζυμάρι το μέγιστο δυνατό όγκο.

Οι χημικοί παράγοντες διόγκωσης απαρτίζουν μία κατηγορία ενώσεων, ως επί το πλείστον ανόργανων αλάτων, οι οποίες κατά την προσθήκη τους στο ζυμάρι είτε μεμονωμένα είτε σε συνδυασμούς συμβάλλουν στην παραγωγή αερίων. Παρουσιάζουν ενδιαφέρον λόγω της σχεδόν ακαριαίας δράσης τους κατά την εφαρμογή τους στη συνταγή και της συνεπαγόμενης εξοικονόμησης χρόνου στη βιομηχανοποιημένη παραγωγή. Οι ευρύτερα χρησιμοποιούμενοι χημικοί παράγοντες διόγκωσης είναι το διττανθρακικό νάτριο ( $\text{NaHCO}_3$ ), γνωστό και ως Baking Soda, το διττανθρακικό κάλιο ( $\text{KHCO}_3$ ) και το διττανθρακικό αμμώνιο ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ).

Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί και η συνεισφορά στην αρτοποιία ενός ακόμη παράγοντα διόγκωσης. Πρόκειται για τη ζύμη, που έχει υποστεί ζύμωση με γαλακτικό οξύ, γνωστή και ως προζύμι, η οποία αποτελούσε παραδοσιακά παράγοντα διόγκωσης προϊόντων σίτου για 5000 χρόνια. Το προζύμι είναι μίγμα αλεύρου σίτου (ή σίκαλης) και νερού, ζυμωμένο με βακτήρια γαλακτικού οξέος με ή χωρίς την προσθήκη μαγιάς. Βάσει της διεργασίας παρασκευής του και της μεταβολικής δραστηριότητας των βακτηρίων του γαλακτικού οξέος, διακρίνονται τρεις κατηγορίες προζυμιού.

Τα βακτήρια γαλακτικού οξέος που χρησιμοποιούνται στο παραδοσιακό προζύμι, εναλλάσσονται ποικιλοτρόπως για να αναπτυχθεί ένα εύρος γεύσης και υφής στα προϊόντα αρτοποιίας. Γενικά, αυτά τα βακτήρια μπορούν να διαχωριστούν σε τρεις κατηγορίες, τα υποχρεωτικά ομοζυμωτικά βακτήρια (obligate homofermentative) (όπως τα *Lactobacillus amylovorus*, *Lactobacillus farciminis*), τα υποχρεωτικά ετεροζυμωτικά βακτήρια (όπως τα *Lactobacillus brevis*, *Lactobacillus fermentum*) και τα προαιρετικά ετεροζυμωτικά βακτήρια (όπως τα *Lactobacillus plantarum*, *Lactobacillus pentosus*). (Therdthai 2014)



## Ψήσιμο

Όταν η θερμοκρασία εσωτερικά του ζυμαριού φτάσει και ξεπεράσει τους 60°C, η μαγιά αδρανοποιείται και η ζύμωση ολοκληρώνεται. Σε αυτό το σημείο ξεκινά το τελικό στάδιο του ψησίματος. Το ψήσιμο είναι η θερμική επεξεργασία του αμύλου και των πρωτεϊνών, οδηγώντας στην απενεργοποίηση των ενζύμων, στο σχηματισμό κρούστας και στην ανάπτυξη γεύσης και αρωμάτων. Αυτή η διαδικασία πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες από 200°C-230°C με μεταβλητή την παράμετρο του χρόνου, αναλόγως με τον τύπο και το μέγεθος του άρτου.

Κατά τη διάρκεια του ψησίματος, διαδραματίζονται ταυτόχρονα και ανεξάρτητα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και θερμότητας στο ζυμάρι, τα οποία οδηγούν σε τέσσερις σημαντικές αλλαγές:

- Τα αέρια αρχίζουν να εξατμίζονται με την άνοδο της θερμοκρασίας. Οι φυσαλίδες αερίων αυξάνουν τον όγκο τους, δεδομένου ότι τα τοιχώματά τους είναι παραμορφώσιμα και μπορούν να συγκρατήσουν τα περιεχόμενα αέρια.
- Το άμυλο ζελατινοποιείται με την αύξηση της θερμοκρασίας, σε βαθμό που εξαρτάται από την τοπική διαθεσιμότητα σε νερό και τη συσσωμάτωση των πρωτεϊνών. Αυτές οι αλλαγές περιορίζουν την εκτατότητα του ζυμαριού. Μπορεί επίσης να περιορίσουν την επέκταση των φυσαλίδων, όπως περιγράφηκε στο 1<sup>ο</sup> στάδιο, και ως εκ τούτου να αποτελέσουν μία τοπική κινητήρια δύναμη για τη διάρρηξή τους.
- Η αρχική δομή, με τις κλειστές φυσαλίδες αερίων, που διαχωρίζονται από τα τοιχώματα του ζυμαριού, μετασχηματίζεται σε μία πορώδη δομή, όπου οι πόροι επικοινωνούν μεταξύ τους. Η μετατροπή αυτή είναι γνωστή ως μετάβαση στη δομή ψίχας. Οι μεμβράνες των φυσαλίδων διαρρηγνύονται, όταν δεν μπορούν πλέον να αντέξουν την πίεση που τους ασκούν εσωτερικά τα αέρια και πιθανά αίτια αυτού είναι οι αλλαγές που προαναφέρθηκαν στο 2<sup>ο</sup> στάδιο.
- Υπό την επίδραση υψηλών θερμοκρασιών, το νερό εξατμίζεται στο περιβάλλον του φούρνου. Ανάλογα με το πάχος του προϊόντος και τις συνθήκες ψησίματος, αυτό έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μίας ξηρής και σκληρής κρούστας και μπορεί να οδηγήσει ακόμα και στην πλήρη ξήρανση στην περίπτωση προϊόντων όπως τα μπισκότα. Η χαμηλή ενεργότητα του νερού (ιδανικά από 0,4 έως 0,8) σε συνδυασμό με τις υψηλές θερμοκρασίες επιταχύνουν στην κρούστα την αντίδραση Maillard. Έντονα δραστικές ουσίες αρχικά παράγονται και στη συνέχεια πολυμερίζονται, αποδίδοντας σκούρες καστανές ενώσεις. Η ένταση των σκούρων αποχρώσεων σχετίζεται γραμμικά με την απώλεια νερού. Τέλος,

ορισμένα από τα επιθυμητά αρώματα του άρτου, μεταξύ των οποίων οι ενώσεις 2-ακετυλο-1-πυρρολίνη, 4-υδροξυ-2,5-διμεθυλο-3(2H)-φουρανόνη, 2,3-βουτανοδιόνη και 2- και 3-μεθυλονουτανάλη παράγονται επίσης χάρη στην αντίδραση Maillard. (Chin and Martin 2014)

### 1.2.2 ΜΕΛΕΤΗ ΡΕΟΛΟΓΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΖΥΜΑΡΙΟΥ

Οι ενόργανες αναλύσεις ρεολογίας, που αφορούν προϊόντα αρτοποιίας, μπορούν γενικά να διακριθούν στις θεμελιώδεις (fundamental) και στις εμπειρικές. Οι θεμελιώδεις μέθοδοι παρέχουν απόλυτες τιμές σαφώς ορισμένων φυσικών ιδιοτήτων και παραμέτρων. Ιδιαίτερα, είναι χρήσιμες για την περιγραφή της σχέσης δομής-ιδιοτήτων. Παρά τον ισχυρισμό ότι παρουσιάζουν μικρή συνάφεια με τα πρακτικά αποτελέσματα της αρτοποιίας, οι θεμελιώδεις μέθοδοι παρέχουν μία αυστηρώς καθορισμένη εικόνα των πειραματικών συνθηκών έντασης και καταπόνησης, που επιτρέπει σαφή ερμηνεία των αποτελεσμάτων σε αντικειμενικούς όρους για υπολογιστικούς σκοπούς σχεδιασμού.

Στη ρεολογική μελέτη του ζυμαριού με θεμελιώδεις μεθόδους, υπάρχει η δυνατότητα διεξαγωγής μετρήσεων υπό διευκρινισμένες συνθήκες, όπως το επίπεδο καταπόνησης και της προκύπτουσας παραμόρφωσης. Για μικρές παραμορφώσεις συνήθως χρησιμοποιείται το ροόμετρο. Όσο πιο στερεή είναι η δομή του ζυμαριού, το δείγμα υφίσταται δοκιμή δυναμικής διάτμησης ταλάντωσης (DOSM: Dynamic Oscillatory Shear Measurements). Οι δοκιμές δυναμικής διατμητικής ταλάντωσης μετρούν την κινητική καταπόνηση των δειγμάτων. Επίσης, όργανα που χρησιμοποιούνται σε καταστρεπτικές μεθόδους περιλαμβάνουν αναλυτές υφής και άλλα μηχανήματα (universal testing machines).

Οι εμπειρικές μέθοδοι είναι περισσότερο περιγραφικές και μιμητικές, καθώς βασίζονται στην αναπαραγωγή της παραγωγικής διαδικασίας σε εργαστηριακή, φυσικά, κλίμακα. Οι εμπειρικές μετρήσεις είναι απλούστερες και ταχύτερες, αν και είναι περισσότερο ασαφείς σχετικά με το μετρούμενο μέγεθος. Βασικό πεδίο εφαρμογής τους είναι ο χαρακτηρισμός του αλεύρου και ο έλεγχος ποιότητάς του, προσφέροντας ιδιαίτερα χρήσιμες πληροφορίες για την καταλληλότητα ή μη της χρήσης του σε ορισμένο προϊόν αρτοποιίας. Συνεπώς, τα αποτελέσματα των εμπειρικών μεθόδων είναι εκείνα που διευκολύνουν την επικοινωνία μεταξύ των επαγγελματιών παραγωγής αλεύρου και αρτοποιίας-ζαχαροπλαστικής καθώς αντιστοιχούν τις ρεολογικές ιδιότητες του ζυμαριού με τα απαιτούμενα χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος προορίζοντας ένα συγκεκριμένο τύπο αλεύρου για την εκάστοτε συνταγή.

Τα όργανα, που χρησιμοποιούνται στις εμπειρικές μεθόδους, αποδίδουν χαρακτηριστικά στο ζυμάρι κυρίως προσομοιώνοντας τη συμπεριφορά του κατά τη διάρκεια της ανάμιξης και επώασης ή μέσω δοκιμών μεγάλης παραμόρφωσης, όπου ο εξοπλισμός είναι σχεδιασμένος να αποκτά εμπειρικά δεδομένα, ποσοτικοποιημένα σε δικές του μονάδες μέτρησης. Οι κύριες εταιρείες κατασκευής τέτοιων μηχανημάτων εμπειρικών μεθόδων είναι οι Brabender Instruments Inc. (New Jersey, ΗΠΑ), Chopin Technologies (Villeneuve La Garenne, Γαλλία) και National Manufacturing Co. (Nebraska, ΗΠΑ). Οι ρεολογικές δοκιμές, κατά κύριο λόγο, ακολουθούν τυποποιημένες μεθόδους που έχουν εγκριθεί από την ένωση AACC (American Association of Clinical Cereal Chemistry).

Κάνοντας μία συνοπτική αναφορά στα ευρύτερα χρησιμοποιούμενα όργανα εμπειρικών μεθόδων, αξίζει να σημειωθούν τα εξής:

Οι Φαρινογράφος, Μιξογράφος και Κονσιστογράφος είναι αναδευτήρες, ειδικά σχεδιασμένοι να αποδίδουν ποιοτικά χαρακτηριστικά στο αλεύρι, καταγράφοντας τη ροπή που παράγεται κατά την ανάμιξη του ζυμαριού. Οι καταγραφικοί αυτοί αναδευτήρες μετρούν την αντίσταση του ζυμαριού ενάντια στις λεπίδες τους. Οι Εξτενσιογράφος και Αλβεογράφος μετρούν τη συμπεριφορά της έκτασης του ζυμαριού. Ειδικότερα, ο Αλβεογράφος εφαρμόζει μία τρισδιάστατη παραμόρφωση στο ζυμάρι, ενώ ο Εξτενσιογράφος μετρά τη μονοαξονική έκταση. Σε μελέτες ανάπτυξης του ζυμαριού και απελευθέρωσης των αερίων κατά την επώαση, ο Καταγραφέας ωρίμανσης, ο Φερμεντογράφος, ο Καταγραφέας ανάπτυξης ζυμαριού εντός του φούρνου και ο Ρεοφερμεντογράφος μετρούν την παραγωγή και συγκράτηση των αερίων κατά τη διαδικασία ζύμωσης και το μέγιστο ύψος, που αποκτά το ζυμάρι καταγράφοντας την απελευθέρωση των αερίων. Ο Αμυλογγράφος και ο Ιξωδογράφος (Viscograph) της Brabender είναι όργανα που μετρούν και καταγράφουν τις θερμοκρασίες ζελατινοποίησης και το ιξώδες του αμύλου και παστών αλεύρου. (Chin and Martin 2014)

#### **Αντιστοίχιση κατάλληλου τύπου αλεύρου σε προϊόν αρτοποιίας**

Οι κατηγορίες και υποκατηγορίες στις οποίες εντάσσονται τα είδη αλεύρου σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα των εμπειρικών ρεολογικών αναλύσεων του ζυμαριού τους, δημιουργούν αντιστοιχίες μεταξύ του κατάλληλου τύπου αλεύρου και του ζητούμενου τελικού προϊόντος. Στον πίνακα, που ακολουθεί, φαίνονται αυτές οι αντιστοιχίες, οι οποίες βέβαια δεν είναι απολύτως δεσμευτικές, καθώς επαφίενται στα ειδικά χαρακτηριστικά του τελικού τροφίμου που επιδιώκει η εκάστοτε συνταγή.

Πίνακας 2 : Αντιστοίχιση κατάλληλου τύπου αλεύρου σε προϊόντα

Τελικό προϊόν	Τύπος αλεύρου	Πρωτεΐνη %	Τέφρα %	Απορρόφηση νερού %
Άρτος (Φραντζόλα)/Μπαγκέτες	HRW και/ή HRS	10,5-12,0	0,48-0,52	δ.α. <sup>α</sup>
Άρτος (του τοστ) (Pan bread)	HRW	10,5-12,5	0,48-0,52	63,0-66,0
Άζυμος άρτος (Flat bread)	HRW και/ή HRS	9,5-11,5 11,5-14,0 <sup>β</sup>	0,50-0,54	58,0-62,0 60,0-66,0 <sup>β</sup>
Στρογγυλά ψωμάκια (Buns)	HRW	10,5-12,0	0,48-0,52	59,0-63,0
Κρουασάν	HRW και/ή HRS	12,0-13,0	0,50-0,54	62,0-66,0
Λουκουμάδες με μαγιά (Yeast raised doughnut)	HRW και SRW	9,5-11,5	0,46-0,50	56,0-60,0
Κέικ	HRW και SRW	9,0-10,0	0,46-0,50	52,0-56,0
Μπισκότα (Biscuits)	SRW	8,0-10,0	0,48-0,54	50,0-54,0
Μπισκότα (Cookies)	SRW	7,5-9,5	0,38-0,42	48,0-52,0
Κράκερς	HRW και/ή SRW	9,0-10,5	0,48-0,52	48,0-52,0
Ζυμαρικά	Durum ή HRW	12,0-13,0	0,55-0,75	δ.α. <sup>α</sup>

α : Δεν απασχολεί/Δεν έχει απαντηθεί β : Ανάλογα με τη διαδικασία παρασκευής

Οι συντομογραφίες του πίνακα στον τύπο αλεύρου ερμηνεύονται ως εξής:

- Το πρώτο γράμμα της συντομογραφίας αναφέρεται στη σκληρότητα του σίτου:

- H = Hard
- S = Soft
- Το δεύτερο γράμμα της συντομογραφίας αναφέρεται στο χρώμα του σίτου
  - R = Red
- Το τρίτο γράμμα αναφέρεται στην περίοδο καλλιέργειας
  - W = Winder
  - S = Summer

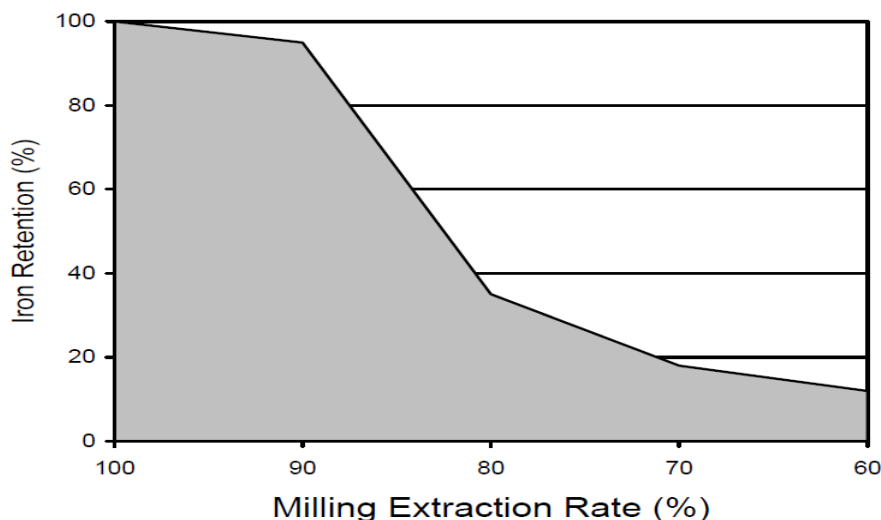
Τα δεδομένα του πίνακα αφορούν τις Η.Π.Α. Φυσικά, κινούμενοι κατά μήκος και πλάτος της υφηνλίου, οι αντιστοιχίες αυτές μπορεί να αλλάζουν. Οι λόγοι που συμβάλλουν σε αυτό είναι τόσο η διαθεσιμότητα στην εκάστοτε περιοχή των ειδών σίτου, άρα και τύπων αλεύρου, όσο και οι τοπικές διατροφικές συνήθειες των κατοίκων (παραδείγματος χάριν η προτίμηση των κατοίκων της Μεσογείου για άρτο παρασκευασμένο από αλεύρι durum σίτου).

### 1.2.3 ΔΙΑΤΡΟΦΙΚΗ ΑΞΙΑ ΑΡΤΟΥ-ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΣΙΔΗΡΟ

Ο παρασκευασμένος από σιτάρι άρτος παρέχει στον παγκόσμιο πληθυσμό ίσως τον πληρέστερο συνδυασμό θρεπτικών συστατικών σε σχέση με οποιοδήποτε άλλο απλό καθημερινό γεύμα. Αυτός είναι και ο λόγος που συνιστά μέρος της βάσης της διατροφικής πυραμίδας. Παρά το γεγονός ότι η θρεπτική αξία του άρτου ποικίλει ανάλογα με τον τύπο του, σε γενικές γραμμές αποτελεί ένα πλούσιο ενεργειακά προϊόν, λόγω της περιεκτικότητάς του σε υδατάνθρακες με τη μορφή του αμύλου. Παρέχει, επίσης, σημαντικές ποσότητες πρωτεϊνών, ενώ δεν περιέχει χοληστερόλη. Επιπλέον, είναι πηγή φυτικών ινών και βιταμινών Β και Ε, παρά το γεγονός ότι η περιεκτικότητά του στα περισσότερα θρεπτικά συστατικά (συμπεριλαμβανομένων των φυτικών ινών) μειώνεται σημαντικά κατά τη διαδικασία εξευγενισμού του αλεύρου. (Nestel and Nalubola 2000)(Cristina M. Rosell 2011)(Frakolaki et al. 2018)

Ο σίδηρος συγκαταλέγεται επίσης στα θρεπτικά συστατικά, τα οποία υφίστανται σημαντική μείωση κατά τη μεταποίηση του σίτου σε αλεύρι και έπειτα σε άρτο. Η περιεκτικότητα του άρτου σε σίδηρο παρουσιάζει πολλαπλές τιμές και εξαρτάται από παράγοντες όπως το είδος και η ποικιλία του χρησιμοποιούμενου σπόρου σίτου, η απόδοση άλεσης (extraction rate) και η συνταγή αρτοποιίας. Ως προς το είδος του σίτου, έχει ήδη αναφερθεί ότι τα ευρύτερα καλλιεργήσιμα είναι τα *Tr.aestivum* και *Tr.durum*. Οι ποσότητες σιδήρου που περιέχονται στους καρπούς τους κυμαίνονται, ανάλογα με την ποικιλία, σε 21,26-36,12 ppm (ή 2,13-3,61 mg ανά 100 g) και 21,91-40,50 ppm (ή 2,19-4,05 mg ανά 100 g) αντίστοιχα. Η απόδοση

άλεσης, στην πορεία, αποτελεί ίσως τον καθοριστικότερο παράγοντα για την επερχόμενη ελάττωση αυτών των επιπέδων σιδήρου. Το ποσοστό συγκράτησης σιδήρου στο άλευρο εξαρτάται από την απόδοση άλεσης, βάσει σχέσης που φαίνεται στην εικόνα 1.3.



Εικόνα 1.3 : Συγκράτηση σιδήρου συναρτήσει της απόδοσης άλεσης (Nestel and Nalubola 2000)

Κατά μέσο όρο τα 2/3 του σιδήρου, που περιέχεται αρχικά στο σπόρο, απομακρύνονται κατά την επεξεργασία του για την παραγωγή λευκού αλεύρου. Αυτό συνεπάγεται ότι η περιεκτικότητα σε σίδηρο του παραγόμενου αλεύρου σταθεροποιείται περίπου στα 1,2 mg σιδήρου ανά 100 g προϊόντος. Φυσικά, στην περίπτωση αλεύρων ολικής άλεσης ο περιεχόμενος σίδηρος διατηρεί τις αρχικές του τιμές, εκείνες δηλαδή που αναφέρθηκαν για τους αντίστοιχους καρπούς. (Cristina M. Rosell 2011)(Nestel and Nalubola 2000)

Το στάδιο επεξεργασίας του αλεύρου προς παραγωγή άρτου συμβάλλει εξίσου σημαντικά στη διαμόρφωση του τελικά περιεχόμενου σιδήρου. Κατά τη μετατροπή του λευκού αλεύρου σε άρτο, η περιεκτικότητα σε σίδηρο υφίσταται μείωση η οποία οφείλεται σαφώς στην αραιώση που προκαλεί η προσθήκη νερού και κυμαίνεται ανάλογα με την εφαρμοζόμενη συνταγή (προσθήκη άλλων υλικών, τεχνική αρτοποιήσης). Συνεπώς, ο λευκός άρτος μπορεί να περιέχει σίδηρο σε ποσά από 0,9 mg έως 1,5 mg ανά 100 g προϊόντος.

Στην περίπτωση του άρτου από αλεύρι ολικής άλεσης, η διαμόρφωση των τελικών επιπέδων σιδήρου είναι μία διαδικασία πιο περίπλοκη. Όπως προαναφέρθηκε, ο φαινομενικά περιεχόμενος σίδηρος στο αλεύρι ολικής άλεσης είναι ίσος με εκείνον του αρχικού σπόρου σίτου. Φυσικά, όπως και στην περίπτωση του λευκού άρτου, αναμένεται μία μείωση του σιδήρου, που οφείλεται στην προσθήκη υγρής φάσης

(νερού), φτωχής σε σίδηρο. Υπάρχουν, ωστόσο, δύο επιπλέον παράγοντες οι οποίοι αλληλεπιδρούν και καθορίζουν την τελική ποσότητα του ολικού και του εύκολα απορροφήσιμου από τον οργανισμό σιδήρου στον άρτο ολικής άλεσης. Αφ' ενός, τα άλευρα ολικής άλεσης είναι πλούσια σε φυτικό οξύ, μία ουσία η οποία δεσμεύει το σίδηρο και αναχαιτίζει την απορρόφησή του από τον οργανισμό. Αφ' ετέρου, η μέθοδος αρτοποιίας, με σημαντικότερους παράγοντες τη συνταγή, το είδος των υλών διόγκωσης, τη θερμοκρασία και τη διάρκεια της επώασής τους, επιδρά στην απενεργοποίηση ή μη του φυτικού οξέος και κατ' επέκταση στον τελικά αξιοποιήσιμο από τον οργανισμό σίδηρο. Πιο συγκεκριμένα, έχει αποδειχθεί βάσει μελετών ότι η χρήση προζυμιού κατά την παρασκευή άρτου ολικής άλεσης δύναται να αυξήσει το διαθέσιμο προς απορρόφηση σίδηρο, λόγω του ότι τα γαλακτικά του οξέα αποικοδομούν το φυτικό οξύ. Συνοπτικά, ανάλογα με την τεχνική αρτοποιίας (χρήση προζυμιού, συνταγή), ο διαθέσιμος προς απορρόφηση σίδηρος του άρτου ολικής άλεσης κυμαίνεται από 1,63 mg έως 2,08 mg ανά 100 g προϊόντος για αναλογίες σιδήρου : φυτικού οξέος (στον άρτο) από  $\leq 1$  έως 6,01 αντίστοιχα. Γενικότερα, η αναλογία σιδήρου : φυτικού οξέος αποτελεί σημαντικό χαρακτηριστικό των αρτοσκευασμάτων ολικής άλεσης και εξαρτάται εκτός από τη διαδικασία αρτοποιίας και από το είδος του σίτου. Για παράδειγμα, η αναλογία σιδήρου : φυτικού οξέος σε ποικιλίες σίτου *Tr.durum* κυμαίνεται από 1:12,1 έως 1:29,6. (Magallanes-Iópez et al. 2017)(Rodriguez-ramiro et al. 2017)

Συμπεραίνεται, λοιπόν, ότι η περιεκτικότητα των διαφόρων τύπων άρτου σε σίδηρο είναι μία παράμετρος δύσκολα προβλέψιμη και αρκετά ασταθής, καθώς επηρεάζεται από πλήθος παραγόντων. Σε κάθε περίπτωση, ωστόσο, ισχύει ότι η τελικά διαθέσιμη προς βιοαπορρόφηση ποσότητα σιδήρου που αποδίδεται από τον άρτο είναι δραστικά ελαττωμένη σε σχέση με εκείνη του σπόρου σίτου. Ακόμη, η εν λόγω ποσότητα κυμαίνεται σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα (κατά μία τάξη μεγέθους) από τις ημερήσιες ποσότητες σιδήρου που πρέπει να καταναλώνονται από έναν ενήλικα. Συνεπώς, παρά τα αδιαμφισβήτητα διατροφικά οφέλη που προσφέρει ο άρτος σίτου, χαρακτηρίζεται ταυτόχρονα από ελλιπή ικανότητα κάλυψης των ανθρώπινων αναγκών σε σίδηρο. Λαμβάνοντας, παράλληλα υπ' όψη ότι τα προϊόντα αλεύρου σίτου αποτελούν την πλειονότητα των γευμάτων μεγάλου μέρους του πληθυσμού, ο οποίος δεν έχει πρόσβαση σε άλλες πηγές σιδήρου, γίνεται αντιληπτό ότι αυτή η αδυναμία τους αποκτά μεγαλύτερη σημασία.

**Πίνακας 3 : Διατροφική αξία ειδών άρτου ανά 100 g προϊόντος (Cristina M. Rosell 2011)**

	Λευκός άρτος (φραντζόλα)	Μπαγκέτες	Λευκός άρτος	Ολικής άλεσης άρτος
Ενέργεια (kcal)	268	279	232	247
Υδατάνθρακες (g)	53,0	53,0	43,0	41,0
• Σάκχαρα (g)	2,5	1,9	4,3	6,0
• Φυτικές ίνες	1,8	6,6	2,5	7,0
Λιπαρά (g)	1,8	1,8	3,2	3,0
• Κορεσμένα (g)	1,0	0,7	0,4	1,0
Πρωτεΐνες (g)	9,8	9,9	7,9	13,0
Νάτριο (g)	0,5	0,7	0,5	0,5

	Εμπλουτισμένος με φυτικές ίνες άρτος	Εμπλουτισμένος με πρωτεΐνες άρτος	Μειωμένων θερμίδων άρτος
Ενέργεια (kcal)	221	245	198
Υδατάνθρακες (g)	43,0	44,0	44,0
• Σάκχαρα (g)	4,3	1,0	3,0
• Φυτικές ίνες	4,2	3,0	12,0
Λιπαρά (g)	1,0	2,0	2,0
• Κορεσμένα (g)	0,2	0,0	0,0
Πρωτεΐνες (g)	9,6	12,0	9,0
Νάτριο (g)	0,7	0,5	0,5

#### 1.2.4 ΤΑΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ ΑΡΤΟΥ

Ιδιαίτερα στις αναπτυγμένες χώρες παρατηρείται η τάση για κατανάλωση άρτου από αλεύρι ολικής άλεσης ή πολύσπορο. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην όλο και αυξανόμενη διατροφική συνείδηση των πληθυσμών του δυτικού κόσμου, οι οποίοι επιθυμούν να μειώσουν την κατανάλωση κορεσμένων υδατανθράκων, λιπαρών και χοληστερόλης και παράλληλα να δώσουν έμφαση στην κατανάλωση ακόρεστων υδατανθράκων, φυτικών πρωτεϊνών και φυτικών ινών.

Σύμφωνα με ορισμένους ερευνητές, οι τάσεις στην κατανάλωση άρτου στις αναπτυγμένες χώρες εξαρτώνται από παράγοντες όπως:

- Ο βαθμός ιδιωτικοποίησης της βιομηχανίας καθώς και ο βαθμός ανάμιξης της κυβέρνησης στην εμπορία σίτου
- Ο βαθμός αστικοποίησης του πληθυσμού, ο οποίος διέπεται από αλλαγές στις διατροφικές συνήθειες και ειδικότερα από αύξηση της προτίμησης για επεξεργασμένα, εύκολα προς κατανάλωση τρόφιμα.



Ενώ στην Κίνα και στις χώρες της Μέσης Ανατολής και Νοτιοανατολικής Ασίας από παράγοντες όπως:

- Ο βαθμός υιοθέτησης διατροφικών συνηθειών των χωρών του δυτικού κόσμου
- Το κατά κεφαλήν εισόδημα

Τέλος, στην Υποσαχάρια Αφρική η κατανάλωση άρτου είναι χαμηλή και ποικίλει από χώρα σε χώρα. Σε αυτήν την περιοχή, κύριες πηγές θρεπτικών συστατικών για τους κατά βάση αγροτικούς πληθυσμούς αποτελούν το καλαμπόκι, το σόργο και διάφορες αμυλούχες ρίζες. (Peña 2002)

### 1.2.5 ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΑΡΤΟΥ : ΕΝΟΡΓΑΝΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ, ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ

#### Ενόργανες αναλύσεις

Όσον αφορά την ενόργανη ανάλυση ποιότητας του άρτου, λόγω της ύπαρξης τεράστιας ποικιλίας ειδών άρτου που προκύπτει από τα διαφορετικά είδη σίτου, τις τεχνικές αρτοποιίας και τις συνταγές, είναι σχεδόν αδύνατον να αποδοθούν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά στην ιδανική ποιότητα. Συνεπώς, διάφορα ποιοτικά και ποσοτικά κριτήρια έχουν οριστεί για την εκτίμηση της ποιότητας. Τα βασικότερα από αυτά είναι το βάρος, ο ειδικός όγκος, το ποσοστό περιεχόμενης υγρασίας, η ενεργότητα του νερού, το χρώμα κρούστας και ψίχας, η τραγανότητα της κρούστας, η σκληρότητα της ψίχας, η ανάλυση σε μικροσκόπιο της κατανομής της πυκνότητας στη φέτα του άρτου και η σύνθεση των πτητικών συστατικών. Όλες αυτές οι ενόργανες αναλύσεις χρησιμοποιούνται ευρύτατα για να μελετηθεί η επίδραση των διαφορετικών τύπων αλεύρου, συστατικών, μέσων και τεχνικών επεξεργασίας στα τελικά προϊόντα. Αυτές οι μετρήσεις παρέχουν αντικειμενικές τιμές, οι οποίες ναι μεν μπορεί να μην αντανakλούν τις προτιμήσεις των καταναλωτών, αλλά είναι πολύ χρήσιμες για τη διεξαγωγή συγκρίσεων, όταν ο στόχος είναι η βελτίωση ουσιαστικών χαρακτηριστικών του άρτου που θεωρούνται παράμετροι ποιότητας. (Cristina M. Rosell 2011)

#### Οργανοληπτικός έλεγχος

Η προσωπικά εκτιμώμενη ποιότητα του άρτου είναι μία σύνθετη διαδικασία, που σχετίζεται με τις αισθήσεις, οι οποίες πηγάζουν από τα χαρακτηριστικά του προϊόντος, όπως η εμφάνιση, η γεύση, η οσμή και η υφή στο χέρι και στο στόμα. Συνήθως, σχετίζεται άμεσα με το πόσο αποδεκτό είναι το προϊόν άρτου ως προς τη φρεσκάδα του. Ο οργανοληπτικός έλεγχος παρέχει ένα σπουδαίο εργαλείο για την κατανόηση των προσδοκιών των καταναλωτών για τα διαφορετικά είδη άρτου. Ένας περιγραφικός οργανοληπτικός έλεγχος, που διενεργήθηκε σε 20 εμπορικούς τύπους

άρτου, οδήγησε στην τμηματοποίηση των καταναλωτών σε τρεις κατηγορίες, με τα εξής χαρακτηριστικά:

1. Προτίμηση για πορώδη εμφάνιση και αλευρώδη οσμή
2. Προτίμηση για άρωμα βύνης και γλυκιά, βουτυράτη και λιπαρή γεύση
3. Προτίμηση για πορώδη εμφάνιση, αλευρώδη οσμή ψημένου και γλυκιά επίγευση

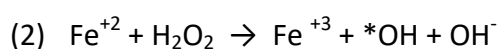
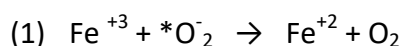
Βάσει μίας ευρωπαϊκής μελέτης αναφορικά με τις συνήθειες των καταναλωτών ως προς τον άρτο, διακρίθηκαν δύο κύριες κατηγορίες:

- Οι συχνοί αγοραστές άρτου (κάθε μέρα), οι οποίοι δίνουν έμφαση στην ποιότητα και τη γεύση
- Οι λιγότερο συχνοί αγοραστές (μία φορά την εβδομάδα), οι οποίοι δίνουν έμφαση στο προσδόκιμο ζωής του προϊόντος, στη διατροφική αξία και στην ενέργεια, που τους προσδίδει η κατανάλωση άρτου. (Cristina M. Rosell 2011)

## 2. ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ-ΑΡΤΟΥ ΜΕ ΣΙΔΗΡΟ

### 2.1 Ο ΡΟΛΟΣ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ

Ο σίδηρος (Fe) αποτελεί ένα στοιχείο ύψιστης βιολογικής σημασίας για κάθε ζωντανό οργανισμό. Ο σπουδαίος ρόλος του έγκειται στη χημεία του. Η ύπαρξη του σιδήρου τόσο ως δισθενής (ferrous) όσο και ως τρισθενής (ferric) του επιτρέπει να λαμβάνει και να προσφέρει ηλεκτρόνια. Ο σίδηρος παίρνει μέρος στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, γνωστές ως αντιδράσεις Fenton:



Αυτές οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις είναι ουσιώδεις για τις βιοχημικές λειτουργίες του σιδήρου, ο οποίος συμμετέχει σε ποικίλες κυτταρικές μεταβολικές διεργασίες. Οι σπουδαιότερες από αυτές είναι η σύνθεση των DNA, RNA και πρωτεϊνών, η κυτταρική αναπνοή, ο κυτταρικός πολλαπλασιασμός και διαίρεση καθώς και η ρύθμιση της έκφρασης των γονιδίων. Αποτελεί επίσης μέρος ενζυμικών συστημάτων, τα οποία εμπλέκονται στον καταβολισμό της χοληστερόλης, στο μεταβολισμό του κολλαγόνου και των νευροδιαβιβαστών καθώς και στην ενεργοποίηση της βιταμίνης D. Βέβαια, η κύρια βιολογική λειτουργία του σιδήρου είναι η σύνθεση των πρωτεϊνών αιμοσφαιρίνης και μυοσφαιρίνης. Η αιμοσφαιρίνη είναι η σιδηρούχα πρωτεΐνη, που επιτελεί τη μεταφορά οξυγόνου μέσω της κυκλοφορίας του αίματος και ιδίως των ερυθρών αιμοσφαιρίων, ενώ η μυοσφαιρίνη είναι υπεύθυνη για τη διανομή και αποθήκευση του οξυγόνου στους μύες. Συνεπώς, ο σίδηρος είναι αναγκαίος για τη μεταφορά και αποθήκευση οξυγόνου καθώς και για ένα σύνολο μεταβολικών λειτουργιών που σχετίζονται με την ανάπτυξη, την ανοσία, τη μυϊκή δραστηριότητα, την αντοχή των οστών και το νευρικό σύστημα. (Lieu et al. 2001)(Abbaspour, Hurrell, and Kelishadi 2014)

#### 2.1.1 ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ ΚΑΙ ΟΜΟΙΟΣΤΑΣΗ

Όπως παρατηρήθηκε, η ιδιότητα του σιδήρου να ανταλλάσσει ηλεκτρόνια είναι ουσιώδης για τη ζωή, ωστόσο μπορεί επίσης να προκαλέσει τη γένεση ιδιαίτερα δραστικών οξειδίων, τα οποία βλάπτουν απαραίτητες βιολογικές ενώσεις όπως τα λιπίδια, οι πρωτεΐνες και το DNA. Ειδικότερα, η υπερβολική συσσώρευση σιδήρου στον οργανισμό έχει κατηγορηθεί ως ύποπτη για πρόκληση ασθενειών όπως κίρρωση, καρδιαγγειακές νόσοι, διαβήτη τύπου 2 και καρκίνος (μέσω υπερβολικής κατανάλωσης κόκκινου κρέατος). Συνεπώς, απαιτείται μία ακριβής ρύθμιση των επιπέδων σιδήρου, έτσι ώστε αφ' ενός να καλύπτονται οι ανάγκες του οργανισμού και αφ' ετέρου να εμποδίζεται η υπέρμετρη συσσώρευσή του.

Ομοιόσταση σιδήρου καλείται η ικανότητα του οργανισμού να διατηρεί σταθερές συγκεντρώσεις σιδήρου στο εσωτερικό του, παρά τις εξωγενείς μεταβολές. Η κατάσταση σιδήρου του οργανισμού διατηρείται σταθερή μέσω μίας πολύπλοκης διαδικασίας, η οποία ρυθμίζει την ισορροπία μεταξύ της απορρόφησης σιδήρου στο δωδεκαδάκτυλο, της ανακύκλωσής του από τα μακροφάγα και της αποθήκευσής του, κυρίως στο ήπαρ, καθώς δεν υπάρχει φυσική οδός απέκκρισης του σιδήρου. Βάσει αυτών, σπουδαίος διαγράφεται ο ρόλος της hepsidin. Η hepsidin είναι μια ορμόνη, η οποία έχει αρνητική επίδραση στην ομοιόσταση του σιδήρου, αναστέλλοντας την απορρόφησή του και την κινητοποίησή του από τους ιστούς όπου αποθηκεύεται. Η hepsidin δρα δεσμεύοντας και υποβιβάζοντας τη δράση της ferritoritin, μίας διαμεμβρανικής πρωτεΐνης-εξαγωγέα, εμποδίζοντας έτσι την απελευθέρωση σιδήρου από συγκεκριμένα κύτταρα (μακροφάγα, ηπατικά, εντερικά κύτταρα). Επιπλέον, πρόσφατα καταδείχθηκε ότι η hepsidin ελέγχει τα ποσά σιδήρου, μειώνοντας την έκφραση των γονιδίων που εμπλέκονται στην απορρόφησή του. (Blanco-Rojo and Vaquero 2018)

Στο ανθρώπινο σώμα ο σίδηρος υφίσταται κατά κύριο λόγο σε μορφή συμπλόκων, ενωμένος με πρωτεΐνες ή ένζυμα, απαρτίζοντας δύο ευρείς κατηγορίες ενώσεων: τις αιματικές και μη αιματικές (hemeiron/ nonhemeiron compounds). Ποσοτικά, αντιστοιχεί περίπου σε 35 mg/Kg του βάρους μίας ενήλικης γυναίκας και σε 45 mg/Kg του βάρους ενός ενήλικα άνδρα. Περίπου το 60% του συνολικού σιδήρου βρίσκεται δεσμευμένος στην αιμοσφαιρίνη. (Lieu et al. 2001)

#### Απορρόφηση του μη αιματικού σιδήρου

Τα μη αιματικά σύμπλοκα σιδήρου, που περιλαμβάνονται στις τροφές, αποσυντίθενται κατά τη διάρκεια της πέψης στη γαστρεντερική οδό λόγω της δράσης της πεψίνης και του υδροχλωρικού οξέος. Εφόσον απελευθερωθεί από τα συστατικά των τροφίμων, ο μη αιματικός σίδηρος υφίσταται ως επί το πλείστον στην τρισθενή μορφή του ( $Fe^{+3}$ ), η οποία παρουσιάζει χαμηλή διαλυτότητα και βιοδιαθεσιμότητα. Ωστόσο, υπάρχουν ορισμένα συστατικά τροφών, συμπεριλαμβανομένων του ασκορβικού οξέος και αμινοξέων όπως η ιστιδίνη και η κυστεΐνη, τα οποία είναι ικανά να ανάγουν τον τρισθενή σε δισθενή σίδηρο. Επιπλέον, η κύρια αναγωγική δράση διεξάγεται από την αναγωγάση του κυτοχρώματος β του δωδεκαδάκτυλου, μία αιματική πρωτεΐνη που βρίσκεται στην εξωτερική (apical) μεμβράνη των εντερικών κυττάρων και χρησιμοποιεί ασκορβικό για να διευκολύνει την αναγωγή του σιδήρου. (Blanco-Rojo and Vaquero 2018)

#### Απορρόφηση του δισθενούς σιδήρου (ferrous)

Η ευδιάλυτη μορφή του δισθενούς σιδήρου μεταφέρεται στα εντερικά κύτταρα μέσω του μεταφορέα-1 δισθενών μετάλλων (DMT-1: Divalent Metal Transporter-1). Ο DMT-1 είναι ένας συμμεταφορέας πρωτονίων, δηλαδή μία ενσωματωμένη πρωτεΐνη μεμβράνης που απαιτεί χαμηλές τιμές pH για να μεταφέρει ταυτόχρονα

διαφορετικούς τύπους μορίων διαμέσου της κυτταρικής μεμβράνης προς την ίδια κατεύθυνση. Αυτός ο μεταφορέας δεν είναι επιλεκτικός ως προς το σίδηρο, με αποτέλεσμα να υπάρχει ανταγωνισμός μεταξύ του σιδήρου και άλλων δισθενών μετάλλων όπως το ασβέστιο και ο ψευδάργυρος. (Blanco-Rojo and Vaquero 2018)

#### Απορρόφηση του τρισθενούς σιδήρου (ferric)

Έχει προταθεί ότι ο τρισθενής σίδηρος μπορεί να απορροφάται από τα εντερικά κύτταρα μέσω ενός μηχανισμού, ο οποίος να μην διαφέρει από το μηχανισμό του DMT-1, αλλά δεν έχει ακόμη εξακριβωθεί. Υποστηρίζεται ότι ο τρισθενής σίδηρος (luminal $Fe^{+3}$ ), μέσω αλληλεπίδρασης με βλεννογόνα και επακόλουθης συσχέτισης με τις  $\beta 3$ -ιντεγκρίνη ( $\beta 3$ -integrin) και κινητοφερίνη (mobilferin) διασχίζει την εσωτερική εντερική (luminal membrane) και εισέρχεται. Στη συνέχεια, αυτό το σύμπλεγμα  $Fe^{+3}$ -πρωτεϊνών συνδέεται με φλαβίνη-μονοοξυγενάση (flavin-MO) και  $\beta 2$ -μικροσφαιρίνη σχηματίζοντας ένα σύμπλοκο παραφερριτίνης, όπου ο τρισθενής σίδηρος ( $Fe^{+3}$ ) μπορεί να αναχθεί σε δισθενή ( $Fe^{+2}$ ), ο οποίος τελικά εξάγεται στο κυτταρόπλασμα μέσω του DMT-1. (Blanco-Rojo and Vaquero 2018)

#### Απορρόφηση φερριτίνης

Η φερριτίνη είναι ένα μακρομόριο, στο οποίο αποθηκεύεται μεγάλη ποσότητα σιδήρου τόσο στους ζωικούς όσο και στους φυτικούς οργανισμούς. Τρεις είναι οι προτεινόμενοι μηχανισμοί για την απορρόφησή της:

- a. Η φερριτίνη λαμβάνεται από έναν ειδικό υποδοχέα στην εσωτερική κυτταρική εντερική μεμβράνη (apical membrane)
- b. Η φερριτίνη απορροφάται μέσω ενός μηχανισμού ενδοκυττάρωσης.
- c. Η φερριτίνη παρέχει τρισθενή σίδηρο μετά από υδρόλυση πρωτεάσης. (Blanco-Rojo and Vaquero 2018)

#### Απορρόφηση αιματικού σιδήρου

Όσον αφορά την οδό απορρόφησης του αιματικού σιδήρου, υπάρχει μία ειδική πρωτεΐνη-μεταφορέας (HCP-1: HaemCarrierProtein-1), γεγονός που εξηγεί γιατί η απορρόφηση της συγκεκριμένης μορφής σιδήρου παραμένει σχεδόν ανεπηρέαστη από τους υπόλοιπους διατροφικούς παράγοντες. Μόλις εισέλθει, ο σίδηρος απελευθερώνεται από την αιματική οξυγενάση (HO: Haem Oxygenase) και στη συνέχεια ακολουθεί τις ίδιες οδούς με το μη αιματικό σίδηρο ή όπως προτάθηκε πρόσφατα εξάγεται άθικτος διαμέσου της βασοπλευρικής (basolateral) μεμβράνης με τη βοήθεια της πρωτεΐνης FLVCR1 στο πλάσμα, όπου αιχμαλωτίζεται από την αιμοπεξίνη (haemopexin) και μεταφέρεται στη μορφή της αιματικής αιμοπεξίνης (haem-haemopexin). Αυτός ο δεύτερος μηχανισμός εξαγωγής περιλαμβάνει τον υποδοχέα CD91 του συμπλέγματος αιματικής αιμοπεξίνης. (Blanco-Rojo and Vaquero 2018)

### Ενδοκυτταρική αποθήκευση σιδήρου

Η συγκέντρωση φερριτίνης και αιμοσιδερίνης αντανακλά τα αποθέματα σιδήρου στο σώμα. Αποθηκεύουν το σίδηρο σε αδιάλυτη μορφή και συναντώνται κυρίως στο ήπαρ, στη σπλήνα και στο μυελό των οστών. Η μεγαλύτερη ποσότητα σιδήρου συνδέεται με την πανταχού παρούσα πρωτεΐνη δέσμησης σιδήρου, τη φερριτίνη. Η αιμοσιδερίνη είναι ένα σύμπλοκο αποθήκευσης σιδήρου, το οποίο απελευθερώνει μικρότερες ποσότητες σιδήρου για τις ανάγκες του οργανισμού. Υπό σταθερές συνθήκες, λοιπόν, οι συγκεντρώσεις φερριτίνης στον ορό αίματος σχετίζονται καλά με τα συνολικά αποθέματα σιδήρου. (Abbaspour, Hurrell, and Kelishadi 2014)

### Απεκκρίσεις του σιδήρου

Εκτός από τις απώλειες που οφείλονται σε εμμηνόρροια, άλλη αιμορραγία ή εγκυμοσύνη, ο σίδηρος διατηρείται εξαιρετικά και δεν χάνεται από το σώμα. Υπάρχουν βέβαια ορισμένες υποχρεωτικές απώλειες σιδήρου που προκύπτουν από τη φυσιολογική απολέπιση των κυττάρων από τις επιθηλιακές επιφάνειες, συμπεριλαμβανομένων του δέρματος, της ουρογεννητικής και της γαστρεντερικής οδού. Ωστόσο, οι απώλειες αυτές εκτιμάται ότι είναι πολύ περιορισμένες, περίπου 1 mg ανά ημέρα. Τη σημαντικότερη, επομένως, απώλεια σιδήρου υφίσταται το γυναικείο φύλο με συνηθέστερη αιτία την υπερβολική απώλεια αίματος λόγω εμμηνόρροιας. (Abbaspour, Hurrell, and Kelishadi 2014)

## **2.1.2 ΑΝΕΠΑΡΚΕΙΑ ΣΙΔΗΡΟΥ**

Η ανεπάρκεια σιδήρου είναι το αποτέλεσμα της μακροπρόθεσμα αρνητικής ισορροπίας του ισοζυγίου σιδήρου στον οργανισμό. Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO: World Health Organization), η έλλειψη αυτού του ιχνοστοιχείου θεωρείται μία από τις πιο κοινές και ευρέως διαδεδομένες διατροφικές διαταραχές και μάλιστα η μοναδική που εμφανίζεται με τόση συχνότητα τόσο στις αναπτυσσόμενες όσο και στις αναπτυσσόμενες χώρες. Έχει αναγνωριστεί ως ένας από τους δέκα πιο σημαντικούς παράγοντες κινδύνου σε χώρες με υψηλά ποσοστά βρεφικής αλλά και ενήλικης θνησιμότητας. (Ezcaray 2014)

### **2.1.2.1 ΜΟΡΦΕΣ ΤΗΣ ΑΝΕΠΑΡΚΕΙΑΣ ΣΙΔΗΡΟΥ**

Βιολογικά, η έλλειψη σιδήρου προκαλείται όταν οι φορείς αποθήκευσης σιδήρου φερριτίνη και αιμοσιδερίνη εκκενώνονται και δεν είναι πλέον ικανές να καλύψουν τις ανάγκες του οργανισμού.

Η έλλειψη σιδήρου αντιπροσωπεύει ένα φάσμα καταστάσεων από την απλή εξάντληση σιδήρου έως τη σιδηροπενική αναιμία. Εξ αυτών των καταστάσεων, τρεις είναι εκείνες που μπορούν να προσδιοριστούν με ακρίβεια βάσει αύξουσας

επικινδυνότητας: εξάντληση σιδήρου, σιδηροπενική ερυθροποίηση, σιδηροπενική αναιμία.

### Εξάντληση σιδήρου

Το στάδιο της εξάντλησης σιδήρου χαρακτηρίζεται από χαμηλά επίπεδα και διαρκή μείωση των πηγών αποθήκευσης του σιδήρου και ειδικότερα της πρωτεΐνης φερριτίνη. Σε αυτό το αρχικό στάδιο, η ποσότητα σιδήρου που δρα και μεταφέρεται στον οργανισμό μπορεί να μην επηρεαστεί, ωστόσο σε περίπτωση βραχυπρόθεσμης αύξησης των απαιτήσεων του οργανισμού σε σίδηρο δεν υπάρχουν τα επαρκή αποθέματα, συνεπώς και η δυνατότητα κάλυψης των αναγκών. Είναι λοιπόν κατανοητό ότι αν και δεν παρατηρούνται ουσιαστικές άμεσες επιπτώσεις από την εξάντληση σιδήρου, η κατάσταση αυτή θεωρείται ανησυχητική και εν δυνάμει απειλητική για την υγεία. (Ezcaray 2014)

### Σιδηροπενική ερυθροποίηση (Iron deficient erythropoiesis)

Κατά το στάδιο αυτό τα επίπεδα τρανσφερίνης, μίας πρωτεΐνης μεταφοράς του σιδήρου, μειώνονται δραστικά, έτσι ώστε η ποσότητα σιδήρου που απορροφάται από τον οργανισμό αδυνατεί να αντισταθμίσει τις απώλειες. Εν συνεχεία, η έλλειψη σιδήρου περιορίζει την παραγωγή ερυθρών αιμοσφαιρίων, με αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης της προτοπορφυρίνης των ερυθροκυττάρων, η οποία οδηγεί στην εμφάνιση της σιδηροπενικής ερυθροποίησης. Παρά την ανεπάρκεια σιδήρου που αρχίζει να εμφανίζεται στους ιστούς του σώματος, υπάρχει ακόμη απουσία αναιμίας. (Paranikolaou and Pantopoulos 2017)

### Σιδηροπενική αναιμία (IDA : Iron Deficiency Anaemia)

Η σιδηροπενική αναιμία αποτελεί τη σοβαρότερη κατάσταση ανεπάρκειας σιδήρου από άποψη επιπτώσεων στον οργανισμό. Κατά αυτό το στάδιο σημειώνεται έλλειψη τόσο των πηγών αποθήκευσης σιδήρου όσο και του βιολογικά χρησιμοποιούμενου σιδήρου. Όπως είναι φυσικό, συνδυάζει τα αρνητικά αποτελέσματα των δύο προηγούμενων σταδίων με επιπρόσθετη τη μείωση της αιμοσφαιρίνης.

Ένας ενήλικας θεωρείται ότι πάσχει από αναιμία, όταν η συγκέντρωση της αιμοσφαιρίνης στο πλάσμα του αίματός του είναι μικρότερη από το 95% της συγκέντρωσης της αιμοσφαιρίνης στο πλάσμα του αίματος ενός υγιούς ενήλικα της ίδιας πληθυσμιακής ομάδας.

Πρακτικά οι όροι αναιμία, ανεπάρκεια σιδήρου και σιδηροπενική αναιμία καταχρηστικά εναλλάσσονται. Στην πραγματικότητα, ωστόσο, η αιτιολογία της αναιμίας μπορεί να διαφέρει από την ανεπάρκεια σιδήρου. Υπάρχουν, δηλαδή, διαφορετικές μορφές αναιμίας ανάλογα με τα αίτια που την προκαλούν, ορισμένα από τα οποία είναι η έλλειψη βιταμινών, η αυτοάνοση ή επίκτητη αιμόλυση και κάποια χρόνια νοσήματα. Η αναιμία χαρακτηρίζεται ως σιδηροπενική αποκλειστικά

στην περίπτωση που προκαλείται από έντονη ανεπάρκεια σιδήρου λόγω εξωτερικών ή εσωτερικών αιμορραγιών (ρινικών, γαστρικών, εμμηνόρροιας) ή λόγω ανεπαρκούς βιοδιαθεσιμότητας του σιδήρου. (Ezcaray 2014)

#### **2.1.2.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΑΝΕΠΑΡΚΕΙΑΣ ΣΙΔΗΡΟΥ**

##### **Γνωστικές-πνευματικές επιδόσεις**

Ο σίδηρος αποτελεί κομβικής σημασίας ιχνοστοιχείο για την πνευματική και γνωστική λειτουργία, καθώς συναντάται σε πολλά τμήματα του εγκεφάλου. Έχει παρατηρηθεί ότι η σιδηροπενική αναιμία επηρεάζει αρκετά τη νοητική επιβράδυνση και την ψυχοκινητική ανάπτυξη των παιδιών. Υπάρχει η διφορούμενη, βέβαια, άποψη ότι η έλλειψη σιδήρου μπορεί να έχει ουσιαστική μακροχρόνια αρνητική επίδραση στη λειτουργία του εγκεφάλου, με πιθανή μη αναστρέψιμη εγκεφαλική βλάβη σε κυτταρικό και νευρωνικό επίπεδο. (Ezcaray 2014)

##### **Ευαισθησία σε μολύνσεις**

Η ανεπάρκεια σιδήρου δρα δυσμενώς στο ανοσοποιητικό σύστημα, με αποτέλεσμα την έξαρση και επιδείνωση μολυσματικών νοσημάτων ανάμεσα σε πληθυσμούς που πλήττονται από έλλειψη σιδήρου. Χαρακτηριστικά, έχει παρατηρηθεί ότι οι μολύνσεις του άνω αναπνευστικού συστήματος συμβαίνουν συχνότερα και με μεγαλύτερη διάρκεια σε αναιμικά παιδιά από ότι σε υγιή. Ωστόσο, φαίνεται ότι λόγω της επίδρασης του σιδήρου στη λειτουργία του ανοσοποιητικού συστήματος, οι μεταβολές της ομοιόστασης του σιδήρου μπορεί να επηρεάσουν την απόκριση του ανοσοποιητικού συστήματος με ποικίλους τρόπους. Αφ' ενός, σε άτομα με σιδηροπενία η βακτηριοκτόνα δράση των μακροφάγων εξασθενεί καθώς επίσης ο αριθμός και η δραστηριότητα των Τ-λεμφοκυττάρων μειώνεται. Αφ' ετέρου, όμως, έχει παρατηρηθεί ότι η απομάκρυνση των παθογόνων παραγόντων από το σίδηρο αποτελεί μία σημαντική αντιμικροβιακή άμυνα. Αυτή η τελευταία άποψη βασίζεται στο ότι κατά τη χορήγηση σιδήρου σε ενδημικές ζώνες ελονοσίας, ο παθογόνος παράγοντας μπορούσε να ευνοηθεί από το χορηγούμενο σίδηρο. (Ezcaray 2014)

##### **Ικανότητα εργασίας και αποδοτικότητα**

Η προφανής σύνδεση μεταξύ της έλλειψης σιδήρου και της ικανότητας για χειρωνακτική εργασία σχετίζεται με τη μειωμένη μεταφορά οξυγόνου στο σώμα. Η ανεπάρκεια σιδήρου στους ιστούς μπορεί επίσης να παίζει κάποιο ρόλο μέσω κυτταρικής οξειδωτικής ικανότητας, μειώνοντας άρα την ενεργειακή απόδοση. Για παράδειγμα, αρκετές μελέτες έχουν εξαγάγει μία γραμμική σχέση ανάμεσα στην έλλειψη σιδήρου και τη μειωμένη απόδοση εργασίας στην περίπτωση αγροτικών πληθυσμών σε Κολομβία, Γουατεμάλα και Ινδονησία. Βέβαια, η επακόλουθη χορήγηση σιδήρου στους εργαζομένους επανέφερε ταχέως την απόδοσή τους σε φυσιολογικά επίπεδα. Επίσης, η έλλειψη σιδήρου φαίνεται να συνδέεται με τις



μειωμένες σωματικές επιδόσεις των αθλητών καθώς και των γυναικών που αποτελούν προσωπικό του στρατού. (Ezcaray 2014)

### Εγκυμοσύνη

Η έλλειψη σιδήρου στις γυναίκες της αναπαραγωγικής ηλικίας μπορεί να συμβάλλει στη μητρική νοσηρότητα, εξαιτίας της αύξησης της επιδεκτικότητάς τους σε μολύνσεις με δριμύτερα συμπτώματα. Στην πραγματικότητα, το 40% όλων των περιγεννητικών μητρικών θανάτων συνδέεται με την αναιμία. Παρ' όλα αυτά, το έμβρυο προστατεύεται σχετικά από την έλλειψη σιδήρου, χάρις στη ρυθμιστική λειτουργία των πρωτεϊνών μεταφοράς σιδήρου του πλακούντα. Το γεγονός αυτό ωστόσο, ενισχύει ταυτόχρονα τον κίνδυνο εξάντλησης των αποθεμάτων σιδήρου της μητέρας καθώς και τον κίνδυνο να υποφέρει από ανεπάρκεια σιδήρου κατά τους τρεις πρώτους μήνες της εγκυμοσύνης. Τα βρέφη των μητέρων με έλλειψη σιδήρου έχουν ανάγκη από περισσότερο σίδηρο στην πρώιμη ηλικία από εκείνον που τους παρέχεται μέσω του γάλακτος θηλασμού. Εκτός αυτού, φαίνεται να υπάρχει κάποια σχέση μεταξύ της μητρικής έλλειψης σιδήρου και του πρόωρου τοκετού. (Ezcaray 2014)

### Άλλες επιπτώσεις

Λόγω του σπουδαίου ρόλου του σιδήρου στη σύνθεση και δράση αρκετών ενζύμων, τα άτομα με έλλειψη σιδήρου παρουσιάζουν γαστρεντερικές δυσλειτουργίες, τροποποιημένο μεταβολισμό και εκφυλισμένα πρότυπα παραγωγής ορμονών. Ως προς το τελευταίο, φαίνεται να επηρεάζεται η παραγωγή νευροδιαβιβαστών και ορμονών του θυρεοειδούς, ουσίες οι οποίες σχετίζονται με νευρολογικές και μυϊκές λειτουργίες καθώς και με το σύστημα ρύθμισης της θερμοκρασίας του σώματος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μειωμένη ικανότητα του ατόμου που εκτίθεται στο κρύο να διατηρεί τη θερμοκρασία του. Επιπλέον, επιπλοκές μπορεί να προκληθούν στη σύνθεση και επιδιόρθωση του DNA, καθώς σε αυτές εμπλέκονται πολλά ένζυμα εξαρτώμενα από το σίδηρο.

Επίσης, φαίνεται ότι υπάρχει αύξηση του κινδύνου δηλητηρίασης των παιδιών από βαρέα μέταλλα, εξαιτίας της ενισχυμένης ικανότητας μη εκλεκτικής απορρόφησης δισθενών μεταλλικών ιόντων. Επίσης, τα άτομα με έλλειψη σιδήρου εμφανίζουν δυσχέρεια στο μεταβολισμό του ιωδίου και της βιταμίνης Α.

Εκτός όλων των προαναφερθέντων, η έλλειψη σιδήρου συνδέεται με την κόπωση, την ατονία και μία γενικότερη αίσθηση κούρασης καθώς επίσης και με συμπτώματα κατάθλιψης και άγχους σε γυναίκες της προ-αναπαραγωγικής ηλικίας. Τέλος, ορισμένοι ερευνητές σχετίζουν την έλλειψη σιδήρου με την οστεοπόρωση. (Ezcaray 2014)

## 2.2 Ο ΣΙΔΗΡΟΣ ΣΤΗ ΔΙΑΤΡΟΦΗ

Ο σίδηρος που προέρχεται από τη διατροφή χαρακτηρίζεται ως αιματικός ή μη αιματικός (heme/non-heme iron). Ο μη αιματικός σίδηρος περιλαμβάνεται τόσο σε ζωικής όσο και φυτικής προέλευσης τροφές. Όσον αφορά τον αιματικό σίδηρο, πηγές του είναι η αιμοσφαιρίνη και η μυοσφαιρίνη, οι οποίες περιέχονται στο κρέας, στα πουλερικά και στο ψάρι. Ιδιαίτερα, τρόφιμα της εκάστοτε κατηγορίας με υψηλά επίπεδα σιδήρου είναι τα εξής: (Abbaspour, Hurrell, and Kelishadi 2014)

**Πίνακας 4 : Τρόφιμα πλούσια σε σίδηρο**

Ζωικής προέλευσης	Φυτικής προέλευσης
Κόκκινο κρέας Χοιρινό κρέας Πουλερικά Ψάρια Όστρακα	Πράσινα φυλλώδη λαχανικά Προϊόντα σόγιας Όσπρια Σταφίδες

Με τον όρο βιοδιαθεσιμότητα του σιδήρου ορίζεται το ποσοστό του προσλαμβανομένου μέσω τροφών σιδήρου, που απορροφάται από το έντερο και είτε ακολουθεί τα διάφορα μεταβολικά μονοπάτια είτε αποθηκεύεται. Αυτή η ευρύτερη προσέγγιση της βιοδιαθεσιμότητας περιλαμβάνει τα εξής ειδικότερα στάδια: (Blanco-Rojo and Vaquero 2018)

- Απελευθέρωση του σιδήρου από την εκάστοτε μήτρα-τρόφιμο
- Απορρόφηση
- Διανομή του σιδήρου στους διάφορους βιολογικούς ιστούς
- Μεταβολική χρήση ή αποθήκευση του σιδήρου στο σώμα

Το κλάσμα του σιδήρου που απορροφάται σε σχέση με την ποσότητα που προσλαμβάνεται από τον οργανισμό είναι συνήθως χαμηλό, αλλά μπορεί να κυμαίνεται από 5% έως 35% ανάλογα με τις συνθήκες και τον τύπο του σιδήρου.

Ο αιματικός σίδηρος παρουσιάζει υψηλά επίπεδα βιοδιαθεσιμότητας (απορρόφηση από τον οργανισμό), τα οποία κυμαίνονται από 15% έως 35% και παραμένουν σχεδόν ανεπηρέαστα από τους υπόλοιπους διατροφικούς παράγοντες. Αντιθέτως, η βιοδιαθεσιμότητα του μη αιματικού σιδήρου, εκτός του ότι κυμαίνεται σε χαμηλότερα επίπεδα και ειδικότερα από 2% έως 20%, είναι αρκετά ευμετάβλητη από ένα εύρος τροφών της ημερήσιας δίαιτας. Ποσοτικά, ωστόσο, στην πλειοψηφία των καθημερινών γευμάτων ο μη αιματικός σίδηρος περιέχεται σε μεγαλύτερη αφθονία σε σχέση με τον αιματικό. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο μη αιματικός

σίδηρος, παρά τη μικρότερη βιοδιαθεσιμότητα του, να αντιπροσωπεύει μεγαλύτερο ποσοστό της συνολικής ποσότητας σιδήρου που λαμβάνεται από τον οργανισμό μέσω διατροφής. Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη βιοδιαθεσιμότητα του σιδήρου διακρίνονται ανάλογα με τη δράση τους, η οποία μπορεί να είναι ανασταλτική, ενισχυτική ή ανταγωνιστική. (Abbaspour, Hurrell, and Kelishadi 2014)

### **2.2.1 ΣΥΝΙΣΤΩΜΕΝΕΣ ΠΟΣΟΤΗΤΕΣ ΗΜΕΡΗΣΙΑΣ ΠΡΟΣΛΗΨΗΣ ΣΙΔΗΡΟΥ**

Είναι πλέον σαφές ότι ο σίδηρος διατελεί ως σπουδαίος βιολογικός παράγοντας. Φυσικά, το κλειδί για την εκμετάλλευση μόνο των ωφέλιμων λειτουργιών του και την αποφυγή των επιβλαβών είναι η ομοιοστάση του σιδήρου, η οποία αφορά τη διατήρηση των λεπτών ισορροπιών ανάμεσα στην κατανάλωση, την απορρόφηση και την αποβολή του. Αυτές οι ισορροπίες δεν είναι πάντα εύκολο να διαφυλαχθούν, ιδίως σε συγκεκριμένες πληθυσμιακές ομάδες που εμφανίζονται περισσότερο ευπαθείς σε επιπλοκές που αφορούν το σίδηρο. Οι πληθυσμιακές αυτές ομάδες είναι κατά κύριο λόγο τα βρέφη, τα νήπια και οι γυναίκες της αναπαραγωγικής ηλικίας.

Ο σίδηρος που παρέχεται μέσω της διατροφής πρέπει να είναι αρκετός, ώστε να καλύπτει τις φυσιολογικές απαιτήσεις και τις απώλειες σιδήρου, εξασφαλίζοντας την ομοιοστάση. Η μεθοδολογία υπολογισμού των ημερήσιων τιμών κατανάλωσης σιδήρου είναι αρκετά περίπλοκη, καθώς είναι αναγκαίο να ληφθούν υπ' όψη αφ' ενός οι εξειδικευμένες απαιτήσεις κάθε πληθυσμιακής ομάδας, λόγω φυσιολογικών αναγκών και απωλειών σιδήρου, αφ' ετέρου ενός παράγοντα γαστρεντερικής απορρόφησης, ο οποίος εξαρτάται από την ακολουθούμενη δίαιτα, τα προϋπάρχοντα επίπεδα σιδήρου και το γενετικό υπόβαθρο του οργανισμού. Συνεπώς, τόσο η πολυπλοκότητα όσο και η ποικιλία των διαφόρων παραγόντων, που εμπλέκονται στην ομοιοστάση του σιδήρου, εξηγούν εν μέρει την έλλειψη ομοφωνίας σχετικά με τη Συνιστώμενη Ημερήσια Δόση (RDA: Recommended Dietary Allowance) σιδήρου από διάφορες χώρες και οργανισμούς. Κατά γενική ομολογία, ωστόσο, οι υψηλότερες συνιστώμενες δόσεις σιδήρου αφορούν γυναίκες της αναπαραγωγικής ηλικίας (εκτός της Βραζιλίας) και γυναίκες που εγκυμονούν. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται από τους οργανισμούς FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations) και WHO (World Health Organization) στη βιοδιαθεσιμότητα του καθημερινά καταναλισκόμενου σιδήρου.

Αντίστροφα, παρά την εν δυνάμει τοξική συμπεριφορά του σιδήρου σε περίπτωση υπέρμετρης συσσώρευσής του, δεν έχει προταθεί Ανώτατο Ανεκτό Όριο Πρόσληψης σιδήρου (UL: Tolerable Upper Intake Level) από όλους τους οργανισμούς και χώρες που έχουν προτείνει Συνιστώμενη Ημερήσια Δόση. Η Ευρωπαϊκή Αρχή Ασφάλειας Τροφίμων (EFSA: European Food Safety Authority) θεώρησε ότι ο κίνδυνος συστηματικής υπερκατανάλωσης σιδήρου μέσω διατροφής είναι αμελητέος υπό την προϋπόθεση φυσιολογικής γαστρεντερικής λειτουργίας, ενώ οι δυσμενείς

συνέπειες που περιγράφηκαν οφείλονται σε υπερβολικές δόσεις φαρμακευτικού σιδήρου (European Food Safety Authority). Μόνο το Ινστιτούτο Ιατρικής (Institute of Medicine) έχει καθιερώσει ένα Ανώτατο Ανεκτό Όριο Πρόσληψης σιδήρου, το οποίο είναι 45 mg ανά ημέρα για ενήλικες και εφήβους άνω των 14 ετών (συμπεριλαμβανομένων των γυναικών που εγκυμονούν και θηλάζουν) και 40 mg ανά ημέρα για βρέφη και παιδιά. Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται οι Συνιστώμενες Ημερήσιες Δόσεις σιδήρου, όπως εκτιμώνται από διαφορετικούς οργανισμούς και χώρες. (Blanco-Rojo and Vaquero 2018)

**Πίνακας 5 : Συνιστώμενη ημερήσια πρόσληψη σιδήρου (mg/ημέρα) ανάλογα με το φύλο και την ηλικία (Blanco-Rojo and Vaquero 2018)**

Ηλικία	Ηνωμένο Βασίλειο (1991) <sup>a</sup>		ΙΟΜ (2001) <sup>b</sup>	
0-12 μηνών	7,8		0,27	
1-3 ετών	6,9		11,0	
4-6 ετών	6,1		7,0	
7-9 ετών	8,7		10,0	
	Άνδρες	Γυναίκες	Άνδρες	Γυναίκες
10-12 ετών	11,3	14,8	8,0	8,0
13-19 ετών	11,3	14,8	11,0	18,0
20-50 ετών	8,7	14,8	8,0	18,0
>51 ετών	8,7	8,7	8,0	8,0
Εγκυμοσύνη	14,8		27,0	
Θηλασμός	14,8		10,0	

Ηλικία	FAO/WHO (2004) <sup>c</sup>		Βραζιλία (2005)	
0-12 μηνών	6,0-19,0		0,27	
1-3 ετών	4,0-12,0		9,0	
4-6 ετών	4,0-13,0		6,0	
7-9 ετών	4,0-18,0		9,0	
	Άνδρες	Γυναίκες	Άνδρες	Γυναίκες
10-12 ετών	10,0-38,0	9,0-65,0	14,0	14,0
13-19 ετών	9,0-38,0	9,0-65,0	14,0	14,0
20-50 ετών	9,0-27,0	20,0-59,0	14,0	14,0
>51 ετών	9,0-27,0	8,0-23,0	14,0	14,0
Εγκυμοσύνη	-		14,0	
Θηλασμός	10,0-30,0		27,0	

Ηλικία	NCM (2014) <sup>d</sup>		Ισπανία (2015) <sup>e</sup>		EFSA (2015)	
0-12 μηνών	8,0		7,0		11,0	
1-3 ετών	8,0		7,0		7,0	
4-6 ετών	8,0		9,0		7,0	
7-9 ετών	9,0		9,0		11,0	
	Άνδρες	Γυναίκες	Άνδρες	Γυναίκες	Άνδρες	Γυναίκες
10-12 ετών	11,0	11,0	12,0	18,0	11,0	13,0
13-19 ετών	11,0	15,0	15,0	18,0	11,0	16,0
20-50 ετών	9,0	15,0	10,0	18,0	11,0	16,0

>51 ετών	9,0	9,0	10,0	10,0	11,0	11,0
Εγκυμοσύνη		-		18,0		16,0
Θηλασμός		15,0		18,0		16,0

- a. Department of Health UK, 1991
- b. Institute of Medicine, 2001
- c. Προτεινόμενη διατροφική πρόσληψη για βιοδιαθεσιμότητα σιδήρου διατροφής 5%-15%
- d. Nordic Council of Ministers, 2014
- e. Moreiras et al, 2016

## 2.2.2 ΔΙΑΤΡΟΦΙΚΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗ ΒΙΟΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ

### ΑΝΑΣΤΟΛΕΙΣ ΤΗΣ ΒΙΟΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑΣ ΣΙΔΗΡΟΥ

#### Φυτικό οξύ (Phytate)

Το φυτικό οξύ αποτελεί τον κύριο αναστολέα βιοδιαθεσιμότητας σιδήρου σε δίαιτες που βασίζονται σε κατανάλωση τροφών φυτικής προέλευσης. Η αρνητική του επίδραση φαίνεται να εξαρτάται από την ποσότητα στην οποία υπάρχει και μάλιστα αρχίζει από αρκετά μικρές συγκεντρώσεις της τάξης των 2-10 mg ανά γεύμα. Η γραμμομοριακή αναλογία φυτικού οξέος προς σίδηρο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση της επίδρασης στην απορρόφηση. Η αναλογία θα πρέπει να είναι 1:1 ή κατά προτίμηση 0,4:1 για να βελτιωθεί σημαντικά η απορρόφηση σιδήρου σε απλά δημητριακά και λαχανικά που δεν περιέχουν ενισχυτές απορρόφησης σιδήρου ή 6:1 σε σύνθετα γεύματα με ορισμένα λαχανικά που περιέχουν ασκορβικό οξύ και κρέας ως ενισχυτικά. Δεδομένου ότι η αλληλεπίδραση οφείλεται στη συμπλοκοποίηση του σιδήρου με τις αρνητικά φορτισμένες φωσφορικές ομάδες του φυτικού οξέος, έχει προωθηθεί η χρήση εμπορικών φυτασών (phytases) για την αποφωσφορλίωση του φυτικού. Τα προϊόντα αυτά μπορούν να παραχθούν βιοτεχνολογικά, ωστόσο υπάρχουν ακόμη αρκετά προβλήματα με την εφαρμογή ατής της τεχνολογίας και τις πραγματικές επιπτώσεις της, ιδίως στους υποσιτισμένους πληθυσμούς που μαστίζονται από έλλειψη σιδήρου. (Blanco-Rojo and Vaquero 2018)(Abbaspour, Hurrell, and Kelishadi 2014)

#### Πολυφαινόλες

Οι πολυφαινόλες είναι μία ετερογενής ομάδα ενώσεων, που περιλαμβάνονται σε φυτικούς οργανισμούς, ευρέως γνωστές για την αλληλεπίδρασή τους με το σίδηρο και άλλα μέταλλα. Η ισχύς της δημιουργίας χηλικών συμπλόκων με το σίδηρο

οφείλεται στη δομή της πολυφαινόλης και ιδιαίτερα στις δύο υδροξυλομάδες της ortho-θέσης. Τυπικά παραδείγματα τροφών που αναστέλλουν την απορρόφηση σιδήρου λόγω περιεχόμενων πολυφαινολών είναι το μαύρο τσάι, το πράσινο τσάι, ο καφές, η σοκολάτα, το κρασί, τα βότανα και τα μπαχαρικά. (Blanco-Rojo and Vaquero 2018)

### Ασβέστιο

Το ασβέστιο έχει αποδειχθεί ότι έχει αρνητική επίδραση στην απορρόφηση τόσο του μη αιματικού όσο και του αιματικού σιδήρου, γεγονός που τον διαφοροποιεί από τους άλλους αναστολείς που επηρεάζουν την απορρόφηση μόνο του μη αιματικού σιδήρου. Αρχικά, η ανασταλτική δράση του ασβεστίου θεωρήθηκε πως συμβαίνει κατά τη μεταφορά του σιδήρου διαμέσου της βασοπλευρικής μεμβράνης από τα εντερικά κύτταρα προς το πλάσμα καθώς η απορρόφηση αμφοτέρων των μορφών σιδήρου παρεμποδίζεται εξίσου. Ωστόσο, προσφάτως προτάθηκε ότι η ανασταλτική δράση λαμβάνει χώρα κατά την αρχική πρόσληψη στα εντερικά κύτταρα. Βάσει μελετών, έχει προταθεί ότι σε ένα απλό γεύμα άνευ προσθέτων παρουσιάζεται ανασταλτική δράση του ασβεστίου, ενώ σε σύνθετα γεύματα που έχουν υποστεί προσθήκη διαφόρων συγκεντρώσεων άλλων αναστολέων και ενισχυτών η ανασταλτική δράση του ασβεστίου είναι περιορισμένη. (Abbaspour, Hurrell, and Kelishadi 2014)

### Πρωτεΐνες

Ζωικές πρωτεΐνες, όπως οι πρωτεΐνες του γάλακτος, των αυγών και η αλβουμίνη έχει αποδειχθεί ότι παρεμποδίζουν την απορρόφηση του σιδήρου. Ιδιαίτερα, τα δύο κύρια κλάσματα των πρωτεϊνών γάλακτος βοοειδών, η καζεΐνη και ο ορός γάλακτος, καθώς και το ασπράδι του αυγού αναστέλλουν την απορρόφηση σιδήρου. Αρνητική επίδραση παρουσιάζουν και οι πρωτεΐνες από σόγια. (Abbaspour, Hurrell, and Kelishadi 2014)

## **ΕΝΙΣΧΥΤΕΣ ΤΗΣ ΒΙΟΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑΣ ΣΙΔΗΡΟΥ**

### Ασκορβικό οξύ

Βάσει μελετών που πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια εθελοντών, έχει αποδειχθεί η ενισχυτική επίδραση του φυσικού ή προστιθέμενου ασκορβικού οξέος στην απορρόφηση σιδήρου, η οποία μάλιστα εξαρτάται και από την ποσότητά του. Η ενισχυτική επίδραση του ασκορβικού οξέος οφείλεται τόσο στην ικανότητά του να ανάγει το σίδηρο από την τρισθενή στη δισθενή μορφή του όσο και στη δυνατότητα χηλίωσης του σιδήρου. Το ασκορβικό οξύ υπερνικά την αρνητική επίδραση όλων των αναστολέων, που περιλαμβάνουν το φυτικό οξύ, τις πολυφαινόλες και το ασβέστιο και τις πρωτεΐνες στα γαλακτοκομικά προϊόντα και αυξάνει την απορρόφηση τόσο του φυσικά περιλαμβανομένου όσο και του πρόσθετου σιδήρου.

Στα φρούτα και λαχανικά, ωστόσο, η ενισχυτική δράση του συχνά ακυρώνεται από την ανασταλτική δράση των πολυφαινολών. Το ασκορβικό οξύ είναι ο μόνος κύριος ενισχυτής της απορρόφησης σε χορτοφαγικές δίαιτες, συνεπώς η απορρόφηση σιδήρου σε αυτού του είδους τις διατροφές μπορεί να βελτιστοποιηθεί με την προσθήκη λαχανικών πλούσιων σε ασκορβικό οξύ.

Το μαγείρεμα, η βιομηχανική επεξεργασία και η αποθήκευση αποικοδομούν το ασκορβικό οξύ, καταργώντας την ενισχυτική του δράση στην απορρόφηση σιδήρου. Πολλά παράγωγα του ασκορβικού οξέος είναι περισσότερο ανθεκτικά στη θερμοκρασία και το οξυγόνο. Οι Taucheretal και Pizarroetal ανέφεραν ότι το παλμιτικό ασκορβύλιο διατηρεί την ενισχυτική επίδρασή του στην απορρόφηση σιδήρου, αφού ψηθεί σε ψωμί εμπλουτισμένο με σίδηρο. Το ερυθροβικό οξύ, ένα παράγωγο του ασκορβικού οξέος, χρησιμοποιείται ευρέως ως αντιοξειδωτικό σε τρόφιμα σε βιομηχανικές χώρες. Αν και έχει μικρή δραστηριότητα βιταμίνης C, η ενισχυτική δράση της στην απορρόφηση του σιδήρου φαίνεται να είναι σχεδόν διπλάσια από εκείνη του ασκορβικού οξέος. (Abbaspour, Hurrell, and Kelishadi 2014)

#### Κιτρικό άλας

Το κιτρικό άλας, όπως και το ασκορβικό οξύ, αυξάνει εν μέρει την πρόσληψη σιδήρου δρώντας ως αδύναμος χηλικός παράγοντας για να βοηθήσει στη διαλυτοποίηση του μετάλλου στο δωδεκαδάκτυλο. Ο σίδηρος μεταφέρεται εύκολα μέσω του κιτρικού στα βλεννογόνα κύτταρα της εσωτερικής επιφάνειας του εντέρου (mucosallining cells). (Abbaspour, Hurrell, and Kelishadi 2014)

#### Μυϊκός ιστός

Βάσει ερευνών, έχει αποδειχθεί ότι ο μυϊκός ιστός που περιέχεται στο κρέας, στο ψάρι και τα πουλερικά ενισχύει την απορρόφηση του μη αιματικού σιδήρου, ιδίως εκείνου που περιέχεται σε γεύματα με βάση τα όσπρια και τα δημητριακά. Ωστόσο, ο ακριβής μηχανισμός της θετικής αυτής επίδρασης του μυϊκού ιστού δεν έχει ακόμη πλήρως διαπιστωθεί. Η πιο πιθανή μέχρι στιγμής εξήγηση συνδέει τη θετική επίδραση του μυϊκού ιστού με το πρωτεϊνικό τους περιεχόμενο. Πιο συγκεκριμένα, έχει προταθεί ότι τα μερικώς αφομοιωμένα πεπτίδια μυϊκών πρωτεϊνών δεσμεύουν το σίδηρο μέσω των καταλοίπων κυστεΐνης και ιστιδίνης σχηματίζοντας σύμπλοκα, που είναι διαλυτά και εύκολα βιοδιαθέσιμα. Η ενισχυτική δράση του μυϊκού ιστού είναι περισσότερο έντονη σε γεύματα με βάση τα δημητριακά και τα όσπρια, πιθανώς διότι τα σύμπλοκα σιδήρου-πεπτιδίου εμποδίζουν τη δέσμευση του σιδήρου σε φυτικό και φαινολικές ενώσεις. (Hurrell et al. 2018)

## ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΕΣ ΤΗΣ ΒΙΟΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑΣ ΣΙΔΗΡΟΥ

Μελέτες έχουν αποδείξει ότι διάφορα βαρέα μέταλλα μπορεί να μοιράζονται με το σίδηρο το ίδιο μεταβολικό μονοπάτι απορρόφησης στο έντερο. Ορισμένα από αυτά είναι ο μόλυβδος, το μαγγάνιο, το κοβάλτιο και ο ψευδάργυρος.

### Μόλυβδος

Ο μόλυβδος αποτελεί ένα καταστροφικό στοιχείο για το μεταβολισμό του σιδήρου. Συναντάται φυσικά σε υψηλά επίπεδα στα υπόγεια νερά και το έδαφος ορισμένων περιοχών. Αρχικά, ο μόλυβδος απορροφάται από το μηχανισμό απορρόφησης του σιδήρου και δευτερογενώς παρεμποδίζει το σίδηρο μέσω ανταγωνιστικής αναστολής. Επιπλέον, ο μόλυβδος παρεμβάλλεται σε μία σειρά σημαντικών μεταβολικών βημάτων, που εξαρτώνται από το σίδηρο, όπως η βιοσύνθεση αιματίων. Αυτή η πολύπλευρη επιρροή του μολύβδου έχει ιδιαίτερα σοβαρές συνέπειες στην παιδική υγεία, καθώς όχι μόνο προκαλεί αναιμία, αλλά μπορεί να βλάψει τη γνωστική ανάπτυξη και λειτουργία των παιδιών. (Abbaspour, Hurrell, and Kelishadi 2014)

## 2.3 ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΤΗΣ ΑΝΕΠΑΡΚΕΙΑΣ ΣΙΔΗΡΟΥ

Οι συνηθέστερες αιτίες που προκαλούν ελλείψεις σιδήρου διαφορετικών βαθμίδων είναι οι εξής:

- Ανεπαρκής πρόσληψη σιδήρου
  - Διατροφικοί παράγοντες (ανεπαρκής κατανάλωση σιδήρου, κατανάλωση παρεμποδιστών)
  - Ανεπαρκής απορρόφηση του σιδήρου από το γαστρεντερικό σύστημα (λόγω διαφόρων παθήσεων του συστήματος)
- Αυξημένες απαιτήσεις του οργανισμού σε σίδηρο
  - Εγκυμοσύνη
  - Παιδική ανάπτυξη
  - Χρόνιες παθήσεις
- Αυξημένες απώλειες σιδήρου
  - Γυναικολογικά αίτια-παθήσεις (αιμορραγίες, ενδομητρίωση, μύωμα)
  - Γαστρεντερικά αίτια (απώλειες αίματος του άνω και κάτω γαστρεντερικού συστήματος)
- Άλλες αιτίες



- Τοκετός
- Εγχειρήσεις
- Τραυματισμοί
- Δωρεά αίματος
- Χρόνια χρήση μη στεροειδών αντιφλεγμονωδών φαρμάκων
- Παρασιτικές λοιμώξεις

Η ανεπάρκεια σιδήρου, όπως περιγράφηκε, εμπίπτει σε ένα ευρύ φάσμα καταστάσεων και συμπτωμάτων. Για την αντιμετώπισή της διακρίνονται δύο διαφορετικές προσεγγίσεις. Η πρώτη αφορά στρατηγικές πρόληψης, που στοχεύουν σε πληθυσμιακές ομάδες υψηλής επικινδυνότητας ή μη και η δεύτερη προβλέπει άμεση χορήγηση φαρμακευτικών σκευασμάτων σιδήρου σε επιβεβαιωμένες περιπτώσεις σιδηροπενικής αναιμίας. Στις στρατηγικές πρόληψης εντάσσονται οι μέθοδοι εμπλουτισμού των τροφίμων και βιο-εμπλουτισμού των καλλιεργειών. Φυσικά, παραμένει ευκαταία, αν και δύσκολη στη σημερινή εποχή, η επίτευξη φυσιολογικών επιπέδων σιδήρου μέσω ισορροπημένης διατροφής με ελάχιστη κατανάλωση επεξεργασμένων τροφών.

### **2.3.1 ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΜΕ ΣΙΔΗΡΟ**

Ο εμπλουτισμός των τροφίμων με σίδηρο είναι μία στρατηγική πρόληψης που αφορά τη δημόσια υγεία και θέτει ως στόχο τη βελτίωση των επιπέδων σιδήρου του πληθυσμού. Κατά την τεχνική αυτή, επιλεγμένες ενώσεις σιδήρου, κυρίως άλατα σιδήρου εγκλεισμένα ή μη, προστίθενται σε διάφορες μήτρες-τρόφιμα, σε ποσότητες που εξυπηρετούν τις ανάγκες των καταναλωτών. (Baltussen and Sharan 2004)

#### **2.3.1.1 ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ**

Οι κατασκευαστές των εμπλουτισμένων τροφίμων συνήθως ενημερώνουν τους καταναλωτές για τη διατροφική ποιότητα των προϊόντων τους. Έχοντας σκοπό να εγγυηθούν τα σημαντικά οφέλη για τους καταναλωτές, οργανισμοί υγείας και νομοθετικά σώματα ορίζουν τα ελάχιστα ποσοστά ιχνοστοιχείων που πρέπει να επιτευχθούν, πριν υπάρξουν ισχυρισμοί περί υγείας και εμπλουτισμού.

Οι οργανισμοί WHO και FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations Codex) επισημαίνουν ότι για να θεωρηθεί ένα προϊόν “εμπλουτισμένο με σίδηρο”, πρέπει να περιέχει τουλάχιστον το 15% της Συνιστώμενης Ημερήσιας Δόσης σιδήρου ανά μερίδα προϊόντος. Ειδικότερα, ο ορισμός ενός τροφίμου ως “πηγή σιδήρου” απαιτεί ο περιεχόμενος σε αυτό σίδηρος να είναι τουλάχιστον το 15% της Συνιστώμενης Ημερήσιας Δόσης (θεωρούνται κατά μέσο όρο τα 14 mg ανά

ημέρα), άρα 2,1 mg σιδήρου ανά μερίδα. Ο χαρακτηρισμός ενός τροφίμου ως “πλούσιο σε σίδηρο” απαιτεί ότι το προϊόν περιέχει τουλάχιστον το 30% της Συνιστώμενης Ημερήσιας Δόσης, δηλαδή 4,2 mg ανά μερίδα. Ως μερίδα λαμβάνεται συνήθως η ποσότητα των 100 g ή 100 mL ή 100 kcal, εκτός βέβαια από περιπτώσεις τροφίμων, που καταναλώνονται σε πολύ μικρές ποσότητες, όπως τα καρυκεύματα ή οι κύβοι ζυμών κρέατος, τα οποία ωστόσο είναι καλοί φορείς ενισχυτικών σιδήρου. (Prentice et al. 2018)

### 2.3.1.2 ΠΡΟΣΘΕΤΑ-ΕΝΙΣΧΥΤΙΚΑ ΣΙΔΗΡΟΥ

Οι ενώσεις σιδήρου που είναι διαθέσιμες για εμπλουτισμό τροφίμων είναι πολυάριθμες. Τα κύρια κριτήρια επιλογής του κατάλληλου ενισχυτικού είναι η διαλυτότητά του, το ποσοστό απορρόφησής του από τον οργανισμό, η σταθερότητά του, το κόστος του, και η επίδρασή του στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του τροφίμου στο οποίο προστίθεται.

Το άλας σιδήρου που λαμβάνεται ως σημείο αναφοράς στον εμπλουτισμό τροφίμων ως προς τη βιοδιαθεσιμότητα είναι ο θειικός σίδηρος. Η ένωση αυτή απορροφάται αποτελεσματικά από τον οργανισμό, ενώ παράλληλα αποτελεί μία οικονομική λύση. Στα μειονεκτήματά της συγκαταλέγονται, ωστόσο, η έλλειψη σταθερότητας, η οξειδωσή της ανάλογα με τις συνθήκες θερμοκρασίας και έκθεσης στο οξυγόνο και οι συνεπαγόμενες οργανοληπτικές αλλαγές που προκαλεί στα τρόφιμα.

Στον πίνακα 6 αναφέρονται τα ευρύτερα χρησιμοποιούμενα καθώς και πρόσφατα (εγκλεισμένες μορφές, νανοσωματίδια) προτεινόμενα ενισχυτικά στον εμπλουτισμό τροφίμων με σίδηρο.

**Πίνακας 6 : Πρόσθετα σιδήρου σε τρόφιμα και ιδιότητές τους (Blanco-Rojo and Vaquero 2018)**

Ενισχυτικό	Ποσοστό σιδήρου (%)	Διαλυτότητα	Σχετική βιοδιαθεσιμότητα	Συνήθεις μήτρες/τρόφιμα
<b>Παραδοσιακές ενώσεις</b>				
• Ferrous sulfate x7H <sub>2</sub> O	20	Διαλυτό στο νερό	100	Βρεφικές τροφές, ξηρό γάλα, δημητριακά
• Ferrous gluconate	12	Διαλυτό στο νερό	85-95	Δημητριακά, χυμοί φρούτων
• Ferrous lactate	19	Διαλυτό στο νερό	106	Δημητριακά, γαλακτοκομικά προϊόντα
• Ferrous	20	Διαλυτό στο νερό	>100	Δημητριακά, γάλα

<b>bisglycinate</b>				
• <b>Ferric ammonium citrate</b>	17	Διαλυτό στο νερό	51	Δημητριακά, γάλα
• <b>Sodium iron EDTA</b>	13	Διαλυτό στο νερό	>100	Δημητριακά, ζάχαρη, σως σόγιας
• <b>Iron (II) taurate</b>	18	Διαλυτό στο νερό	-	Αναψυκτικά
• <b>Iron L-pidolate</b>	18	Διαλυτό στο νερό	-	-
• <b>Ferrous fumarate</b>	33	Ελάχιστα διαλυτό στο νερό, διαλυτό σε διάλυμα οξέος	100	Δημητριακά, προϊόντα καρύδας
• <b>Ferric pyrophosphate</b>	23	Αδιάλυτο στο νερό, ελάχιστα διαλυτό σε διάλυμα οξέος	21-74	Δημητριακά, γάλα
• <b>Elemental electrolytic iron</b>	97-99	Αδιάλυτο στο νερό, ελάχιστα διαλυτό σε διάλυμα οξέος	75	Δημητριακά, σκόνη κάρι
<b>Εγκλεισμένος σίδηρος</b>				
• <b>Ferrous sulfate</b>		Ανάλογα με το περιβλήμα	100	Δημητριακά, προϊόντα καρύδας, αλάτι
• <b>Ferrous fumarate</b>		Ανάλογα με το περιβλήμα	100	Δημητριακά, αλάτι
• <b>Ferrous pyrophosphate</b>		Ελάχιστα διαλυτό	92	Χυμοί φρούτων, κύβοι ζωμού κρέατος
<b>Νανοσωματίδια σιδήρου</b>				
• <b>Οξειδία σιδήρου</b>		Ανάλογα με το περιβλήμα	-	-
• <b>Οξυ-υδροξειδία σιδήρου</b>		Ανάλογα με το περιβλήμα	-	-
• <b>Ferritin mimetic iron</b>		Ανάλογα με το περιβλήμα	-	-

Φυσικά, η έρευνα πάνω σε νέες ενώσεις σιδήρου συνεχίζεται και έχει ήδη αποφανθεί σχετικά με ορισμένες προτάσεις. Πιο συγκεκριμένα, η Ευρωπαϊκή Αρχή Ασφάλειας Τροφίμων (EFSA) κατέληξε στο ότι οι ακόλουθες πηγές σιδήρου δεν χρήζουν ανησυχίας ως προς την ασφάλεια: ferrous bisglycinate, ferric sodium EDTA με την προϋπόθεση ότι η καταναλισκόμενη ποσότητα EDTA δεν ξεπερνά τα 1,9 mg/kg σώματος ανά ημέρα, iron taurate και iron L-pidolate. Αντιθέτως, ο αιματικός σίδηρος δεν έχει γίνει αποδεκτός από άποψη ασφάλειας ως πρόσθετο ενισχυτικό σιδήρου. Αυτό οφείλεται στο ότι έχουν εκφραστεί ανησυχίες για τη χρήση του, καθώς η υπερβολική πρόσληψή του έχει σχετιστεί με τον καρκίνο του παχέος εντέρου και του προστάτη.

Εκτός από την επιλογή του κατάλληλου ενισχυτικού σιδήρου, πρόσφατα προτεινόμενες λύσεις που αποδεδειγμένα μεγιστοποιούν τη βιοδιαθεσιμότητα του κατά τον εμπλουτισμό του σε τρόφιμα είναι είτε η ελάττωση του μεγέθους των σωματιδίων ενισχυτικού, που προστίθεται, είτε ο εγκλεισμός του. Η ελαχιστοποίηση του μεγέθους των σωματιδίων στη νανοκλίμακα συνεπάγεται αύξηση της επιφάνειας των σωματιδίων ανά μάζα, γεγονός που καθιστά τα σωματίδια περισσότερο βιο-ενεργά και βιοδιαθέσιμα. (Blanco-Rojo and Vaquero 2018)

### **2.3.1.3 ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΕΝΟ ΤΡΟΦΙΜΟ (ΜΗΤΡΑ)**

Κατά το σχεδιασμό ενός εμπλουτισμένου με σίδηρο τροφίμου, είναι ανάγκη να επιλεγεί ο κατάλληλος συνδυασμός ενισχυτικού-τροφίμου/μήτρας, λαμβάνοντας υπ' όψιν φυσικά τους καταναλωτές που θα επωφεληθούν από την κατανάλωσή του. Η σύνθεση του τροφίμου/μήτρας είναι καθοριστικός παράγοντας για τη διασφάλιση της απόδοσης του εμπλουτισμού, καθώς μπορεί να περιέχει είτε ενισχυτές είτε παρεμποδιστές της απορρόφησης σιδήρου. Μία ακόμη πτυχή του τροφίμου/μήτρας που πρέπει να μελετηθεί είναι το μαγείρεμα ή η βιομηχανική θερμική επεξεργασία, που υφίσταται, καθώς αυτού του είδους οι κατεργασίες μπορεί να μειώσουν τη βιοδιαθεσιμότητα του σιδήρου, μέσω αλλοίωσης του ίδιου του ενισχυτικού ή των υπολοίπων συστατικών. Εξάγεται λοιπόν το συμπέρασμα ότι η αποτελεσματικότητα ενός συγκεκριμένου ενισχυτικού σιδήρου δεν είναι προκαθορισμένη, αντιθέτως είναι εντελώς διαφορετική για διαφορετικά τρόφιμα/μήτρες. (Blanco-Rojo and Vaquero 2018)

### **2.3.2 ΒΙΟ-ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΩΝ ΜΕ ΣΙΔΗΡΟ**

Ο βιο-εμπλουτισμός με σίδηρο στοχεύει στο να παρέχει σοδειές βασικών τροφίμων πλούσιες σε σίδηρο. Συνδυάζοντας τις κλασικές μεθόδους καλλιέργειας με σύγχρονες τεχνικές, ο βιο-εμπλουτισμός αναμιγνύει τα χαρακτηριστικά των ποικιλιών υψηλής απόδοσης και των ποικιλιών με υψηλό περιεχόμενο σίδηρο.

Ο βιο-εμπλουτισμός βρίσκει εφαρμογή σε δημητριακά όπως ο σίτος, το ρύζι και το κεχρί καθώς και σε όσπρια όπως τα φασόλια, οι φακές και ο αρακάς. Η συγκέντρωση του σιδήρου στις συνήθεις καλλιεργούμενες ποικιλίες είναι σχετικά μικρή (περίπου 50 ppm στις φακές, 25 ppm στο σίτο και λιγότερο από 15 ppm στο ρύζι). Ωστόσο, ορισμένες άγριες ή λιγότερο κοινές ποικιλίες περιέχουν ποσοστά σιδήρου διπλάσια ή τριπλάσια των μέσων συγκεντρώσεων.

Τα ισχύοντα επίπεδα σιδήρου, που προκύπτουν από το βιο-εμπλουτισμό είναι στην πραγματικότητα όχι και τόσο υψηλά, σαφώς πολύ χαμηλότερα από εκείνα που προσφέρουν τα φαρμακευτικά σκευάσματα σιδήρου. Υψηλότερα επίπεδα θα μπορούσαν να επιτευχθούν μέσω της γενετικής μηχανικής, ωστόσο οι γενετικά τροποποιημένοι οργανισμοί παραμένουν παρεξηγημένοι σε αρκετές χώρες. Εκτός αυτού, για την εφαρμογή τέτοιων τεχνικών απαιτείται πρωτίστως να πληρούνται προδιαγραφές ασφάλειας, οικονομικής αποδοτικότητας και ελάχιστης επίδρασης στο περιβάλλον. (Prentice et al. 2018)

### 2.3.3 ΧΟΡΗΓΗΣΗ ΙΑΤΡΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΗΡΩΜΑΤΩΝ ΣΙΔΗΡΟΥ

Η χορήγηση φαρμακευτικού σιδήρου αποτελεί ένα άμεσο και δραστικό μέτρο αντιμετώπισης της ανεπάρκειας σιδήρου και εφαρμόζεται σε δύο κλινικές περιπτώσεις: στην πρόληψη της σιδηροπενικής αναιμίας σε πληθυσμιακές ομάδες που απειλούνται άμεσα και στη θεραπεία ασθενών, που έχουν διαγνωστεί με την πάθηση αυτή.

Το 2011 ο οργανισμός WHO πρότεινε συγκεκριμένες δόσεις χορήγησης στοιχειακού σιδήρου για να αποτραπεί η σιδηροπενική αναιμία σε ευαίσθητες πληθυσμιακές ομάδες. Πιο συγκεκριμένα, έγιναν οι εξής συστάσεις:

- 60 mg ανά ημέρα σε γυναίκες και έφηβες υπό εμμηνόρροια
- 2 mg/kg ημερησίως για παιδιά ηλικίας από 0 έως 5 ετών
- 30 mg ανά ημέρα για παιδιά ηλικίας από 5 έως 12 ετών

Τα σκευάσματα σιδήρου, που είναι διαθέσιμα για θεραπευτική διά στόματος χρήση σε μορφή στερεά (ταμπλέτες) ή υγρή (σιρόπι) είναι τα εξής:

- Θεϊκός σίδηρος (Ferrous sulfate)
- Αποξηραμένος θεϊκός σίδηρος (Ferrous sulfate exsiccated)
- Φουμαρικός σίδηρος (Ferrous fumarate)
- Γλυκονικός σίδηρος (Ferrous gluconate)

Η συνήθης δόση είναι 325 mg (αντιστοιχία σε 65 mg στοιχειακού σιδήρου) για τρεις φορές την ημέρα. Ωστόσο, και μικρότερες δόσεις των 200 mg για δύο φορές την

ημέρα φαίνεται να είναι εξίσου αποτελεσματικές και μάλιστα σχετίζονται με λιγότερες παρενέργειες.

Σε περιπτώσεις ασθενών που η διά στόματος θεραπεία αποτυγχάνει (λόγω κακής απορρόφησης του σιδήρου ή άλλων αιτιών), υπάρχει η δυνατότητα ενδοφλέβιας χορήγησης του σιδήρου. Τα έξι κύρια σκευάσματα σιδήρου που χορηγούνται ενδοφλέβια είναι τα εξής:

- Σουκρόζη σιδήρου (Iron sucrose)
- Γλυκονικός σίδηρος (Ferric gluconate)
- Θεική καρβοξυμαλτόζη (Ferric carboxymaltose)
- Ισομαλτοσίδη σιδήρου (Iron isomaltoside)
- Δεξτράνη σιδήρου (Iron dextran)
- Ferumoxytol

Αυτά τα σκευάσματα αποτελούνται από έναν πυρήνα, που περιέχει ένα άλας σιδήρου, όπως το οξυ-υδροξείδιο του σιδήρου (ironoxyhydroxide), και περικλείεται από ένα υδατανθρακικό κέλυφος. Βάσει αυτού του σχεδιασμού, ελέγχεται η κινητική απελευθέρωσης, άρα και η απορρόφηση του σιδήρου. (Lopez et al. 2016)

#### **2.3.4 ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΤΗΣ ΑΝΕΠΑΡΚΕΙΑΣ ΣΙΔΗΡΟΥ ΜΕΣΩ ΤΟΥ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

Εύλογα προκύπτει το ερώτημα ποια είναι η καταλληλότερη μέθοδος αντιμετώπισης της ανεπάρκειας σιδήρου. Αγνοώντας τη μέθοδο του βιο-εμπλουτισμού, που βρίσκεται ακόμη σε πειραματικό στάδιο, το ερώτημα εξελίσσεται στο αν η χορήγηση φαρμακευτικού σιδήρου υπερτερεί της μεθόδου εμπλουτισμού των τροφίμων με σίδηρο ή το αντίστροφο.

Είναι γεγονός ότι η χορήγηση φαρμακευτικών σκευασμάτων σιδήρου αποτελεί μία δραστική και άμεση αντιμετώπιση της σιδηροπενικής αναιμίας. Η εφαρμογή αυτής της θεραπείας μπορεί να θεωρηθεί απαραίτητη σε ασθενείς που πάσχουν από δριμείς μορφές της νόσου, για τους οποίους υπεύθυνοι είναι αποκλειστικά οι αρμόδιοι ιατροί. Ωστόσο, η αποτελεσματικότητα της μεθόδου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη χώρα στην οποία εφαρμόζεται και έχει συχνά στιγματιστεί από διάφορα μειονεκτήματα και υποψίες.

Πιο συγκεκριμένα, μειονεκτήματα της μεθόδου χορήγησης φαρμακευτικού σιδήρου είναι το κόστος της, οι πιθανές παρενέργειες, η έλλειψη διαθεσιμότητας των

σκευασμάτων σε όλες τις χώρες καθώς και η μεγάλη εξάρτησή της από την υπακοή και πειθαρχία που επιδεικνύει ο εκάστοτε πληθυσμός στη θεραπεία. Βάσει μελετών, έχει αποδειχθεί ότι σε χώρες του αναπτυσσόμενου κόσμου, όπου τα δίκτυα διανομής φαρμάκων είναι ελλιπή, η πρόσβαση του πληθυσμού στα σκευάσματα είναι περιορισμένη. Συγχρόνως, η πρόσληψη σιδήρου με τη μορφή ταμπλέτας ή σιροπιού αποτελεί μία ακριβή επιλογή, παρά το γεγονός ότι παρέχει υψηλά ποσοστά στοιχειακού σιδήρου. Ωστόσο, ακόμη και αν ο καταναλωτής έχει πρόσβαση στα σκευάσματα, μία μακροπρόθεσμη χρήση τους μπορεί να οδηγήσει σε ορισμένες παρενέργειες όπως ναυτία, επιγαστρική δυσφορία και εντερικά προβλήματα. Η πιθανότητα εμφάνισης παρενεργειών κυμαίνεται από 32% έως 70% στο σύνολο των καταναλωτών. Οι παρενέργειες αυτές συνδέονται με το γεγονός ότι η απορρόφηση του σιδήρου από τα κύτταρα του εντέρου φαίνεται ότι επέρχεται σε κορεσμό, έτσι ώστε μία δόση σιδήρου μπορεί να εμποδίσει την απορρόφηση των επόμενων δόσεων. Συστήνεται, λοιπόν, στους καταναλωτές η αποφυγή των ενισχυτών σιδήρου, θέτοντας έτσι περιορισμούς στις διατροφικές τους συνήθειες.

Εκτός των παραπάνω αποδεδειγμένων μειονεκτημάτων, έχουν εκφραστεί σοβαρές ανησυχίες για την ασφάλεια των φαρμακευτικών σκευασμάτων σιδήρου, εξαιτίας περιστατικών που συνέβησαν κατά την μεγάλης κλίμακας δοκιμαστική χορήγησή τους σε παιδιά στην Αφρική. Αυτές οι ανησυχίες έχουν ενισχυθεί από μεταγενέστερες μελέτες και φαίνονται εύλογες σε συνδυασμό με τη γνωστή διεγερτική δράση του σιδήρου σε εν δυνάμει παθογόνα βακτήρια και πρωτόζωα.

Στα πλαίσια διερεύνησης, μία εξειδικευμένη επιτροπή, συσταθείσα από τον οργανισμό WHO, υπέθεσε ότι οι επιβλαβείς συνέπειες ίσως οφείλονται στην ασύμβατη με τον οργανισμό φύση των σκευασμάτων σιδήρου. Τα σκευάσματα αυτά περιέχουν υψηλά ποσοστά σιδήρου και ουσιαστικά παραβλέπουν τα φυσικά συστήματα απορρόφησής του, με αποτέλεσμα την περίσσεια μη δεσμευμένου σε τρανσφερρίνη σιδήρου. Η περίσσεια αυτή είναι κατά πάσα πιθανότητα η πηγή των αρνητικών επιδράσεων των φαρμακευτικών σκευασμάτων. Η ίδια επιτροπή πρότεινε ότι, αν και δεν έχει ακόμη αποδειχθεί, είναι πιθανό η πρόσληψη σιδήρου μέσω της φυσικής μήτρας των τροφίμων να είναι ασφαλέστερη πρακτική.

Η τελευταία θέση έρχεται να ενθαρρύνει τη μέθοδο εμπλουτισμού των τροφίμων με σίδηρο σε συνδυασμό με τα επιπλέον πλεονεκτήματα που παρουσιάζει. Η πρακτική αυτή είναι ηπιότερη σε σχέση με τη χορήγηση φαρμακευτικών σκευασμάτων και φροντίζει για τη σταδιακή, μακροπρόθεσμη θωράκιση του οργανισμού από την ανεπάρκεια σιδήρου. Είναι περισσότερο εναρμονισμένη με τη φυσική βιοδιαθεσιμότητα του σιδήρου, καθώς χαρακτηρίζεται από μικρότερες και συχνότερες δόσεις, ενώ δεν έχει συνδεθεί με συγκεκριμένες παρενέργειες. Τέλος, από οικονομικής άποψης, έχει αποδειχθεί αποδοτικότερη από τη χορήγηση φαρμακευτικού σιδήρου, ιδίως σε αναπτυσσόμενες χώρες αγροτικών πληθυσμών.

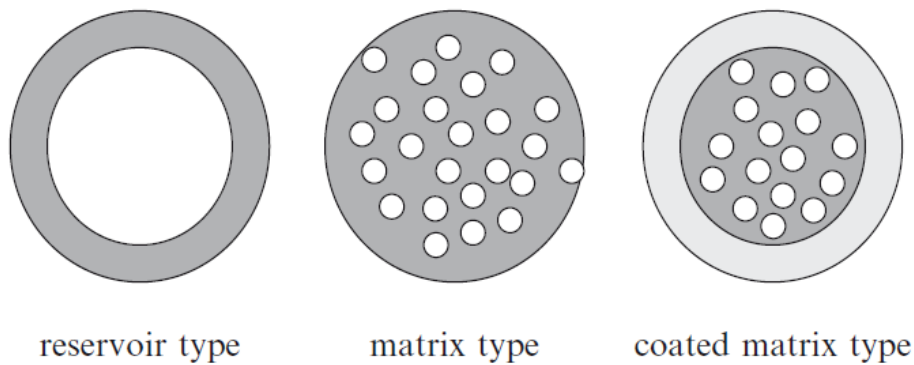
Συνεπώς, εξάγεται το συμπέρασμα ότι ο εμπλουτισμός τροφίμων με σίδηρο είναι μία πολλά υποσχόμενη στρατηγική πρόληψης και θεραπείας της ανεπάρκειας σιδήρου, η οποία θα ήταν καλό να προτιμάται έναντι εντονότερων ιατρικών μεθόδων, όπου φυσικά αυτό είναι δυνατό. Βασικό προτέρημα του εμπλουτισμού είναι το γεγονός ότι ενσωματώνει τα οφέλη του φαρμακευτικού σιδήρου στα πλαίσια μίας ισορροπημένης καθημερινής διατροφής. (Prentice et al. 2018)



### 3. ΕΓΚΛΕΙΣΜΟΣ ΣΙΔΗΡΟΥ ΚΑΙ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΣ ΑΡΤΟΥ ΜΕ ΕΓΚΛΕΙΣΜΕΝΟ ΣΙΔΗΡΟ

Ο εγκλεισμός μπορεί να οριστεί ως η διεργασία παγίδευσης ή αλλιώς ενθυλάκωσης μίας ουσίας εντός μίας άλλης, με αποτέλεσμα το σχηματισμό σωματιδίων διαμέτρου, που κυμαίνεται από λίγα nm έως λίγα mm. Η ουσία που παγιδεύεται μπορεί να καλείται πυρήνας (core-material), ενεργός παράγων, εσωτερική φάση, γέμιση ή φορτίο. Η ουσία που εγκλείει μπορεί να ονομαστεί φορέας (carrier-material), κέλυφος, περίβλημα, μεμβράνη, κάλυμμα, εξωτερική φάση ή μήτρα. Το υλικό των φορέων εγκλεισμού, που χρησιμοποιούνται σε προϊόντα και επεξεργασία τροφίμων, πρέπει να είναι κατάλληλο για βρώση και ικανό να λειτουργεί ως εμπόδιο ανάμεσα στο δραστικό παράγοντα και το περιβάλλον του.

Δύο είναι οι κύριοι τύποι δομών εγκλεισμού που μπορεί να διακριθούν, ο τύπος θαλάμου (reservoir type) και ο τύπος μήτρας (matrix type). Ο τύπος θαλάμου χαρακτηρίζεται από ένα κέλυφος γύρω από το ενεργό συστατικό. Αυτή η μορφή εγκλεισμού καλείται τύπος κάψουλας ή μονού πυρήνα (single-core, mono-core) ή πυρήνα-κελύφους. Η εφαρμογή πίεσης μπορεί να προκαλέσει θραύση των κάψουλων του τύπου θαλάμου και συνεπώς απελευθέρωση των περιεχομένων τους. Βέβαια, είναι δυνατόν να προκύψουν και κάψουλες τύπου πολλαπλών πυρήνων (poly- or multiple-core), όπου σε ένα σωματίδιο συνυπάρχουν αρκετοί θάλαμοι αυτού του τύπου. Στον τύπο μήτρας το ενεργό συστατικό είναι αρκετά πιο διεσπαρμένο στο φορέα. Μπορεί να υφίσταται είτε στη μορφή σχετικά μικρών σταγονιδίων είτε διανεμημένο περισσότερο ομοιογενώς στη δομή εγκλεισμού. Σε αντίθεση με τον τύπο θαλάμου, τα ενεργά συστατικά στον τύπο μήτρας μπορούν γενικά να είναι παρόντα και στην εξωτερική επιφάνεια των δομών εγκλεισμού (εκτός φυσικά αν εφαρμοστεί γύρω τους επιπρόσθετο περίβλημα: coated-matrix type). Προς απλούστευση, η εικόνα 4 παρουσιάζει μόνο σφαιρικές δομές εγκλεισμού, ωστόσο μπορεί να υπάρξουν επίσης κυλινδρικές, ωοειδείς ή ακανόνιστου σχήματος δομές. (Zuidam and Shimonì 2010)



Εικόνα 3.1 : Δομές εγκλεισμού (Zuidam and Shimoni 2010b)

Οι δομές εγκλεισμού μπορούν επίσης να ταξινομηθούν βάσει του μεγέθους των σωματιδίων τους, όπως για παράδειγμα σε νανοσωματίδια, μικροσωματίδια (ή μικροκάψουλες) και ούτω καθεξής.

#### Οφέλη-Μειονεκτήματα εγκλεισμού

Τα πιθανά οφέλη του εγκλεισμού συστατικών στη βιομηχανία τροφίμων είναι τα εξής:

- Ευέλικτος χειρισμός του ενεργού παράγοντα (παραδείγματος χάριν μετατροπή μίας υγρής δραστικής ουσίας σε μορφή πούδρας, η οποία έχει ιδιότητες ελεύθερης ροής, απουσία σκόνης και πιο ουδέτερη οσμή).
- Ακινησία-παραμονή του δραστικού παράγοντα σε συστήματα επεξεργασίας τροφίμων.
- Αποδεδειγμένη σταθερότητα της δραστικής ουσίας στο τελικό προϊόν και κατά τη διάρκεια επεξεργασίας του (παραδείγματος χάριν περιορισμός της εξάτμισης πτητικών δραστικών παραγόντων και/ή υποβιβασμός ή αντίδραση με άλλα συστατικά του τροφίμου όπως το οξυγόνο και το νερό)
- Αποδεδειγμένη ασφάλεια (παραδείγματος χάριν μείωση αναφλεξιμότητας πτητικών όπως αρωματικές ύλες, χειρισμός μη συμπυκνωμένων πτητικών ελαίων).
- Πιθανή δημιουργία επιθυμητών οπτικών ιδιοτήτων και ιδιοτήτων υφής στο τρόφιμο.
- Κάλυψη πιθανής αρνητικής γεύσης του δραστικού παράγοντα.
- Προσαρμοσμένες ιδιότητες των δραστικών ουσιών (μέγεθος σωματιδίων, δομή, χρώμα, διαλυτότητα σε υδατική ή ελαιώδη φάση).

- Ελεγχόμενη απελευθέρωση της δραστικής ουσίας (σταδιακή απελευθέρωση ή κατόπιν κατάλληλου κινήτρου).

Αυτά τα πλεονεκτήματα θα πρέπει να υπερισχύουν των ακολούθων πιθανών μειονεκτημάτων:

- Επιπρόσθετο κόστος.
- Αυξημένη πολυπλοκότητα της παραγωγικής διαδικασίας και/ ή των γραμμών τροφοδοσίας.
- Ανεπιθύμητες παρατηρήσεις των καταναλωτών (οπτικές ή υφής) ως προς τις δομές εγκλεισμού στα προϊόντα τροφίμου.
- Προκλήσεις ως προς τη σταθερότητα των σωματιδίων εγκλεισμού κατά τη διάρκεια επεξεργασίας και αποθήκευσης του τελικού προϊόντος τροφίμου.

Εξαιτίας αυτών των μειονεκτημάτων, ο εγκλεισμός δεν είναι γενικά απαραίτητο να αντιμετωπίζεται ως η πρώτη επιλογή κατά το σχεδιασμό νέων προϊόντων τροφίμων. Θεωρείται δόκιμη λύση κυρίως στην περίπτωση που άλλες, πιο απλοϊκές επιλογές εμπλουτισμού τροφίμων αποτυγχάνουν. Παρ' όλα αυτά, λόγω του ότι τα προϊόντα εγκλεισμού διευκολύνουν το σχηματισμό υγιεινότερων, γευστικότερων και ευκολότερων στην κατανάλωση τροφίμων, υπάρχουν αυξανόμενες απαιτήσεις για την ευρύτερη εισαγωγή του εγκλεισμού στην βιομηχανία τροφίμων τις τελευταίες δεκαετίες. (Zuidam and Shimoni 2010)

### 3.1 ΕΓΚΛΕΙΣΤΙΚΑ ΜΕΣΑ

Για τον εγκλεισμό δραστικών συστατικών (στερεής, υγρής ή αέριας μορφής) είναι γνωστή μία πληθώρα φορέων εγκλεισμού διαφορετικών τύπων, προελεύσεων και ιδιοτήτων. Ωστόσο, μόνο ένας μικρός αριθμός όλων αυτών έχει πιστοποιηθεί ως “γενικώς αναγνωρισμένα ως ασφαλή” (GRAS: Generally Recognized as Safe) υλικά για εφαρμογή σε τρόφιμα. Αξίζει να αναφερθεί ότι οι κανονισμοί που ισχύουν για τα πρόσθετα τροφίμων είναι πολύ πιο αυστηροί από ότι οι αντίστοιχοι για προϊόντα φαρμακευτικής ή κοσμητολογίας. Συνεπώς, ορισμένες ενώσεις, οι οποίες είναι ευρέως αποδεκτές στον εγκλεισμό φαρμάκων, δεν έχουν ακόμα εγκριθεί για χρήση στη βιομηχανία τροφίμων. Επιπλέον, οι ισχύουσες νομοθεσίες μπορεί να διαφέρουν ανάλογα με την ήπειρο, τη χώρα, το επίπεδο οικονομίας και τις επικρατούσες εμπορικές συνθήκες.

Η πλειοψηφία των υλικών που χρησιμοποιούνται ως φορείς εγκλεισμού σε εφαρμογές τροφίμων είναι βιομόρια. Ειδικότερα, γίνεται χρήση ενώσεων που ανήκουν στις κατηγορίες των πολυσακχαριτών, πρωτεϊνών και λιπιδίων. Στον πίνακα 7 αναφέρονται ορισμένα συνήθη εγκλειστικά υλικά καθώς και το είδος και η προέλευσή τους. (Souza et al. 2017)

**Πίνακας 7 : Κατηγορίες μέσωσν εγκλεισμού (Wandrey, Bartkowiak, and Harding 2010)**

Προέλευση	Πολυμερές Υδατάνθρακα	Πρωτεΐνη	Λιπίδιο
<b>Φυτική</b>	Άμυλο Παράγωγα αμύλου <ul style="list-style-type: none"> <li>Μαλτοδεξτρίνη</li> <li>Τροποποιημένα άμυλα</li> <li>Κυκλοδεξτρίνη</li> </ul> Κυτταρίνη <ul style="list-style-type: none"> <li>Παράγωγα κυτταρίνης</li> </ul> Αραβικό κόμμα Γκουάρ κόμμα Πηκτίνη Γαλακτομαννάνη Εκχύλισμα πολυσακχαρίτη σόγιας	Γλουτένη Άλλα προϊόντα απομόνωσης (σόγια, αρακάς)	Λιπαρά οξέα Γλυκερίδια Κηροί Φωσφολιπίδια
<b>Θαλάσσια</b>	Αλγινικά άλατα Καρραγενάνη		
<b>Ζωική/Μικροβιακή</b>	Ξανθάνη Γελλάνη Χιτοζάνη Δεξτράνη	Καζεΐνη Ζελατίνη Πρωτεΐνες ορού γάλακτος	Λιπαρά οξέα Γλυκερίδια Κηροί Φωσφολιπίδια

### Πολυσακχαρίτες

Οι πολυσακχαρίτες είναι πολυμερή μόρια υδατανθράκων, που συντίθενται από επιμέρους μονάδες μονοσακχαριτών, οι οποίες συνδέονται με γλυκοζιτικούς δεσμούς. Οι χημικές διαφορές στη δομή της πολυμερούς αλυσίδας τους ανάλογα με τον τύπο, τον αριθμό, την αλληλουχία και τη σύνδεση των μονοσακχαριτών επηρεάζουν τις μοριακές τους ιδιότητες, όπως την ικανότητα συγκράτησης νερού, τη διαλυτότητα, την ευκολία πέψης τους καθώς επίσης την ικανότητα ζελατινοποίησης και γαλακτωματοποίησης.

Οι πολυσακχαρίτες συναντώνται συχνά στη φύση και μπορούν να ληφθούν από φυσικά προϊόντα ή από παραπροϊόντα της βιομηχανίας τροφίμων, κυρίως μέσω οικονομικών διεργασιών. Αυτά τα πολυμερή παρουσιάζουν ορισμένες σημαντικές ιδιότητες όπως σταθερότητα, μη τοξικότητα, ικανότητα βιοδιάσπασης και βιοπροσκολλησιμότητα, οι οποίες τους επιτρέπουν να χρησιμοποιηθούν ως φορείς βιοδραστικών ουσιών. Ιδιαίτερα η βιοπροσκολλησιμότητα είναι ύψιστης σημασίας καθώς συμβάλλει στην αύξηση του χρόνου παραμονής του προϊόντος εγκλεισμού στο γαστρεντερικό σύστημα. Αυτό οφείλεται κυρίως στις εσωτερικές υδρόφιλες ομάδες (υδροξύλια, καρβονυλομάδες, αμινομάδες) των πολυσακχαριτών, οι οποίες δίνουν τη δυνατότητα σχηματισμού μη ομοιοπολικών δεσμών με τους βιολογικούς ιστούς, με αποτέλεσμα να συνεισφέρουν στη μεγιστοποίηση των επιπέδων απορρόφησης των δραστικών ουσιών που φέρουν.

Η συνήθης ταξινόμηση των πολυσακχαριτών που δρουν ως φορείς εγκλεισμού γίνεται βάσει της προέλευσής τους σε Φυτικής προέλευσης, Θαλάσσιας προέλευσης, Ζωικής προέλευσης και Μικροβιακής προέλευσης.

Οι πολυσακχαρίτες, που χρησιμοποιούνται ως περιβλήματα στον εγκλεισμό, έχουν την ιδιότητα να αντιδρούν με τους δραστικούς παράγοντες (μέσω αλληλεπίδρασης των χαρακτηριστικών τους ομάδων), γεγονός που τους καθιστά ευέλικτους φορείς για τη δέσμευση ή την παγίδευση μίας μεγάλης ποικιλίας υδρόφιλων ή υδρόφοβων ουσιών. Λόγω της θερμικής τους σταθερότητας, είναι κατάλληλοι φορείς για την προστασία των ασταθών ενεργών συστατικών κατά τις θερμικές επεξεργασίες που υφίσταται το τρόφιμο/μήτρα. Χάρη σε αυτό τους το προτέρημα, αποτελούν καλές εναλλακτικές επιλογές εγκλειστικών σε σχέση με τα λιπίδια και τις πρωτεΐνες, τα οποία τήκονται και μετουσιώνονται αντίστοιχα.

Οι πολυσακχαρίτες μπορεί επίσης να παράγουν συστήματα εγκλεισμού μέσω μηχανισμού ηλεκτροστατικών δεσμών, οι οποίοι προκύπτουν από το εσωτερικό τους φορτίο. Ανάλογα με το είδος του πολυσακχαρίτη, το εσωτερικό αυτό φορτίο μπορεί να οριστεί ως ουδέτερο (αμυλόζη, αμυλοπηκτίνη, κυτταρίνη και κόμμι γκουάρ), ανιονικό (καραγεννάνη, αλγινικά άλατα, αραβικό κόμμι και κόμμι ξανθάνης) και κατιονικό (χιτοζάνη). (Souza et al. 2017)

### Πρωτεΐνες

Οι πρωτεΐνες είναι βιοπολυμερή, που αποτελούνται από αλληλουχίες αμινοξέων, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με πεπτιδικούς δεσμούς. Έχουν αναγνωριστεί 20 διαφορετικά αμινοξέα, που κατηγοριοποιούνται ανάλογα με τις ιδιότητες των πλευρικών τους ομάδων ως αλειφατικά, αρωματικά, φορτισμένα (θετικά ή αρνητικά) ή πολικά.

Η σωστή χρήση των πρωτεϊνών ως φορείς εγκλεισμού καθώς και η βελτιστοποίηση των συνθηκών διεργασιών του εγκλεισμού απαιτεί τη γνώση ορισμένων ιδιοτήτων τους, όπως η θερμοκρασία μετουσίωσης, το ισοηλεκτρικό σημείο, οι αντιδράσεις αποικοδόμησής τους, καθώς και οι ικανότητες γαλακτωματοποίησης, αφρισμού, ζελατινοποίησης και συγκράτησης νερού.

Τα μόρια πρωτεϊνών αντιδρούν μεταξύ τους ή με άλλα μόρια που γειτνιάζουν μέσω δεσμών ηλεκτροστατικών, ομοιοπολικών, υδρογόνου, Wander Waals, στερεοχημικών (steric) υδροφοβικών και δισουλφιδικών. Λόγω της ευέλικτης δομής τους, οι πρωτεΐνες μπορεί να σχηματίσουν πολύ διαφορετικές μορφολογίες εγκλεισμού, όπως σωματίδια, μεμβράνες, ίνες, υδρογέλλες, σωληνοειδείς, προσφέροντας έτσι τη δυνατότητα εγκλεισμού τόσο υδροφοβικών όσο και υδρόφιλων δραστικών παραγόντων. (Souza et al. 2017)

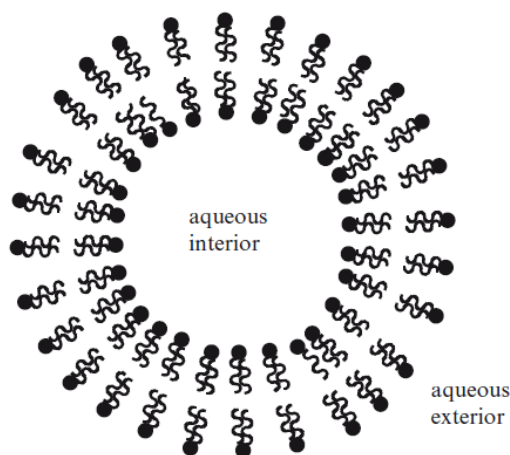
### Λιπίδια

Τα λιπίδια αναφέρονται γενικά ως λιπαρά (στερεή μορφή) ή έλαια (υγρή μορφή) αναλόγως με τη φυσική τους κατάσταση σε θερμοκρασία δωματίου. Αυτές οι ουσίες διακρίνονται σε μη πολικά (χοληστερόλη και άλλα) και πολικά λιπίδια (φωσfolιπίδια και άλλα), τα οποία παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές στη διαλυτότητά τους και τις υπόλοιπες ιδιότητές τους.

Τα λιπίδια, ως φορείς εγκλεισμού, προσφέρουν μία σειρά πλεονεκτημάτων όπως τη δυνατότητα να συγκρατούν πυρήνες διαφορετικών διαλυτοτήτων, ειδικά των ιδιαίτερα υδρόφοβων. Προστατεύουν, συνεπώς, τον ενεργό παράγοντα από βιολογική και χημική αποικοδόμηση, ενώ παράλληλα παρέχουν σταθερότητα κατά την αποθήκευση του τροφίμου/μήτρας. Επιπλέον, μπορούν να αυξήσουν την απόδοση εγκλεισμού των υδρόφοβων δραστικών παραγόντων, ενισχύοντας έτσι τη βιοδιαθεσιμότητα τους και μειώνοντας τη δυνητική τους τοξικότητα. (Wandrey, Bartkowiak, and Harding 2010)

### Φωσφολιπίδια

Μία υποκατηγορία λιπιδίων είναι τα φωσφολιπίδια, τα οποία είναι βιοσυμβατά (καθώς αποτελούν συστατικά των κυτταρικών μεμβρανών) και έχουν αμφιφιλική φύση. Το γεγονός αυτό τους παρέχει ικανότητα γαλακτωματοποίησης και διαβροχής. Επίσης, κατά την ανάμιξή τους με νερό, συσσωματώνονται σε αυστηρά οργανωμένες και σχηματισμένες δομές διπλοστοιβάδων. Επακόλουθα, οι διπλοστοιβάδες αυτές διατάσσονται με συγκεκριμένο τρόπο, έτσι ώστε σχηματίζουν τη χαρακτηριστική δομή των λιποσωμάτων. Η δομή αυτή απεικονίζεται παρακάτω.



**Εικόνα 3.2 : Δομή λιποσώματος (Wandrey, Bartkowiak, and Harding 2010)**

Στα λιποσώματα, η εσωτερική υδατική φάση διαχωρίζεται από μία ή περισσότερες διπλοστοιβάδες φωσφολιπιδίων από την εξωτερική υδατική φάση. Η διαδικασία αυτή δεν είναι γενικά αυθόρμητη, συνεπώς απαιτεί ενέργεια κατά τη διάρκεια της ανάμιξης. Το μέγεθος των λιποσωμάτων καθορίζεται από την εφαρμοζόμενη τεχνική σχηματισμού τους καθώς και από την ένταση της ανάμιξης.

Τα φωσφολιπίδια επιδεικνύουν δυνατότητα εγκλεισμού τόσο υδρόφιλων όσο και υδρόφοβων ενώσεων, λόγω της ιδιαίτερης φύσης τους. Γενικά, παραμένουν σταθερά για περιορισμένο χρονικό διάστημα. Παρουσιάζουν κινητική αλλά όχι θερμική σταθερότητα. (Wandrey, Bartkowiak, and Harding 2010)

### Συνδυασμοί διαφορετικών βιομορίων

Ορισμένες εφαρμογές εγκλεισμού μπορεί να απαιτούν ιδιότητες διαφορετικών υλικών, συνεπώς υπάρχει πιθανότητα να γίνει συνδυασμός διαφορετικών βιομορίων. Ο κατάλληλος συνδυασμός υλικών εγκλεισμού (πρωτεϊνών, πολυσακχαριτών, λιπιδίων ή άλλων υλικών) μπορεί να βελτιώσει τις ιδιότητες του εγκλεισμένου προϊόντος από άποψη μηχανικής, θερμικής και φρακτικής αντοχής, απόδοσης εγκλεισμού, σταθερότητας και βιοδιαθεσιμότητας των δραστικών παραγόντων συγκριτικά με προϊόντα εγκλεισμού που συντίθενται από έναν μόνο φορέα.

Ο συνδυασμός βιομορίων, που έχει μελετηθεί ιδιαίτερα, είναι εκείνος των πρωτεϊνών και πολυσακχαριτών και έχει χαρακτηριστεί ως αποτελεσματική λύση για το σχηματισμό συστημάτων εγκλεισμού. Οι πρωτεΐνες έχουν υψηλή διατροφική αξία, μεγάλη ικανότητα ζελατινοποίησης και υδρολύονται εύκολα από πεπτικές πρωτεάσες, ενώ οι πολυσακχαρίτες (πηκτίνη, χιτοζάνη, δεξτράνη, αλγινικό οξύ) παρουσιάζουν υψηλή αντοχή στις αντίξοες γαστρικές συνθήκες (είναι ανθεκτικοί σε πεπτικά ένζυμα) καθώς και μεγάλη προσκολλησιμότητα στην εσωτερική βλεννογόνο εντερική επιφάνεια. Επιπλέον, τα αντίθετα ηλεκτρικά φορτία μεταξύ πρωτεϊνών και πολυσακχαριτών, τα οποία επηρεάζονται από τις συνθήκες του περιβάλλοντος, συμβάλλουν στις αλληλεπιδράσεις των δύο βιοπολυμερών μέσω ηλεκτροστατικής έλξης. (Souza et al. 2017)

#### **3.1.1 ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ ΦΟΡΕΩΝ ΕΓΚΛΕΙΣΜΟΥ**

Η σωστή επιλογή υλικών των φορέων εγκλεισμού πρέπει να γίνεται εφόσον πληρούν ορισμένες προδιαγραφές:

- Καλές ρεολογικές ιδιότητες σε υψηλές συγκεντρώσεις (όπου αυτό είναι απαραίτητο) και εύκολη μεταχείριση κατά τη διεργασία εγκλεισμού.
- Γαλακτωματοποίηση ή διαβροχή του ενεργού συστατικού, όπου αυτό είναι επιθυμητό.
- Έλλειψη αντίδρασης με τον ενεργό παράγοντα.
- Δυνατότητα παγίδευσης και συγκράτησης του ενεργού παράγοντα εντός τη δομής εγκλεισμού κατά τη διάρκεια επεξεργασίας ή αποθήκευσης.
- Παροχή της μέγιστης δυνατής προστασίας του ενεργού παράγοντα από τις περιβαλλοντικές συνθήκες.
- Πλήρης απελευθέρωση των διαλυτών ή άλλων υλικών, που πιθανώς χρησιμοποιούνται κατά τη μέθοδο εγκλεισμού, υπό ξήρανση ή άλλες συνθήκες απομάκρυνσής τους.
- Χαμηλό κόστος.
- Καταλληλότητα για βρώση και νομικά αποδεκτά
- Διαθέσιμα σε μεγάλη ποσότητα και σταθερή ποιότητα (Wandrey, Bartkowiak, and Harding 2010)

### 3.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΓΚΛΕΙΣΜΟΥ

Αρκετές διεργασίες εγκλεισμού βασίζονται στον αρχικό σχηματισμό σταγονιδίων του δραστικού παράγοντα (σε αέρια, υγρή ή στερεή μορφή), τα οποία επακόλουθα περικλείονται από το υλικό του φορέα σε αέρια ή υγρή φάση μέσω διαφορετικών φυσικοχημικών διαδικασιών. Ιδιαίτερες τεχνικές εγκλεισμού, που αποτελούν εξαιρέσεις, είναι η τεχνική των λιποσωμάτων, η παρασκευή τηγμένων προϊόντων εκβολής (meltextrudates), τεχνολογίες εγκλεισμού συμπλοκοποίησης, και η χρήση έμβιων φορέων ενθυλάκωσης, όπως κύτταρα ζύμης. Στον πίνακα, που ακολουθεί, αναφέρονται και περιγράφονται συνοπτικά βασικές μέθοδοι εγκλεισμού καθώς και ορισμένα χαρακτηριστικά των δομών εγκλεισμού που προκύπτουν.

**Πίνακας 8 : Τεχνολογίες εγκλεισμού (Zuidam and Shimoni 2010b)**

Τεχνολογία	Βήματα διαδικασίας	Μορφολογία	Φορτίο (%)	Μέγεθος σωματιδίων (μm)
Ξήρανση με ψεκασμό	<ul style="list-style-type: none"> <li>Διασπορά ή διαλυτοποίηση πυρήνα σε υδατικό διάλυμα, όπου περιέχεται ο φορέας</li> <li>Ψεκασμός</li> <li>Αφυδάτωση</li> </ul>	Μήτρα	5-50	10-400
Επικάλυψη ρευστοποιημένης κλίνης	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ρευστοποίηση στερεής ενεργής ουσίας</li> <li>Επικάλυψη με ψεκασμό</li> <li>Αφυδάτωση ή ψύξη</li> </ul>	Θάλαμος	5-50	5-5000
Ψύξη με ψεκασμό	<ul style="list-style-type: none"> <li>Διασπορά ή διαλυτοποίηση δραστικού παράγοντα σε θερμό ελαιώδες διάλυμα</li> <li>Ψεκασμός</li> <li>Ψύξη</li> </ul>	Μήτρα	10-20	20-200
Έγχυση τήγματος	<ul style="list-style-type: none"> <li>Τήξη του φορέα</li> <li>Διασπορά ή διαλυτοποίηση του πυρήνα στον φορέα</li> <li>Εξώθηση μέσω φίλτρου</li> <li>Ψύξη και αφυδάτωση</li> </ul>	Μήτρα	5-20	200-2000
Εξώθηση τήγματος	<ul style="list-style-type: none"> <li>Τήξη του φορέα</li> <li>Διασπορά ή διαλυτοποίηση του πυρήνα στον φορέα</li> <li>Εξώθηση μέσω εκβολέα διπλού κοχλίου</li> <li>Ψύξη</li> </ul>	Μήτρα	5-40	300-5000
Γαλακτωματοποίηση	<ul style="list-style-type: none"> <li>Διαλυτοποίηση δραστικής ουσίας και γαλακτωματοποιητών στην υδατική ή ελαιώδη φάση</li> </ul>	Μήτρα	1-100	0,2-5000



	<ul style="list-style-type: none"> <li>Μίξη υπό διάτμηση της υδατικής και ελαιώδους φάσης</li> </ul>			
<b>Παρασκευή γαλακτωμάτων πολλαπλών στρωμάτων</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Προετοιμασία γαλακτωμάτων ελαίου/νερού με τον λιπόφιλο ενεργό παράγοντα στην ελαιώδη φάση και ιοντικούς γαλακτωματοποιητές</li> <li>Ανάμειξη με υδατικό διάλυμα που περιέχει αντίθετα φορτισμένους πολυηλεκτρολύτες</li> <li>Αφαίρεση της περίσσειας ελεύθερων πολυηλεκτρολυτών (προαιρετικά)</li> <li>Επανάληψη του 2<sup>ου</sup> και 3<sup>ου</sup> βήματος</li> </ul>	Θάλαμος	1-90	0,2-5000
<b>Συσσωμάτωση</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Προετοιμασία γαλακτωμάτων ελαίου/νερού με τον λιπόφιλο ενεργό παράγοντα στην ελαιώδη φάση</li> <li>Ανάδευση υπό έντονες συνθήκες</li> <li>Δημιουργία τριών μη αναμίξιμων φάσεων</li> <li>Ψύξη</li> <li>Σταυροσύνδεση (crosslink) (προαιρετικά)</li> </ul>	Θάλαμος	40-90	10-800
<b>Παρασκευή μικροσφαιριδίων μέσω εκβολής ή στάγδην</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Διαλυτοποίηση ή διασπορά της δραστηκής ουσίας σε διάλυμα άλατος αλγινικού οξέος</li> <li>Πτώση υγρού στάγδην σε λουτρό ζελατινοποίησης</li> </ul>	Μήτρα	20-50	200-5000
<b>Παρασκευή μικροσφαιριδίων μέσω γαλακτωματοποίησης</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Γαλακτωματοποίηση του νερού στην ελαιώδη φάση με βιοπολυμερή</li> <li>Προσθήκη παράγοντα ζελατινοποίησης υπό διατμητική τάση</li> </ul>	Μήτρα	20-50	10-1000
<b>Συν-εκβολή</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Διαλυτοποίηση ή διασπορά της δραστηκής ουσίας σε έλαιο</li> <li>Προετοιμασία του υδατικού ή ελαιώδους περιβλήματος</li> <li>Χρήση ομόκεντρων</li> </ul>	Θάλαμος	70-90	150-8000

	<ul style="list-style-type: none"> <li>• ακροφυσίων και πίεση ταυτόχρονα της ελαιώδους φάσης μέσω του εσωτερικού στομίου και της υδατικής φάσης μέσω του εξωτερικού</li> <li>• Πτώση υγρών σε λουτρό ψύξης ή ζελατινοποίησης</li> </ul>			
<b>Μέθοδος συμπλοκοποίησης</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ανάμειξη του φορέα, του πυρήνα και νερού μαζί</li> <li>• Επώαση και ξήρανση εάν είναι απαραίτητο</li> </ul>	Μοριακός εγκλεισμός	5-15	0,001-0,01
<b>Μέθοδος λιποσωμάτων</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Διασπορά μορίων λιπιδίων σε νερό, με τη δραστική ουσία στη φάση των λιπιδίων ή του νερού</li> <li>• Ελάττωση του μεγέθους των σωματιδίων με εκβολή ή με υψηλή διατμητική τάση</li> </ul>	Ποικίλη	5-50	10-1000
<b>Μέθοδος ταχείας εξάπλωσης υπερκρίσιμου ρευστού</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Δημιουργία διασποράς του πυρήνα και του διαλυτοποιημένου υλικού κελύφους σε υπερκρίσιμο ρευστό</li> <li>• Απελευθέρωση του ρευστού για να καταβυθιστεί το υλικό του κελύφους πάνω στη ενεργό ουσία</li> </ul>	Μήτρα	20-50	10-400
<b>Ξήρανση υπό κατάψυξη (Λυοφυλίωση)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Διαλυτοποίηση ή διασπορά του δραστικού παράγοντα και του φορέα σε νερό</li> <li>• Κατάψυξη του δείγματος</li> <li>• Ξήρανση υπό χαμηλή πίεση</li> <li>• Κονιορτοποίηση (επιλογή)</li> </ul>	Μήτρα	Ποικίλο	20-5000
<b>Παρασκευή νανοσωματιδίων</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ποικίλες τεχνικές</li> </ul>	Ποικίλη	Ποικίλο	0,1-1

### 3.2.1 ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΕΓΚΛΕΙΣΜΟΥ

Η επιλογή της κατάλληλης τεχνολογίας εγκλεισμού για την εκάστοτε εφαρμογή εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα εγκλειστικά μέσα, που επιθυμείται να χρησιμοποιηθούν. Κάθε εγκλειστικό μέσο δύναται να επεξεργαστεί με συγκεκριμένες μεθόδους λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων του.

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι πιθανές εναλλακτικές σε τεχνολογίες εγκλεισμού που προσφέρει κάθε φορέας εγκλεισμού. Η τελική επιλογή μεθόδου εγκλεισμού σαφώς διαμορφώνεται και από πρόσθετους παράγοντες όπως οικονομικοί περιορισμοί ή ειδικές επιταγές της εφαρμογής εγκλεισμού.

**Πίνακας 9 : Επιλογή τεχνολογίας εγκλεισμού ανάλογα με το φορέα εγκλεισμού**  
(Wandrey, Bartkowiak, and Harding 2010)

Εγκλειστικά μέσα	Τεχνολογία εγκλεισμού
Άμυλο-Παράγωγα αμύλου <ul style="list-style-type: none"> <li>• Μαλτοδεξτρίνες</li> <li>• Κυκλοδεξτρίνες</li> </ul>	Ξήρανση με ψεκάσμο, ξήρανση υπό κατάψυξη, επικάλυψη ρευστοποιημένης κλίνης, εξώθηση, θέρμανση με μικροκύματα <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ξήρανση με ψεκάσμο, εξώθηση, επικάλυψη ρευστοποιημένης κλίνης</li> <li>• Συμπλοκοποίηση</li> </ul>
Κυτταρίνη-Παράγωγα κυτταρίνης (MC, HPMC, HPC, EMC, EC) <ul style="list-style-type: none"> <li>• CMC</li> </ul>	Ξήρανση με ψεκάσμο, γαλακτωματοποίηση, επικάλυψη ρευστοποιημένης κλίνης, εξώθηση <ul style="list-style-type: none"> <li>• Θέρμανση με μικροκύματα, συσσωμάτωση</li> </ul>
Φυτικές εκκρίσεις (GA, GT, GK, MG)	Ξήρανση με ψεκάσμο, ξήρανση υπό κατάψυξη, συσσωμάτωση, εξώθηση, επικάλυψη ρευστοποιημένης κλίνης
Φυτικά εκχυλίσματα <ul style="list-style-type: none"> <li>• Γκουάρ κόμμι</li> <li>• Πηκτίνες</li> <li>• SSPS</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Εξώθηση, διαχωρισμός φάσεων</li> <li>• Ξήρανση με ψεκάσμο, συσσωμάτωση</li> <li>• Ξήρανση με ψεκάσμο, ξήρανση υπό κατάψυξη</li> </ul>
Θαλάσσια εκχυλίσματα (καραγεννάνες, αλγινικά)	Ξήρανση με ψεκάσμο, συσσωμάτωση, γαλακτωματοποίηση, εξώθηση
Μικροβιακά-ζωικά εκχυλίσματα (ξανθάνη, χιτοζάνη, δεξτράνη, ζελλάνη)	Ξήρανση με ψεκάσμο, συσσωμάτωση, γαλακτωματοποίηση
Πρωτεΐνες <ul style="list-style-type: none"> <li>• Γλουτένη</li> <li>• Καζεΐνες</li> <li>• Πρωτεΐνες ορού γάλακτος</li> <li>• Ζελατίνη</li> </ul>	Επικάλυψη ρευστοποιημένης κλίνης <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ξήρανση με ψεκάσμο, συσσωμάτωση, γαλακτωματοποίηση</li> <li>• Ξήρανση με ψεκάσμο, συσσωμάτωση</li> <li>• Ξήρανση με ψεκάσμο, γαλακτωματοποίηση</li> <li>• Ξήρανση υπό κατάψυξη, ξήρανση με ψεκάσμο, εξώθηση, συσσωμάτωση</li> </ul>
Λιπίδια <ul style="list-style-type: none"> <li>• Λιπαρά οξέα και αλκοόλες</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Επικάλυψη ρευστοποιημένης κλίνης, εξώθηση, ψύξη με ψεκάσμο,</li> </ul>

<ul style="list-style-type: none"> <li>• Γλυκερίδια</li> <li>• Κηροί</li> <li>• Λιποσώματα</li> </ul>	<p>διαχωρισμός εναιωρήματος με φυγοκέντρηση</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Εξώθηση, ψύξη με ψεκασμό, διαχωρισμός εναιωρήματος με φυγοκέντρηση</li> <li>• Επικάλυψη ρευστοποιημένης κλίνης, εξώθηση, γαλακτωματοποίηση</li> <li>• Παγίδευση λιποσωμάτων</li> </ul>
<p>Άλλα</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• PVP</li> <li>• Παραφίνη</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ξήρανση με ψεκασμό</li> <li>• Επικάλυψη ρευστοποιημένης κλίνης, ψύξη με ψεκασμό</li> </ul>
<p>Ανόργανα</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Νερό, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Τεχνολογία υπερκρίσιμου ρευστού</li> </ul>

### 3.3 ΕΓΚΛΕΙΣΜΟΣ ΣΙΔΗΡΟΥ

Το βασικό προτέρημα του εγκλεισμού σιδήρου είναι ότι επιτρέπει την προσθήκη ενώσεων σιδήρου με υψηλή βιοδιαθεσιμότητα σε τρόφιμα, όπου ο απλός εμπλουτισμός τους είναι δύσκολος. Τέτοια τρόφιμα είναι τα δημητριακά, τα γαλακτοκομικά προϊόντα και το αλάτι. Ειδικότερα, μέσω του εγκλεισμού περιορίζονται οι οργανοληπτικές και διατροφικές αλλοιώσεις που υφίστανται τα τρόφιμα μέσω της προσθήκης σιδήρου, οι οποίες προκαλούνται από την καταλυτική δράση του σιδήρου στην οξείδωση των λιπαρών οξέων, αμινοξέων και άλλων ιχνοστοιχείων. Επίσης, χάριν του εγκλεισμού, μπορεί να μειωθούν οι αλληλεπιδράσεις του σιδήρου με διάφορα συστατικά των τροφίμων, οι οποίες συνεπάγονται χρωματικές αλλαγές και χαμηλή βιοδιαθεσιμότητα. Τέτοια συστατικά είναι οι ταννίνες, οι πολυφαινόλες, το φυτικό οξύ και άλλα. (Zimmermann and Windhab 2010)

Ο εγκλεισμός του σιδήρου υπακούει σε γενικά πλαίσια στις κοινές υποδείξεις και κανονισμούς, που ισχύουν και για τους υπόλοιπους ενεργούς παράγοντες. Η επιλογή του φορέα και της τεχνικής εγκλεισμού ποικίλουν και καθορίζονται από τις τελικές ιδιότητες που επιθυμούνται για το προϊόν εγκλεισμού καθώς και από το τρόφιμο στο οποίο θα προστεθεί (σύσταση, μέθοδοι επεξεργασίας, αποθήκευση). Ο εγκλεισμός σιδήρου και η προσθήκη του εγκλεισμένου προϊόντος σε ποικίλα συστήματα τροφίμων αποτελεί σχετικά ανεξερεύνητο πεδίο, συνεπώς οι εφαρμογές που αναφέρονται βιβλιογραφικά δεν είναι πολλές. Ωστόσο, εκείνες που έχουν μελετηθεί περισσότερο είναι οι εξής:

#### Εγκλεισμός σε λιποσώματα

Η μορφή σιδήρου που χρησιμοποιείται ως πυρήνας είναι ο θειικός σίδηρος συνδυασμένος με ασκορβικό οξύ, ενώ φορείς εγκλεισμού είναι η λεκιθίνη και η χοληστερόλη.

Τα λιποσώματα αποτελούνται από τουλάχιστον μία κλειστή φυσαλίδα, που διαμορφώνεται από διπλοστοιβάδες, οι οποίες συντίθενται από μόρια λιπιδίων, όπως φωσφολιπίδια (λεκιθίνη) και χοληστερόλη. Σχηματίζονται όταν τα φωσφολιπίδια διασπαρούν σε υδατικό μέσο και εκτίθενται σε υψηλές διατμητικές τάσεις με χρήση μύλου κολλοειδών ή μέσω μικρορευστοποίησης. Ο μηχανισμός-αιτία σχηματισμού των λιποσωμάτων είναι ουσιαστικά οι υδρόφιλες-υδρόφοβες σχέσεις ανάμεσα στα φωσφολιπίδια και τα μόρια νερού. Ο ενεργός παράγων (θειικός σίδηρος και ασκορβικό οξύ) μπορεί να ενθυλακωθεί σε μικρό ποσοστό εντός του υδατικού θαλάμου, ή σε μεγαλύτερο ποσοστό εντός της μεμβράνης ή προσαρτημένος σε αυτήν. Το μέγεθος των σωματιδίων μπορεί να κυμαίνεται από 30 nm έως λίγα mm. Οι μικρές φυσαλίδες τείνουν να συσσωματώνονται ή να τήκονται, ενώ μπορεί να παύσουν να αυξάνονται έως μεγέθους mm κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης, γεγονός που μπορεί να παρεμποδιστεί με ηλεκτροστατική απώθηση ή στερεοχημική σταθεροποίηση. Τα λιποσώματα έχουν επί του παρόντος μελετηθεί και χρησιμοποιηθεί κυρίως ως εξελιγμένοι, φορείς φαρμάκων. Η χρήση τους σε τρόφιμα είναι αρκετά περιορισμένη λόγω της περιορισμένης φυσικής και χημικής τους σταθερότητας κατά την αποθήκευση, ιδίως σε γαλακτωματοποιημένα τρόφιμα, της χαμηλής απόδοσης εγκλεισμού, της διαρροής κατά την αποθήκευση των λιποσωμάτων που περιέχουν υδατοδιαλυτό ενεργό παράγοντα και του κόστους των πρώτων υλών. (Zuidam and Shimonon 2010)

#### Ξήρανση υπό κατάψυξη και ξήρανση υπό κενό

Ο πυρήνας σιδήρου (συνήθως ο θειικός σίδηρος) και ο φορέας εγκλεισμού διαλύονται σε νερό και ξηραίνονται υπό κατάψυξη παράγοντας μία πορώδη, μη συρρικνωμένη δομή. Αρχικά, το δείγμα ψύχεται σε θερμοκρασίες μεταξύ  $-90^{\circ}\text{C}$  και  $-40^{\circ}\text{C}$  και στη συνέχεια ξηραίνεται με άμεση εξάχνωση υπό χαμηλή πίεση και θερμοκρασία (από  $-90^{\circ}\text{C}$  έως  $-20^{\circ}\text{C}$ ). Έπειτα από την ξήρανση, η εύθραπτη πάστα που ανακτάται μπορεί να σπάσει σε μικρότερου μεγέθους κομμάτια, μέσω άλεσης για παράδειγμα, αν κριθεί απαραίτητο. Η χρήση σχετικά μεγάλων ποσοστών κρουπροστατευτικών (όπως 30% μαλτοδεξτρίνης, 10% πρωτεϊνών γάλακτος ή 10% δισακχαριτών) μπορεί να συνεισφέρει στη σταθεροποίηση ευαίσθητων ενεργών παραγόντων ή προϊόντων εγκλεισμού (όπως τα λιποσώματα). Τα κύρια μειονεκτήματα της μεθόδου είναι η υψηλή κατανάλωση ενέργειας, η χρονοβόρα διεργασία εγκλεισμού καθώς και η ανοιχτή πορώδης δομή των προϊόντων εγκλεισμού, η οποία διακινδυνεύει την προστασία του σιδήρου από το περιβάλλον του.

Η ξήρανση υπό κενό είναι παρόμοια με τη μέθοδο της ξήρανσης υπό κατάψυξη, με τη διαφορά ότι λειτουργεί σε θερμοκρασία υψηλότερη από το σημείο πήξης του διαλύτη ( $>0^{\circ}\text{C}$  στην περίπτωση του νερού), συνεπώς είναι ταχύτερη και οικονομικότερη. (Zuidam and Shimonon 2010)

### 3.4 ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΣ ΑΛΕΥΡΩΝ/ΑΡΤΟΣΚΕΥΑΣΜΑΤΩΝ ΜΕ ΕΓΚΛΕΙΣΜΕΝΟ ΚΑΙ ΕΛΕΥΘΕΡΟ ΣΙΔΗΡΟ

Ο εμπλουτισμός τροφίμων με σίδηρο αποτελεί, όπως προαναφέρθηκε, την πιο αποτελεσματική, οικονομική και βιώσιμη στρατηγική βελτίωσης της δημόσιας υγείας και πρόληψης της σιδηροπενικής αναιμίας. Ωστόσο, κλειδί για την επιτυχία αυτής της πρακτικής είναι η επιλογή του κατάλληλου τροφίμου/μέσου εμπλουτισμού και φυσικά το κατάλληλο ενισχυτικό σιδήρου.

Ο εμπλουτισμός αλεύρου σίτου με ενισχυτικά σιδήρου είναι μία μέθοδος που εφαρμόζεται σήμερα σε τουλάχιστον 54 χώρες παγκοσμίως, ενώ οι πρώτες επίσημες προσπάθειες σημειώθηκαν τη δεκαετία του 1940 στις Η.Π.Α. και στον Καναδά. Ο λόγος που το συγκεκριμένο προϊόν έχει εξελιχθεί σε ένα από τα συνηθέστερα προϊόντα εμπλουτισμού, μαζί με τα γαλακτοκομικά προϊόντα, είναι το γεγονός ότι αποτελεί ένα από τα βασικότερα είδη διατροφής σε παγκόσμια κλίμακα. Πιο συγκεκριμένα, περίπου 600 τόνοι σίτου επεξεργάζονται εμπορικά σε ετήσια βάση και καταναλώνονται από σχεδόν κάθε έθνος. Στην ινδική υπο-ήπειρο, το αλεύρι ολικής άλεσης είναι βασικό είδος διατροφής και παρέχει περισσότερο από το 50% της συνολικής προσλαμβανομένης ενέργειας. Ομοίως, σε χώρες όπως η Συρία, Αλγερία, Τουρκία και Ιράν η κατανάλωση προϊόντων σίτου αντιστοιχεί περίπου στο μισό ποσό πρόσληψης θερμιδικής ενέργειας και είναι περίπου 600 g ανά ημέρα. Στην Αίγυπτο και τη Σαουδική Αραβία, όπου τα προϊόντα σίτου παρέχουν ελαφρώς περισσότερο από το ένα τρίτο της συνολικής θερμιδικής ημερήσιας ενέργειας, η κατανάλωση κυμαίνεται από 300 g έως 400 g την ημέρα. Συνεπώς, το αλεύρι σίτου και τα προϊόντα του αποτελούν κατάλληλο τρόφιμο/φορέα για τον εμπλουτισμό με σίδηρο, αλλά και άλλα ιχνοστοιχεία όπως βιταμίνη Α και ψευδάργυρος.

Υπάρχουν, ωστόσο επιπλέον θετικά στοιχεία, που ενθαρρύνουν τον εμπλουτισμό αλεύρου σίτου με σίδηρο. Αυτά είναι τα εξής:

- Ο σίδηρος παραμένει αρκετά σταθερός στο αλεύρι σίτου κατά την παραγωγή και συντήρησή του. Οι απώλειες σιδήρου είναι αμελητέες κατά το ψήσιμο και την επεξεργασία των τροφίμων με βάση το αλεύρι σίτου.
- Υπάρχει η δυνατότητα προσθήκης επιπλέον ιχνοστοιχείων ταυτόχρονα με την προσθήκη σιδήρου στο αλεύρι, όπως για παράδειγμα του φολικού οξέος.
- Η κατανάλωση σίτου αυξάνεται στις αναπτυσσόμενες χώρες και αυτό δεν φαίνεται να αλλάζει μελλοντικά. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα γεύματα που βασίζονται στο αλεύρι σίτου, ιδίως εκείνα που περιέχουν άρτο και ζυμαρικά, συνήθως προετοιμάζονται ταχύτερα από ότι γεύματα άλλων βασικών πρώτων υλών.

- Ο εμπλουτισμός αλεύρου σίτου με σίδηρο δεν απαιτεί μεγάλες αλλαγές στις καταναλωτικές διατροφικές συνήθειες, καθώς το αλεύρι ήδη υπάρχει στην αγορά και είναι μέρος της διατροφής.
- Δίνεται η δυνατότητα κάλυψης των αναγκών σιδήρου μεγαλύτερου μέρους του παγκόσμιου πληθυσμού. Οι δημόσιοι διεθνείς φορείς, θωρακίζοντας την υγεία του κοινού που καταναλώνει προϊόντα σίτου, μπορούν να μετατοπίσουν τις προσπάθειές τους για διανομή συμπληρωμάτων σιδήρου και άλλων μέτρων υγείας σε πληθυσμούς χαμηλής οικονομικής δυνατότητας του αναπτυσσόμενου κόσμου που δεν έχουν πρόσβαση σε προϊόντα σίτου.
- Ο εμπλουτισμός μπορεί να εξελιχθεί σε στρατηγική βασισμένη στην αγορά, δηλαδή μπορεί να έχει τα θεμέλιά του στην ιδιωτική επένδυση και στις καταναλωτικές απαιτήσεις. Από την πλευρά των παραγωγών, αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη έως και προσοδοφόρα πρόκληση, ενώ από άποψη καταναλωτών μπορεί να γίνει μια προτιμητέα αγοραστική συνήθεια. Επιπλέον, με αυτόν τον τρόπο το εκάστοτε κράτος απαλλάσσεται από το αρχικό κόστος επένδυσης, που απαιτεί ένα πρόγραμμα εμπλουτισμού.

Τέλος, ως προς τα θρεπτικά χαρακτηριστικά του αλεύρου σίτου, ο εμπλουτισμός του με σίδηρο είναι απαραίτητος για έναν ακόμη λόγο. Ο καρπός σίτου είναι καλή πηγή μερικών βιταμινών του συμπλέγματος Β, όπως επίσης σιδήρου και άλλων μεταλλικών στοιχείων, τα οποία είναι συγκεντρωμένα στο πίτουρο. Όπως είναι γνωστό, κατά τη διεργασία της άλεσης το πίτουρο απομακρύνεται από το ενδοσπέρμιο σε ποσοστό που ποικίλει και σχετίζεται με την απόδοση άλεσης (extraction rate). Περίπου τα 2/3 του φυσικά υπαρκτού σιδήρου στον καρπό σίτου χάνεται κατά την άλεση.

Εκτός από ιχνοστοιχεία, το πίτουρο περιέχει επίσης φυτικό οξύ, το οποίο δεσμεύει το σίδηρο κατά την κοινή τους παρουσία στο γαστρεντερικό σύστημα, καθιστώντας τον μη διαθέσιμο για απορρόφηση. Επομένως, άλευρα με μεγαλύτερη απόδοση άλεσης και μεν περιέχουν μεγαλύτερη ποσότητα σιδήρου, αλλά ταυτόχρονα παρουσιάζουν υψηλά ποσοστά φυτικού οξέος, εξαιτίας του οποίου τελικά ο διαθέσιμος για βιοαπορρόφηση σίδηρος μειώνεται δραματικά. Για αυτόν το λόγο, η απόδοση άλεσης του εκάστοτε τύπου αλεύρου είναι αρκετά σημαντικός παράγοντας, καθώς κρίνει εν μέρει την ένωση σιδήρου που ενδείκνυται να χρησιμοποιηθεί στον εμπλουτισμό. (Nestel and Nalubola 2000)(Akhtar, Anjum, and Anjum 2011)

### 3.4.1 ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΣΙΔΗΡΟΥ

Η σταθερότητα του πρόσθετου σιδήρου στο τρόφιμο/φορέα θεωρείται ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες επιτυχίας του προγράμματος εμπλουτισμού, καθώς τα εμπλουτισμένα άλευρα σίτου μπορεί να υποστούν φυσικοχημικές αλλαγές κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας και της αποθήκευσής τους. Η έκθεση των προσθέτων σε οποιονδήποτε φυσικό ή χημικό παράγοντα συμπεριλαμβανομένων της θέρμανσης, υγρασίας, αέρα, φωτός και όξινου ή αλκαλικού περιβάλλοντος κατά τη διάρκεια επεξεργασίας, συσκευασίας, διανομής ή αποθήκευσης του τροφίμου επηρεάζει τη σταθερότητά τους. Εξίσου σημαντικοί παράγοντες που καθορίζουν την επιλογή ενισχυτικού σιδήρου είναι η βιοδιαθεσιμότητα, η εμπορική του διαθεσιμότητα και το κόστος. Δυστυχώς, οι μορφές σιδήρου που επιδεικνύουν υψηλή σταθερότητα είναι συνήθως λιγότερο βιοδιαθέσιμες, ενώ οι μορφές που βιοδιατίθενται καλύτερα είναι δυνητικά πιο επιβλαβείς για την ποιότητα του προϊόντος. (Akhtar, Anjum, and Anjum 2011)

Παρά το γεγονός ότι υπάρχει πληθώρα ενώσεων σιδήρου, που χρησιμοποιούνται στον εμπλουτισμό τροφίμων, ένα επιτυχημένο πρόγραμμα εμπλουτισμού αλεύρου σίτου περιλαμβάνει ως επί το πλείστον τη χρήση διαλυτών μορφών σιδήρου. Τέτοιες ενώσεις είναι ο θειικός σίδηρος ( $\text{FeSO}_4$ ) με ταυτόχρονη χρήση ασκορβικού οξέος ως ενισχυτή απορρόφησης σιδήρου καθώς και η ένωση Ferric sodium EDTA ( $\text{NaFeEDTA}$ ), η οποία υπερνικά την αρνητική επίδραση του φυτικού οξέος. Για τον εμπλουτισμό του αλεύρου σίτου ολικής άλεσης, έχουν προταθεί από τον FFI (2008) οι ενώσεις Ferrous sulfate, Ferrous fumarate και  $\text{NaFeEDTA}$ .

Ο θειικός σίδηρος ( $\text{FeSO}_4$ ) θεωρείται η καλύτερη πηγή σιδήρου, εφόσον παρουσιάζει υψηλή βιοδιαθεσιμότητα και χαμηλό κόστος. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αλεύρι σίτου, σιμιγδάλι και άλλους τύπους αλεύρων σίτου χαμηλής απόδοσης άλεσης. Ωστόσο, τα σωματίδια μεγάλου μεγέθους ή οι ενυδατωμένες μορφές του μπορεί να προκαλέσουν δυσχρωμίες (συνήθως πράσινου χρώματος) ή κηλίδες στο τελικό προϊόν. Επίσης, ο θειικός σίδηρος δεν ενδείκνυται για εφαρμογή σε προϊόντα μακράς διάρκειας, λόγω της καταλυτικής του δράσης στον οξειδωτικό ταγγισμό των φυσικά υπαρκτών ή προστιθέμενων λιπαρών, γεγονός που αλλοιώνει το τρόφιμο κι υποχρεωτικά μειώνει το προσδόκιμο ζωής του. Εκτός αυτού, υπάρχει περίπτωση κατά την πάροδο του χρόνου να προκαλέσει αλλαγές στο χρώμα και τη γεύση του προϊόντος, επηρεάζοντας την αποδοχή του από τους καταναλωτές. (Akhtar and Ashgar 2011)

Η παρουσία φυτικών οξέων, πολυφαινολών και ασβεστίου είναι γνωστό ότι επιδρά αρνητικά στη βιοδιαθεσιμότητα των μη αιματικών μορφών σιδήρου. Σε τέτοιες περιπτώσεις, υπάρχουν αποδείξεις ότι η ένωση  $\text{NaFeEDTA}$  αποτελεί καλύτερη επιλογή ενισχυτικού από τον θειικό σίδηρο, διότι ο σίδηρος του συμπλόκου EDTA παραμένει βιοδιαθέσιμος ακόμη και υπό την παρουσία παρεμποδιστών



απορρόφησης. Επιπλέον, λόγω της καλύτερης απορρόφησης και χημικής του σταθερότητας, δεν προκαλεί ταγγισμό των λιπαρών. Συνεπώς, η ένωση αυτή είναι κατάλληλη για εμπλουτισμό τροφών πλούσιων σε λιπαρά (όπως κέικ και άλλα γλυκίσματα από αλεύρι σίτου), τα οποία έως σήμερα ήταν δύσκολο να εμπλουτιστούν. Παράλληλα, ωστόσο, έχει αναπτυχθεί μία ανησυχία σχετικά με την κατανάλωση του NaFeEDTA, καθώς τα ημερήσια επίπεδα κατανάλωσής του στις αναπτυγμένες χώρες είναι υψηλά λόγω της χρήσης των ουσιών EDTA, NaEDTA και CaEDTA ως συντηρητικά. Το ανώτατο αποδεκτό όριο ημερήσιας πρόσληψης EDTA είναι τα 1,9 mg/kg ανά ημέρα. Αυτό σημαίνει ότι η προσθήκη του ως ενισχυτικό σιδήρου τίθεται υπό επιπλέον περιορισμούς, ώστε να μην υπερβαίνονται τα όρια ασφαλείας. Ταυτόχρονα, η κατανάλωσή των εμπλουτισμένων με NaFeEDTA τροφίμων είναι αλληλοεξαρτώμενη από τις υπόλοιπες διατροφικές συνήθειες του καταναλωτή, ο οποίος θα πρέπει να ελέγχει τους συνδυασμούς τροφίμων που επιλέγει.

Η ποσότητα του σιδήρου που προστίθεται στο αλεύρι σίτου καθώς και σε άλλα βασικά τρόφιμα δημητριακών (καλαμπόκι, λευκό ρύζι) πρέπει να κυμαίνεται από 25 ppm έως 80 ppm ανάλογα με τις ανάγκες σε σίδηρο του πληθυσμού και την εκτιμώμενη κατανάλωση του τροφίμου, που εμπλουτίζεται. Τα συνιστώμενα επίπεδα εμπλουτισμού, που ακολουθούν στον πίνακα 10, έχουν προταθεί από τον οργανισμό WHO βάσει της απόδοσης άλεσης του προϊόντος σίτου και της ημερήσιας κατανάλωσής του. (Blanco-Rojo and Vaquero 2018)(Akhtar and Ashgar 2011)

**Πίνακας 10 : Συνιστώμενα επίπεδα εμπλουτισμού ανάλογα με τύπο αλεύρου (Akhtar, Anjum, and Anjum 2011)**

Απόδοση άλεσης	Ενισχυτικό σιδήρου	Ημερήσια κατανάλωση σίτου (g/ημέρα)			
		<75 <sup>a</sup>	75-149	150-300	>30 <sup>b</sup>
Χαμηλή	NaFeEDTA	40 ppm	40 ppm	20 ppm	15 ppm
	Sulfate/Fumarate	60 ppm	60 ppm	30 ppm	20 ppm
	Ηλεκτρολυτικός Fe	ΔΣ <sup>c</sup>	ΔΣ	60 ppm	40 ppm
Υψηλή	NaFeEDTA	40 ppm	40 ppm	20 ppm	15 ppm

- a. Η κατά κεφαλήν ημερήσια κατανάλωση <75 g, ουσιαστικά δεν επιτρέπει την προσθήκη σημαντικού ποσού ενισχυτικού για να καλυφθούν οι ανάγκες των γυναικών της αναπαραγωγικής ηλικίας. Σε αυτήν την περίπτωση είναι ανάγκη να προσλαμβάνεται σίδηρος και από επιπλέον εμπλουτισμένες πηγές.
- b. Ελάχιστες χώρες έχουν κατά κεφαλήν κατανάλωση αλεύρου σίτου >300 g ανά ημέρα.

*c. ΔΣ : Δεν Συνιστάται, διότι τα υψηλά ποσοστά ηλεκτρολυτικού σιδήρου που απαιτούνται, θα αλλοίωναν τις οργανοληπτικές ιδιότητες του αλεύρου.*

Ο εμπλουτισμός αλεύρου σίτου με σίδηρο αποτελεί μια πρακτική, η οποία αν και επιτυχημένη, έχει αρκετά περιθώρια βελτίωσης. Οι ανάγκες και απαιτήσεις των καταναλωτών σχετικά τόσο με τη θρεπτική αξία όσο και με τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των τροφίμων συνεχώς αυξάνονται. Συνεπώς, στόχος είναι πλέον η μέγιστη δυνατή βιοδιαθεσιμότητα και ταυτόχρονα η βέλτιστη ποιότητα του τροφίμου που εμπλουτίζεται. Οι απαιτήσεις αυτές δεν μπορούν να καλυφθούν απόλυτα από τα έως τώρα επικρατέστερα ενισχυτικά σιδήρου, καθώς αυτά παρουσιάζουν, όπως περιγράφηκε, ορισμένα σημαντικά μειονεκτήματα και περιορισμούς.

Η πλέον ελπιδοφόρα λύση για ταυτόχρονη αποτελεσματική κάλυψη των απαιτήσεων που ανακύπτουν είναι η προσθήκη εγκλεισμένου σιδήρου στο αλεύρι σίτου και στα προϊόντα του. Η εν λόγω πρακτική, αν και είναι ακόμη υπό ανάπτυξη και μετρά ελάχιστες εφαρμογές, έχει ήδη επιδείξει ενθαρρυντικά αποτελέσματα τόσο ως προς την βιοδιαθεσιμότητα όσο και ως προς την ποιότητα του τελικού προϊόντος. Παράλληλα, προσδίδει και ορισμένες επιπλέον ενδιαφέρουσες προοπτικές στο προϊόν, στο οποίο εφαρμόζεται, οι οποίες θα ήταν ωφέλιμο να ερευνηθούν περαιτέρω. Ειδικότερα, τα οφέλη της ενσωμάτωσης εγκλεισμένου σιδήρου έναντι αδέσμευτου σε προϊόντα αλεύρου σίτου αναλύονται ως εξής:

- Αποφεύγεται η δέσμευση των μη αιματικών μορφών σιδήρου, όπως είναι ο θειικός σίδηρος, από το φυτικό οξύ του αλεύρου και των προϊόντων του, το οποίο ως γνωστόν δρα παρεμποδιστικά για την απορρόφηση. Σημειώνεται λοιπόν, αύξηση της βιοδιαθεσιμότητας.
- Δίνεται η δυνατότητα, λόγω αποφυγής της δράσης του φυτικού οξέος, επιλογής οποιουδήποτε άλλου ενισχυτικού σιδήρου, εκτός του NaFeEDTA, ακόμη και σε προϊόντα αλεύρου ολικής άλεσης ή άλλων κλασμάτων υψηλής απόδοσης άλεσης (άρα και υψηλής περιεκτικότητας σε φυτικό οξύ).
- Επιτυγχάνεται σταδιακή, ελεγχόμενη απελευθέρωση του σιδήρου στο γαστρεντερικό σύστημα, με αποτέλεσμα την ομαλότερη βιοδιαθεσιμότητα του.
- Αποφεύγονται αλλοιώσεις στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των προϊόντων αλεύρου, που αφορούν τη γεύση και το χρώμα, οι οποίες προκύπτουν από ενώσεις όπως ο θειικός σίδηρος
- Αποτρέπεται ο οξειδωτικός ταγγισμός των λιπαρών οξέων. Αυτό συνεπάγεται διατήρηση της ποιότητας του τελικού προϊόντος καθώς και αποφυγή ανεπιθύμητων οργανοληπτικών αλλοιώσεων.

- Δίνεται η δυνατότητα προσθήκης σιδήρου υψηλής βιοδιαθεσιμότητας (όπως ο θεικός σίδηρος) σε μεγαλύτερο εύρος προϊόντων αλεύρου σίτου, όπως κέικ, μπισκότα και διάφορα άλλα γλυκίσματα και σνακς. Οι συνταγές αυτών των προϊόντων είναι συνήθως σύνθετες και μπορεί να περιλαμβάνουν φυσικά ή πρόσθετα συστατικά όπως λιπαρά, προϊόντα γάλακτος, φρούτα ή λαχανικά και πολλά άλλα, τα οποία είτε δρουν ως παρεμποδιστές απορρόφησης είτε αλληλεπιδρώντας με το σίδηρο προκαλούν ποιοτικές και οργανοληπτικές αλλοιώσεις.
- Δίνεται η μοναδική ευκαιρία ταυτόχρονης προσθήκης σιδήρου και άλλου ενεργού παράγοντα, όπως το ιώδιο, τα οποία υπό άλλες συνθήκες θα δρούσαν ενάντια το ένα στο άλλο. Αξιοποιούνται λοιπόν στο έπακρο τα προϊόντα αλεύρου σίτου ως φορείς θρεπτικών συστατικών, γεγονός που τα καθιστά εκτός από βασικά προϊόντα διατροφής, τρόφιμα με ύψιστη διατροφική αξία.

Συνεπώς, ο εγκλεισμός σιδήρου αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο, που καθιστά ευέλικτο και αποδοτικότερο τον εμπλουτισμό του αλεύρου σίτου και των προϊόντων του (καθώς και άλλων τροφίμων). Συγχρόνως, παρέχει νέες προοπτικές για αναβάθμιση του ίδιου προϊόντος τόσο από διατροφικής όσο και από ευρύτερης ποιοτικής άποψης.

# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## 4.1 ΣΚΟΠΟΣ

Τα πειράματα της παρούσας εργασίας διεκπεραιώθηκαν στο εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων της Σχολής των Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Σκοπός της εργασίας υπήρξε ο εμπλουτισμός αρτοσκευασμάτων με εγκλεισμένο σίδηρο, ο οποίος πρωτίστως παρασκευάστηκε στο εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων. Έναυσμα για την επίτευξη του συγκεκριμένου στόχου στάθηκε η ανάγκη για πρόληψη μέσω διατροφής της ανεπάρκειας σιδήρου, η οποία αφορά μεγάλο ποσοστό του παγκόσμιου πληθυσμού. Η επιλογή του άρτου ως τρόφιμο, που εμπλουτίζεται με σίδηρο, οφείλεται στην αυξημένη του κατανάλωσή του ανά την υφήλιο, την υψηλή του θρεπτικότητα, αλλά τη μειωμένη ταυτόχρονα περιεκτικότητά του σε σίδηρο, λόγω της επεξεργασίας που υφίσταται. Προς αποφυγήν, ωστόσο, πιθανών οργανοληπτικών θεμάτων, που μπορεί να προκληθούν από τα πρόσθετα σιδήρου στον άρτο, γίνεται η απόπειρα προσθήκης εγκλεισμένου σιδήρου, στοχεύοντας παράλληλα και σε αύξηση της βιοδιαθεσιμότητάς του. Συνεπώς, η πειραματική διαδικασία της εργασίας διαχωρίζεται σε δύο μέρη. Το πρώτο μέρος αφορά τον εγκλεισμό άλατος σιδήρου, ειδικότερα του θεικού σιδήρου ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), σε ποικιλία μέσων εγκλεισμού. Ακολουθεί ποιοτικός και ποσοτικός χαρακτηρισμός των προϊόντων εγκλεισμού καθώς και μεταξύ τους σύγκριση. Συγκεκριμένα, τα εγκλειστικά μέσα συγκρίνονται ως προς την ικανότητά τους να αναπτύσσουν δεσμούς με το σίδηρο (ποιοτική εκτίμηση) αλλά και ως προς την απόδοση εγκλεισμού (ποσοτική εκτίμηση). Το δεύτερο μέρος περιλαμβάνει την επιλεκτική ενσωμάτωση των παραπάνω προϊόντων εγκλεισμού σε αλεύρι σίτου σε συγκεκριμένες ποσότητες, με σκοπό τον εμπλουτισμό του αλεύρου και συνεπώς του άρτου με σίδηρο σε δύο επίπεδα. Παράλληλα, το αλεύρι εμπλουτίζεται και με μη εγκλεισμένο σίδηρο στα ίδια επίπεδα. Η επιλογή των προϊόντων εγκλεισμού, που εμπλουτίζουν το αλεύρι, γίνεται βάσει των ποιοτικών και ποσοτικών χαρακτηρισμών τους, που προηγήθηκαν στο πρώτο τμήμα του πειράματος. Το εμπλουτισμένο αλεύρι μετατρέπεται σε άρτο, ο οποίος χαρακτηρίζεται ποιοτικά και οργανοληπτικά. Επίσης, υπολογίζεται η περιεκτικότητά του σε σίδηρο και διεξάγεται προσομοίωση συστήματος βιολογικής πέψης του με σκοπό τη μελέτη της βιοδιαθεσιμότητας του σιδήρου. Για σύγκριση των αποτελεσμάτων παρασκευάζεται και άρτος μη εμπλουτισμένος σε σίδηρο.

## 4.2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

### ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ-ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ-ΣΥΣΚΕΥΕΣ

Για την παρασκευή των προϊόντων εγκλεισμού, τη διαδικασία αρτοποιίας και τις μεθόδους ανάλυσης και προσομοίωσης πέψης χρησιμοποιούνται οι παρακάτω πρώτες ύλες και αντιδραστήρια.

#### Πυρήνας εγκλεισμού

- Ένυδρος θειικός σίδηρος,  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$
- Ασκορβικό οξύ

#### Υλικά εγκλεισμού

- Μαλτοδεξτρίνη (Syrals.A.)
- Αραβικό κόμμι (Sigma-Aldrich)
- Τροποποιημένο άμυλο (IngredionUKLimited)
- Ξανθάνη (Sigma-Aldrich)
- Ζελατίνη (from porcine skin Type A) (Sigma-Aldrich)
- Χιτοζάνη (Acros Organics)
- Πηκτίνη (Fisher Scientific UK)
- Αλγινικόνάτριο (Acros Organics)
- Κυκλοδεξτρίνη

#### Πρόσθετες ύλες για την παραγωγή προϊόντων εγκλεισμού

- Απιονισμένο νερό
- Διάλυμα οξικού οξέος 1%
- Διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου ( $\text{CaCl}_2$ ), σε συγκέντρωση 0,1M.
- Αιθανόλη καθαρότητας 96%

#### Πρώτες ύλες αρτοποιίας

- Αλεύρι σίτου (καστανό) (χορηγία της εταιρείας «Μύλοι Αυλίδας ΑΒΕΕ»)
- Κρυσταλλική ζάχαρη (εμπορικής προέλευσης)

- Ιωδιούχο αλάτι (εμπορικής προέλευσης)
- Στιγμαϊά ξηρή μαγιά αρτοποιίας (εμπορικής προέλευσης)

#### Αντιδραστήρια αναλυτικών μεθόδων

- Ορθο-φενανθρολίνη (Ortho-phenanthroline)
- KBr
- HNO<sub>3</sub> 65%
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%
- Πρότυπα διαλύματα σιδήρου 1,25 ppm, 2,5 ppm, και 5 ppm

#### Αντιδραστήρια για προσομοίωση πέψης

- Πεψίνη (Pepsin)
- Παγκρεατίνη (Pancreatin)
- Χολικά συστατικά (Bile extract)
- HCl 0,1N
- HCl 6N
- NaHCO<sub>3</sub> 0,1M

#### Εργαστηριακά όργανα και συσκευές

- Ηλεκτρονικός Ζυγός (620C, Precisa Instruments, Switzerland)
- Αναλυτικός Ζυγός
- Πλάκες ανάδευσης (IKA-WERKE EURO-ST, GmbH & CO.KG, Staufen, Germany)
- Συσκευή Υπερήχων (Elmasonic S 30)
- Ψεκαστήρας (οικιακής χρήσης)
- Φυγόκεντρος (WLW T54)
- Αντλία κενού
- Συσκευή Freeze Drying (Christ/Alpha 1-4DL, UK)
- Φασματόμετρο Υπεριώδους-Ορατού φωτός (Hitachi/U-2900, Japan)
- Υδραυλική πρέσα

- Φασματόμετρο Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Jasco/4200 με εξάρτημα ATR PRO 410-S)
- Φασματόμετρο Ατομικής Απορρόφησης (PerkinElmer 3300)
- Ηλεκτρικό Μίξερ (KenwoodChefKM400)
- Χρονόμετρο
- Θάλαμος σταθερής θερμοκρασίας (SanyoMIR-153)
- Κλίβανος (Thermawatt TG103)
- Αναλυτής υφής (Stable Micro Systems/TA-XT2i, UK)
- Χρωματόμετρο (Konica-Minolta/CR-200)
- Υδατόλουτρο
- Συσκευή μικροκυμάτων πέψης (με οξέα) (Microwave acid digestion apparatus) (Milestone Ethos/SK-10 High Pressure Rotor)
- Βασικά σκεύη εργαστηρίου και αναλώσιμα (ποτήρια ζέσεως, ογκομετρικές φιάλες, κωνικές φιάλες, ογκομετρικοί κύλινδροι, χωνιά μετάγγισης, σιφώνια, πουάρ, πιπέτες, τρυβλία, διηθητικό χαρτί, μαγνήτες ανάδευσης, αλουμινόχαρτο, parafilm, φόρμες αρτοποιίας).

## 4.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

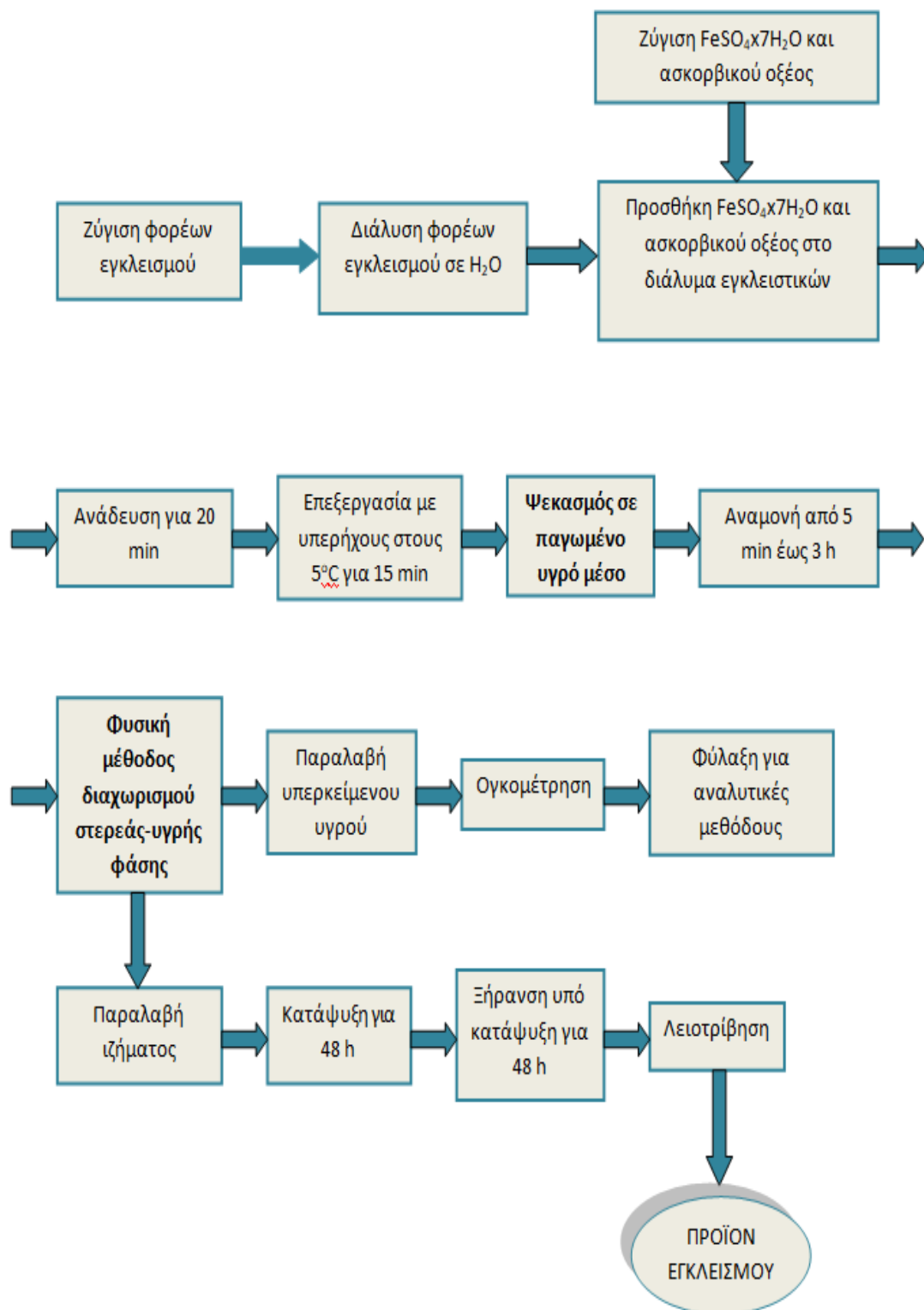
Η πειραματική διαδικασία αποτελείται από δύο μέρη, τα οποία είναι: Α) ο εγκλεισμός σιδήρου και Β) η ενσωμάτωση προϊόντων εγκλεισμού σε άρτο. Οι μέθοδοι και διεργασίες που εφαρμόστηκαν για κάθε πειραματικό μέρος περιγράφονται στη συνέχεια.

### Α) ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΕΓΚΛΕΙΣΜΟΥ

Για τον εγκλεισμό σιδήρου εφαρμόζονται δύο τροποποιημένες μέθοδοι ξήρανσης υπό κατάψυξη. Συγκρίνοντας τις δύο αυτές μεθόδους, η βασική τους τεχνική είναι η ίδια, ωστόσο οι μεταξύ τους παρατηρούμενες διαφορές άπτονται της ιδιαίτερης φύσης και των χαρακτηριστικών του εκάστοτε φορέα εγκλεισμού. Παρακάτω, δίνεται σχηματικά το κοινό διάγραμμα ροής των δύο μεθόδων και στη συνέχεια περιγράφονται τα στάδιά τους. Τα στάδια που αναγράφονται με σκούρα γραμματοσειρά αφορούν τις διαφορές μεταξύ των δύο μεθόδων.







Εικόνα 4.1 : Διάγραμμα ροής βασικής μεθόδου εγκλεισμού

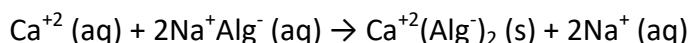
Οι επιμέρους διαδικασίες του διαγράμματος ροής μπορούν να αναλυθούν περαιτέρω:

- Ζύγιση φορέων εγκλεισμού: Σε ηλεκτρονικό ζυγό ζυγίζεται η επιλεγείσα ποσότητα εγκλειστικών μέσων με ακρίβεια  $\pm 0,1$  g.
- Διάλυση φορέων εγκλεισμού σε απιονισμένο νερό: Η καθορισμένη ποσότητα εγκλειστικών μέσων μεταφέρεται εντός ποτηριού ζέσεως, που περιέχει επαρκή ποσότητα απιονισμένου νερού. Με χρήση μαγνήτη ακολουθεί ανάδευση σε πλάκα ανάδευσης μέχρι διάλυσης των εγκλειστικών μέσων. Η απαιτούμενη ποσότητα νερού, συνεπώς και το μέγεθος του ποτηριού ζέσεως, όπως επίσης και οι συνθήκες (θέρμανση ή μη, προσθήκη επιπλέον ουσιών) και ο χρόνος ανάδευσης ποικίλει ανάλογα με τα εκάστοτε εγκλειστικά μέσα και τις ιδιότητες διαλυτότητάς τους.
- Ζύγιση άλατος  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  και ασκορβικού οξέος: Σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας τοποθετείται σκαφίδιο και μηδενίζεται η ένδειξη. Μέσα στο σκαφίδιο ζυγίζεται η κατάλληλη ποσότητα σιδήρου και κατόπιν ασκορβικού οξέος. Η αναλογία άλατος σιδήρου/ασκορβικού οξέος είναι πάντα σταθερή και ίση με 1:15. Η ποσότητα άλατος σιδήρου εξαρτάται από την ποσότητα των μέσων εγκλεισμού.
- Ανάδευση προκύπτοντος διαλύματος για 20 min: Κατά την κοινή ανάδευση των εγκλειστικών με το άλας σιδήρου και το ασκορβικό οξύ, προκύπτουν οι επιθυμητοί δεσμοί μεταξύ τους.
- Επεξεργασία με υπερήχους στους  $5^\circ\text{C}$ : Το διάλυμα υφίσταται επεξεργασία με υπερήχους στη συσκευή υπερήχων ElmasonicS 30 σε συνθήκες  $5^\circ\text{C}$ , με ρυθμό δόνησης 5,0 s για 15 min. Κατά το στάδιο αυτό το διάλυμα απαλλάσσεται από τις φυσαλίδες αέρα, που κρατούνται παγιδευμένες στο σώμα του. Επίσης, είναι δυνατόν και σε αυτό το στάδιο να συνεχιστεί η ανάπτυξη επιθυμητών δεσμών μεταξύ σιδήρου και εγκλειστικών μέσων. Παράδειγμα αποτελεί η αλληλεπίδραση του σιδήρου με την καρβοξυλική ομάδα του αραβικού κόμμεος και ο σχηματισμός ιοντικού/ηλεκτροστατικού δεσμού.
- Ψεκάσμός σε βοηθητικό διάλυμα: Το στάδιο αυτό περιλαμβάνει την πρώτη και ουσιαστικότερη διαφορά μεταξύ των δύο παρόμοιων μεθόδων εγκλεισμού που ακολουθούνται. Η διαφορά αφορά το υγρό μέσο, στο οποίο ψεκάζεται το διάλυμα σιδήρου/εγκλειστικών. Τα δύο διαφορετικά υγρά μέσα που χρησιμοποιούνται είναι αφ' ενός η αιθανόλη καθαρότητας 96% και αφ' ετέρου το διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου ( $\text{CaCl}_2$ ) 0,1M, το οποίο έχει

προπαρασκευαστεί. Τα υγρά αυτά μέσα χρησιμοποιούνται αμφότερα, εφόσον έχουν πρωτίστως ψυχθεί σε θερμοκρασία 3°C-4°C, εντός ψυγείου.

Ο ψεκάσμος πραγματοποιείται με απλή εμπορική συσκευή ψεκάσμου οικιακής χρήσης, η οποία προμηθεύεται από την αγορά.

Το διάλυμα CaCl<sub>2</sub> χρησιμοποιείται στην περίπτωση που στο συνδυασμό εγκλειστικών μέσων εμπεριέχεται το αλγινικό νάτριο. Αναφέρεται και ως παράγοντας σκλήρυνσης, καθώς συμβάλλει στη σκλήρυνση των καψουλών εγκλεισμού. Κατά τη διαδικασία σκλήρυνσης, ιόντα ασβεστίου (Ca<sup>+2</sup>) από το διάλυμα CaCl<sub>2</sub> διαχέονται στα σταγονίδια αλγινικού και οδηγούν σε διασταυρο-σύνδεση των καταλοίπων του γουλουρονικού οξέος (guluronic acid). Αυτή η αντίδραση οδηγεί στη σκλήρυνση του υλικού τοιχώματος της κάψουλας και μπορεί να εκφραστεί με την παρακάτω αντίδραση:



Η ενδεδειγμένη αναλογία διαλύματος σιδήρου/εγκλειστικών-διαλύματος CaCl<sub>2</sub> 0,1M είναι η 1:5.

Από την άλλη πλευρά, η αιθανόλη (96%) χρησιμοποιείται ως υγρό μέσο ψεκάσμου στην περίπτωση όλων των άλλων συνδυασμών εγκλειστικών μέσων, που δεν περιλαμβάνουν αλγινικό νάτριο. Η αιθανόλη καλείται μέσο αφυδάτωσης, εφόσον ερχόμενη σε επαφή με τα υλικά εγκλεισμού, τα αφυδατώνει, συμβάλλοντας έτσι στο σχηματισμό των επιθυμητών καψουλών. Η αναλογία διαλύματος σιδήρου/ εγκλειστικών-αιθανόλης, που επιλέγεται είναι η 1:10.

Κατά τον ψεκάσμό του διαλύματος σιδήρου/εγκλειστικών στο κατάλληλο υγρό μέσο (είτε στην αιθανόλη είτε στο διάλυμα CaCl<sub>2</sub> 0,1M) σχηματίζεται στερεή φάση, η οποία μελλοντικά θα αποτελέσει το προϊόν εγκλεισμού.

Εκτός από τις βιβλιογραφικές υποδείξεις και επεξηγήσεις σχετικά με το κατάλληλο υγρό μέσο ψεκάσμου, επιχειρήθηκαν και πειράματα, κατά τα οποία δοκιμάστηκε ψεκάσμος των διαλυμάτων σιδήρου/ εγκλειστικών στο μη ενδεδειγμένο υγρό μέσο. Τα διαλύματα εγκλειστικών μέσων με περιεχόμενο αλγινικό νάτριο, δηλαδή, ψεκάστηκαν σε αιθανόλη (96%), ενώ τα διαλύματα εγκλειστικών χωρίς αλγινικό νάτριο ψεκάστηκαν σε διάλυμα CaCl<sub>2</sub> 0,1M. Το αποτέλεσμα των πειραμάτων ήταν ο μη σχηματισμός της επιθυμητής στερεής φάσης, συνεπώς η εναλλακτική αυτή απορρίφθηκε.

- Αναμονή για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα: Κατά τον ψεκάσμο του διαλύματος σιδήρου/εγκλειστικών στο κατάλληλο υγρό μέσο σχηματίζεται σχεδόν ακαριαία στερεή φάση. Ωστόσο, είναι απαραίτητο να δοθεί ένα χρονικό περιθώριο, ώστε να ολοκληρωθεί ο σχηματισμός συσσωματωμάτων, και έτσι να ληφθεί μεγαλύτερη ποσότητα προϊόντος εγκλεισμού. Στην περίπτωση που το υγρό μέσο είναι η αιθανόλη, ο χρόνος αναμονής είναι ελάχιστος και ίσος περίπου με 5 min. Στην περίπτωση του διαλύματος  $\text{CaCl}_2$  0,1M, η αναμονή διαρκεί περισσότερο, περίπου 3 h.
- Φυσική μέθοδος διαχωρισμού στερεής-υγρής φάσης: Το στάδιο αυτό αποτελεί το δεύτερο σημείο που διαφοροποιεί τις δύο μεθόδους. Η επεξεργασία διαχωρισμού είναι είτε η φυγοκέντρηση είτε η διήθηση υπό κενό. Ειδικότερα, στην περίπτωση που το υγρό μέσο ψεκάσμου είναι η αιθανόλη, η στερεή φάση που σχηματίζεται έχει τη μορφή μικρών σωματιδίων, ενωμένων σε συσσωματώματα, τα οποία ωστόσο είναι εύκολο να διαχωριστούν με χρήση γυάλινης ράβδου. Για το λόγο αυτό, επιλέγεται για την απομόνωσή τους η μέθοδος της φυγοκέντρησης με τη συσκευή WLWT54 για 10 min και με ταχύτητα 5000 rpm. Για τη φυγοκέντρηση, αρχικά το δείγμα μεταγγίζεται εντός φορητών ειδικών δοχείων/δειγματοφορέων της συσκευής. Τα δοχεία με το περιεχόμενο δείγμα ζυγίζονται διαδοχικά σε ηλεκτρονικό ζυγό και μέσω προσθαφαιρέσεων δείγματος επιδιώκεται κοινό βάρος ανά δύο με ακρίβεια 0,1 g. Στη συνέχεια, τα δοχεία φέρονται εντός της συσκευής της φυγοκέντρου, όπου τα ισοβαρή δοχεία τοποθετούνται αντιδιαμετρικά. Στην περίπτωση διαλύματος  $\text{CaCl}_2$  0,1M, η δημιουργούμενη στερεή φάση έχει τη μορφή συμπαγούς πλέγματος, το οποίο δεν διασπάται εύκολα με μικρή μηχανική καταπόνηση. Συνεπώς, επιλέγεται η μέθοδος της διήθησης υπό κενό.
- Διαχείριση υπερκείμενου υγρού: Το υπερκείμενο υγρό που διαχωρίζεται από τη στερεή φάση, παραλαμβάνεται είτε σε ποτήρια ζέσεως κατόπιν φυγοκέντρησης είτε απευθείας στην κωνική φιάλη, που χρησιμοποιείται στη διήθηση υπό κενό. Ακολουθεί η μέτρηση του όγκου του σε ογκομετρικό κύλινδρο κατάλληλου μεγέθους και σημειώνεται η ένδειξη. Στη συνέχεια αξιοποιείται άμεσα για την αναλυτική μέθοδο υπολογισμού της απόδοσης εγκλεισμού (περιγράφεται στις αναλύσεις-μετρήσεις).
- Παραλαβή ιζήματος: Η στερεή φάση που διαχωρίζεται με την κατάλληλη μέθοδο, παραλαμβάνεται είτε από τα δοχεία της φυγοκέντρου είτε από το διηθητικό χαρτί με τη βοήθεια γυάλινης ράβδου ή σπαθίδας εντός τρυβλίων. Τα τρυβλία σφραγίζονται με το πώμα τους και parafilm.

- Κατάψυξη για 48 h: Τα τρυβλία τοποθετούνται σε καταψύκτη στους  $-40^{\circ}\text{C}$  για 48 h.
- Ξήρανση υπό κατάψυξη για 48 h: Τα τρυβλία τοποθετούνται εντός της συσκευής ξήρανσης υπό κατάψυξη, εφόσον πρώτα αφαιρεθεί το κάλυμμα τους και παραμένουν εκεί για 48 h.
- Λειοτρίβηση: Τα υλικά που παραλαμβάνονται από τη συσκευή ξήρανσης υπό κατάψυξη λειοτριβούνται ως επί το πλείστον χειροκίνητα σε μύλο άλεσης, αποκτώντας μορφή πούδρας εύκολης ροής. Υπάρχουν ωστόσο και περιπτώσεις υλικών, κυρίως εκείνων που περιέχουν αλγινικό νάτριο, τα οποία απαιτούν επεξεργασία με μπλέντερ, καθώς είναι σε μορφή ινών. Τα προϊόντα λειοτρίβησης αποτελούν τα τελικά προϊόντα εγκλεισμού, τα οποία επαναφέρονται στα τρυβλία τους και φυλάσσονται σφραγισμένα εντός ξηραντήρα. (Gupta et al. 2015)(Gupta, Chawla, and Arora 2015)

## **B) ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΑΡΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΜΕ ΕΠΛΟΥΤΙΣΜΕΝΟ ΑΛΕΥΡΙ ΣΙΤΟΥ ΜΕ ΕΓΚΛΕΙΣΜΕΝΟ ΣΙΔΗΡΟ**

Το δεύτερο κυρίως τμήμα της πειραματικής διαδικασίας αφορά την παραγωγή άρτου από αλεύρι σίτου το οποίο μπορεί να έχει εμπλουτιστεί με σίδηρο, εγκλεισμένο ή μη. Οι κατάλληλες ποσότητες και αναλογίες των συστατικών του άρτου, εμπλουτισμένου ή μη, αναφέρονται στον πίνακα 11, ενώ η διαδικασία παρασκευής του περιγράφεται παρακάτω.

Αρχικά, ζυγίζονται τα στερεά συστατικά του άρτου σε ηλεκτρονικό ζυγό με ακρίβεια  $0,01\text{ g}$  και φέρονται εντός του κάδου του αναμίκτη. Το μίγμα στερεών αναδεύεται πρώτα χειροκίνητα με χρήση πλαστικού κουταλιού και έπειτα στην ελάχιστη ταχύτητα του αναμίκτη (ταχύτητα 1), έτσι ώστε να γίνει ομοιόμορφη διασπορά των υλικών. Στη συνέχεια, προστίθεται το νερό και το μίγμα αναδεύεται για 2 min στην ταχύτητα 2 και κατόπιν για 8 min στην ταχύτητα 4 (μεσαία ταχύτητα). Εφόσον το ζυμάρι σχηματιστεί, χωρίζεται σε τμήματα των  $80 \pm 0,1\text{ g}$ , τα οποία μορφοποιούνται σε σχήμα σφαιρικό και τοποθετούνται σε ατομικές χάρτινες φόρμες μίας χρήσης. Οι φόρμες μεταφέρονται εντός θαλάμου σταθερής θερμοκρασίας στους  $38^{\circ}\text{C}$  για 30 min, όπου διεξάγεται η δράση της μαγιάς αρτοποιίας και επακόλουθα η διόγκωση του άρτου. Μετά το πέρας των 30 min, οι φόρμες μεταφέρονται εντός κλιβάνου, ο οποίος έχει προθερμανθεί στους  $200^{\circ}\text{C}$  και αφήνονται εκεί για 20 min. Τέλος, οι φόρμες αφαιρούνται από τον κλίβανο και αφήνονται σε ηρεμία, έως ότου αποκτήσουν σταθερή θερμοκρασία περιβάλλοντος.

**Πίνακας 11 : Ποσότητες και αναλογίες συστατικών για την παρασκευή άρτου από αλεύρι σίτου, εμπλουτισμένου ή μη**

Συστατικό	Ποσότητα (g)	Αναλογία ως προς αλεύρι (%)
Αλεύρι σίτου	500	100
Νερό	300 (mL)	60
Ζάχαρη	20	4
Αλάτι	7,5	1,5
Μαγιά	7,5	1,5
Πρόσθετο σιδήρου (εγκλεισμένου ή μη)	Ποικίλει	Ποικίλει

Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι η ποσότητα του πρόσθετου σιδήρου ποικίλει ανάλογα με το επίπεδο στο οποίο επιθυμείται να εμπλουτιστεί το αλεύρι και με την περιεκτικότητα σε σίδηρο του εκάστοτε προϊόντος εγκλεισμού. Γενικά, οι τιμές αυτές κυμαίνονται από 0,086% w/w έως 0,582% w/w (για τα προϊόντα εγκλεισμού) ως προς το αλεύρι.

#### 4.4 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

Για το σχεδιασμό των πειραμάτων της παρούσας διπλωματικής έγινε ο εξής διαχωρισμός τους σε δύο τμήματα. Το πρώτο τμήμα αφορά συνοπτικά τον εγκλεισμό σιδήρου σε ποικίλα μέσα εγκλεισμού. Το δεύτερο τμήμα, το οποίο έπεται χρονικά και αποτελεί εξέλιξη του πρώτου τμήματος είναι η ενσωμάτωση των προϊόντων εγκλεισμού σιδήρου σε άρτο. Αναλυτικά, περιγράφονται παρακάτω.

Το πρώτο μέρος περιλαμβάνει τον εγκλεισμό άλατος θειικού σιδήρου ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), σε συνδυασμό με ενισχυτικό απορρόφησης ασκορβικό οξύ σε αναλογία 1:15. Ο εγκλεισμός πραγματοποιείται με δύο τροποποιημένες εκδοχές της μεθόδου ξήρανσης υπό κατάψυξη. Σε κάθε μέθοδο αντιστοιχεί μία πειραματική σειρά (συνολικά 2 πειραματικές σειρές), για την οποία χρησιμοποιούνται ως φορείς εγκλεισμού ποικίλα μέσα και συνδυασμοί τους. Η αναλογία πυρήνα/φορέα εγκλεισμού είναι είτε 1:20 είτε 1:10. Ακολουθεί ποιοτικός έλεγχος επίτευξης του

εγκλεισμού μέσω φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier, με σκοπό τη διαπίστωση δημιουργίας ή μη δεσμών μεταξύ του σιδήρου και των μέσων εγκλεισμού. Η μελέτη αυτή απαιτεί τη σύγκριση μεταξύ των προϊόντων εγκλεισμού και αντίστοιχων προϊόντων που παρασκευάστηκαν με τα ίδια μέσα εγκλεισμού και με την ίδια διαδικασία άνευ σιδήρου. Επίσης, ο εγκλεισμός χαρακτηρίζεται ποσοτικά, υπολογίζοντας έμμεσα την απόδοση εγκλεισμού με μέθοδο φωτομετρίας ορατού φωτός.

Κατά το δεύτερο μέρος, διεξάγονται δύο σειρές πειραμάτων. Οι σειρές αυτές περιλαμβάνουν την παρασκευή άρτου από αλεύρι σίτου, το οποίο έχει εμπλουτιστεί με σίδηρο, εγκλεισμένο ή μη, κατά 15 ppm και 40 ppm αντίστοιχα. Παράλληλα, παρασκευάζεται τυφλό δείγμα άρτου, χωρίς δηλαδή προσθήκη σιδήρου. Τα προϊόντα εγκλεισμού που ενσωματώνονται στο αλεύρι είναι εκείνα που παρουσίασαν τα καλύτερα αποτελέσματα κατά τον ποιοτικό και ποσοτικό χαρακτηρισμό τους στο πρώτο μέρος. Τα δείγματα εμπλουτισμένου άρτου καθώς και το τυφλό δείγμα εξετάζονται ως προς ορισμένα ποιοτικά τους χαρακτηριστικά. Ειδικότερα, εξετάζονται το χρώμα κόρας και ψίχας με χρωματόμετρο καθώς και τα χαρακτηριστικά υφής του ωμού ζυμαριού, του ζυμαριού κατόπιν δράσης της μαγιάς και του άρτου (κόρας και ψίχας), όπως η σκληρότητα, η ελαστικότητα και η συνεκτικότητα με αναλυτή υφής. Επίσης, προσδιορίζεται ο περιεχόμενος σίδηρος στα δείγματα άρτου καθώς και η βιοδιαθεσιμότητα του. Ο περιεχόμενος σίδηρος μετράται με Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης. Για την εκτίμηση της βιοδιαθεσιμότητας ακολουθείται διαδικασία *in vitro* πέψης των δειγμάτων. Μετά τη διαδικασία πέψης, μετράται η συγκέντρωση σιδήρου (επίσης με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης) στο κλάσμα που θεωρητικά απορροφάται από τον οργανισμό και συγκρίνεται με τη συνολική ποσότητα σιδήρου του εκάστοτε δείγματος. Η βιοδιαθεσιμότητα εκφράζεται ως ποσοστό επί τοις εκατό του σιδήρου που απορροφάται από τον οργανισμό ως προς το συνολικό σίδηρο του δείγματος. Σαφώς, πραγματοποιούνται συγκρίσεις ως προς τον περιεχόμενο σίδηρο και τη βιοδιαθεσιμότητα μεταξύ των δειγμάτων εμπλουτισμένου και μη άρτου.

Για την καλύτερη κατανόηση των δύο πειραματικών τμημάτων, ακολουθεί η παρουσίασή σε πίνακες των επιμέρους πειραματικών σειρών τους.

#### A) ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΣΕΙΡΕΣ ΕΓΚΛΕΙΣΜΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ

**Πίνακας 12 : Πειράματα εγκλεισμού που παρήχθησαν με υγρό μέσο ψεκασμού αιθανόλη και μέθοδο διαχωρισμού φυγοκέντρηση**

Πείραμα	Μέσα εγκλεισμού	Αναλογία πυρήνα/φορέα	Επιπλέον ουσίες	Ολικά στερεά (%w/v)	Θεωρητική περιεκτικότητα σε Fe (% w/w)
---------	-----------------	-----------------------	-----------------	---------------------	--

1	MD	1:20	-	28,10	0,96
2	GA	1:20	-	30,00	0,96
3	MD:GA:MS (4:1:1)	1:20	-	25,28	0,96
4	MD:GA:MS (3:1:2)	1:20	-	22,98	0,96
5	MD:XG:MS (4:1:1)	1:20	-	2,53	0,96
6	Pectin:MD (1:2)	1:20	-	5,73	0,96
7	Pectin:GA (1:2)	1:20	-	5,44	0,96
8	Gelatin:GA (1:2)	1:10	-	3,32	1,92
9	Chitosan:GA (1:1)	1:10	Διάλυμα οξικού οξέος 1%	1,58	1,92
10	XG:GA (1:1)	1:10	-	1,93	1,92
11	Gelatin:XG (1:1)	1:10	-	1,38	1,92
12	Cyclodextrin	1:20	-	2,11	0,96

Επεξηγούνται οι συντομογραφίες:

MD : Maltodextrin

GA : Gum Arabic



MS : Modified Starch

XG : Xanthan Gum και ελληνικά

**Πίνακας 13 : Προϊόντα εγκλεισμού που παρήχθησαν με υγρό μέσο ψεκάσμού διάλυμα CaCl<sub>2</sub> 0,1M και μέθοδο διαχωρισμού διήθηση υπό κενό**

Πείραμα	Μέσα εγκλεισμού	Αναλογία πυρήνα/φορέα	Επιπλέον ουσίες	Ολικά στερεά (%w/v)	Θεωρητική περιεκτικότητα σε Fe (% w/w)
1	SA:MS (1:1)	1:10	-	2,21	1,92
2	SA:Pectin (1:1)	1:10	-	2,21	1,92
3	Chitosan:SA (1:2)	1:10	Διάλυμα οξικού οξέος 1%	1,66	1,92

Επεξηγείται η συντομογραφία :

SA : SodiumAlginate και ελληνικά

## **Β) ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΣΕΙΡΕΣ ΑΡΤΟΠΟΙΗΣΗΣ**

**Πίνακας 14 : Σειρά πειραμάτων αρτοποίησης με εμπλουτισμένο αλεύρι σίτου με εγκλεισμένο ή μη σίδηρο κατά 15 ppm**

Πείραμα	Μέσο εγκλεισμού	Ποσότητα προστιθέμενου προϊόντος εγκλεισμού ή σιδήρου (g)	Αναλογία ως προς αλεύρι/παρτίδα (%)
1	-	$37,32 \times 10^{-3}$ FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	$7,5 \times 10^{-3}$
2	GA	0,87	0,174

3	MD	0,98	0,196
4	MD:GA:MS (4:1:1)	1,07	0,214
5	MD:GA:MS (3:1:2)	1,09	0,218
6	MD:XG:MS (4:1:1)	0,96	0,192
7	GA:Gelatin	0,43	0,086
8	GA:Pectin	0,81	0,162
9	MD:Pectin	1,01	0,202

**Πίνακας 15 :** Σειρά πειραμάτων αρτοποιήσης με εμπλουτισμένο αλεύρι σίτου με εγκλεισμένο ή μη σίδηρο κατά 40 ppm

Πείραμα	Μέσο εγκλεισμού	Ποσότητα προστιθέμενου προϊόντος εγκλεισμού ή σιδήρου (g)	Αναλογία ως προς αλεύρι/παρτίδα (%)
1	-	0,100 FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0,020
2	GA	2,30	0,460
3	GA:Gelatin	1,15	0,230
4	MD:GA:MS (4:1:1)	2,82	0,564
5	MD:GA:MS (3:1:2)	2,91	0,582
6	MD:Pectin	2,69	0,538

## 4.5 ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ-ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

### Α) ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ-ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΕΓΚΛΕΙΣΜΟΥ

#### Ποιοτικός έλεγχος επίτευξης εγκλεισμού μέσω Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Η μελέτη των προϊόντων εγκλεισμού με τη μέθοδο FTIR, προϋποθέτει την παρασκευή μίας επιπλέον σειράς προϊόντων, τα οποία στη συνέχεια θα καλούνται προϊόντα άνευ σιδήρου, με τα οποία πραγματοποιούνται συγκρίσεις και κρίνεται αν τελικά επιτυγχάνεται ο εγκλεισμός. Πιο συγκεκριμένα, για κάθε προϊόν εγκλεισμού παρασκευάζεται αντίστοιχο προϊόν με ακριβώς την ίδια τροποποιημένη μέθοδο Freeze Drying, που αποτελείται από τα ίδια μέσα εγκλεισμού στις ίδιες αναλογίες (όταν πρόκειται για μίγμα), αλλά άνευ άλατος σιδήρου και ασκορβικού οξέος. Ταυτόχρονα, μελετάται η ανάπτυξη δεσμών μεταξύ των φορέων εγκλεισμού στην περίπτωση μιγμάτων. Για το λόγο αυτό, παρασκευάζεται μίγμα που αποτελείται από τρία υλικά εγκλεισμού, τα οποία αναμιγνύονται απλά, χωρίς να υποστούν την επεξεργασία που υφίσταται το αντίστοιχο προϊόν (με τα ίδια υλικά εγκλεισμού) άνευ σιδήρου.

Όλα τα προϊόντα που παρασκευάστηκαν (προϊόντα εγκλεισμού, προϊόντα άνευ σιδήρου και ανεπεξέργαστα μέσα εγκλεισμού) φέρονται σε μορφή παστίλιας, η οποία προβλέπεται για τη μελέτη στερεών δειγμάτων στο φασματόμετρο FTIR. Για την παρασκευή παστίλιας, δείγμα περίπου 1-2 mg έκαστου προϊόντος λειοτριβείται σε μύλο άλεσης καθώς αναμιγνύεται με KBr σε αναλογία περίπου 1:40 (δείγμα/ KBr). Το προκύπτον μίγμα δείγματος/ KBr μεταφέρεται εντός υδραυλικής πρέσας, όπου με άσκηση πίεσης μετατρέπεται σε παστίλια.

Στη συνέχεια, η παστίλια κάθε δείγματος τοποθετείται σε ειδικό δειγματοφορέα του φασματόμετρου και λαμβάνονται φάσματα με περιθώριο σφάλματος  $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ . Για τη σύγκριση δειγμάτων, επιβάλλεται μέσω του λειτουργικού προγράμματος του φασματόμετρου, επικάλυψη των φασμάτων των δειγμάτων που επιθυμείται να συγκριθούν. Ειδικότερα, εξετάζεται η δημιουργία ή η κατάργηση κορυφών μεταξύ των δειγμάτων και ακολουθεί βιβλιογραφική διερεύνηση και εξήγηση των αποτελεσμάτων.

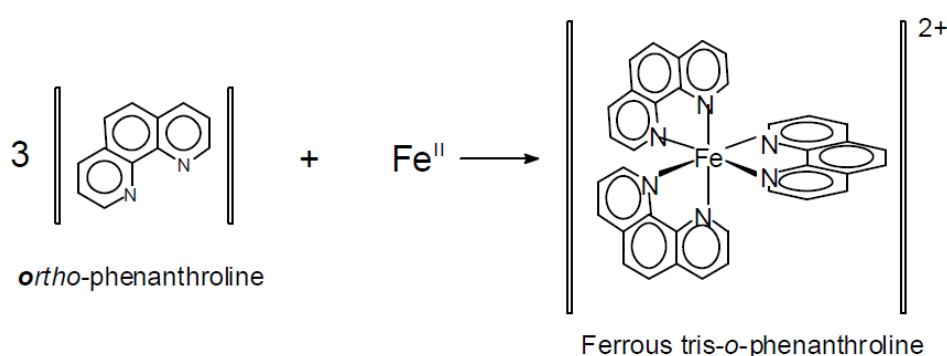
Το λογισμικό πρόγραμμα που χρησιμοποιείται για τη διεξαγωγή και επεξεργασία των αποτελεσμάτων της FTIR είναι το Spectra Manager Version 2, ενώ οι επιμέρους παράμετροι παρατίθενται στον πίνακα:

**Πίνακας 16 : Παράμετροι λειτουργίας FTIR**

Παράμετρος	Τιμή-Είδος
Scanner Range	4000-400 $\text{cm}^{-1}$
Resolution	4 $\text{cm}^{-1}$
Accumulation	32
Detector	TGS

Υπολογισμός απόδοσης εγκλεισμού μέσω Φωτομετρίας Ορατού

Η απόδοση εγκλεισμού για το εκάστοτε προϊόν υπολογίζεται έμμεσα, μετρώντας μέσω φωτόμετρου την ποσότητα σιδήρου, που δεν δεσμεύεται από το φορέα εγκλεισμού. Η συγκεκριμένη μέθοδος φωτομετρίας βασίζεται στην απορρόφηση ορατού φωτός από το ερυθρού χρώματος σύμπλοκο που δημιουργεί ο δισθενής σίδηρος ( $\text{Fe}^{+2}$ ) με το αντιδραστήριο ορθο-φενανθρολίνη (o-phenanthroline), όπως φαίνεται παρακάτω.



**Εικόνα 4.2 : Σύμπλοκο σιδήρου-ο-φενανθρολίνης**

Αρχικά, παρασκευάζεται διάλυμα του αντιδραστηρίου o-phenanthroline στην προβλεπόμενη συγκέντρωση 0,3% ως εξής:

- Σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας, ζυγίζονται 0,3 g του αντιδραστηρίου o-phenanthroline (σε μορφή σκόνης).
- Η ποσότητα των 0,3 g μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσεως που περιέχει επαρκή ποσότητα απιονισμένου νερού, μικρότερη ωστόσο από 100 mL.
- Το ποτήρι ζέσεως μεταφέρεται σε πλάκα μαγνητικής ανάδευσης και με τη βοήθεια μαγνήτη, ακολουθεί ανάδευση υπό θέρμανση μέχρι τελικής διαλυτοποίησης του αντιδραστηρίου.

- Το διάλυμα μεταφέρεται με χωνί μετάγγισης σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL, όπου ακολουθεί πλήρωση με απιονισμένο νερό έως τη χαραγή.

Στη συνέχεια, η μέθοδος απαιτεί την κατασκευή καμπύλης αναφοράς. Για το σκοπό αυτό, ακολουθούνται τα εξής βήματα:

- Παρασκευάζεται πρότυπο διάλυμα σιδήρου συγκέντρωσης 0,25 g/L. Ειδικότερα, σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας ζυγίζονται 1,244 g άλατος  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ , ποσότητα η οποία αντιστοιχεί σε 0,25 g σιδήρου. Η ποσότητα άλατος μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσεως, που περιέχει επαρκή ποσότητα νερού, μικρότερη του ενός λίτρου. Ακολουθεί ανάδευση του υγρού σε πλάκα ανάδευσης με τη βοήθεια μαγνήτη, μέχρι τελικής διαλυτοποίησης του άλατος σιδήρου. Τέλος, το διάλυμα μεταγγίζεται με χωνί σε ογκομετρική φιάλη του 1 L, όπου ακολουθεί πλήρωση με απιονισμένο νερό έως τη χαραγή.
- 25 mL προτύπου διαλύματος μεταγγίζονται σε φιάλη των 500 mL και ακολουθεί πλήρωση με απιονισμένο νερό έως τη χαραγή. Το διάλυμα αυτό ονομάζεται εφεξής «αρχικό διάλυμα σιδήρου».
- Χρησιμοποιώντας σιφώνια των 10 mL και 25 mL, μεταγγίζονται εντός 6 ογκομετρικών φιαλών των 50 mL, ποσότητες των 4 mL, 8 mL, 10 mL, 12 mL, 14 mL, και 16 mL αντίστοιχα του «αρχικού διαλύματος σιδήρου».
- Σε κάθε μία από τις παραπάνω 6 ογκομετρικές φιάλες μεταφέρονται με σιφώνι των 5 mL, 4 mL διαλύματος o-phenanthroline 0,3%. Ακολουθεί πλήρωση με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή και ανακίνηση.
- Πραγματοποιείται σάρωση στο φωτόμετρο για την εύρεση του μήκους κύματος στο οποίο το σύμπλοκο σιδήρου παρουσιάζει τη μέγιστη απορρόφηση. Το εν λόγω μήκος κύματος βρίσκεται ότι είναι τα 505 nm.
- Μετράται η απορρόφηση στα 505 nm των 6 διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης, που παρασκευάστηκαν νωρίτερα.

Αφού ολοκληρωθούν τα παραπάνω βήματα, λαμβάνονται 6 ζεύγη συγκέντρωσης (C)-απορρόφησης (A), οι τιμές των οποίων παρατίθενται στον πίνακα 17.

**Πίνακας 17 : Ζεύγη τιμών Συγκέντρωσης σιδήρου-Απορρόφησης**

C Σιδήρου (mg/mL)	A
0,0010	0,1960
0,0020	0,4015

0,0025	0,4830
0,0030	0,6045
0,0035	0,6980
0,0040	0,8265

Θεωρώντας γραμμική σχέση μεταξύ συγκέντρωσης και απορρόφησης, σύμφωνα με το νόμο *Beer-Lambert*, βρίσκεται μέσω επεξεργασίας των δεδομένων στο πρόγραμμα Excel η εξής συνάρτηση:

- $A = 207,4 C - 0,018, \quad R^2 = 0,997$

Πριν επιχειρηθεί η μέτρηση των δειγμάτων άγνωστης συγκέντρωσης, είναι απαραίτητη η παρασκευή 2 τυφλών δειγμάτων, τα οποία περιέχουν ο-rhenanthroline, αλλά όχι σίδηρο. Η παρασκευή τους γίνεται όπως περιγράφεται παρακάτω:

- Για το πρώτο τυφλό δείγμα, μεταφέρονται 2 mL διαλύματος ο-rhenanthroline σε ογκομετρική φιάλη των 25 mL και ακολουθεί πλήρωση με απιονισμένο νερό έως τη χαραγή.
- Για το δεύτερο τυφλό δείγμα μεταφέρονται και πάλι 2 mL διαλύματος ο-rhenanthroline σε άλλη ογκομετρική φιάλη των 25 mL. Η πλήρωση, ωστόσο, αυτή τη φορά γίνεται με μίγμα νερού-αιθανόλης (96%) σε αναλογία 1:10.

Έπειτα από όλες τις προαναφερθείσες προκαταρκτικές διαδικασίες, μετρώνται τα δείγματα άγνωστης συγκέντρωσης με τον ακόλουθο τρόπο:

- Παραλαμβάνεται και ογκομετρείται το υπερκείμενο υγρό κάθε δείγματος, που διαχωρίζεται κατά τη διαδικασία εγκλεισμού με φυγοκέντρηση ή διήθηση υπό κενό. Το υγρό αυτό περιέχει την ποσότητα του μη δεσμευμένου σιδήρου που διέφυγε από τα μέσα εγκλεισμού.
- Κατάλληλη ποσότητα υπερκείμενου υγρού μεταγγίζεται σε ογκομετρική φιάλη των 25 mL, όπου προστίθενται με σιφώνι 2 mL διαλύματος ο-rhenanthroline. Το βήμα αυτό επαναλαμβάνεται 2 φορές.
- Το μίγμα αναδεύεται και ηρεμεί για 10 min
- Η φιάλη πληρώνεται με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή.

- Μεταγγίζεται το κατάλληλο τυφλό δείγμα σε ειδική γυάλινη κυψελίδα (δειγματοφορέα), η οποία εισάγεται στο φωτόμετρο και λαμβάνεται μέτρηση.
- Επιλέγεται ο μηδενισμός του οργάνου.
- Η κυψελίδα αφαιρείται από το φωτόμετρο και το τυφλό δείγμα απορρίπτεται.
- Η κυψελίδα καθαρίζεται με τουλάχιστον 3 εκπλύσεις απιονισμένου νερού και στέγνωμα με χαρτί.
- Το δείγμα άγνωστης συγκέντρωσης μεταγγίζεται στην κυψελίδα, η οποία εισάγεται στο φωτόμετρο και λαμβάνεται μέτρηση. Το δείγμα απορρίπτεται, η κυψελίδα καθαρίζεται και η διαδικασία επαναλαμβάνεται για άλλες δύο φορές. Ως τελική μέτρηση θεωρείται ο μέσος όρος των τριών μετρήσεων.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να γίνουν οι εξής διευκρινίσεις και παρατηρήσεις:

- ❖ Αποδεκτές θεωρούνται οι μετρήσεις απορρόφησης, οι οποίες κυμαίνονται από 0,2 έως 0,8. Μετρήσεις εκτός αυτών των ορίων απορρίπτονται και επαναλαμβάνονται κατόπιν κατάλληλης αραιώσης του δείγματος.
- ❖ Η ποσότητα υπερκείμενου υγρού, που μεταγγίζεται στην ογκομετρική φιάλη των 25 mL και προορίζεται για μέτρηση, είναι διαφορετική για κάθε δείγμα. Συνήθως, κυμαίνεται από 1 mL έως 10 mL και βρίσκεται κατόπιν δοκιμών, έτσι ώστε να τηρούνται τα όρια απορρόφησης, που αναφέρθηκαν παραπάνω.
- ❖ Το τυφλό δείγμα, που χρησιμοποιείται για το μηδενισμό του οργάνου, εξαρτάται από το δείγμα άγνωστης συγκέντρωσης που πρόκειται να μετρηθεί και ειδικότερα από το υγρό μέσο ψεκασμού. Ωστόσο, λόγω του ότι οι τιμές απορρόφησης και για τα δύο τυφλά δείγματα είναι παραπλήσιες και κυμαίνονται από 0,050 έως 0,058, πρακτικά μπορεί να χρησιμοποιείται οποιοδήποτε για το μηδενισμό του οργάνου.

## **B) ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ-ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΡΤΟΥ**

### Μέτρηση χρώματος κόρας και ψίχας άρτου

Η ανάλυση του χρώματος των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του χρωματόμετρου CR-200 της εταιρείας Konica-Minolta. Το συγκεκριμένο χρωματόμετρο φέρει στο άκρο του οπή διαμέτρου 8 mm και αποδίδει τις τιμές των χρωματικών παραμέτρων  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , βάσει του συστήματος CIELAB, όπως αυτές

μετρώνται στην επιφάνεια του δείγματος. Αρχικά, πριν πραγματοποιηθεί κάποια μέτρηση, προηγείται βαθμονόμηση του οργάνου με τη βοήθεια λευκής πλάκας (Calibrationplate:  $L^*=97,50$ ,  $a^*=-0,31$ ,  $b^*=-3,83$ ) προς αποφυγήν λανθασμένων μετρήσεων. Σε κάθε δείγμα λαμβάνονται τρεις μετρήσεις του χρώματος της κόρας και άλλες τρεις μετρήσεις του χρώματος της ψίχας. Οι τελικές τιμές των παραμέτρων προκύπτουν από το μέσο όρο των τριών μετρήσεων.

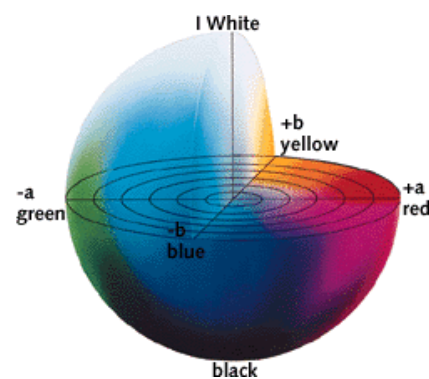
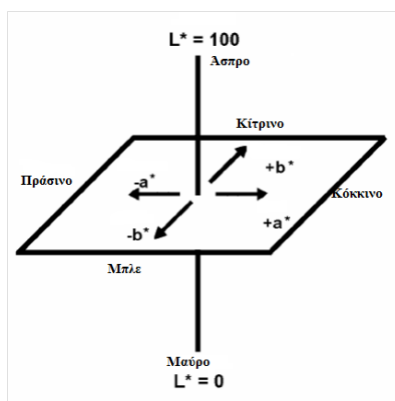
### Σύστημα Cielab

Το σύστημα Cielab (Commision International del' Eclairage Lab) απεικονίζεται από μία σφαίρα που περιλαμβάνει όλο το φάσμα του ορατού φωτός. Η σφαίρα αποτελείται από τρεις κάθετους μεταξύ τους άξονες με καρτεσιανές συντεταγμένες. Ο κατακόρυφος άξονας εκφράζει τη φωτεινότητα του χρώματος (παράμετρος  $L^*$ ) σε κλίμακα από 0 έως 100, αντιπροσωπεύοντας το μαύρο και το άσπρο, αντίστοιχα. Οι άλλοι δύο άξονες ορίζουν το επίπεδο του χρώματος. Ο άξονας που αντιστοιχεί στην παράμετρο  $a^*$  εκφράζει την κόκκινη/πράσινη συνιστώσα του χρώματος (αρνητικές τιμές τείνουν προς το πράσινο, ενώ θετικές τιμές τείνουν προς το κόκκινο), ενώ ο άξονας που αντιστοιχεί στην παράμετρο  $b^*$  εκφράζει την μπλε/κίτρινη συνιστώσα του χρώματος (αρνητικές τιμές τείνουν προς το μπλε, ενώ θετικές τιμές τείνουν προς το κίτρινο). Αν ένα δείγμα έχει μηδενική τιμή για τις παραμέτρους  $a^*$  και  $b^*$ , τότε το σημείο στο οποίο αντιστοιχεί το χρώμα του βρίσκεται πάνω στον άξονα άσπρου – μαύρου. Κάθε χρώμα αντιστοιχεί σε ένα σημείο εντός της σφαίρας και εκφράζεται ως διάνυσμα  $\Delta E^*$  με αυτές τις τρεις συνιστώσες. Έτσι, από τις τιμές των παραμέτρων αυτών υπολογίζεται η συνολική μεταβολή της οπτικής απόκρισης  $\Delta E$ , αλλά και η συνολική μεταβολή του χρώματος  $\Delta C$ . Οι τιμές τους υπολογίζονται από τις παρακάτω.

$$\Delta E = \sqrt{L^2 + a^2 + b^2}$$

$$\Delta C = \sqrt{a^2 + b^2}$$

Στις παρακάτω εικόνες φαίνεται σχηματικά το τριαξονικό σφαιρικό σύστημα.





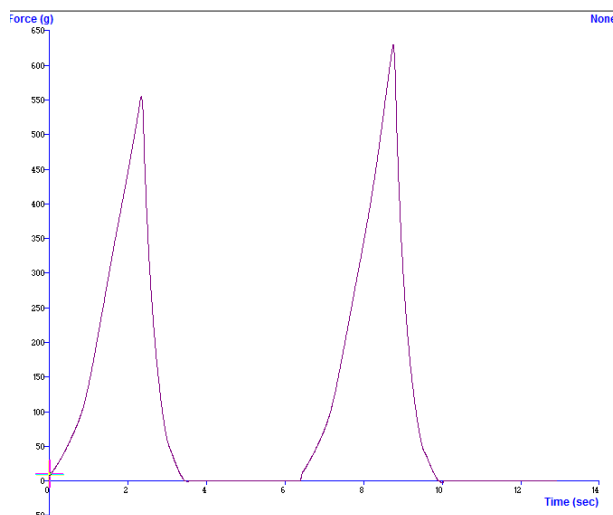
### Μέτρηση χαρακτηριστικών υφής ζυμαριού και άρτου

Η ανάλυση υφής γίνεται με τη χρήση του αναλυτή υφής TA-XT2 (StableMicro Systems), ο οποίος είναι συνδεδεμένος με ηλεκτρονικό υπολογιστή.

- Για την ανάλυση υφής του ωμού ζυμαριού καθώς και του ζυμαριού, που έχει υποστεί δράση της μαγιάς, το εκάστοτε δείγμα υφίσταται συμπίεση (ταχύτητα διείδυσης 3 mm/s, βάθος διείδυσης 10 mm), που λαμβάνει χώρα σε δύο κύκλους, με ειδικό στέλεχος κυλινδρικού σχήματος (SMSP/6). Πριν την έναρξη των μετρήσεων γίνεται βαθμονόμηση του οργάνου με τη χρήση πρότυπου βάρους 1 kg. Λαμβάνονται 3 μετρήσεις από κάθε δείγμα. Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων δημιουργήθηκε ειδικό πρόγραμμα συμπίεσης στη βάση δεδομένων του αναλυτή υφής, του οποίου οι παράμετροι παρουσιάζονται στον πίνακα 18. Το διάγραμμα που προκύπτει έχει τη μορφή που παρουσιάζεται στην εικόνα 8. Η μέγιστη δύναμη κατά την πρώτη διείδυση δίνει τη ζητούμενη σκληρότητα.
- Για την ανάλυση υφής των αρτοσκευασμάτων χρησιμοποιούνται δύο παρόμοια δείγματα. Η πρώτη μέτρηση λαμβάνεται με τη χρήση του στελέχους TA-45 Craftknife και προσομοιάζει την κοπή του άρτου με μαχαίρι. Το δείγμα τοποθετείται ολόκληρο στην ειδική επιφάνεια του αναλυτή και μέσω του προσαρτημένου στελέχους εφαρμόζεται κατακόρυφη πίεση η οποία συνεπάγεται την κοπή του δείγματος. Η κοπή εκτελείται πάντα προς την ίδια κατεύθυνση, δηλαδή από την εξωτερική επιφάνεια της κόρας προς την ψίχα του αρτοσκευάσματος, ώστε οι μετρήσεις να είναι αντιπροσωπευτικές και συγκρίσιμες μεταξύ τους. Στη συνέχεια το δείγμα κόβεται στη μέση και τοποθετείται κατάλληλα στην ειδική επιφάνεια, ώστε η κοπή να λαμβάνει χώρα από το εσωτερικό του δείγματος (ψίχα) προς το εξωτερικό (κόρα). Η διαδικασία είναι πανομοιότυπη με αυτή που περιγράφηκε προηγουμένως. Οι παράμετροι του προγράμματος που χρησιμοποιείται φαίνονται στον πίνακα 19.

**Πίνακας 18 :** Τιμές παραμέτρων για ανάλυση υφής σε ωμό ζυμάρι και ζυμάρι, όπου έχει δράσει η μαγιά

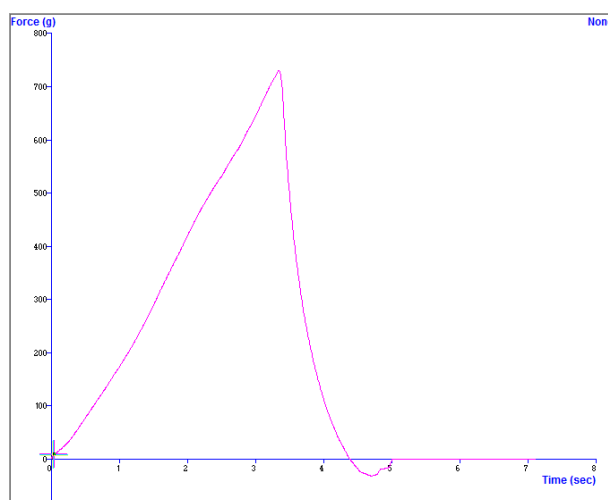
Παράμετρος	Τιμή
Test Mode	Compression
Pre-Test Speed	10,00 mm/s
Test Speed	3,00 mm/s
Post-Test Speed	5,00 mm/s
Target Mode	Distance
Distance	15,00 mm
Count	2
Trigger Type	Auto(Force)
Trigger Force	5,0 g



**Εικόνα 4.3 :** Διάγραμμα διπλής διεξόδου σε ζυμάρι

Πίνακας 19 : Τιμές παραμέτρων για ανάλυση υφής σε ωμό ζυμάρι και ζυμάρι, όπου έχει δράσει η μαγιά

Παράμετρος	Τιμή
TestMode	Compression
Pre-Test Speed	10,00 mm/s
Test Speed	3,00 mm/s
Post-Test Speed	5,00 mm/s
Target Mode	Distance
Distance	10,00 mm
Trigger Type	Auto(Force)
Trigger Force	5,0 g



Εικόνα 4.4 : Διάγραμμα μόνης διείσδυσης

#### Εκτίμηση οργανοληπτικών χαρακτηριστικών άρτου

Η εκτίμηση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων άρτου, εμπλουτισμένου ή μη, έλαβε χώρα στο διαπιστευμένο κατά ISO 17025 Εργαστήριο Οργανοληπτικών Δοκιμών του Εργαστηρίου Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ. Ο χώρος είναι ειδικά διαμορφωμένος σε

χωριστούς θαλάμους με κατάλληλες συνθήκες φωτισμού, αερισμού και υγρασίας. Η θερμοκρασία που επικρατούσε κυμαινόταν από 20°C έως 25°C, ενώ τηρείτο απουσία οσμών. Τα δείγματα άρτου μοιράζονταν με κωδικοποιημένες ονομασίες σε εκπαιδευμένους δοκιμαστές, οι οποίοι άνευ μεταξύ τους συνεννόησης, αξιολογούσαν τα χαρακτηριστικά που ζητούνταν σε ειδικά έντυπα. Τα χαρακτηριστικά του άρτου αξιολογήθηκαν βάσει αρέσκειας με χρήση ηδονικής κλίμακας 1-10. Εξάιρεση αποτελεί η μεταλλική οσμή-γεύση, η οποία κρίνεται βάσει έντασης και φυσικά επιθυμείται να είναι σε χαμηλά επίπεδα. Ανάμεσα σε δοκιμές διαφορετικών δειγμάτων, οι δοκιμαστές πραγματοποιούσαν έκπλυση του στόματος με νερό. Στοχεύοντας σε όσο το δυνατόν ορθότερα και επαναλήψιμα αποτελέσματα, το πλήθος των δοκιμαστών ήταν πάντα τουλάχιστον 4. Παρακάτω παρουσιάζεται το έντυπο, που συμπληρωνόταν από τους δοκιμαστές.

ΕΝΤΥΠΟ ΔΟΚΙΜΑΣΤΗ

Δοκιμή : Αρεσκειάς

Προϊόντα : Άρτος

Χαρακτηριστικό							
Όγκος							
Χρώμα κόρας							
Σχήμα Φόρμας							
Ελαττώματα							
Υφή στο χέρι	Κανονική						
	Σκληρή						
	Κολλώδης						
	Εύθρυπτη						
Εμφάνιση ψίχας	Ραβδώσεις						
	Τρύπες						
Χρώμα ψίχας							
Γεύση/Άρωμα							
Μεταλλική οσμή-γεύση							
Υφή στο στόμα							
Μετάγευση							
Συνολική αρέσκεια							
Παρατηρήσεις							

Εφόσον τελεστούν οι μετρήσεις χρώματος, οι αναλύσεις υφής και ο οργανοληπτικός έλεγχος των δειγμάτων άρτου, τα εναπομείναντα δείγματα θρυμματίζονται, αναμιγνύονται χειροκίνητα και αποθηκεύονται σε αεροστεγείς πλαστικές σακούλες τροφίμων. Αυτή η πρακτική εξυπηρετεί τις επόμενες αναλύσεις (προσδιορισμού του περιεχόμενου σιδήρου και προσομοίωσης συστήματος πέψης), έτσι ώστε η δειγματοληψία να είναι αντιπροσωπευτική του συνόλου των δειγμάτων.

### Προσδιορισμός περιεχόμενου σιδήρου σε εμπλουτισμένο και μη άρτο

Για τον προσδιορισμό του περιεχόμενου σιδήρου σε όλα τα δείγματα άρτου, που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο, εφαρμόστηκε η μέθοδος Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS: Atomic Absorption Spectrometry).

Σε περίπτωση στερεών δειγμάτων, όπως τα προϊόντα εγκλεισμού, η μέθοδος AAS προβλέπει την επεξεργασία των δειγμάτων, με σκοπό την μετατροπή τους σε υγρή μορφή. Η προετοιμασία των δειγμάτων στην παρούσα διπλωματική έγινε με χρήση συσκευής μικροκυμάτων πέψης με οξέα της εταιρείας Milestone. Ειδικότερα, η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε είναι η Milestone Ethos/SK-10 High Pressure Rotor, ενώ η εφαρμογή της που τέθηκε σε ισχύ αφορά το αλεύρι σίτου και έχει την κωδικοποιημένη ονομασία HPR-FO-52. Συνοπτικά, η αρχή αυτής της μεθόδου επεξεργασίας του δείγματος είναι η πέψη με οξέα του δείγματος εντός κλειστών δοχείων. Τα κλειστά αυτά δοχεία αποτελούν επιμέρους τμήμα μίας συσκευής, η οποία υφίσταται ελεγχόμενη θέρμανση μέσω μικροκυμάτων για καθορισμένο χρονικό διάστημα και με καθορισμένο θερμοκρασιακό πρόγραμμα. Κατόπιν της πέψης, το δείγμα από στερεό μετατρέπεται σε υγρό. Αναλυτικά, τα βήματα προετοιμασίας εκάστοτε δείγματος άρτου είναι τα παρακάτω:

- Τμήμα αλουμινόχαρτου ζυγίζεται και σημειώνεται το βάρος του.
- Μηδενίζεται η ένδειξη του ζυγού.
- Ποσότητα άρτου περίπου ίση με 1,5 g - 2 g μεταφέρεται πάνω στο αλουμινόχαρτο και σημειώνεται το βάρος του.
- Το αλουμινόχαρτο μαζί με το δείγμα μεταφέρεται εντός θαλάμου σταθερής θερμοκρασίας 105°C. Ακολουθεί ξήρανση του δείγματος έως σταθερού βάρους (η διαδικασία διαρκεί περίπου 1-2 ημέρες).
- Το δείγμα αφαιρείται από τον θάλαμο και τοποθετείται σε ξηραντήρα.
- Αφού αποκτηθεί θερμοκρασία περιβάλλοντος, ακολουθεί ζύγιση. Με αφαίρεση (από το μικτό βάρος) του προσημειωμένου βάρους του αλουμινόχαρτου, προκύπτει το νέο βάρος του ξηραμένου δείγματος και με υπολογισμούς βρίσκεται η περιεχόμενη σε αυτό υγρασία.
- Δοχείο TFM τοποθετείται σε αναλυτικό ζυγό και μηδενίζεται η ένδειξη.
- Τοποθετείται εντός του δοχείου ποσότητα ξηρού δείγματος έως 0,5 g με ακρίβεια τέταρτου δεκαδικού ψηφίου και σημειώνεται το βάρος του.
- Με σιφώνια των 10 mL και 2 mL, εισάγονται στο δοχείο 7 mL HNO<sub>3</sub> 65% και 1 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% αντίστοιχα. Κατά την εισαγωγή των υγρών, διαβρέχονται τα εσωτερικά τοιχώματα του δοχείου, έτσι ώστε να

συμπαρασυρθούν τυχόν υπολείμματα δείγματος. Η εργασία αυτή γίνεται σε ειδικούς απαγωγούς, ενώ χρησιμοποιούνται ειδικά γάντια και στολή για λόγους ασφαλείας.

- Το δοχείο σφραγίζεται με τη βοήθεια ειδικού εξαρτήματος (περιστρεφόμενο κλειδί) και τοποθετείται εντός της περιστρεφόμενης βάσης της συσκευής.
  - Συνδέεται αισθητήρας θερμοκρασίας και τίθεται σε ισχύ το θερμοκρασιακό πρόγραμμα λειτουργίας. Το πρόγραμμα διαρκεί 15 min σε συνθήκες θερμοκρασίας 200°C και πίεσης 45 bar. Αφού ολοκληρωθεί, ακολουθεί διαδικασία ψύξης και επαναφοράς σε θερμοκρασία περιβάλλοντος διάρκειας επίσης 15 min.
4. Το δείγμα παραλαμβάνεται και μεταγγίζεται με χωνί σε ογκομετρική φιάλη των 25 mL, η οποία πληρώνεται με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή. Η εργασία αυτή εκτελείται σε ειδικό απαγωγό με τα κατάλληλα μέτρα ασφαλείας (γάντια, στολή), για να αποφευχθεί η επαφή με τους ατμούς οξέων.

Η συγκεκριμένη συσκευή μικροκυμάτων μπορεί να επεξεργαστεί ταυτόχρονα 9 δείγματα. Προτιμάται να τοποθετηθούν 8 δείγματα, ενώ το ένα δοχείο περιέχει τυφλό δείγμα, δηλαδή μίγμα υγρών HNO<sub>3</sub> 65% και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% άνευ δείγματος άρτου.

Εφόσον ολοκληρωθεί η παραπάνω διαδικασία προετοιμασίας του άρτου, το δείγμα είναι έτοιμο για μέτρηση στο φωτόμετρο της AAS. Πριν τη μέτρηση του δείγματος, μετρώνται διαδοχικά πρότυπα διαλύματα σιδήρου των 1,25 ppm, 2,5 ppm και 5 ppm, έτσι ώστε το λειτουργικό πρόγραμμα του οργάνου να θεωρήσει μία καμπύλη αναφοράς συγκέντρωσης-απορρόφησης. Ως αποδεκτές θεωρούνται οι μετρήσεις συγκέντρωσης, που είναι μικρότερες των 5 ppm. Για τιμές μεγαλύτερες των 5 ppm, οι μετρήσεις απορρίπτονται, ενώ τα δείγματα υφίστανται κατάλληλη αραιώση και μετρώνται εκ νέου.

#### [Μέθοδος in-vitro πέψης για προσδιορισμό της βιοδιαθεσιμότητας του σιδήρου από τον άρτο](#)

Η βιοδιαθεσιμότητα του σιδήρου σε όλα τα δείγματα άρτου, που παρασκευάζονται, εκτιμάται μέσω μιας in-vitro μεθόδου πέψης. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει προσομοίωση της γαστρεντερικής πέψης και στη συνέχεια μέτρηση του διαλυτού σιδήρου.

Για την εκτέλεση της μεθόδου, προαπαιτείται η παρασκευή ορισμένων βοηθητικών διαλυμάτων καθώς και των διαλυμάτων πεψίνης και παγκρεατίνης, τα οποία

προσομοιώνουν τα αντίστοιχα βιολογικά υγρά. Τα διαλύματα παρασκευάζονται ως εξής:

#### Για το διάλυμα πεψίνης:

- Σε ηλεκτρονικό ζυγό ζυγίζονται 16 g πεψίνης (σε μορφή σκόνης) με ακρίβεια  $\pm 0,1$ .
- Η πεψίνη μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσεως με επαρκή ποσότητα διαλύματος HCl 0,1N, μικρότερη ωστόσο από 100 mL.
- Ακολουθεί ανάδευση με τη βοήθεια μαγνήτη σε πλάκα ανάδευσης μέχρι τελικής διάλυσης της πεψίνης.
- Το διάλυμα μεταγγίζεται με χωνί σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL, η οποία πληρώνεται έως τη χαραγή με διάλυμα HCl 0,1N.

#### Για το διάλυμα παγκρεατίνης-χολικών συστατικών

- Σε ηλεκτρονικό ζυγό ζυγίζονται 4 g παγκρεατίνης (σε μορφή σκόνης) και κατόπιν 25 g χολικών συστατικών (σε μορφή σκόνης).
- Τα ζυγισμένα αντιδραστήρια μεταφέρονται σε ποτήρι ζέσεως με επαρκή ποσότητα διαλύματος NaHCO<sub>3</sub> 0,1M, μικρότερη από 1 L.
- Ακολουθεί ανάδευση με τη βοήθεια μαγνήτη σε πλάκα ανάδευσης μέχρι τελικής διάλυσης των αντιδραστηρίων.
- Το διάλυμα μεταγγίζεται με χωνί σε ογκομετρική φιάλη του 1 L και πληρώνεται έως τη χαραγή με διάλυμα NaHCO<sub>3</sub> 0,1M.

Για την κυρίως διαδικασία προσομοίωσης πέψης, ακολουθούνται τα παρακάτω βήματα:

- Σε ηλεκτρονικό ζυγό ζυγίζονται 50 g άρτου και μεταφέρονται σε ποτήρι ζέσεως των 250 mL.
- Στο ίδιο ποτήρι ζέσεως προστίθεται επαρκής ποσότητα διαλύματος HCl 2N, έτσι ώστε το pH του δείγματος να ρυθμιστεί στο 2. Για το σκοπό αυτό, καθ' όλη τη διάρκεια προσθήκης HCl 2N, το pH ελέγχεται με ηλεκτρονικό pH-μετρο.
- Εφόσον ρυθμιστεί το pH, το ποτήρι ζέσεως με το περιεχόμενο δείγμα μεταφέρεται σε υδατόλουτρο στους 37°C. Τίθεται σε λειτουργία το πρόγραμμα κίνησης του υδατόλουτρου.



- Ποσότητα 3,125 mL διαλύματος πεψίνης προστίθενται με πιπέτα, στο ποτήρι ζέσεως εντός του υδατόλουτρου (0,5 g αντιστοιχούν σε 100 g δείγματος).
- Το δείγμα αφήνεται εντός του υδατόλουτρου για χρονική διάρκεια 2 h.
- Το προϊόν πέψης της πεψίνης αφαιρείται από το υδατόλουτρο. Σε ηλεκτρονικό ζυγό ζυγίζονται τρία ίσα μέρη του των 20 g και μεταφέρονται σε ποτήρια ζέσεως των 100 mL.
- Τα ποτήρια ζέσεως τοποθετούνται στο ίδιο υδατόλουτρο των 37°C.
- Σε κάθε ποτήρι ζέσεως, εντός του υδατόλουτρου, προστίθενται 25 mL απιονισμένου νερού με ογκομετρικό κύλινδρο των 50 mL.
- Σε κάθε ποτήρι ζέσεως προστίθεται επαρκής ποσότητα  $\text{NaHCO}_3$ , έτσι ώστε το pH να ρυθμιστεί στο 5. Για το σκοπό αυτό, το pH μετράται ανά τακτά χρονικά διαστήματα με ηλεκτρονικό pH-μετρο.
- 5 mL διαλύματος παγκρεατίνης-χολικών συστατικών προστίθενται με σιφόνι των 5 mL σε κάθε ποτήρι ζέσεως.
- Η επώαση στους 37°C εντός του υδατόλουτρου συνεχίζεται για ακόμη 2 h.
- Μετά το πέρας των 2 τελευταίων ωρών, τα ποτήρια ζέσεως αφαιρούνται από το υδατόλουτρο και ακολουθεί φυγοκέντρηση του περιεχομένου.
- Το υπερκείμενο υγρό παραλαμβάνεται, ογκομετρείται και σημειώνεται ο όγκος του.
- Το ίδιο υγρό προορίζεται για προσδιορισμό σιδήρου με Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης. Εφόσον το δείγμα βρίσκεται σε υγρή μορφή, δεν χρειάζεται περαιτέρω επεξεργασία. Μετράται απευθείας στο φασματομέτρο της AAS, εφόσον βέβαια πρώτα μετρηθούν τα πρότυπα διαλύματα σιδήρου, όπως περιγράφηκε προηγουμένως.

Μέσω της συγκέντρωσης σιδήρου και της ογκομετρούμενης ποσότητας του υγρού κλάσματος πέψης, υπολογίζεται η συνολική ποσότητα του ευδιάλυτου σιδήρου που απελευθερώνεται από το δείγμα άρτου. Αυτή η ποσότητα εκφράζεται ως ποσοστό επί του συνολικού περιεχόμενου σιδήρου του άρτου, όπως εκείνος βρέθηκε νωρίτερα με τη μέθοδο AAS.

## 4.6 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

### Απόδοση εγκλεισμού και εύρεση περιεχόμενου σιδήρου στα προϊόντα εγκλεισμού μέσω Φασματομετρίας Ορατού

Η απόδοση εγκλεισμού και ο περιεχόμενος σιδήρος στα προϊόντα εγκλεισμού υπολογίζονται έμμεσα. Η απορρόφηση του εκάστοτε δείγματος μεταφράζεται μέσω της καμπύλης αναφοράς σε μία συγκέντρωση (C) του σιδήρου που διέφυγε των εγκλειστικών μέσων. Η συγκέντρωση αυτή αντιστοιχεί στην ποσότητα του υπερκείμενου υγρού του εκάστοτε προϊόντος εγκλεισμού, που μεταγγίζεται εντός της φιάλης των 25 mL, όπως περιγράφεται στην αναλυτική μέθοδο. Έχοντας ογκομετρήσει τη συνολική ποσότητα υπερκείμενου υγρού του προϊόντος, υπολογίζεται, μέσω απλής αναλογικής μεθόδου, η ολική ποσότητα σιδήρου που παρέμεινε αδέσμευτη από τα εγκλειστικά μέσα. Αφαιρώντας αυτήν την ποσότητα από την αρχική ποσότητα σιδήρου που προστέθηκε στο διάλυμα εγκλειστικών, βρίσκεται τελικά η ποσότητα σιδήρου που παγιδεύτηκε από τα εγκλειστικά μέσα ή αλλιώς ο δεσμευμένος σίδηρος.

Η απόδοση εγκλεισμού υπολογίζεται ως εξής :

- $$\text{Απόδοση Εγκλεισμού \%} = x 100 \frac{\text{Δεσμευμένος σίδηρος (mg)}}{\text{Αρχικά προστιθέμενος σίδηρος(mg)}}$$

Η περιεκτικότητα σε σίδηρο των προϊόντων εγκλεισμού υπολογίζεται ως εξής:

- $$\text{Περιεκτικότητα \% w/w} = x 100 \frac{\text{Δεσμευμ ένος σίδηρος (g)}}{\text{Προϊόν εγκλεισμο ύ (g)}}$$

### Στατιστική επεξεργασία

Η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων γίνεται με τη βοήθεια του προγράμματος STATISTICA 12.0 (StatSoft, Inc). για την εύρεση των παραγόντων με σημαντική επίδραση σε κάθε ένα από τα παραπάνω χαρακτηριστικά του άρτου, πραγματοποιούνται αναλύσεις διακύμανσης (ANOVA). Σε κάθε χαρακτηριστικό εξετάζεται η επίδραση των παραγόντων: επίπεδο εμπλουτισμού αλεύρου και φορέας εγκλεισμού. Σε περίπτωση που βρεθεί ότι υπάρχει επίδραση από κάποιον ή κάποιους παράγοντες, γίνεται έλεγχος Duncan (Duncan's test) ως προς τις σημαντικές διαφορές των μέσων όρων των παραμέτρων και τις ομογενείς ομάδες αυτών. Τέλος, γίνεται ανάλυση του πειράματος στις κύριες συνιστώσες (PCA) για τον προσδιορισμό των παραμέτρων με τη μεγαλύτερη επίδραση στο πείραμα, αλλά και τον έλεγχο για ύπαρξη θετικών ή αρνητικών συσχετίσεων μεταξύ τους.

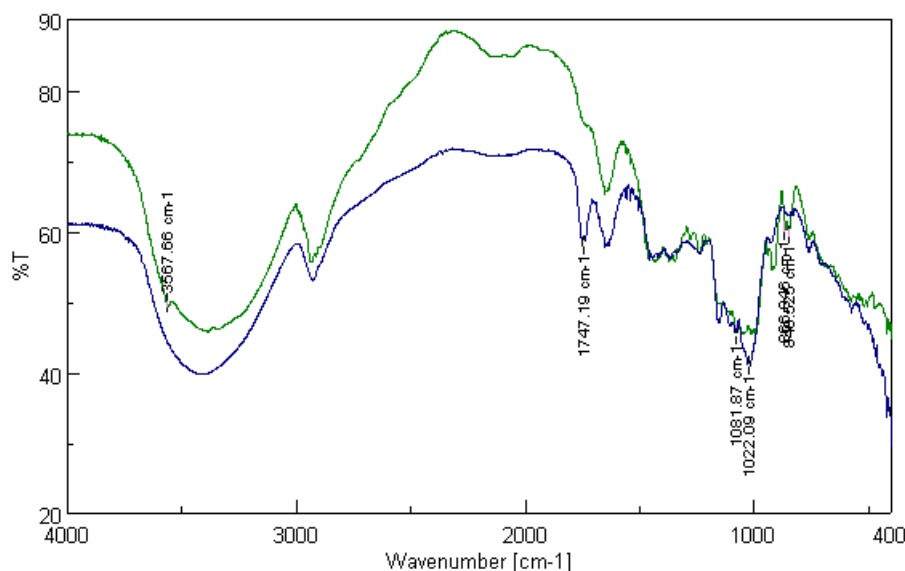
## 5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα αποτελέσματα και ο σχολιασμός τους διακρίνονται σε δύο τμήματα ανάλογα με την πειραματική διαδικασία. Το πρώτο τμήμα αφορά τις ποιοτικές και ποσοτικές αναλύσεις, που χαρακτηρίζουν τα προϊόντα εγκλεισμού, ενώ το δεύτερο τμήμα αφορά τις αναλύσεις χρώματος και υφής των παραγόμενων αρτοσκευασμάτων, τον οργανοληπτικό τους έλεγχο και τις μετρήσεις ολικού και βιοδιαθέσιμου σιδήρου που περιέχουν. Τέλος, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης που αφορούν τα πειράματα αρτοποίησης.

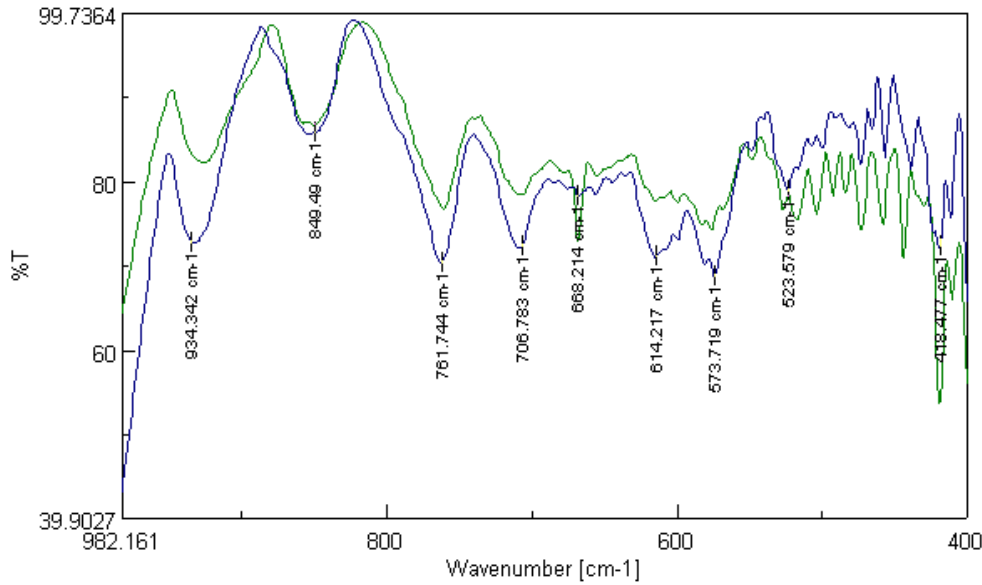
### 5.1 ΕΓΚΛΕΙΣΜΟΣ ΣΙΔΗΡΟΥ

Το στάδιο του εγκλεισμού σιδήρου συνοδεύεται από τις αναλύσεις FTIR και Φασματομετρίας Ορατού, οι οποίες προσδιορίζουν την επίτευξη δεσμών μεταξύ σιδήρου και εγκλειστικών μέσων και την απόδοση εγκλεισμού αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα των αναλυτικών μεθόδων καθώς και τα ζητούμενα υπολογισμένα μεγέθη φαίνονται παρακάτω.

#### 5.1.1 1<sup>η</sup> Σειρά πειραμάτων : Αποτελέσματα ποιοτικού χαρακτηρισμού των προϊόντων εγκλεισμού



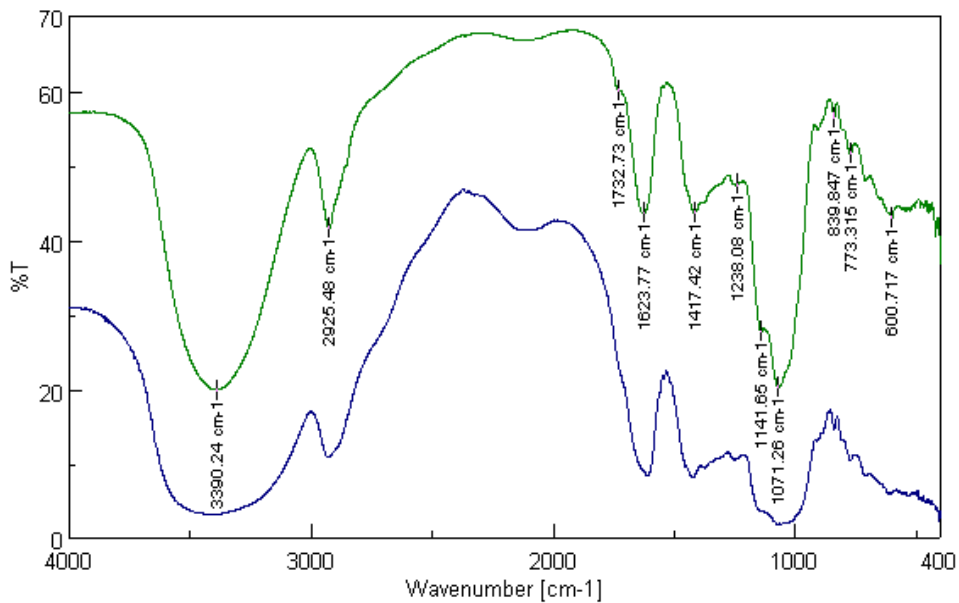
Εικόνα 5.1 : Φάσμα προϊόντος εγκλεισμού μαλτοδεξτρίνης και καθαρής μαλτοδεξτρίνης 400-4000 cm<sup>-1</sup>



**Εικόνα 5.2 :** Φάσμα προϊόντος εγκλεισμού μαλτοδεξτρίνης και καθαρής μαλτοδεξτρίνης 400-982,16  $\text{cm}^{-1}$

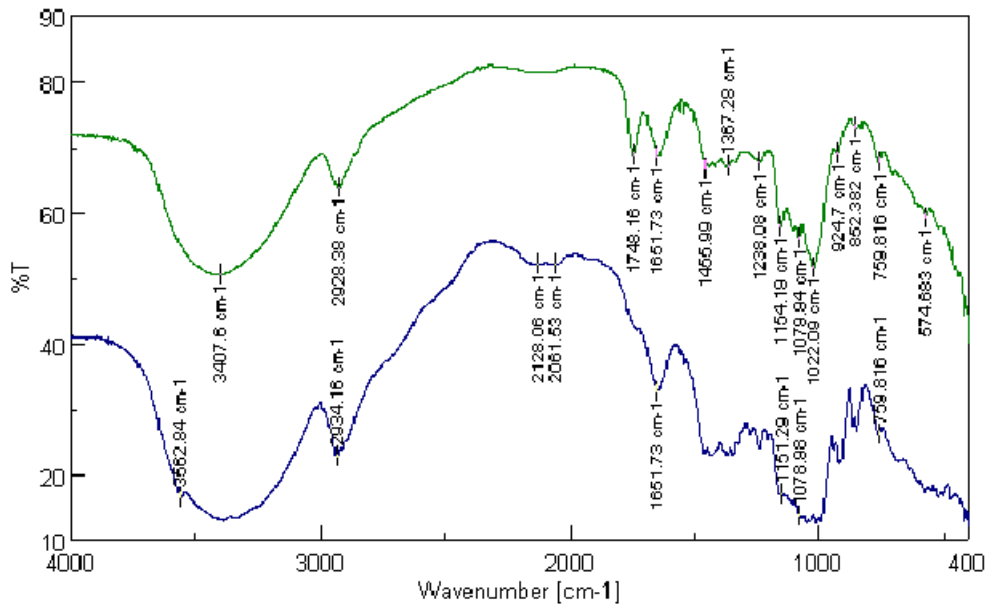
Τα φάσματα μαλτοδεξτρίνης και του αντίστοιχου προϊόντος εγκλεισμού φαίνονται στις εικόνες 5.1 και 5.2. Η πράσινη γραμμή αντιστοιχεί στο φάσμα της μαλτοδεξτρίνης άνευ σιδήρου, ενώ η πράσινη γραμμή αντιστοιχεί στο φάσμα του εγκλεισμένου προϊόντος. Αρχικά, αξίζει να αναφερθεί ότι και τα δύο φάσματα παρουσιάζουν μία ευρεία ζώνη μεταξύ των  $3100 \text{ cm}^{-1}$  και  $3600 \text{ cm}^{-1}$ , η οποία αποδίδεται στη δόνηση έκτασης των O-H (υδροξυλίων) της μαλτοδεξτρίνης. Παρατηρείται, βέβαια σε αυτό το εύρος μία μικρή οξεία κορυφή στο φάσμα της μαλτοδεξτρίνης άνευ σιδήρου στους  $3567,7 \text{ cm}^{-1}$ , η οποία απουσιάζει από το φάσμα του εγκλειστικού προϊόντος. Επίσης, κορυφές, που συναντώνται σαφώς και στα δύο φάσματα, είναι εκείνη στους  $2624\text{-}2926 \text{ cm}^{-1}$  (περίπου), η οποία οφείλεται στην έκταση του δεσμού C-H και σχετίζεται με τη δομή της μαλτοδεξτρίνης (Vinh et al. 2018). Άλλη μία χαρακτηριστική κορυφή της μαλτοδεξτρίνης είναι εκείνη στους  $1022 \text{ cm}^{-1}$ , η οποία αντιπροσωπεύει τη δόνηση τάσης του δεσμού C-O. Ωστόσο, η κορυφή αυτή απουσιάζει από το φάσμα του προϊόντος εγκλεισμού, γεγονός που μπορεί να συνεπάγεται την εξασθένιση του δεσμού αυτού (Churio and Valenzuela 2018).

Σύμφωνα με την εικόνα, μία νέα ευδιάκριτη κορυφή παρουσιάζεται στους  $418,5 \text{ cm}^{-1}$ . Βάσει βιβλιογραφίας, η κορυφή αυτή αντιστοιχεί σε δεσμό σιδήρου με οξυγόνο (Betancur et al. 2012). Επίσης, άλλη μία έντονη κορυφή σχηματίζεται στους  $668,2 \text{ cm}^{-1}$ , η οποία πιθανώς οφείλεται σε κάποιον δημιουργούμενο δεσμό του σιδήρου. Λαμβάνοντας υπ' όψη τα παραπάνω, είναι δυνατό να ειπωθεί ότι η μαλτοδεξτρίνη δεσμεύει το σίδηρο.



**Εικόνα 5.3: Φάσμα προϊόντος εγκλεισμού αραβικού κόμμεος και καθαρού αραβικού κόμμεος**

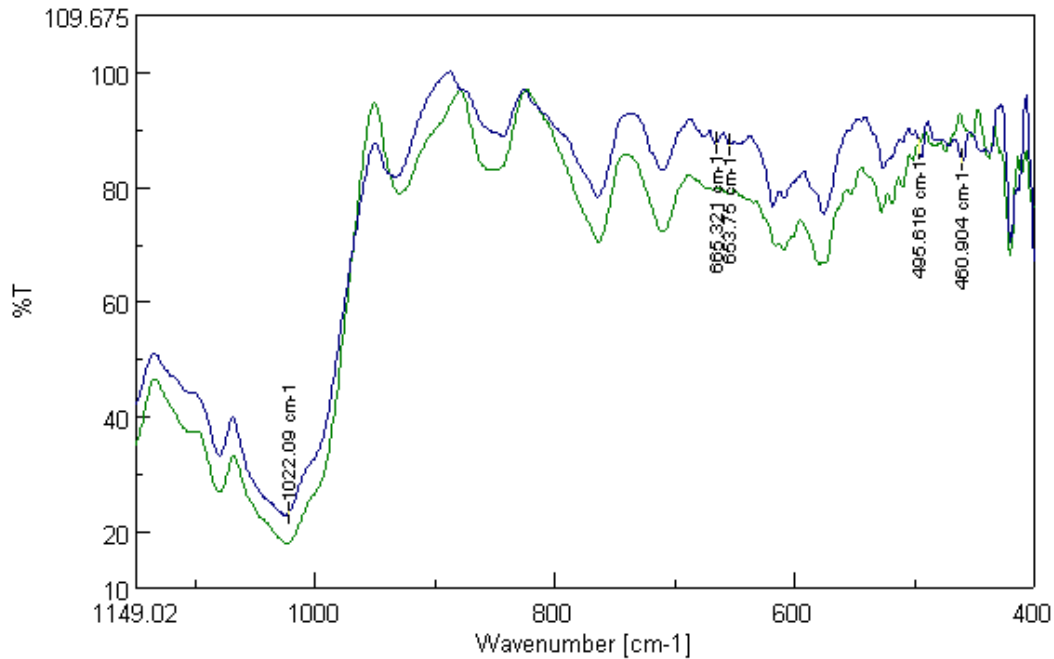
Η πράσινη γραμμή της εικόνας αντιστοιχεί στο φάσμα του προϊόντος εγκλεισμού με φορέα το αραβικό κόμμι, ενώ η μπλε γραμμή αντιστοιχεί στο αραβικό κόμμι άνευ σιδήρου. Διακρίνεται και στα δύο φάσματα μία έντονη κορυφή στους  $2925,5 \text{ cm}^{-1}$ , η οποία δηλώνει την παρουσία σακχάρων, αραβινόζης, ραμνόζης και γαλακτόζης του αραβικού κόμμεος καθώς επίσης και την έκταση των δεσμών C-H (Daoub et al. 2018). Μία μικρή δημιουργούμενη κορυφή στο φάσμα του προϊόντος εγκλεισμού είναι εκείνη στους  $1732,7 \text{ cm}^{-1}$ , η οποία ενδεχομένως οφείλεται στην ύπαρξη δεσμών C=O (Monhemius, Palacios, and Jua 2004). Υπάρχουν, συνεπώς ενδείξεις για την ύπαρξη δεσμών σιδήρου και αραβικού κόμμεος.



Εικόνα 5.4: Φάσμα προϊόντος εγκλεισμού MD : Pectin και αντίστοιχου μίγματος άνευ σιδήρου

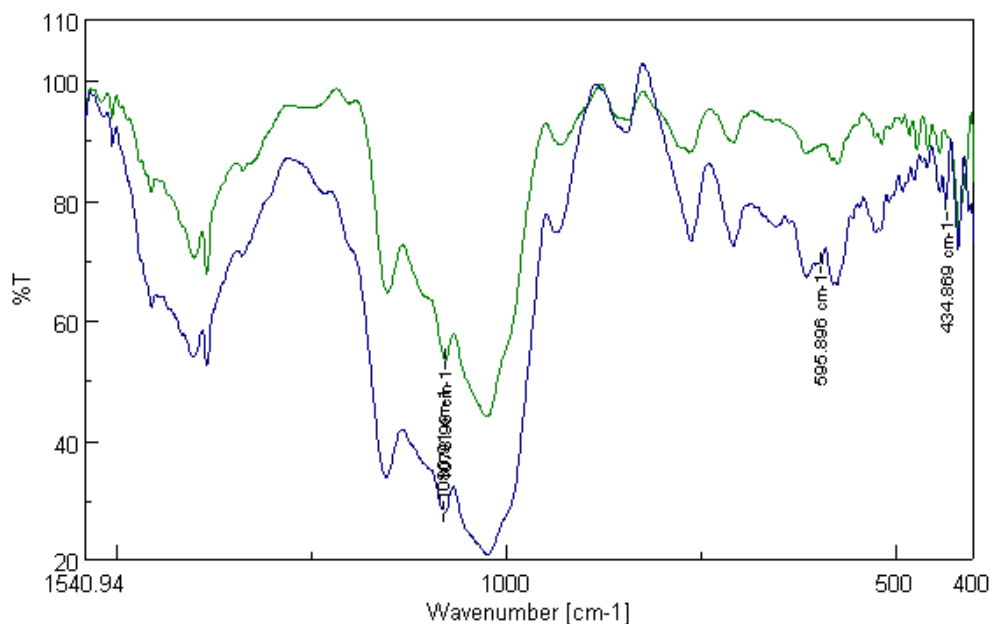
Τα φάσματα του μίγματος μαλτοδεξτρίνης : πηκτίνης καθώς και του αντίστοιχου εγκλειστικού μέσου απεικονίζονται στο σχήμα. Η πράσινη γραμμή αντιστοιχεί στο φάσμα του εγκλεισμένου προϊόντος. Εμφανίζεται, όπως ήταν αναμενόμενο και στα δύο φάσματα η ευρεία ζώνη των  $3100-3600\text{ cm}^{-1}$ , που αντιστοιχεί σε δόνηση έκτασης των O-H (Vinh et al. 2018). Ωστόσο, στο φάσμα του προϊόντος εγκλεισμού παρατηρείται μια στένωση της ζώνης αυτής, όπως επίσης και η άρση της κορυφής  $3562,8\text{ cm}^{-1}$ , η οποία αντιστοιχεί σε έκταση του δεσμού O-H ενδεχομένως των καρβοξυλικών ομάδων (-COOH) (Skoog, Holler, and Nieman 2010).

Η αρκετά ευδιάκριτη προκύπτουσα κορυφή στο φάσμα του προϊόντος εγκλεισμού είναι εκείνη στους  $1748,2\text{ cm}^{-1}$ . Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η κορυφή αυτή οφείλεται στη δόνηση έκτασης του C=O του συμπλόκου Fe-COOH (Monhemius, Palacios, and Jua 2004). Είναι λοιπόν σαφές ότι το συγκεκριμένο μίγμα εγκλειστικών μέσων αναπτύσσει δεσμούς με το σίδηρο.



**Εικόνα 5.5: Φάσμα προϊόντος εγκλεισμού MD:GA:MS (4:1:1) και αντίστοιχου μίγματος άνευ σιδήρου**

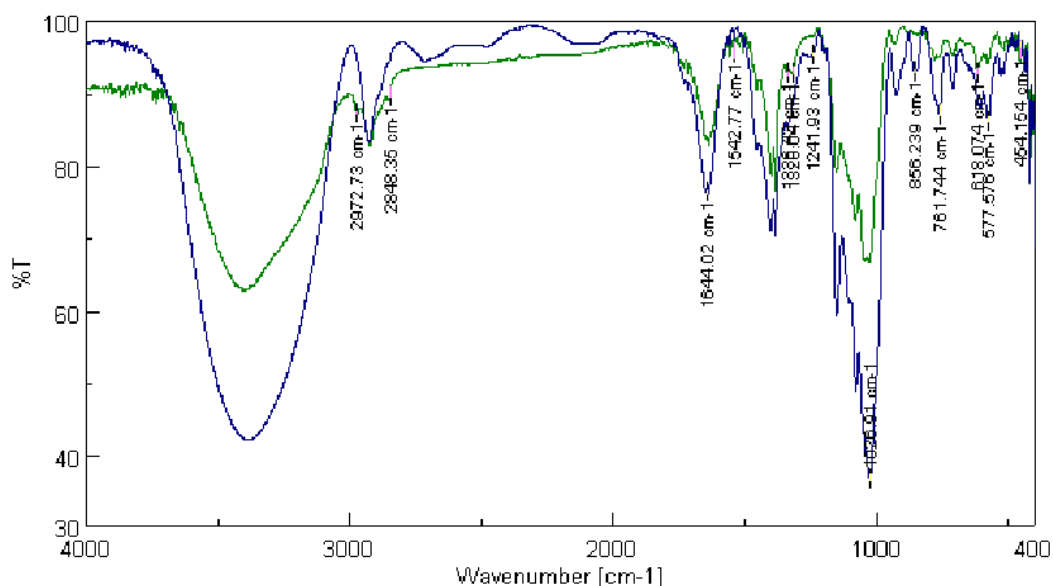
Η μπλε γραμμή αντιστοιχεί στο φάσμα του προϊόντος εγκλεισμού, με φορείς εγκλεισμού τα υλικά μαλτοδεξτρίνη : αραβικό κόμμι : τροποποιημένο άμυλο σε αναλογίες 4:1:1, ενώ η πράσινη γραμμή αντιστοιχεί στο φάσμα του ίδιου μίγματος εγκλειστικών άνευ σιδήρου. Όπως προαναφέρθηκε, η κορυφή στους  $1022,1 \text{ cm}^{-1}$  αποτελεί χαρακτηριστική κορυφή της μαλτοδεξτρίνης και αντιπροσωπεύει τη δόνηση τάσης του δεσμού C-O (Churio and Valenzuela 2018). Συγκρίνοντας τα δύο φάσματα, παρατηρείται η δημιουργία κορυφών στους  $460,9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $495,6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $653,8 \text{ cm}^{-1}$  και  $665,3 \text{ cm}^{-1}$ . Η κορυφή στους  $460,9 \text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί σε έκταση του δεσμού Fe-O (Vinh et al. 2018). Προκύπτουν, συνεπώς, δεσμοί σιδήρου με τους φορείς εγκλεισμού.



**Εικόνα 5.6:** Φάσμα προϊόντος εγκλεισμού MD:GA:MS (3:1:2) και αντίστοιχου μίγματος άνευ σιδήρου

Η μπλε γραμμή αντιστοιχεί στο προϊόν εγκλεισμού με φορείς τα υλικά μαλτοδεξτρίνη : αραβικό κόμμι : τροποποιημένο άμυλο σε αναλογίες 3:1:2, ενώ η πράσινη γραμμή αντιστοιχεί στο ίδιο μίγμα εγκλειστικών άνευ σιδήρου. Παρατηρείται, όπως ήταν αναμενόμενο η χαρακτηριστική κορυφή της μαλτοδεξτρίνης γύρω στους  $1022\text{ cm}^{-1}$  (Churio and Valenzuela 2018). Η εντονότερα προκύπτουσα κορυφή στο φάσμα του προϊόντος εγκλεισμού, που δεν υπάρχει στο άλλο φάσμα είναι εκείνη στους  $434,9\text{ cm}^{-1}$ , η οποία οφείλεται στην ταλάντωση των δεσμών Fe-O-Fe (Cherno, Ozolina, and Nikitina 2014). Μπορεί, ως εκ τούτου να θεωρηθεί ότι τα εγκλειστικά μέσα δεσμεύουν το σίδηρο.

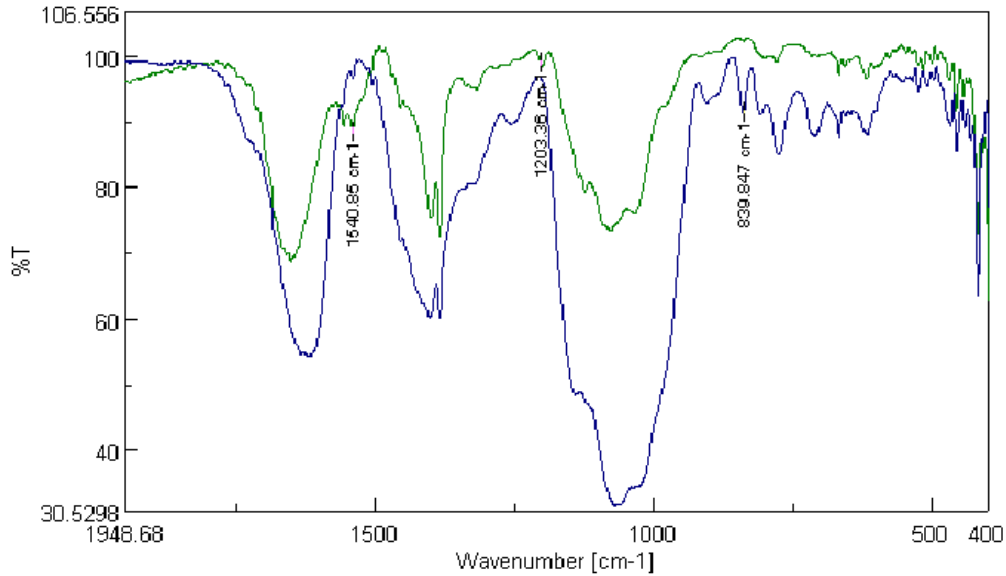




**Εικόνα 5.7: Φάσμα προϊόντος εγκλεισμού MD:ΧG:MS και αντίστοιχου μίγματος άνευ σιδήρου**

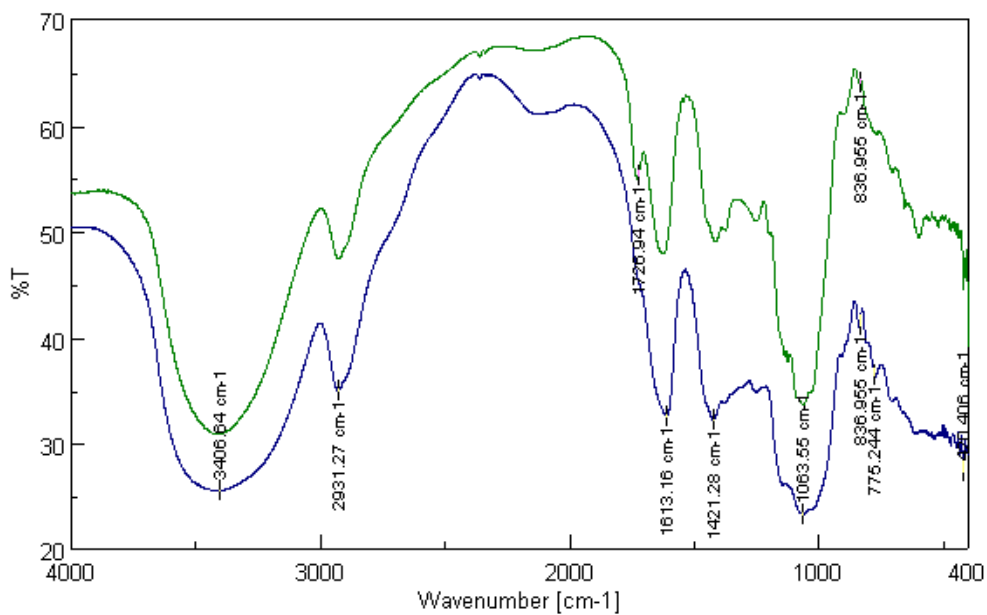
Η πράσινη γραμμή του σχήματος 16 απεικονίζει το φάσμα του προϊόντος εγκλεισμού, με φορείς το μίγμα MD:ΧG:MS (μαλτοδεξτρίνη-ξανθάνη-τροποποιημένο άμυλο), ενώ η μπλε γραμμή το φάσμα του αντίστοιχου μίγματος άνευ σιδήρου. Τα φάσματα παρουσιάζουν κοινή ευρεία ζώνη στην περιοχή 3100-3600  $\text{cm}^{-1}$ , η οποία αφορά τη δόνηση στρέψης των O-H (Vinh et al. 2018). Ωστόσο, η κορυφή αυτή παρουσιάζει μικρότερο βύθισμα στο φάσμα του προϊόντος εγκλεισμού, γεγονός που ίσως σημαίνει απώλεια -OH. Επίσης, άλλη μία κορυφή που είναι λιγότερο έντονη στο φάσμα του προϊόντος εγκλεισμού είναι εκείνη στους 761,7  $\text{cm}^{-1}$ , ενώ εκείνη που απουσιάζει εντελώς είναι εκείνη στους 855,24  $\text{cm}^{-1}$ . Αυτή η τελευταία κορυφή οφείλεται σε δονήσεις κάμψης των δεσμών C-H (Zhang et al. 2012).

Μία νέα κορυφή που προκύπτει στο φάσμα του προϊόντος εγκλεισμού είναι εκείνη στους 618,1  $\text{cm}^{-1}$ , η οποία αντιστοιχεί στη μορφή  $\beta\text{-FeOOH}$ , σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Zhang et al. 2012). Επίσης, με μεγέθυνση της εικόνας διακρίνονται κορυφές σε εύρος 435-470  $\text{cm}^{-1}$ . Η κορυφή των 465  $\text{cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στην έκταση του δεσμού Fe-O (Vinh et al. 2018), ενώ οι κορυφές από 430  $\text{cm}^{-1}$  έως 450  $\text{cm}^{-1}$  οφείλονται σε ταλάντωση των δεσμών Fe-O-Fe (Cherno, Ozolina, and Nikitina 2014). Υπάρχουν, συνεπώς, αρκετά στοιχεία που επιβεβαιώνουν την ύπαρξη δεσμών του σιδήρου με τα εγκλεστικά μέσα.



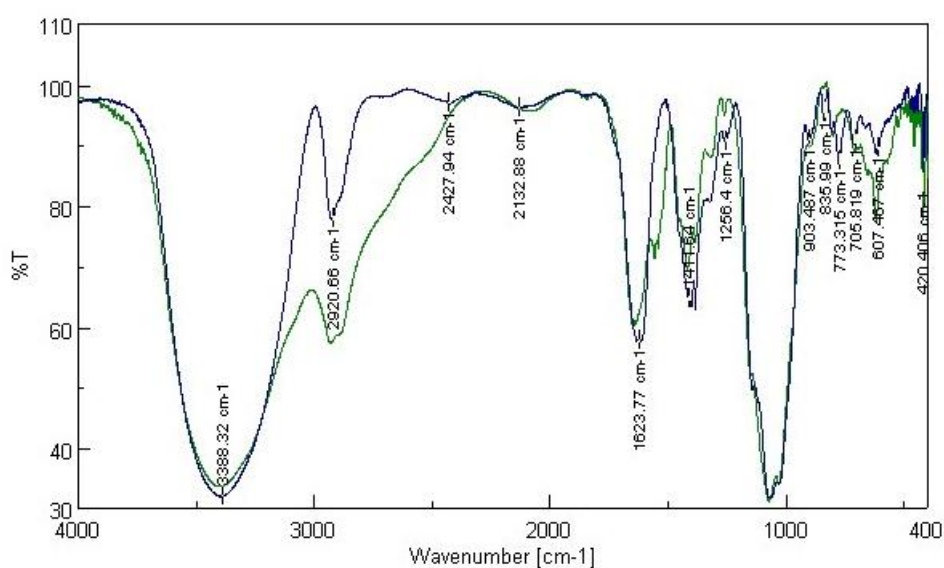
Εικόνα 5.8 : Φάσμα προϊόντος εγκλεισμού GA:Gelatin και αντίστοιχου μίγματος άνευ σιδήρου

Η πράσινη γραμμή της εικόνας αντιστοιχεί στο φάσμα του προϊόντος εγκλεισμού αραβικού κόμμεος : ζελατίνης, ενώ η μπλε γραμμή στο αντίστοιχο μίγμα εγκλεισμού άνευ σιδήρου. Η κορυφή, που εμφανίζεται στο φάσμα του μίγματος εγκλειστικών αλλά όχι στο προϊόν εγκλεισμού είναι εκείνη στους  $839,8 \text{ cm}^{-1}$ , η οποία οφείλεται σε δονήσεις κάμψης του δεσμού C-H (Zhang et al. 2012). Παράλληλα, δύο νέες κορυφές προκύπτουν στους  $1203,4 \text{ cm}^{-1}$  και  $1540,9 \text{ cm}^{-1}$ . Άρα υπάρχουν σοβαρές ενδείξεις για τη δημιουργία δεσμών μεταξύ του μίγματος εγκλειστικών και του σιδήρου.



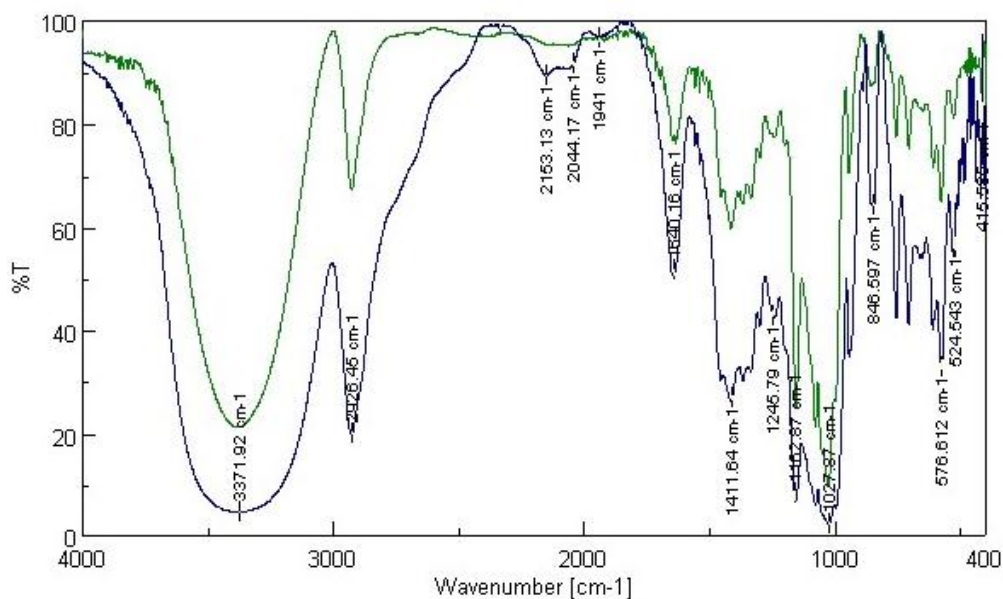
Εικόνα 5.9 : Φάσμα προϊόντος εγκλεισμού GA:YG και αντίστοιχου μίγματος άνευ σιδήρου

Η πράσινη γραμμή του διαγράμματος της εικόνας 5.9 αντιστοιχεί στο προϊόν εγκλεισμού αραβικού κόμμεος : ξανθάνης, ενώ η μπλε γραμμή στο ίδιο μίγμα άνευ σιδήρου. Η κορυφή  $2931,3\text{ cm}^{-1}$  είναι χαρακτηριστική του αραβικού κόμμεος και αφορά την έκταση των δεσμών C-H αλκανίων και αλδευδών (Daoub et al. 2018). Η εντονότερη κορυφή, η οποία διαφοροποιεί τα δύο φάσματα είναι εκείνη που εμφανίζεται στο φάσμα του προϊόντος εγκλεισμού στους  $1727,0\text{ cm}^{-1}$ . Η κορυφή αυτή ενδεχομένως να οφείλεται σε δόνηση έκτασης των δεσμών C=O του συμπλόκου Fe-COOH (Monhemius, Palacios, and Jua 2004). Άρα, μπορεί να ειπωθεί ότι προκύπτουν δεσμοί μεταξύ σιδήρου και εγκλειστικών μέσων.



**Εικόνα 5.10 : Φάσμα προϊόντος εγκλεισμού GA:Chitosan και αντίστοιχου μίγματος άνευ σιδήρου**

Η πράσινη γραμμή της εικόνας 5.10 αντιστοιχεί στο προϊόν εγκλεισμού αραβικού κόμμεος : χιτοζάνης, ενώ η μπλε γραμμή αντιστοιχεί στο ίδιο μίγμα άνευ σιδήρου. Και στα δύο φάσματα εμφανίζεται η χαρακτηριστική κορυφή των  $2920,7\text{ cm}^{-1}$ , η οποία οφείλεται στην έκταση του δεσμού C-H των μεθυλίων (Casillas, Gonzalez, and Pérez 2017). Οι σπουδαιότερες διαφοροποιήσεις των φασμάτων συμβαίνουν κατά το εύρος  $1623,8\text{ cm}^{-1}$  έως  $1256,4\text{ cm}^{-1}$ . Σε αυτήν την περιοχή παρατηρούνται μετακινήσεις των κορυφών καθώς και δημιουργίες άλλων μικρότερων. Επίσης, στο φάσμα του προϊόντος εγκλεισμού δημιουργούνται μικρές κορυφές στους  $773,32\text{ cm}^{-1}$ ,  $607,5\text{ cm}^{-1}$  και  $420,5\text{ cm}^{-1}$ . Η κορυφή στους  $420,5\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί σε δεσμούς Fe-O. Το ίδιο μπορεί να ειπωθεί και για την κορυφή στους  $607,5\text{ cm}^{-1}$  (Betancur et al. 2012).



Εικόνα 5.11 : Φάσμα προϊόντος εγκλεισμού κυκλοδεξτρίνης και καθαρής κυκλοδεξτρίνης

Η πράσινη γραμμή της εικόνας 5.11 αντιστοιχεί στο προϊόν εγκλεισμού κυκλοδεξτρίνης, ενώ η μπλε γραμμή στην καθαρή κυκλοδεξτρίνη. Παρά το γεγονός ότι τα δύο φάσματα έχουν διαφορετική ένταση, δεν παρατηρούνται ουσιαστικές διαφορές μεταξύ τους. Ως εκ τούτου δεν μπορούν να θεωρηθούν δεσμοί μεταξύ του σιδήρου και της κυκλοδεξτρίνης.

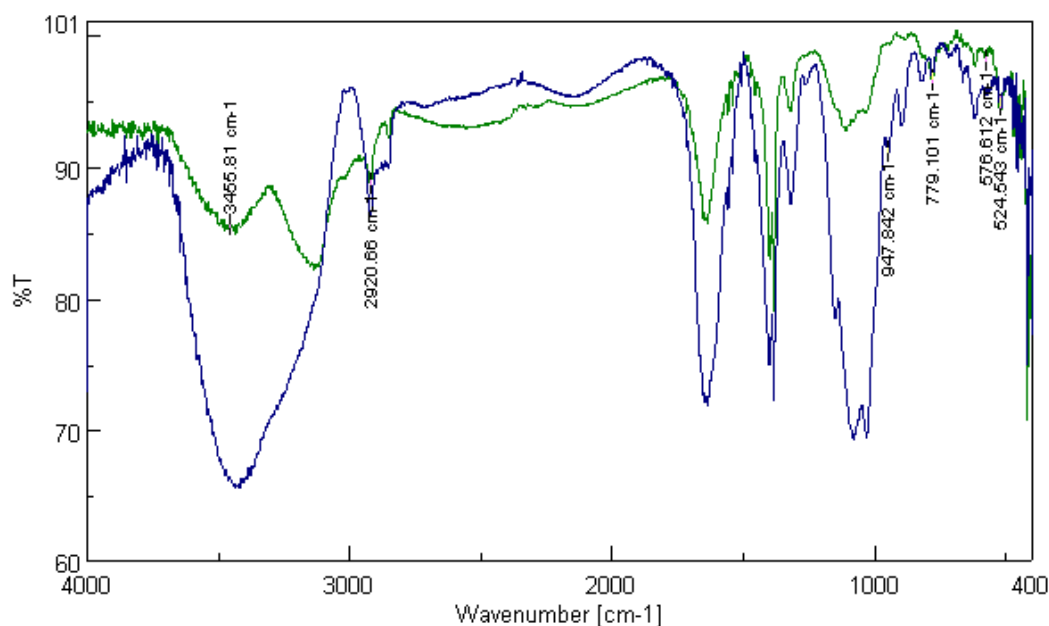
### 5.1.2 1<sup>η</sup> Σειρά πειραμάτων : Αποτελέσματα ποσοτικού χαρακτηρισμού των προϊόντων εγκλεισμού

Πίνακας 20 : Απόδοση εγκλεισμού (%) και περιεκτικότητα σε σίδηρο (% w/w) των προϊόντων εγκλεισμού 1<sup>ης</sup> σειράς πειραμάτων εγκλεισμού

Πείραμα	Μέσα Εγκλεισμού	Απόδοση εγκλεισμού (%)	Περιεκτικότητα σε σίδηρο του προϊόντος εγκλεισμού (%w/w)
1.1	MD	79,89	0,77
1.2	GA	87,74	0,87

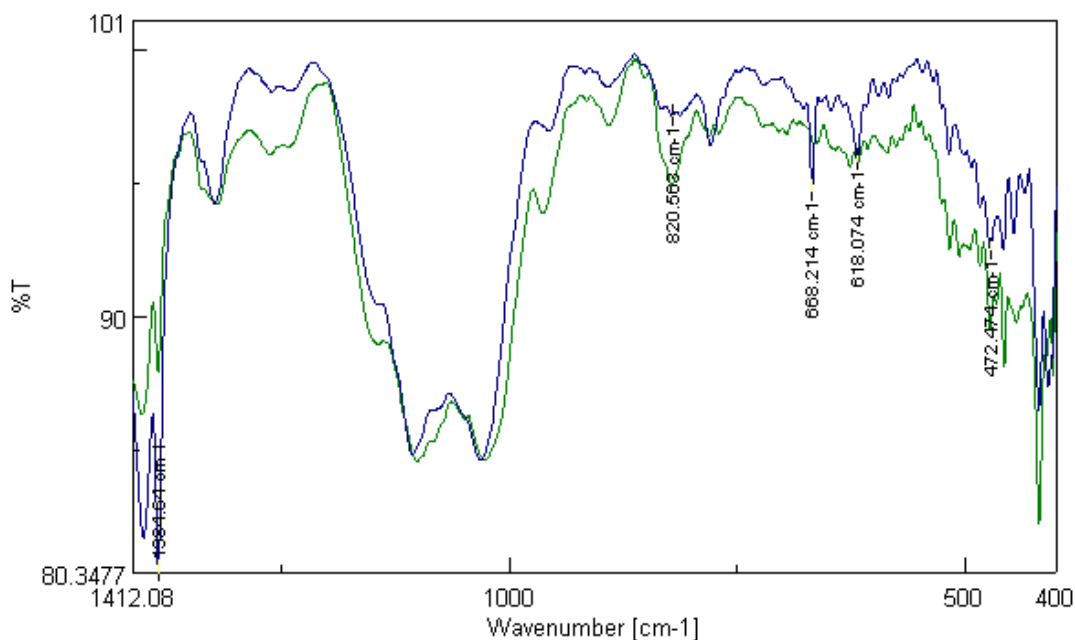
1.3	MD:GA:MS (4:1:1)	73,49	0,71
1.4	MD:GA:MS (3:1:2)	74,81	0,69
1.5	MD:XG:MS	81,92	0,79
1.6	Pectin:MD	77,43	0,75
1.7	Pectin:GA	97,03	0,95
1.8	Gelatin:GA	91,02	1,75
1.9	Chitosan:GA	74,11	1,42
1.10	XG:GA	54,84	1,01
1.11	Gelatin:XG	78,11	1,47
1.12	Cyclodextrin	-	-

### 5.1.3 2<sup>η</sup> Σειρά πειραμάτων : Αποτελέσματα ποιοτικού χαρακτηρισμού των προϊόντων εγκλεισμού



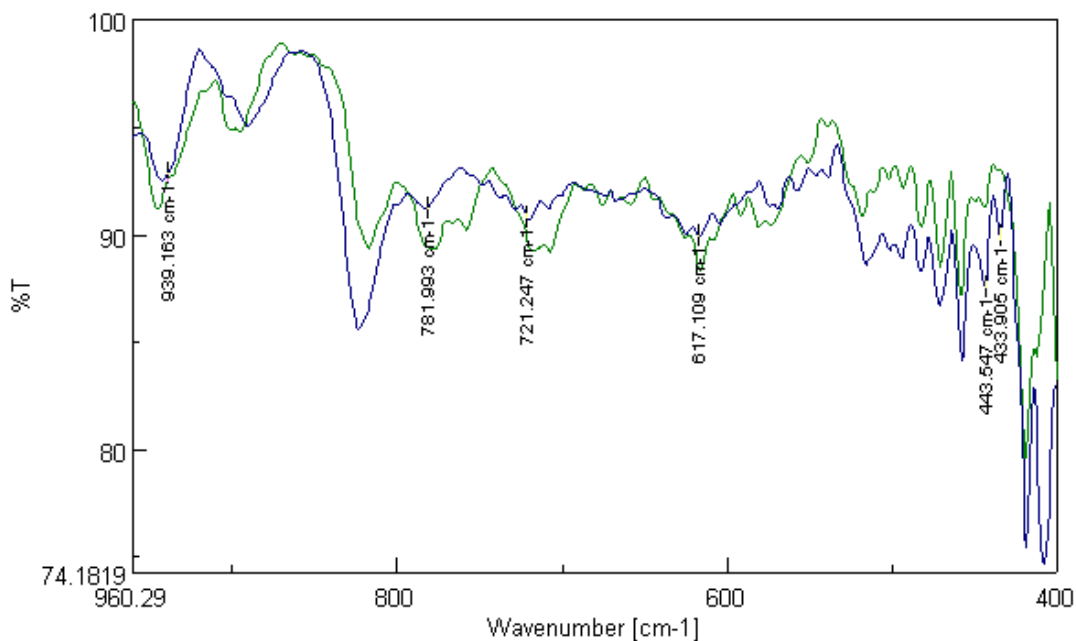
Εικόνα 5.12 : Φάσμα προϊόντος εγκλεισμού SA:Chitosan και αντίστοιχου μίγματος άνευ σιδήρου

Η πράσινη γραμμή της εικόνας 5.12 αντιστοιχεί στο φάσμα του εγκλεισμένου προϊόντος αλγινικού οξέος : χιτοζάνης, ενώ η μπλε γραμμή αντιστοιχεί στο ίδιο μίγμα άνευ σιδήρου. Στο φάσμα του μίγματος άνευ σιδήρου παρουσιάζεται η χαρακτηριστική ζώνη του εύρους των  $3100-3550\text{ cm}^{-1}$ , η οποία αντιστοιχεί σε αμινομάδες, ενδεχομένως της χιτοζάνης. Στο φάσμα του προϊόντος εγκλεισμού ωστόσο παρατηρείται διάσπαση της ζώνης αυτής σε δύο μικρότερες, γεγονός που μπορεί να συνεπάγεται το σπάσιμο των αντίστοιχων δεσμών. Οι προκύπτουσες κορυφές στο φάσμα του προϊόντος εγκλεισμού είναι οι  $524,5\text{ cm}^{-1}$  και  $567,6\text{ cm}^{-1}$ , οι οποίες αφορούν δεσμούς Fe-O (Betancur et al. 2012). Είναι, λοιπόν, εμφανές ότι τα εγκλειστικά μέσα δεσμεύουν το σίδηρο.



**Εικόνα 5.13 : Φάσμα προϊόντος εγκλεισμού SA:Pectin και αντίστοιχου μίγματος άνευ σιδήρου**

Η πράσινη γραμμή της εικόνας 5.13 αντιστοιχεί στο προϊόν εγκλεισμού με αλγινικό νάτριο και πηκτίνη, ενώ η μπλε γραμμή αντιστοιχεί στο ίδιο μείγμα άνευ σιδήρου. Οι διαφοροποιήσεις μεταξύ των δύο φασμάτων είναι ευδιάκριτες. Πρόκειται για τις κορυφές  $1384,6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $820,6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $668,2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $618,1 \text{ cm}^{-1}$  και  $472,5 \text{ cm}^{-1}$ . Η κορυφή των  $1384,6 \text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στην ασύμμετρη έκταση του μεταλλο-καρβοξυλικού δεσμού COO-Fe (J.Ngenefeme et al. 2013). Η κορυφή των  $618,1 \text{ cm}^{-1}$  σχετίζεται με το δεσμό  $\beta$ -FeOOH (Zhang et al. 2012), ενώ η κορυφή των  $472,5 \text{ cm}^{-1}$  αφορά τη στρέψη του δεσμού Fe-O (Zhang et al. 2012)(Vinh et al. 2018). Είναι συνεπώς σαφής η δημιουργία δεσμών μεταξύ εγκλειστικών μέσων και σιδήρου.



**Εικόνα 5.14 : Φάσμα προϊόντος εγκλεισμού SA:MS και αντίστοιχου δείγματος άνευ σιδήρου**

Η πράσινη γραμμή της εικόνας 5.14 αντιστοιχεί στο φάσμα του προϊόντος εγκλεισμού αλγινικού νατρίου : τροποποιημένου αμύλου, ενώ η μπλε γραμμή αντιστοιχεί στο ίδιο μίγμα άνευ σιδήρου. Οι σημαντικότερες διαφοροποιήσεις των δύο φασμάτων εντοπίζονται στις κορυφές  $617,1 \text{ cm}^{-1}$ , η οποία σχετίζεται με το δεσμό  $\beta\text{-FeOOH}$  (Betancur et al. 2012), καθώς και οι  $443,6 \text{ cm}^{-1}$  και  $433,9 \text{ cm}^{-1}$ , οι οποίες οφείλονται σε ταλαντώσεις των δεσμών Fe-O-Fe (Cherno, Ozolina, and Nikitina 2014). Είναι, συνεπώς, εμφανές ότι τα εγκλειστικά μέσα δεσμεύουν το σίδηρο.

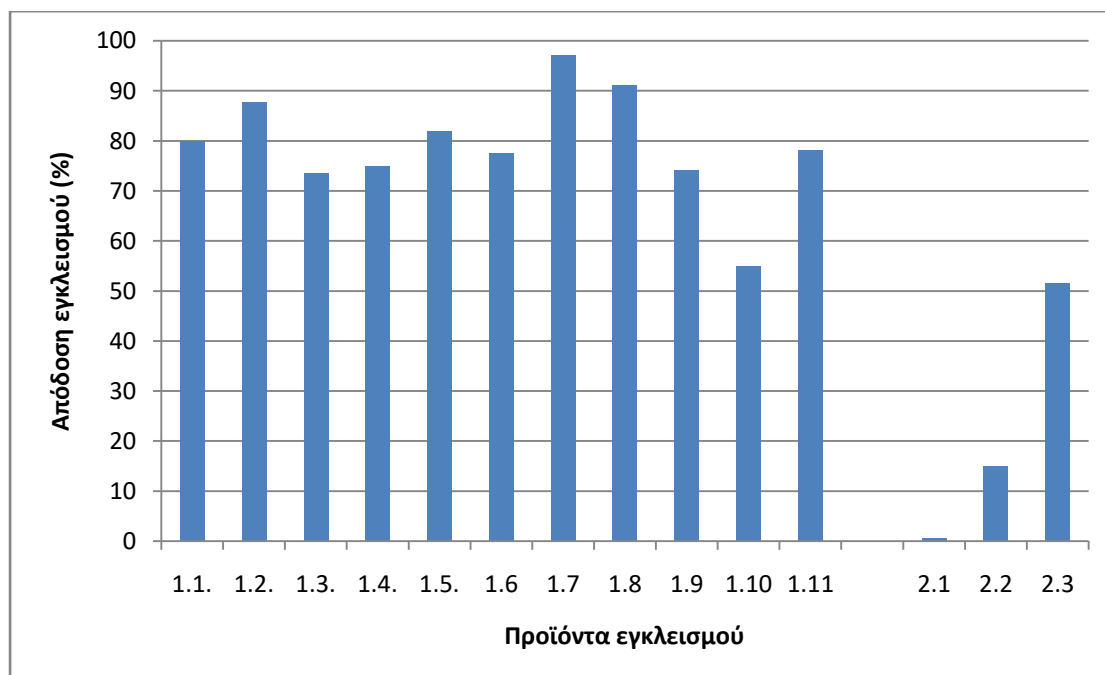


#### 5.1.4 2<sup>η</sup> Σειρά πειραμάτων : Αποτελέσματα ποσοτικού χαρακτηρισμού των προϊόντων εγκλεισμού

Πίνακας 21 : Απόδοση εγκλεισμού (%) και περιεκτικότητα σε σίδηρο (% w/w) των προϊόντων εγκλεισμού 2<sup>ης</sup> σειράς πειραμάτων εγκλεισμού

Πείραμα	Μέσα Εγκλεισμού	Απόδοση εγκλεισμού (%)	Περιεκτικότητα σε σίδηρο του προϊόντος εγκλεισμού (%w/w)
2.1	SA:MS	0,67	0,01
2.2	SA:Pectin	14,97	0,27
2.3	SA:Chitosan	51,58	0,94

Για τη σύγκριση των παραπάνω αποτελεσμάτων κατασκευάζονται τα παρακάτω διαγράμματα, τα οποία ακολούθως σχολιάζονται.



Διάγραμμα 1 : Απόδοση εγκλεισμού προϊόντων εγκλεισμού

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα, παρατηρείται μία εμφανής διαφορά μεταξύ της 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> πειραματικής σειράς ως προς την απόδοση εγκλεισμού. Πιο συγκεκριμένα, είναι σαφές ότι στη 2<sup>η</sup> σειρά η ικανότητα συγκράτησης του σιδήρου κυμαίνεται από μηδαμινή έως μέση, εμφανίζοντας μέγιστη τιμή 51,58%. Σε κάθε περίπτωση όμως χαρακτηρίζεται ως μη ικανοποιητική. Αντιθέτως, η 1<sup>η</sup> σειρά πειραμάτων εγκλεισμού παρουσιάζει τιμές που ξεπερνούν σε κάθε περίπτωση τις αντίστοιχες της 2<sup>ης</sup> σειράς, με ορισμένες μάλιστα να προσεγγίζουν το άριστο (θεωρητική απόδοση) (97,03%).

Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι τα προϊόντα εγκλεισμού με τα υψηλότερα ποσοστά συγκράτησης του σιδήρου συντίθενται κατά κύριο λόγο από αραβικό κόμμα. Πρόκειται για τα προϊόντα 1.2 (GA 100%), 1.7 (GA:Pectin) και 1.8 (GA:Gelatin) με απόδοση εγκλεισμού 87,74%, 97,03% και 91,02% αντίστοιχα. Εξάγεται λοιπόν το συμπέρασμα ότι το αραβικό κόμμα αποτελεί μία άριστη επιλογή για την παρασκευή προϊόντων εγκλεισμού σιδήρου υψηλής απόδοσης είτε μόνο του είτε συνδυασμένο σε υψηλές αναλογίες με άλλα μέσα εγκλεισμού.



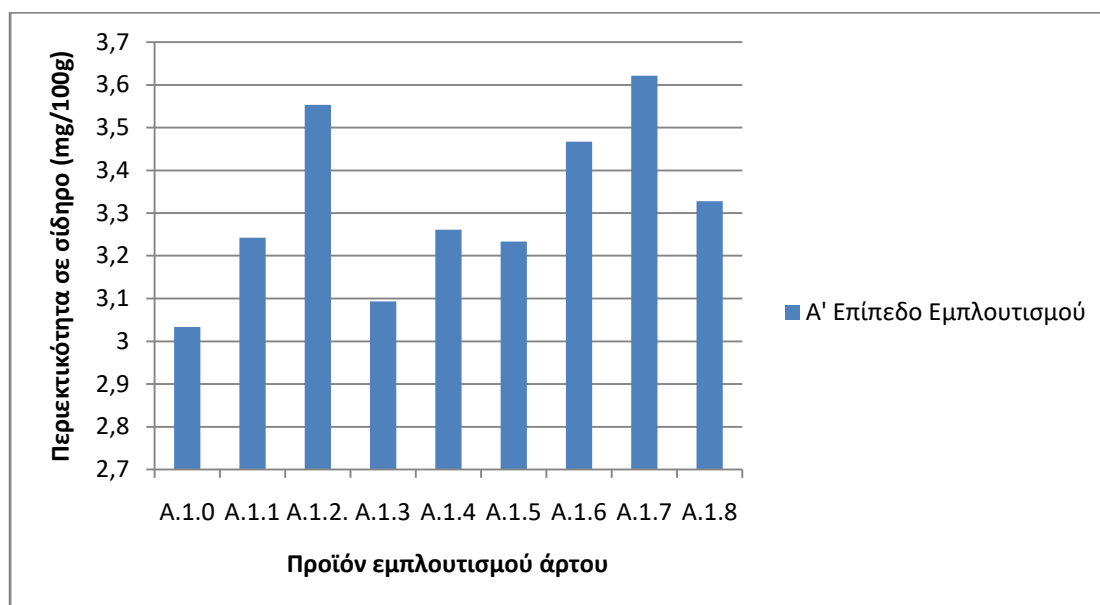
**Διάγραμμα 2 : Περιεκτικότητα σε σίδηρο των προϊόντων εγκλεισμού (% w/w) των δύο σειρών πειραμάτων εγκλεισμού**

Ομοίως με το διάγραμμα απόδοσης εγκλεισμού, το διάγραμμα 2 επιβεβαιώνει ότι τα εγκλειστικά μέσα της 2<sup>ης</sup> σειράς πειραμάτων εγκλεισμού αποτυγχάνουν να συγκρατήσουν αντίστοιχες ποσότητες σιδήρου με εκείνες της 1<sup>ης</sup> σειράς. Ειδικότερα, τα εγκλειστικά υλικά των πειραμάτων 2.1 και 2.2, παρ' ότι βάσει σχεδιασμού έχουν μεγαλύτερη αναλογία πυρήνα/φορέα (1:10) σε σχέση με αρκετά πειράματα της πρώτης σειράς (τα οποία έχουν αντίστοιχη αναλογία 1:20), τελικά η περιεκτικότητά τους σε σίδηρο είναι κατά πολύ μικρότερη.

Σε αυτό το σημείο, ωστόσο, είναι ανάγκη να επισημανθεί μία ιδιαιτερότητα που εμφανίζουν τα προϊόντα εγκλεισμού 1.9 και 2.3. Τα προϊόντα αυτά περιέχουν χιτοζάνη, η οποία, όπως περιγράφηκε κατά το σχεδιασμό, διαλυτοποιείται σε διάλυμα οξικού οξέος 1%. Ο προστιθέμενος, εν συνεχεία, σίδηρος στο διάλυμα εγκλειστικών μέσων ενδέχεται να οξειδώνεται λόγω των όξινων συνθηκών, που δημιουργεί το οξικό οξύ, και συγκεκριμένα να μετατρέπεται από δισθενή ( $Fe^{+2}$ ) σε τρισθενή ( $Fe^{+3}$ ). Ο τρισθενής σίδηρος δεν μπορεί να μετρηθεί βάσει της χρησιμοποιούμενης μεθόδου φασματοσκοπίας ορατού, καθώς δεν συμπλοκοποιείται από το αντιδραστήριο ο-phenanthroline. Συνεπώς, υπάρχει μεγάλη πιθανότητα οι μετρήσεις που αφορούν τα προϊόντα 1.9 και 2.3 να είναι παραπλανητικές, καθώς ο μη δεσμευμένος σίδηρος μπορεί να βρίσκεται σε διαφορετική ποσότητα από τη μετρούμενη. Αυτό θα οδηγούσε σε διαφορετικά αποτελέσματα τόσο για την απόδοση εγκλεισμού όσο και για την περιεκτικότητα των προϊόντων 1.9 και 2.3 σε σίδηρο.

## 5.2 ΕΝΣΩΜΑΤΩΣΗ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΕΓΚΛΕΙΣΜΟΥ ΣΕ ΑΡΤΟ

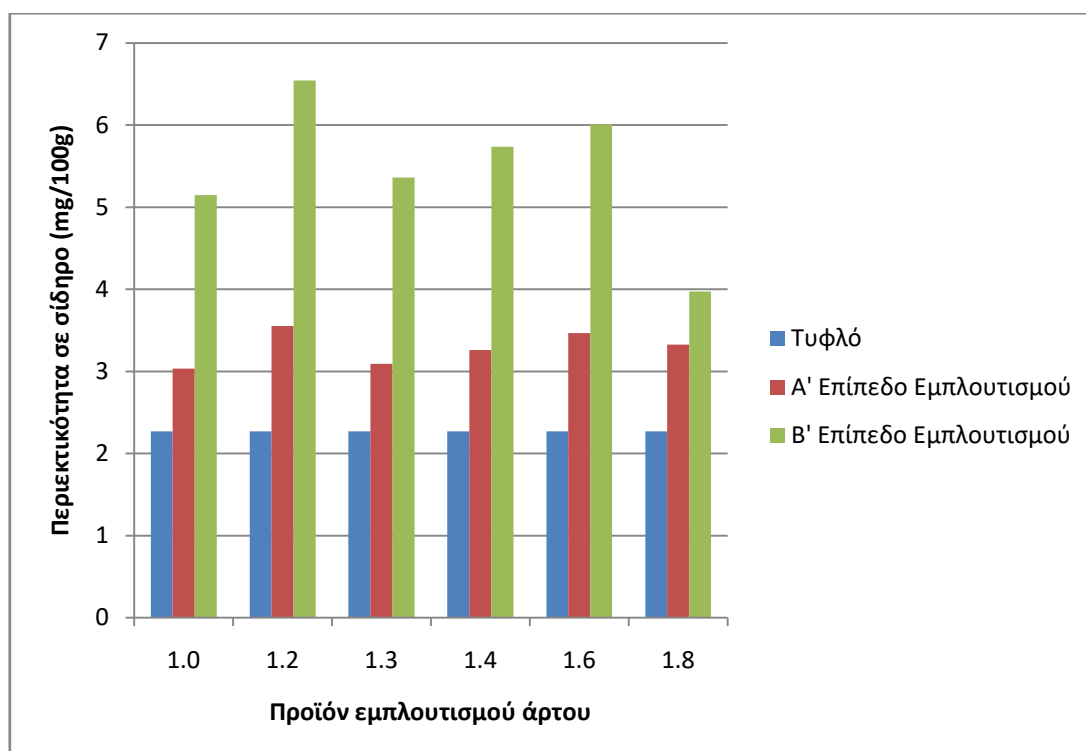
### 5.2.1 Μελέτη επίδρασης του επιπέδου εμπλουτισμού σιδήρου και εγκλειστικών μέσων στην περιεκτικότητα άρτου σε σίδηρο



**Διάγραμμα 3 :** Περιεκτικότητα άρτου σε σίδηρο (mg/100g), ο οποίος έχει παρασκευαστεί με αλεύρι εμπλουτισμένο κατά 15 ppm

Συγκρίνοντας, βάσει του διαγράμματος 3, τα επίπεδα περιεχόμενου σιδήρου του άρτου κατά το πρώτο επίπεδο εμπλουτισμού διαφαίνονται διακυμάνσεις. Όπως ήταν αναμενόμενο, στη μικρότερη τιμή οδηγεί η προσθήκη του άλατος σιδήρου

άνευ εγκλειστικού μέσου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το άλας σιδήρου προστίθεται σε μικροποσότητες, οι οποίες αφ' ενός είναι δύσκολα διαχειρίσιμες εκ μέρους του πειραματιστή, αυξάνοντας την πιθανότητα σφάλματος, και αφ' ετέρου οδηγούν σε κακή διασπορά του στο σώμα του αλεύρου. Αποτέλεσμα είναι ο ανομοιογενής εμπλουτισμός του αλεύρου και κατ' επέκταση του άρτου. Ανάμεσα στα τρία προϊόντα εγκλεισμού, που συμβάλλουν σε αυξημένη διασπορά και συγκράτηση του σιδήρου, συγκαταλέγονται μίγματα της πηκτίνης και του αραβικού κόμματος, ειδικότερα τα 1.2, 1.6 και 1.7 με αποδοτικότερο το μεταξύ τους μίγμα (1.7).

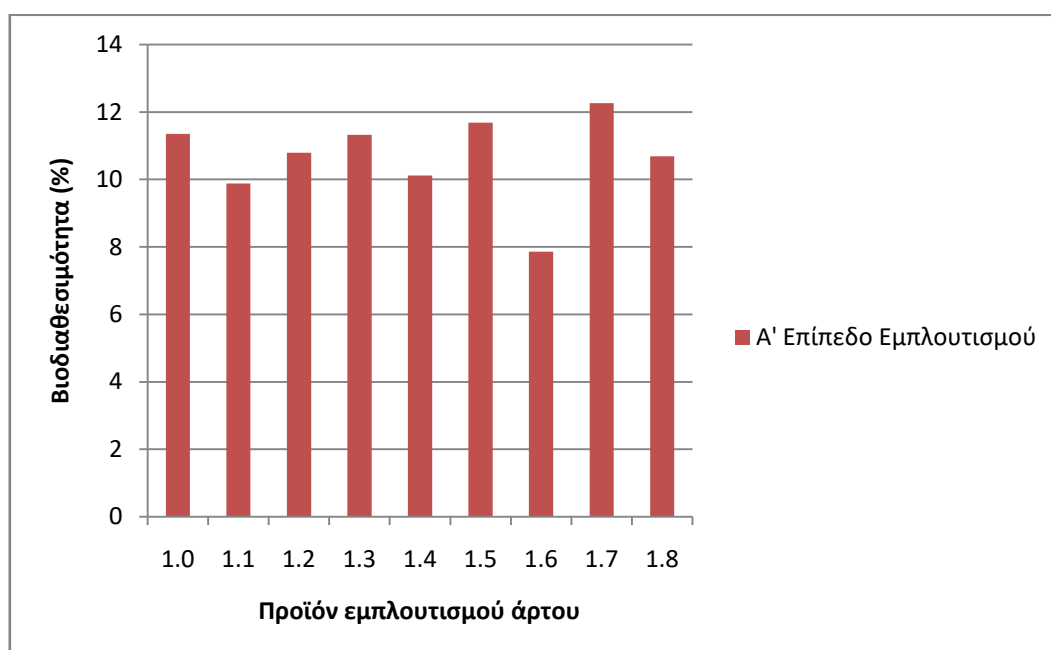


**Διάγραμμα 4 :** Περιεκτικότητα σε σίδηρο τυφλού δείγματος και αρτοσκευασμάτων από εμπλουτισμένο αλεύρι με 15 ppm και 40 ppm

Ως προς τις τιμές της περιεκτικότητας του σιδήρου στον άρτο σε όλα τα επίπεδα εμπλουτισμού, συμπεριλαμβανομένου και του τυφλού, τα αποτελέσματα είναι σαφή. Το επίπεδο εμπλουτισμού του άρτου είναι ο κύριος παράγοντας, ο οποίος επηρεάζει τον τελικά περιεχόμενο σίδηρο στο δείγμα, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τη στατιστική επεξεργασία με ανάλυση διακύμανσης δύο παραγόντων (main-effects ANOVA)<sup>1</sup> ( $p < 0.05$ ). Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με το κριτήριο Duncan ως προς το επίπεδο εμπλουτισμού, βρίσκεται ότι η μέση περιεκτικότητα του άρτου σε σίδηρο είναι 3,30 mg/100g άρτου και 5,46 mg/100g άρτου κατά τον εμπλουτισμό του αλεύρου με 15 ppm και 40 ppm αντίστοιχα.

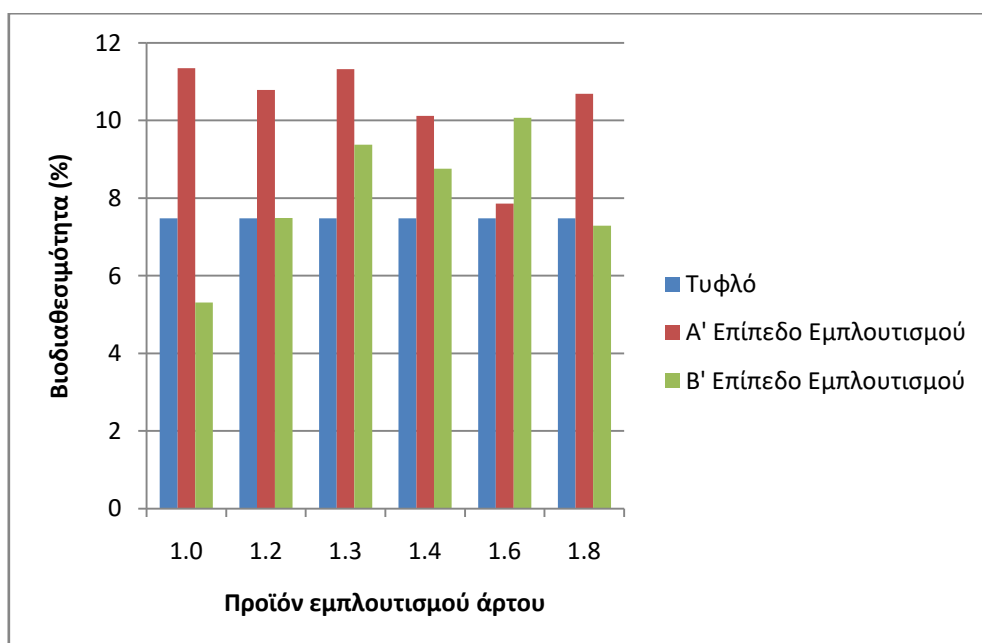
Αντιθέτως, η επίδραση του φορέα εγκλεισμού ως προς τη συγκέντρωση σιδήρου στον άρτο κρίνεται στατιστικά ασήμαντη. Ωστόσο, αξίζει να παρατηρηθεί ότι σχεδόν όλα τα προϊόντα εμπλουτισμού και στα δύο επίπεδα ακολουθούν επαναλαμβανόμενη συμπεριφορά ως προς την κατάταξή τους. Τα δείγματα 1.2 και 1.6, δηλαδή, εξακολουθούν να παρουσιάζουν τα καλύτερα αποτελέσματα κατά το δεύτερο επίπεδο εμπλουτισμού, όπως και κατά το πρώτο, ενώ το πρόσθετο σιδήρου άνευ εγκλειστικού παρουσιάζει και πάλι τη χαμηλότερη τιμή. Εξαιρεση αποτελεί το δείγμα 1.8, το οποίο αν και κατά το πρώτο επίπεδο εμπλουτισμού παρέχει παραπλήσιες τιμές σιδήρου με εκείνες των υπολοίπων εγκλειστικών, κατά το δεύτερο επίπεδο εμπλουτισμού δεν φαίνεται εξίσου αποδοτικό. Αυτό ενδεχομένως οφείλεται σε μία ιδιαιτερότητα που ανέκυψε κατά την αρτοποιήση με προσθήκη του προϊόντος 1.8 κατά τον εμπλουτισμό με 40 ppm. Συγκεκριμένα, μετά το πέρας της διαδικασίας ψησίματος, το εν λόγω παρασκευασμένο δείγμα άρτου εμφάνισε στο εσωτερικό του (ψίχα) συσσωματώματα προϊόντος εγκλεισμού, σκούρου χρώματος, τα οποία δεν ήταν ορατά κατά τη διάρκεια των προηγούμενων σταδίων της αρτοποιήσης. Αποτέλεσμα αυτού είναι προφανώς η υψηλή συσώρευση σιδήρου σε μεμονωμένα τμήματα του άρτου και ταυτόχρονα η απουσία του από το κύριο σώμα του τροφίμου. Συνεπώς, ο εμπλουτισμός είναι ανομοιογενής και παράλληλα οι πιθανότητες δειγματοληψίας τμήματος άρτου φτωχού σε σίδηρο είναι αυξημένες.

### 5.2.2 Μελέτη επίδρασης του επιπέδου εμπλουτισμού σιδήρου και εγκλειστικών μέσων στη βιοδιαθεσιμότητα του σιδήρου από άρτο



Διάγραμμα 5 : Βιοδιαθεσιμότητα σιδήρου από αρτοσκευάσματα, παρασκευασμένα από αλεύρι, που έχει εμπλουτιστεί με 15 ppm σιδήρου

Βάσει του παραπάνω διαγράμματος, το μεγαλύτερο ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας κατά τον εμπλουτισμό με 15 ppm προκύπτει με προσθήκη του προϊόντος εγκλεισμού 1.7. Αυτό σημαίνει ότι από την ποσότητα του σιδήρου που προστίθεται στον άρτο μέσω του προϊόντος 1.7, ένα υψηλό ποσοστό του παραμένει σε ευδιάλυτη άρα και βιοδιαθέσιμη μορφή, συγκρίνοντας πάντα τα αντίστοιχα μεγέθη με τα υπόλοιπα προϊόντα εγκλεισμού. Λαμβάνοντας μάλιστα υπ' όψη και τα αποτελέσματα του διαγράμματος 3, είναι προφανές ότι το προϊόν εμπλουτισμού 1.7, παρέχοντας αφ' ενός την υψηλότερη περιεκτικότητα του άρτου σε σίδηρο και αφ' ετέρου το υψηλότερο ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας, παρέχει τελικά στον οργανισμό τη μέγιστη βιοδιαθέσιμη ποσότητα σιδήρου σε σχέση με τα υπόλοιπα προϊόντα εγκλεισμού. Παρατηρείται επίσης ότι τα χαμηλότερα ποσοστά βιοδιαθεσιμότητας αντιστοιχούν στα προϊόντα εγκλεισμού 1.1 και 1.6, τα οποία συνίστανται ως επί το πλείστον από μαλτοδεξτρίνη. Είναι γεγονός ότι η μαλτοδεξτρίνη, παρά τις σταθεροποιητικές της ικανότητες ως μέσο εγκλεισμού, δεν επιτυγχάνει να προστατέψει επαρκώς το σίδηρο από τους παράγοντες οξείδωσης που υφίσταται κατά τις διαδικασίες αρτοποιήσης και βιολογικής πέψης. Αυτή ενδεχομένως είναι η εξήγηση στο ότι η μαλτοδεξτρίνη και τα κύρια μίγματά της αν και συγκρατούν και φέρουν το σίδηρο σε ικανοποιητικά επίπεδα, δεν κατορθώνουν να τον διατηρήσουν στην ευδιάλυτη δισθενή μορφή του.

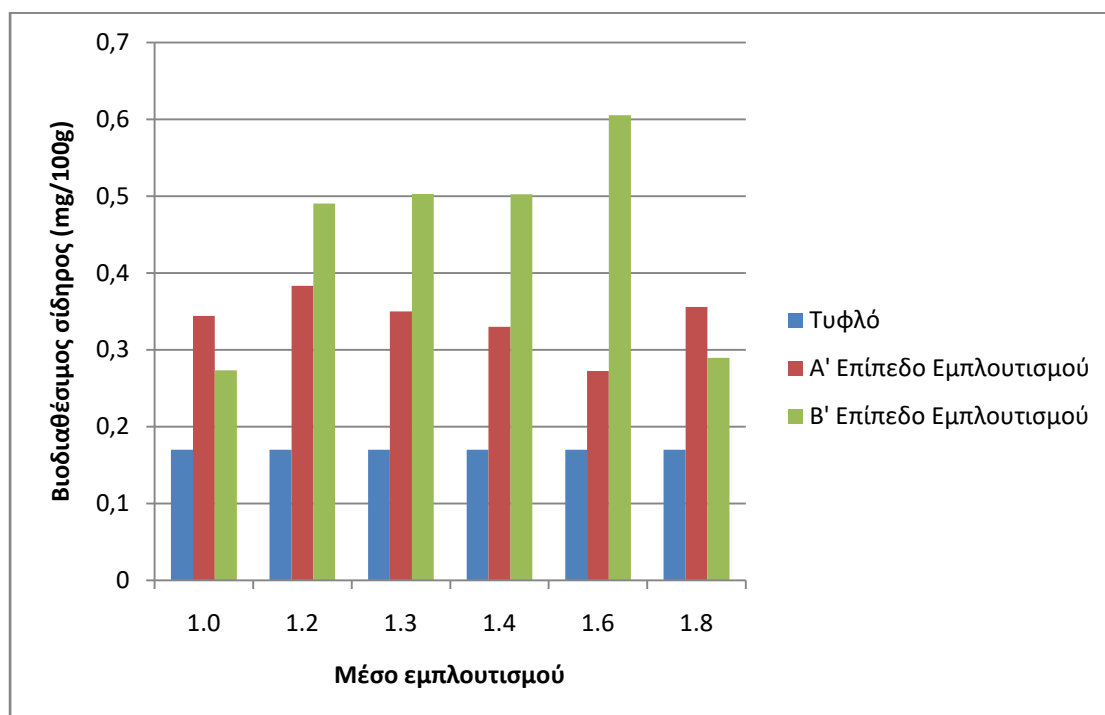


**Διάγραμμα 6 :** Βιοδιαθεσιμότητα σιδήρου από αρτοσκευάσματα, που παρασκευάζονται από αλεύρι μη εμπλουτισμένο και από αλεύρι εμπλουτισμένο με 15 ppm και 40 ppm σιδήρου

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 6, τα ποσοστά βιοδιαθεσιμότητας του σιδήρου εμφανίζουν διακυμάνσεις ως προς το επίπεδο εμπλουτισμού και τα χρησιμοποιούμενα πρόσθετα σιδήρου, οι οποίες ωστόσο δεν θεωρούνται

στατιστικά σημαντικές. Σχετικά με τον εμπλουτισμό του αλεύρου με σίδηρο κατά 15 ppm, είναι εμφανές ότι συνεπάγεται αυξημένη βιοδιαθεσιμότητα σε σχέση με το τυφλό δείγμα, ανεξαρτήτως του αν ο σίδηρος προστίθεται σε εγκλεισμένη ή ελεύθερη μορφή. Καθώς, ωστόσο, το επίπεδο εμπλουτισμού αυξάνεται στα 40 ppm, η χρήση εγκλειστικού μέσου φαίνεται να συμβάλλει καθοριστικά στη διατήρηση υψηλών ή έστω ικανοποιητικών επιπέδων βιοδιαθεσιμότητας, σε αντίθεση με την προσθήκη ελεύθερου άλατος σιδήρου. Ειδικότερα, η προσθήκη ελεύθερου άλατος σιδήρου σε υψηλή ποσότητα συντελεί σε διόλου ευκαταφρόνητη μείωση της βιοδιαθεσιμότητας όχι μόνο σε σχέση με τα υπόλοιπα εμπλουτισμένα δείγματα, αλλά σε σχέση ακόμη και με το μη εμπλουτισμένο άρτο. Ακόμη, σχετικά με το προϊόν εμπλουτισμού 1.6 φαίνεται ότι παρά τις χαμηλές τιμές βιοδιαθεσιμότητας που παρουσιάζει στο πρώτο επίπεδο εμπλουτισμού, κατά το δεύτερο επίπεδο αποδίδει εξαιρετικά. Υπενθυμίζεται ότι η βιοδιαθεσιμότητα του μη αιματικού σιδήρου, κυμαίνεται σε τιμές από 2% έως 20% και επηρεάζεται έντονα από πλήθος διατροφικών παραγόντων.

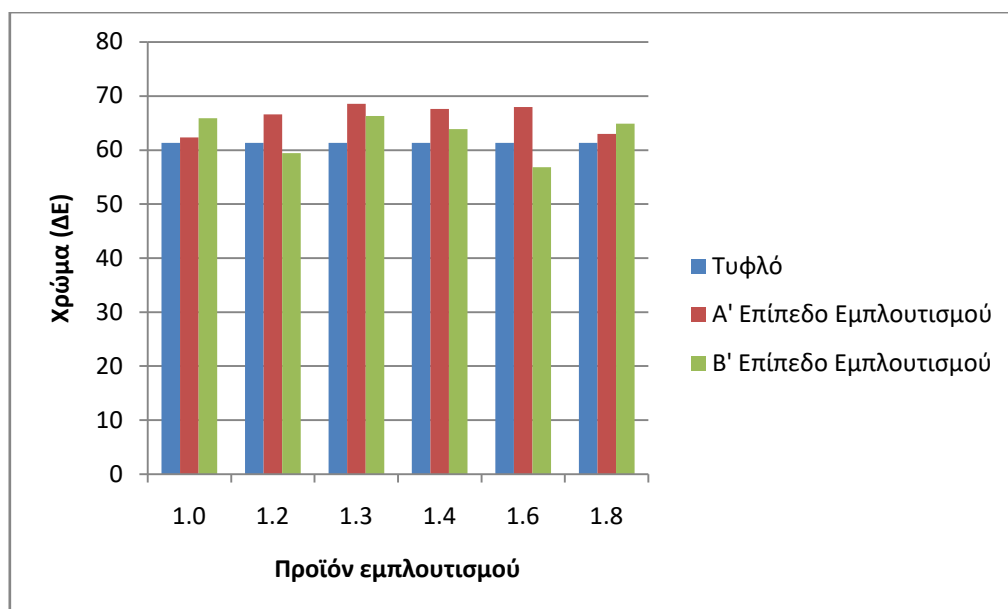
### 5.2.3 Μελέτη επίδρασης του επιπέδου εμπλουτισμού σιδήρου και εγκλειστικών μέσων στη βιοδιαθέσιμη ποσότητα σιδήρου του άρτου



Διάγραμμα 7 : Βιοδιαθέσιμος σίδηρος από εμπλουτισμένο και μη άρτο

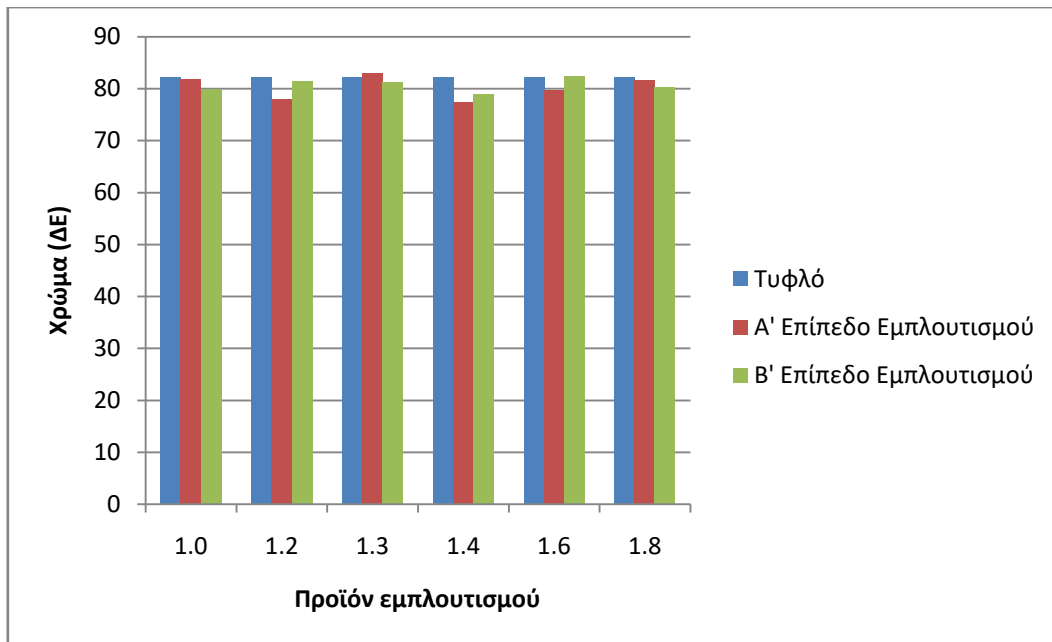
Συνδυάζοντας για κάθε δείγμα τον συνολικά περιεχόμενο σίδηρο με τη βιοδιαθεσιμότητα, προκύπτει η τελικά βιοδιαθέσιμη ποσότητα σιδήρου από κάθε αρτοσκεύασμα. Είναι σαφές, βάσει του διαγράμματος, ότι ο εμπλουτισμός του αλεύρου σε μεγαλύτερο επίπεδο αποφέρει μεγαλύτερες ποσότητες βιοδιαθέσιμου σιδήρου στον οργανισμό, όπως ήταν αναμενόμενο. Εξαιρέση αποτελούν τα δείγματα 1.0, όπου ο εμπλουτισμός έχει γίνει με ελεύθερο σίδηρο, και 1.8, στο οποίο όπως προαναφέρθηκε δεν έχει επιτευχθεί ομογενής εμπλουτισμός.

#### 5.2.4 Μελέτη επίδρασης επιπέδου εμπλουτισμού σιδήρου και εγκλειστικών μέσων στο χρώμα του άρτου



Διάγραμμα 8 : Χρώμα κόρας αρτοσκευασμάτων, που παρασκευάζονται από αλεύρι μη εμπλουτισμένο και από αλεύρι εμπλουτισμένο με 15 ppm και 40 ppm

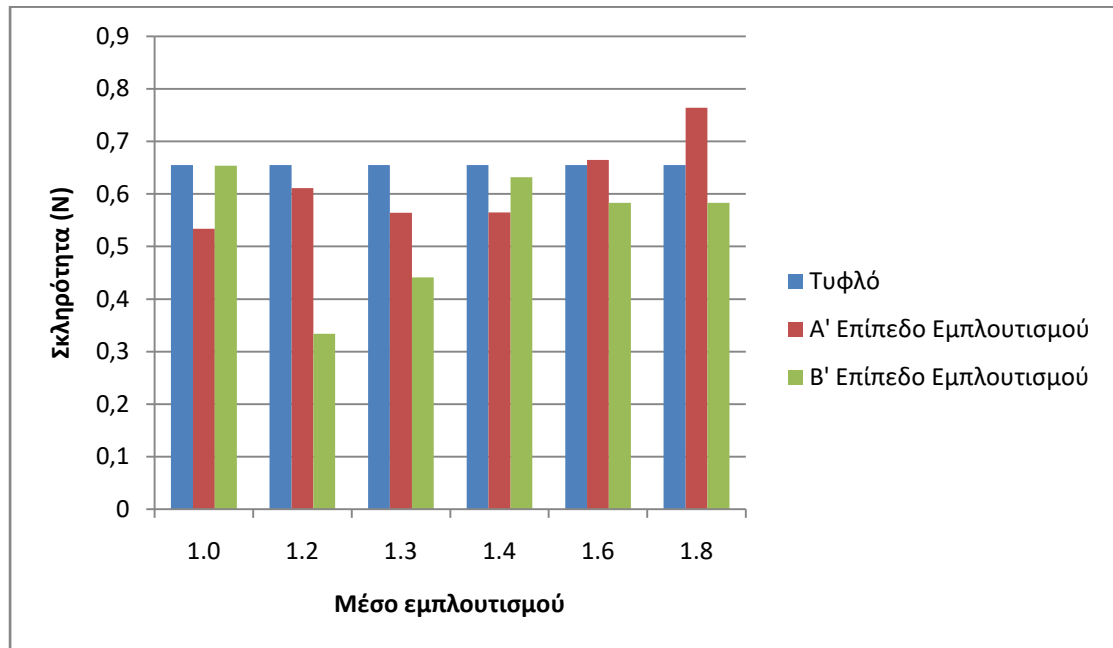




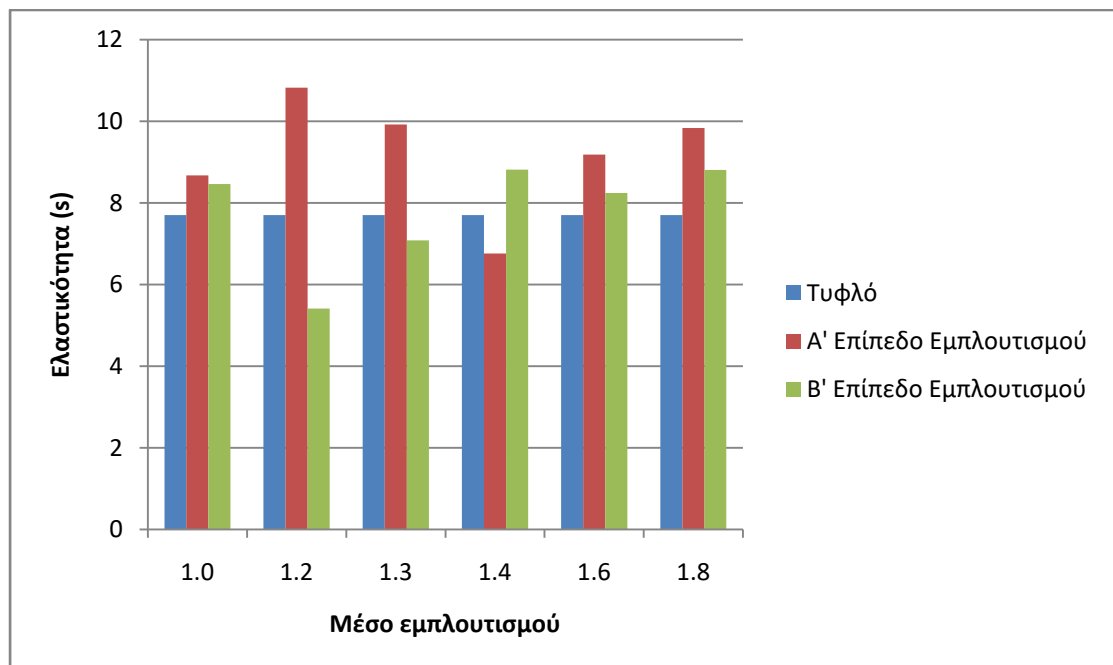
**Διάγραμμα 9 :** Χρώμα ψίχας αρτοσκευασμάτων, που παρασκευάζονται από αλεύρι μη εμπλουτισμένο και από αλεύρι εμπλουτισμένο με 15 ppm και 40 ppm

Σύμφωνα με τα παραπάνω διαγράμματα, αλλά και τη στατιστική επεξεργασία, το χρώμα των παραγόμενων αρτοσκευασμάτων μένει ανεπηρέαστο τόσο από το επίπεδο εμπλουτισμού του αλεύρου όσο και από τα διάφορα προϊόντα εμπλουτισμού που προστίθενται. Παράλληλα, μέσω οπτικής εκτίμησης, δεν παρατηρήθηκαν τοπικές δυσχρωμίες (κυρίως πράσινου χρώματος), όπως συνήθως αναμένεται στην περίπτωση εμπλουτισμού του αλεύρου με θειικό σίδηρο.

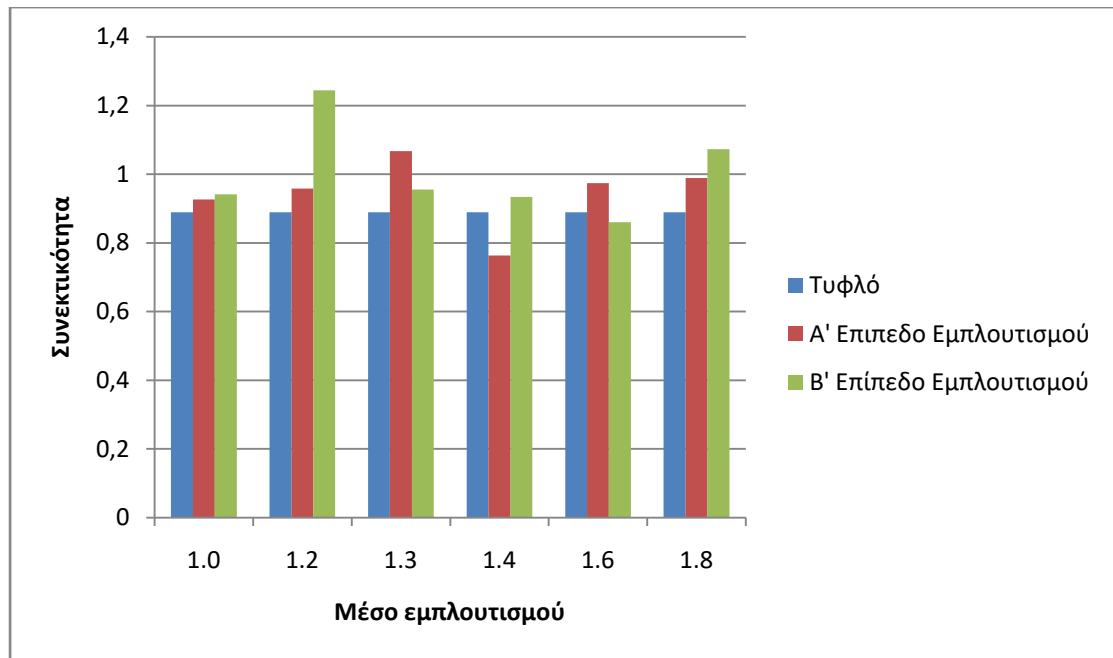
5.2.5 Μελέτη επίδρασης επιπέδου εμπλουτισμού σιδήρου και εγκλειστικών μέσων στα χαρακτηριστικά υφής του ζυμαριού



Διάγραμμα 10 : Σκληρότητα δειγμάτων ζυμαριού, που παρασκευάζονται από αλεύρι μη εμπλουτισμένο και από αλεύρι εμπλουτισμένο με 15 ppm και 40 ppm



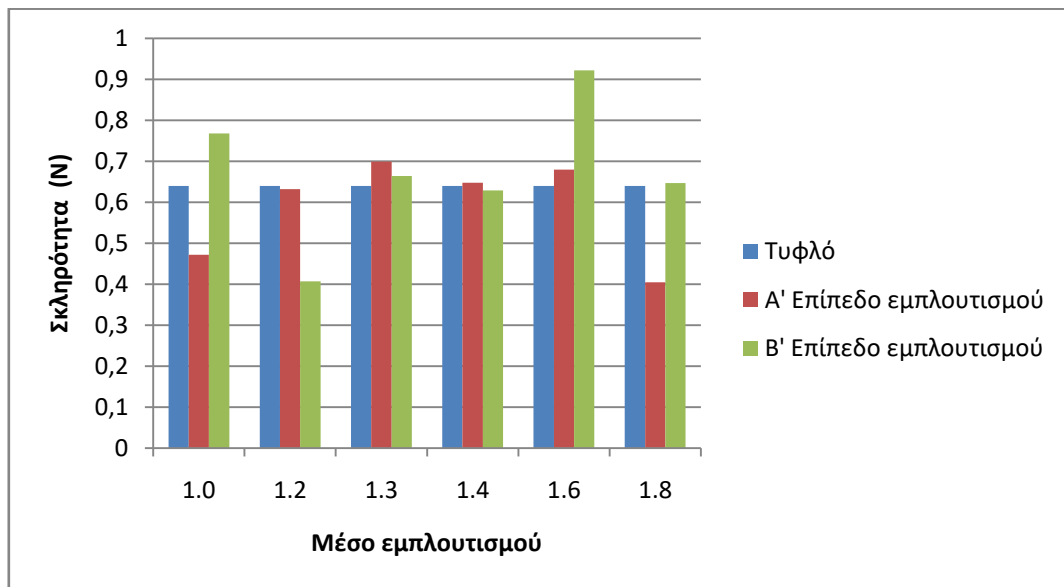
Διάγραμμα 11 : Ελαστικότητα δειγμάτων ζυμαριού, που παρασκευάζονται από αλεύρι μη εμπλουτισμένο και από αλεύρι εμπλουτισμένο με 15 ppm και 40 ppm



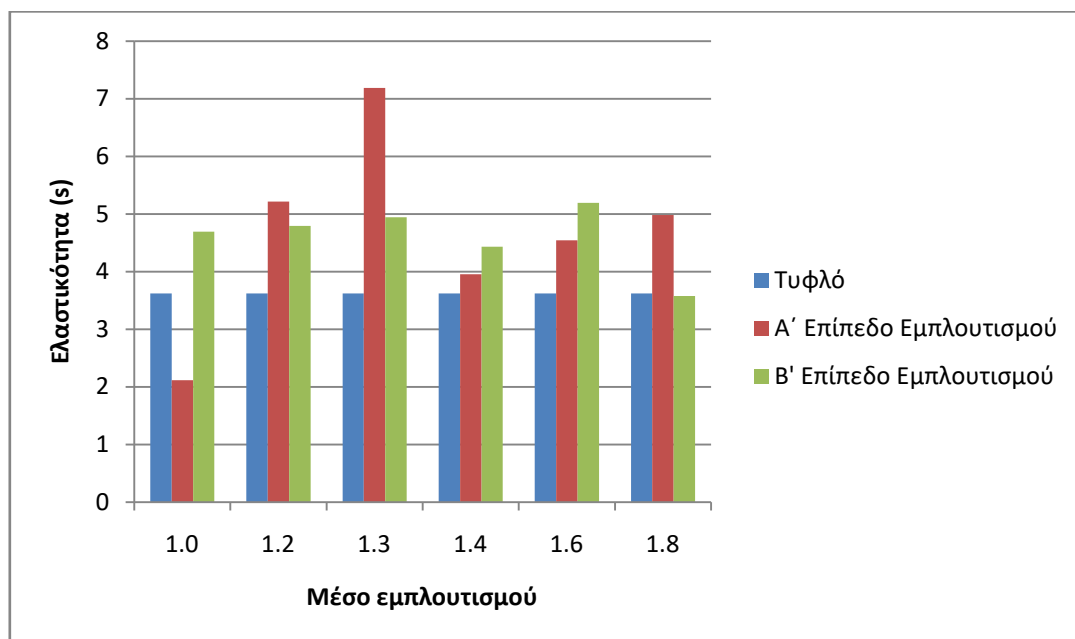
Διάγραμμα 12 : Συνεκτικότητα δειγμάτων ζυμαριού, που παρασκευάζονται από αλεύρι μη εμπλουτισμένο και από αλεύρι εμπλουτισμένο με 15 ppm και 40 ppm

Οι διακυμάνσεις που προκύπτουν στα παραπάνω διαγράμματα δεν εκτιμώνται ως σημαντικές από τη στατιστική ανάλυση. Συνεπώς, κατά το πρώτο στάδιο της αρτοποιίας, δηλαδή την ανάμιξη και διασπορά των υλικών, δεν υπάρχει επίδραση του επιπέδου εμπλουτισμού και των εγκλειστικών μέσων ως προς τα χαρακτηριστικά υφής του ζυμαριού.

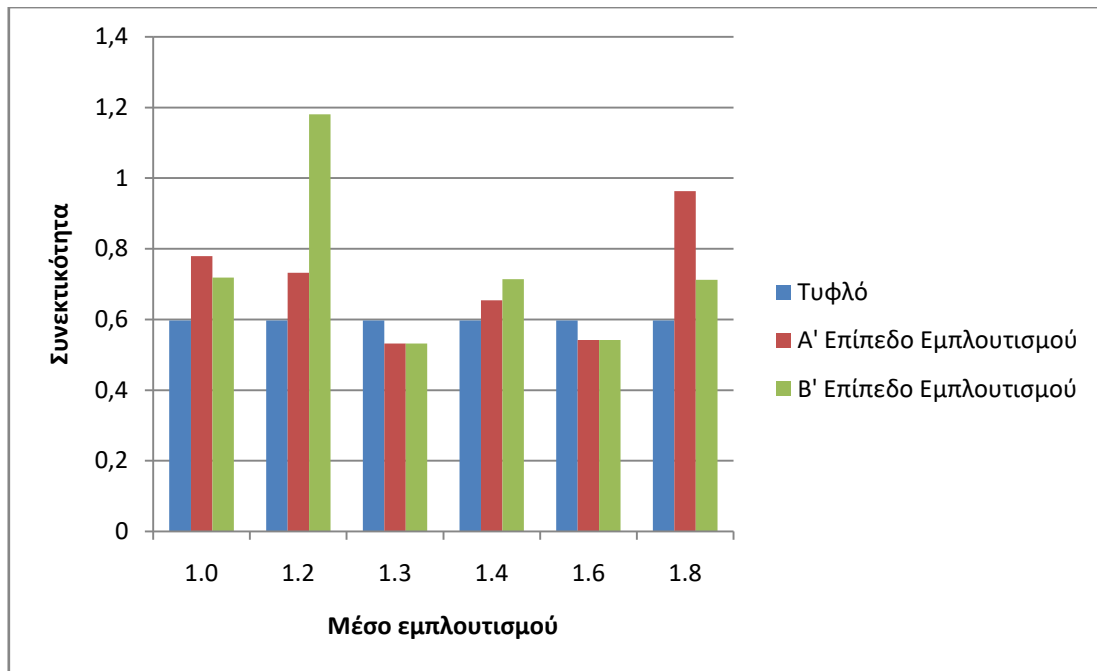
5.2.6 Μελέτη επίδρασης επιπέδου εμπλουτισμού σιδήρου και εγκλειστικών μέσων στα χαρακτηριστικά υφής του ζυμαριού σε ωρίμανση



Διάγραμμα 13 : Σκληρότητα δειγμάτων ζυμαριού σε ωρίμανση, που παρασκευάζονται από αλεύρι μη εμπλουτισμένο και από αλεύρι εμπλουτισμένο με 15 ppm και 40 ppm



Διάγραμμα 14 : Ελαστικότητα δειγμάτων ζυμαριού σε ωρίμανση, που παρασκευάζονται από αλεύρι μη εμπλουτισμένο και από αλεύρι εμπλουτισμένο με 15 ppm και 40 ppm

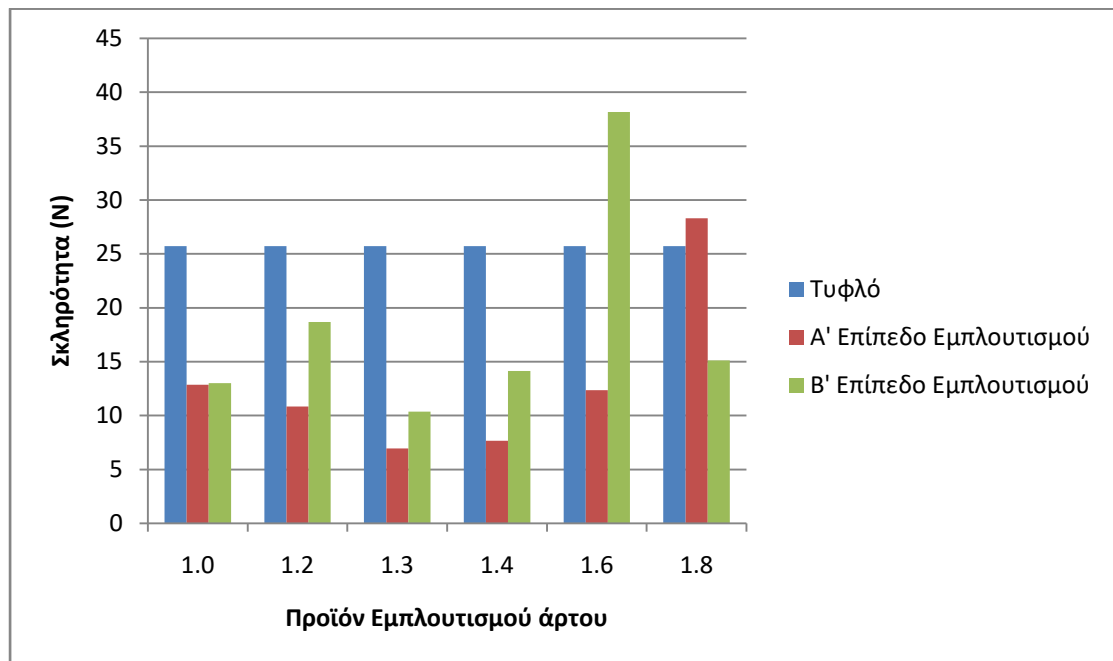


Διάγραμμα 15 : Συνεκτικότητα δειγμάτων ζυμαριού σε ωρίμανση, που παρασκευάζονται από αλεύρι μη εμπλουτισμένο και από αλεύρι εμπλουτισμένο με 15 ppm και 40 ppm

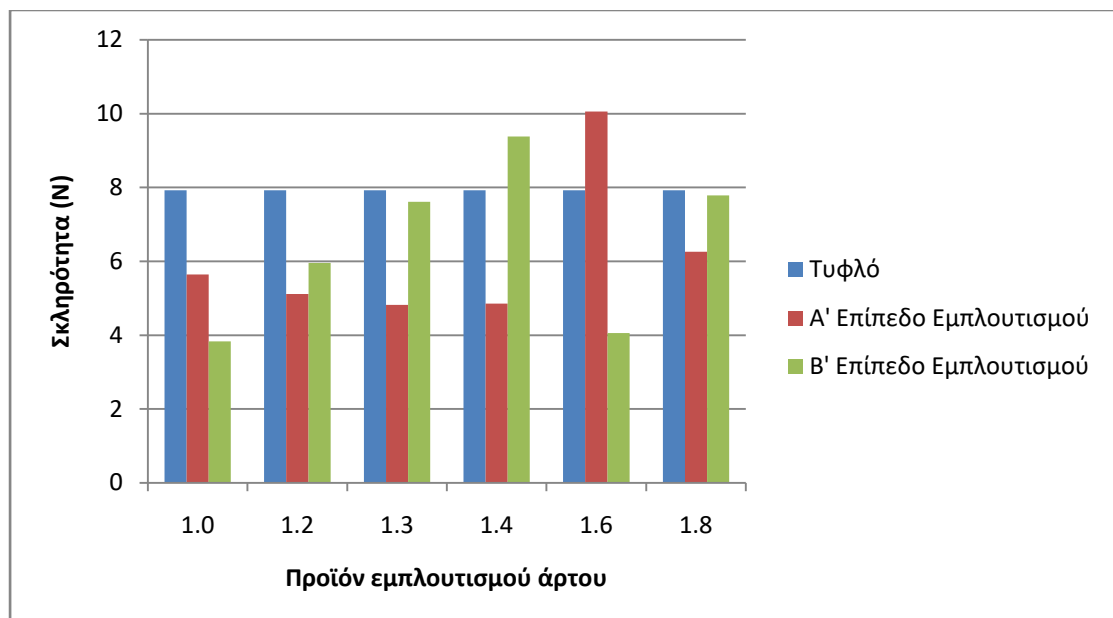
Παρά τις ορισμένες διακυμάνσεις που εμφανίζονται στα διαγράμματα 13, 14 και 15, δεν διαγράφεται κάποια συγκεκριμένη τάση σε αυτές. Το γεγονός επιβεβαιώνεται από τη στατιστική επεξεργασία, σύμφωνα με την οποία κανένας από τους παράγοντες εμπλουτισμού (επίπεδο εμπλουτισμού και μέσο εμπλουτισμού) δεν επιδρά σημαντικά στα χαρακτηριστικά υφής του ζυμαριού σε ωρίμανση.

Ίσως η πιο αξιοσημείωτη παρατήρηση σχετικά με τα χαρακτηριστικά υφής τόσο του ζυμαριού όσο και του ζυμαριού υπό ωρίμανση είναι η συμπεριφορά του δείγματος 1.2. Αυτό το προϊόν εγκλεισμού κατά τον εμπλουτισμό με 40 ppm παρουσιάζει τις εντονότερες αποκλίσεις ως προς τη σκληρότητα και συνεκτικότητα. Συγκεκριμένα, βάσει των διαγραμμάτων 10, 12, 13 και 15, παρουσιάζει μειωμένη σκληρότητα και αρκετά αυξημένη συνεκτικότητα σε σχέση με τα υπόλοιπα μέσα εμπλουτισμού στο δεύτερο επίπεδο.

### 5.2.7 Μελέτη επίδρασης επιπέδου εμπλουτισμού σιδήρου και εγκλειστικών μέσων στα χαρακτηριστικά υφής του άρτου



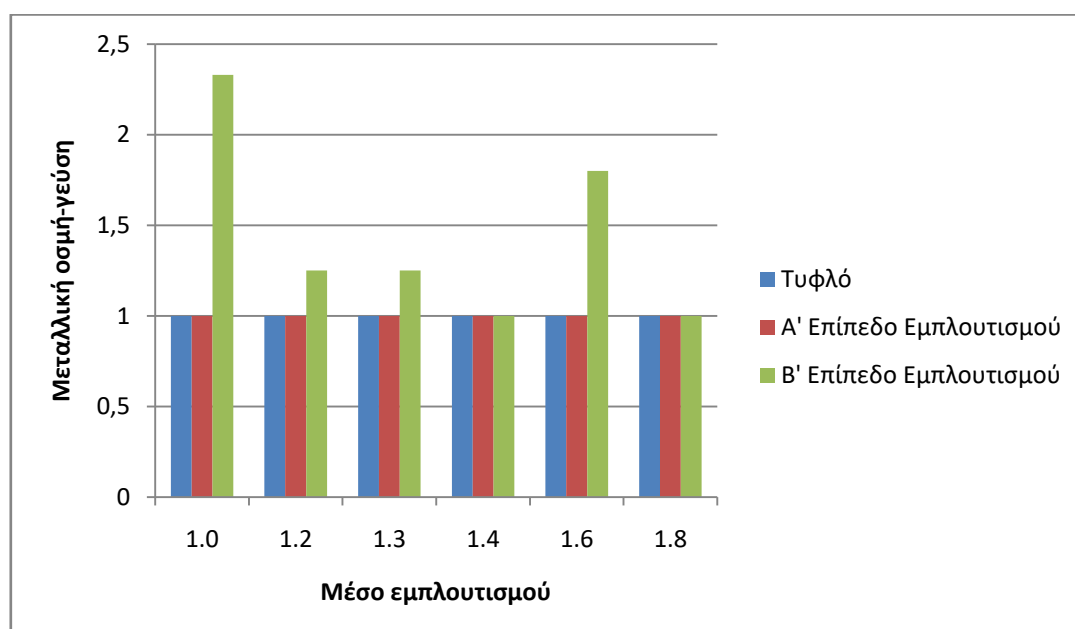
Διάγραμμα 16 : Σκληρότητα κόρας αρτοσκευασμάτων, που παρασκευάζονται από αλεύρι μη εμπλουτισμένο και από αλεύρι εμπλουτισμένο με 15 ppm και 40 ppm



Διάγραμμα 17 : Σκληρότητα ψίχας αρτοσκευασμάτων, που παρασκευάζονται από αλεύρι μη εμπλουτισμένο και από αλεύρι εμπλουτισμένο με 15 ppm και 40 ppm

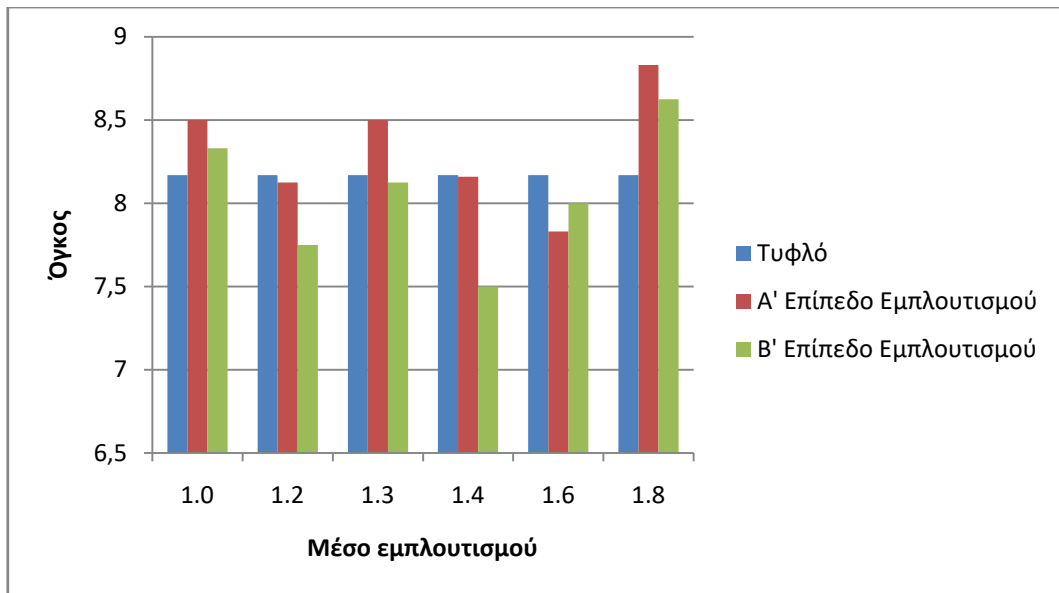
Σύμφωνα με τη στατιστική ανάλυση, το επίπεδο και το προϊόν εμπλουτισμού του άρτου δεν ασκούν σημαντική επίδραση στη σκληρότητα της ψίχας και της κόρας του άρτου. Όπως φαίνεται στα διαγράμματα βέβαια, υπάρχουν διακυμάνσεις, οι οποίες ωστόσο δεν ακολουθούν κάποιο συγκεκριμένο κανόνα. Πράγματι, βάσει ποικίλων ερευνών, η προσθήκη υδροκολλοειδών, όπως είναι τα μίγματα εγκλεισμού, σε προϊόντα αλεύρου σίτου προσδίδουν διάφορες ιδιότητες στα χαρακτηριστικά υφής του άρτου, οι οποίες εξαρτώνται τόσο από το είδος όσο και από την ποσότητα της προστιθέμενης ουσίας.

### 5.2.8 Μελέτη επίδρασης επιπέδου εμπλουτισμού σιδήρου και εγκλειστικών μέσων σε οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του άρτου



**Διάγραμμα 18 :** Μεταλλική οσμή-γεύση αρτοσκευασμάτων, που παρασκευάζονται από αλεύρι μη εμπλουτισμένο και από αλεύρι εμπλουτισμένο με 15 ppm και 40 ppm

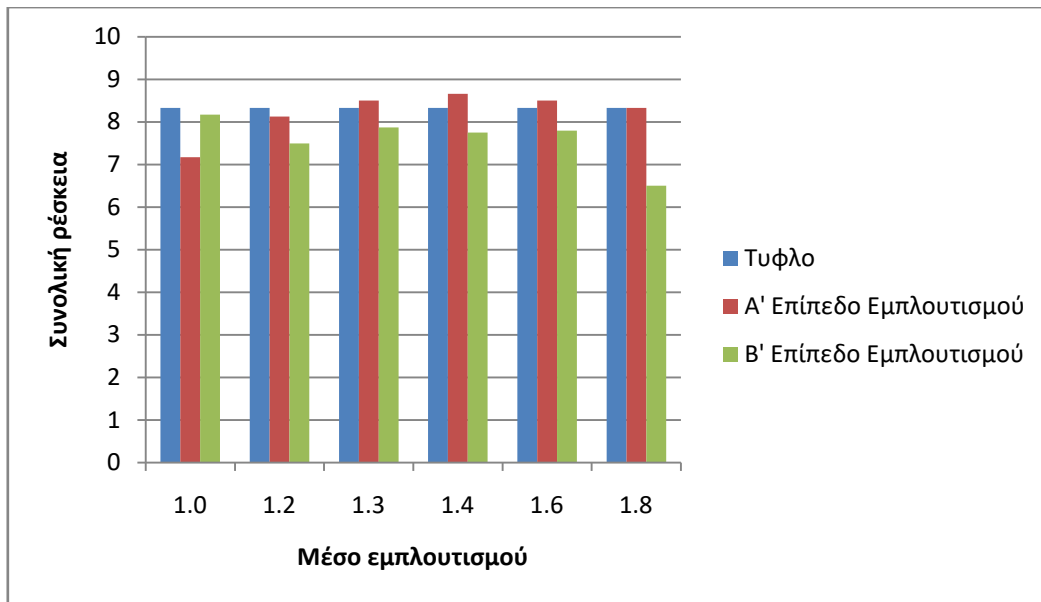
Η επίδραση του επιπέδου και των μέσων εμπλουτισμού στη μεταλλική οσμή-γεύση του άρτου κρίνεται αμελητέα βάσει στατιστικής ανάλυσης. Βέβαια, στο παραπάνω διάγραμμα υπάρχουν εμφανείς αποκλίσεις κατά το δεύτερο επίπεδο εμπλουτισμού, όπου η μεταλλική γεύση-οσμή είναι εντονότερη, ιδιαίτερα στο εμπλουτισμένο δείγμα με ελεύθερο σίδηρο. Η μεταβολή των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του άρτου λόγω προσθήκης θειικού σιδήρου είναι γενικώς αναμενόμενη και απ' ότι φαίνεται ο εγκλεισμός μπορεί να συμβάλλει στη μείωση αυτής της μεταβολής ή στην εξάλειψή της.



**Διάγραμμα 19 :** Όγκος αρτοσκευασμάτων, που παρασκευάζονται από αλεύρι μη εμπλουτισμένο και από αλεύρι εμπλουτισμένο με 15 ppm και 40 ppm

Όπως κρίθηκε από τους εκπαιδευμένους δοκιμαστές αλλά και από τη στατιστική επεξεργασία με ανάλυση διακύμανσης δύο παραγόντων (main-effects ANOVA<sup>2</sup>), ο κύριος παράγοντας που επιδρά σημαντικά στον όγκο των εμπλουτισμένων αρτοσκευασμάτων είναι το μέσο εμπλουτισμού το οποίο χρησιμοποιείται ( $p < 0.05$ ). Σύμφωνα με το κριτήριο Duncan ο όγκος των αρτοσκευασμάτων είναι περισσότερο αρεστός κατά τον εμπλουτισμό με 15 ppm απ' ότι κατά τον εμπλουτισμό με 40 ppm. Είναι γεγονός ότι η προσθήκη υδροκολλοειδών, όπως τα μίγματα εγκλεισμού, σε αρτοσκευάσματα μπορεί να επιφέρει επιδράσεις στον όγκο, οι οποίες κατά κύριο λόγο αναφέρονται ως θετικές. (Ferrero 2017)

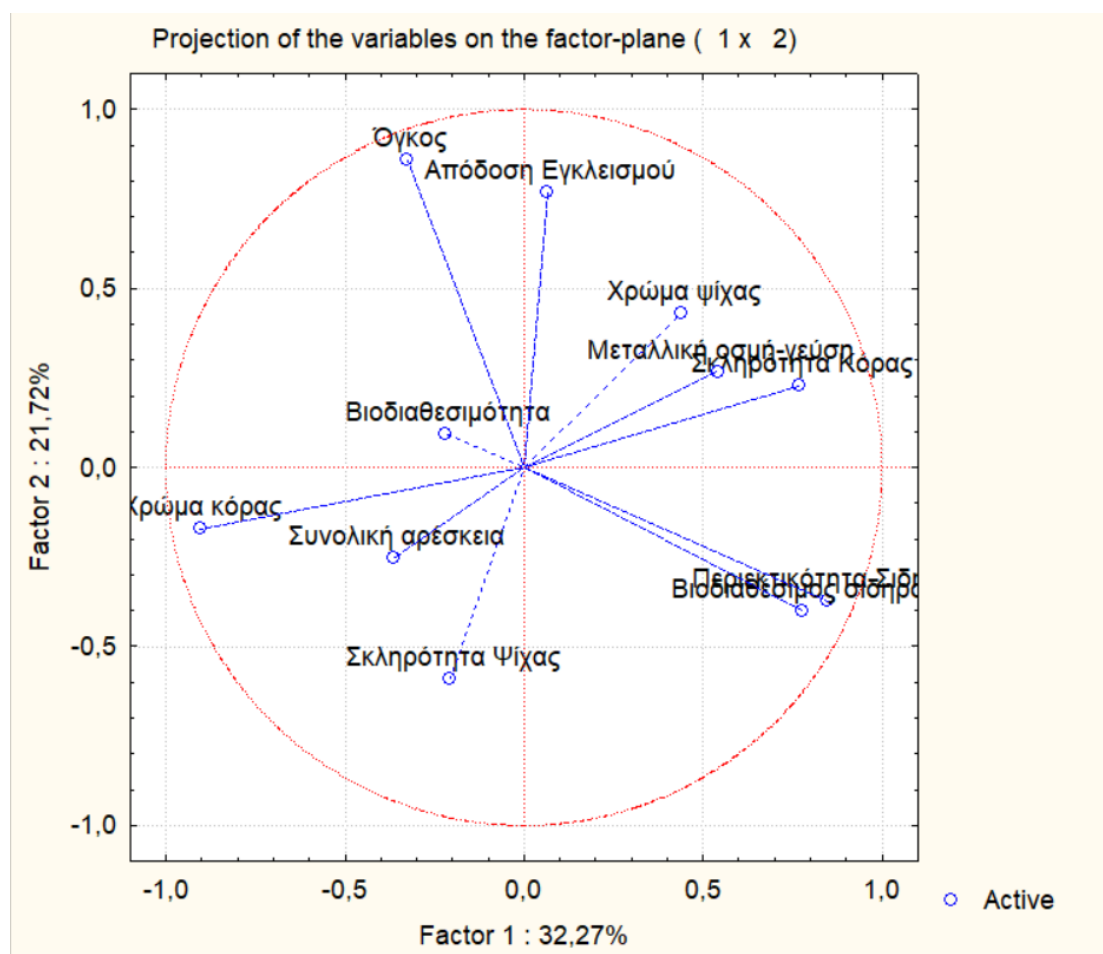




**Διάγραμμα 20 :** Συνολική αρέσκεια αρτοσκευασμάτων, που παρασκευάζονται από αλεύρι μη εμπλουτισμένο και από αλεύρι εμπλουτισμένο με 15 ppm και 40 ppm

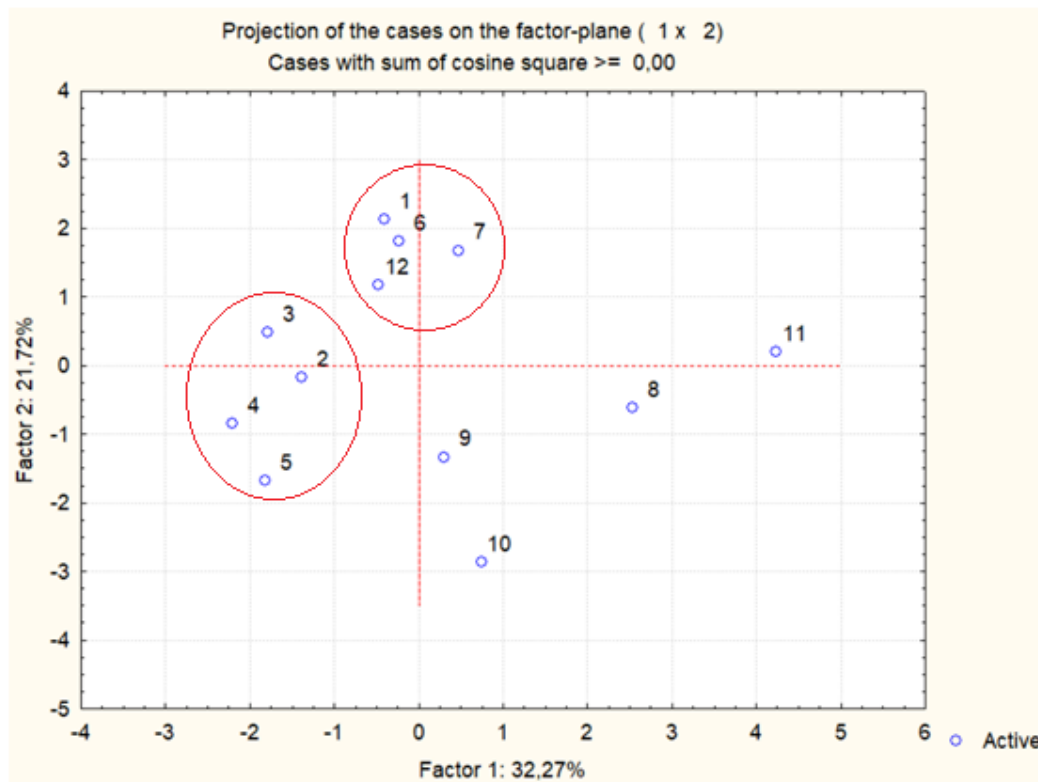
Η συνολική αρέσκεια των αρτοσκευασμάτων που παρασκευάστηκαν κυμαίνεται σύμφωνα με τους εκπαιδευμένους δοκιμαστές σε παραπλήσια επίπεδα. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τη στατιστική επεξεργασία, σύμφωνα με την οποία δεν ανιχνεύονται ουσιαστικές διαφορές στη συνολική αρέσκεια μεταξύ των εμπλουτισμένων δειγμάτων άρτου. Μάλιστα, όπως φαίνεται και στο παραπάνω διάγραμμα σημαντικές διαφορές δεν εμφανίζονται και σε σύγκριση με το τυφλό δείγμα, γεγονός που σημαίνει ότι η προσθήκη των συγκεκριμένων προϊόντων εγκλεισμού στις συγκεκριμένες ποσότητες είναι γευστικά αποδεκτές.

### Ανάλυση συσχέτισης κύριων συνιστωσών (PCA)



Εικόνα 5.15 : Ανάλυση συσχέτισης των μεταβλητών του πειράματος αρτοποιήσης

Το πείραμα αρτοποιήσης περιγράφεται από δύο κύριες συνιστώσες κατά 53,99%. Η πρώτη κύρια συνιστώσα περιγράφει το πείραμα κατά 32,27% ενώ η δεύτερη κατά 21,72%. Η περιεκτικότητα σε σίδηρο συνεισφέρει θετικά στην πρώτη κύρια συνιστώσα. Επίσης, θετική συνεισφορά στην πρώτη κύρια συνιστώσα παρουσιάζουν ο βιοδιαθέσιμος σίδηρος και η σκληρότητα κόρας. Αντίθετα, το χρώμα της κόρας συνεισφέρει αρνητικά στην πρώτη κύρια συνιστώσα. Στη δεύτερη κύρια συνιστώσα, η απόδοση εγκλεισμού και ο όγκος του άρτου, όπως εκτιμήθηκε οργανοληπτικά, συνεισφέρουν θετικά, ενώ δεν υπάρχει κάποια αρνητική συνεισφορά από κάποια μεταβλητή. Ως προς τη συσχέτιση των μεταβλητών, μπορεί να ειπωθεί ότι η υψηλή περιεκτικότητα του άρτου σε σίδηρο συνοδεύεται από υψηλή ποσότητα βιοδιαθέσιμου σιδήρου.



Εικόνα 5.16 : Ανάλυση συσχέτισης των δειγμάτων του πειράματος αρτοποιίας

Σύμφωνα με την εικόνα 25, τα δείγματα 2,3,4 και 5 αποτελούν ένα σύνολο κοινών χαρακτηριστικών. Πρόκειται για δείγματα, που προέρχονται από εμπλουτισμένο αλεύρι κατά 15 ppm σιδήρου με προσθήκη των προϊόντων εγκλεισμού 1.2, 1.3, 1.4 και 1.6 αντίστοιχα. Τα κοινά τους χαρακτηριστικά είναι το λιγότερο σκούρο χρώμα κόρας, η υψηλή συνολική αρέσκεια καθώς και η χαμηλή περιεκτικότητα σε σίδηρο και η απουσία μεταλλικής οσμής-γεύσης. Τα αποτελέσματα αυτά είναι αναμενόμενα, εφόσον η ποσότητα του περιεχόμενου σιδήρου είναι εξ ορισμού ανάλογη της μεταλλικής οσμής-γεύσης καθώς και της μεταβολής της συνολικής αρέσκειας.

Τέλος, μία ακόμη δημιουργούμενη ομάδα είναι εκείνη που συνίσταται από τα δείγματα 1,6,7 και 12. Τα δείγματα 1 και 7 αφορούν προϊόντα παρασκευασμένα από εμπλουτισμένο αλεύρι με ελεύθερο σίδηρο κατά 15 ppm και 40 ppm αντίστοιχα. Τα δείγματα 6 και 12 είναι αρτοσκευάσματα εμπλουτισμένα με προϊόν εγκλεισμού 1.8 κατά 15 ppm και 40 ppm αντίστοιχα. Παρουσιάζουν υψηλή απόδοση εγκλεισμού και υψηλές βαθμολογίες ως προς τον όγκο. Πράγματι, η απόδοση εγκλεισμού των δειγμάτων 1 και 7 είναι εξ' ορισμού ίση με 100%, εφόσον πρόκειται για ελεύθερο σίδηρο.

## 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

### 6.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε ο εγκλεισμός σιδήρου και η ενσωμάτωση προϊόντων εγκλεισμού σε αρτοσκευάσματα. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε εγκλεισμός θειικού σιδήρου ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) σε ποικιλία μέσων εγκλεισμού με δύο τροποποιημένες μεθόδους ξήρανσης υπό κατάψυξη. Η μία εκ των δύο μεθόδων περιλαμβάνει τη χρήση των εγκλειστικών μέσων μαλτοδεξτρίνης, αραβικού κόμμεος, τροποποιημένου αμύλου, ζελατίνης, ξανθάνης, χιτοζάνης πηκτίνης και κυκλοδεξτρίνης καθώς επίσης και τον ψεκασμό των διαλυμάτων φορέα-πυρήνα σε αιθανόλη 96%. Η άλλη μέθοδος περιλαμβάνει τη χρήση των εγκλειστικών μέσων αλγινικού νατρίου, πηκτίνης, τροποποιημένου αμύλου και χιτοζάνης καθώς επίσης και τον ψεκασμό των διαλυμάτων φορέα-πυρήνα σε διάλυμα  $\text{CaCl}_2$  0,1M. Στη συνέχεια, επιλεγμένα προϊόντα εγκλεισμού ενσωματώθηκαν σε αλεύρι σίτου σε κατάλληλες ποσότητες ώστε αυτό να εμπλουτιστεί σε δύο επίπεδα με 15 ppm σιδήρου και 40 ppm σιδήρου αντίστοιχα. Παράλληλα, έγινε εμπλουτισμός αλεύρου σίτου στα ίδια επίπεδα με θειικό σίδηρο σε ελεύθερη μορφή. Τα εμπλουτισμένα αλεύρα επεξεργάστηκαν και μεταποιήθηκαν σε αρτοσκευάσματα. Επίσης, παρασκευάστηκε τυφλό δείγμα άρτου από μη εμπλουτισμένο αλεύρι σίτου.

Στόχος της διπλωματικής εργασίας ήταν η αξιολόγηση και η σύγκριση των προϊόντων εγκλεισμού αφ' ενός ποιοτικά ως προς την ικανότητα ανάπτυξης δεσμών με το σίδηρο και αφ' ετέρου ποσοτικά ως προς την απόδοση εγκλεισμού του σιδήρου. Στην πορεία, αναζητήθηκε η καταλληλότητα του εγκλεισμού ως μεθόδου εμπλουτισμού του άρτου με σίδηρο, έχοντας απώτερο σκοπό την παραγωγή προϊόντων, τα οποία διατηρούν αναλλοίωτα τα οργανοληπτικά και ποιοτικά τους χαρακτηριστικά, αλλά παράλληλα αναβαθμίζονται θρεπτικά, βοηθώντας στην πρόληψη της σιδηροπενίας.

Ως προς την εκτίμηση των προϊόντων εγκλεισμού προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα. Αρχικά, σύμφωνα με τη Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier, σχεδόν όλες οι ύλες, αμιγείς ή μείγματα, που επιλέγονται ως φορείς εγκλεισμού, κατορθώνουν να δεσμεύσουν το σίδηρο. Εξαίρεση αποτελεί η κυκλοδεξτρίνη (προϊόν 1.12), η οποία δεν φαίνεται να αναπτύσσει δεσμούς με το σίδηρο, συνεπώς δεν ενδείκνυται ως μέσο εγκλεισμού του. Προφανώς, δεν ακολουθεί περαιτέρω ανάλυση για τη συγκεκριμένη ουσία. Επίσης, άλλο ένα προϊόν εγκλεισμού, το οποίο απορρίπτεται πριν την ανάλυση FTIR, λόγω αυξημένης σκληρότητας και δυσκολίας χειρισμού του, είναι το 1.11, δηλαδή εκείνο με φορείς εγκλεισμού τη ζελατίνη και την ξανθάνη.

Σχετικά με την απόδοση εγκλεισμού των προϊόντων, η μέθοδος που κρίνεται σαφώς αποδοτικότερη και προτιμητέα είναι εκείνη που περιλαμβάνει ψεκασμό σε αιθανόλη (96%). Οι αποδόσεις εγκλεισμού των προϊόντων, που παράγονται με αυτή τη μέθοδο, κυμαίνονται από 54,84% έως 97,03%, ενώ τα καλύτερα αποτελέσματα αποδίδονται σε προϊόντα εγκλεισμού με βασικό συστατικό το αραβικό κόμμι. Το γεγονός αυτό ανακηρύσσει το αραβικό κόμμι σε ένα υλικό με εξαιρετικές ικανότητες συγκράτησης του σιδήρου, ιδίως όταν συνδυάζεται με άλλα κατάλληλα μέσα, όπως η πηκτίνη και η ζελατίνη. Αντίθετα, η μέθοδος, που περιλαμβάνει ψεκασμό με διάλυμα  $\text{CaCl}_2$  0,1M, δεν θεωρείται αποδεκτή, καθώς οι αποδόσεις της κυμαίνονται από 0,67% έως 51,58%. Πιθανό είναι βέβαια το ενδεχόμενο επαναλαμβανόμενου λάθους του πειραματιστή, καθώς τα αντίστοιχα αποτελέσματα, που αναφέρονται βιβλιογραφικά, δεν συνάδουν με τα ευρισκόμενα. Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με την ίδια, η απόδοση εγκλεισμού του προϊόντος 2.1 βρέθηκε βάσει δύο διαφορετικών μεθόδων υπολογισμού 23% και 63%. Λαμβάνοντας βέβαια υπ' όψη την τεράστια αυτή απόκλιση, μπορεί επίσης να θεωρηθεί ότι τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εντάσσονται στα πλαίσια της γενικότερης ασάφειας που αφορούν τα συγκεκριμένα προϊόντα εγκλεισμού. Όποια κι αν είναι, ωστόσο, η αληθής εξήγηση, είναι βέβαιο ότι για τις ανάγκες του εν λόγω πειράματος η μέθοδος ψεκασμού σε διάλυμα  $\text{CaCl}_2$  0,1M κρίνεται ανεπαρκής και γενικότερα δεν συνιστάται.

Τα πειράματα αρτοποιίας οδηγούν στα εξής συμπεράσματα. Η βιοδιαθεσιμότητα του σιδήρου ενισχύεται σημαντικά από την ύπαρξη φορέα εγκλεισμού, ο οποίος εξελίσσεται σε απαραίτητο καθώς αυξάνεται το επίπεδο εμπλουτισμού. Αυτό συνεπάγεται ότι ο εγκλεισμός προστατεύει επαρκώς τις υψηλές περιεκτικότητες σιδήρου από το φυτικό οξύ, το οποίο περιλαμβάνεται στο αλεύρι και είναι υπεύθυνο για τη δέσμευση του σιδήρου και τη μείωση της βιοδιαθεσιμότητας του. Συνδυαστικά με τις υψηλότερες περιεκτικότητες σε σίδηρο, τα αρτοσκευάσματα, που έχουν εμπλουτιστεί με 40 ppm εγκλεισμένου σιδήρου παρέχουν τελικά αρκετά μεγαλύτερες ποσότητες βιοδιαθέσιμου σιδήρου, έναντι του ελεύθερα προστιθέμενου κατά επίσης 40 ppm. Κατά τον εμπλουτισμό με 15 ppm σιδήρου, τα επίπεδα βιοδιαθέσιμου σιδήρου είναι κοινά και ικανοποιητικά κατά την προσθήκη τόσο εγκλεισμένου όσο και ελεύθερου σιδήρου. Συνολικά, λοιπόν, εξάγεται το συμπέρασμα ότι η συνεισφορά του εγκλεισμού στη μεγιστοποίηση του βιοδιαθέσιμου σιδήρου είναι σημαντικότερη καθώς αυξάνεται το επίπεδο εμπλουτισμού.

Τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, το χρώμα και τα χαρακτηριστικά υφής του εμπλουτισμένου άρτου παραμένουν σχετικά ανεπηρέαστα από την προσθήκη σιδήρου. Παρατηρείται, ωστόσο, μια αίσθηση μεταλλικής οσμής-γεύσης εντονότερη σε ορισμένα δείγματα που έχουν εμπλουτιστεί με 40 ppm σιδήρου, ιδίως σε εκείνο που περιέχει ελεύθερο σίδηρο. Αυτό σημαίνει ότι ο εγκλεισμός επιτυγχάνει μερικώς

να επικαλύψει την ανεπιθύμητη οσμή-γεύση του σιδήρου. Ενδεχομένως, αυτή η μερική και όχι πλήρης επιτυχία οφείλεται στη μορφολογία των προϊόντων εγκλεισμού, τα οποία πιθανώς ενσωματώνουν το σίδηρο και στην εξωτερική τους επιφάνεια, με αποτέλεσμα να μην αποσιωπούν πλήρως τα γευστικά χαρακτηριστικά του. Πράγματι, η χρησιμοποιούμενη τεχνολογία εγκλεισμού, η ξήρανση υπό κατάψυξη, ευθύνεται σε κάποιο βαθμό για την ανοιχτή πορώδη δομή των προϊόντων εγκλεισμού που παράγει. Επιπλέον, η πεποίθηση της διαρρηγμένης επιφάνειας ενισχύεται παρατηρώντας ότι τα εν λόγω προϊόντα εγκλεισμού αποτελούνται στο μεγαλύτερο μέρος τους από μαλτοδεξτρίνη, η οποία παρουσιάζει χαμηλή ικανότητα σχηματισμού μεμβράνης γύρω από τον ενεργό παράγοντα. Συνεπώς, η παραγόμενες από μαλτοδεξτρίνη δομές συνήθως χαρακτηρίζονται από ρωγμές και εσοχές στην επιφάνειά τους.

## 6.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία αποδείχτηκε ότι ο εμπλουτισμός αρτοσκευασμάτων με εγκλεισμένο σίδηρο αποτελεί μία πολλά υποσχόμενη πρωτοποριακή μέθοδο πρόληψης ή και αντιμετώπισης της σιδηροπενίας μεγάλου μέρους του παγκόσμιου πληθυσμού. Ωστόσο, λόγω της πολυπλοκότητας των παραγόντων που εμπλέκονται στο θέμα αυτό και της έλλειψης επαρκούς βάσης δεδομένων σχετικά με αυτό, κρίνεται αναγκαία η περαιτέρω διερεύνησή του.

Ένα από τα πρώτα ζητήματα που μπορεί να εξεταστεί είναι η βελτιστοποίηση των μεθόδων που ακολουθούνται στο παρόν πείραμα. Πιο συγκεκριμένα, υπάρχει η δυνατότητα να επιχειρηθούν διαφορετικές αναλογίες πυρήνα : φορέα εγκλεισμού, ιδίως για υλικά για τα οποία δεν υπάρχουν πληροφορίες, όπως η ζελατίνη, η ξανθάνη και η χιτοζάνη, με σκοπό την εύρεση της βέλτιστης απόδοσης εγκλεισμού. Παράλληλα, τα προϊόντα αυτά, καθώς και τα υπόλοιπα προϊόντα εγκλεισμού μπορούν να προστεθούν στο αλεύρι, εμπλουτίζοντάς το σε περισσότερα επίπεδα, αναζητώντας τα καλύτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά και τη μέγιστη βιοδιαθέσιμη ποσότητα σιδήρου (εντός των προβλεπόμενων ορίων φυσικά).

Αν και ο θειικός σίδηρος αποτελεί έως τώρα μία οικονομική και κοινώς αποδεκτή ουσία για εγκλεισμό, θα ήταν, ωστόσο, δυνατή η χρήση διαφορετικών μορφών σιδήρου ως πυρήνων εγκλεισμού. Πιθανές μορφές θα μπορούσαν να αποτελούν ουσίες όπως οι Ferrous lactate και Ferrous bisglycinate, οι οποίες παρουσιάζουν μεγαλύτερη βιοδιαθεσιμότητα από το θειικό σίδηρο, συνεπώς είναι πιθανό για τις ίδιες ποσότητες βιοδιαθέσιμου σιδήρου από τον άρτο να απαιτείται λιγότερη ποσότητα εγκλεισμένων προϊόντων. Φυσικά, αυτό είναι μία υπόθεση που απαιτεί διερεύνηση βάσει κόστους των πρώτων υλών και της διεργασίας εγκλεισμού.

Ένα κύριο ζήτημα, που χρήζει εκτενούς μελέτης είναι η δοκιμή νέων εγκλειστικών μέσων. Με γνώμονα πάντα τα υψηλά επίπεδα συγκράτησης σιδήρου, τη διατήρηση των ποιοτικών και οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του άρτου και τις μεγάλες ποσότητες βιοδιαθέσιμου σιδήρου, υπάρχει η δυνατότητα αναζήτησης πιο εξειδικευμένων χαρακτηριστικών από μία ευρεία ποικιλία φορέων εγκλεισμού. Ειδικότερα, θα παρουσίαζε μεγάλο ενδιαφέρον ο εγκλεισμός σιδήρου σε ουσίες οι οποίες χρησιμοποιούνται ήδη ως βελτιωτικά στη βιομηχανία της αρτοποιίας. Τέτοιες ουσίες είναι οι λεκιθίνες, στις οποίες ο σίδηρος εγκλείεται με τη μέθοδο των λιποσωμάτων, και η γλουτένη. Με αυτόν τον τρόπο, το προϊόν εγκλεισμού επιτελεί διπλό έργο τόσο ως βελτιωτικό ποιότητας όσο και ως μέσο εμπλουτισμού με σίδηρο, μειώνοντας ενδεχομένως το επιπλέον κόστος αλλά και τον κίνδυνο μεταβολής των ποιοτικών χαρακτηριστικών, που μπορεί να επιφέρει ένα μη συμβατό με τον άρτο εγκλειστικό. Σε δεύτερο επίπεδο, βέβαια, μπορεί να επιχειρηθεί η βελτιστοποίηση αυτών των προϊόντων εγκλεισμού, όπως για παράδειγμα η εφαρμογή εξωτερικού περιβλήματος στα λιποσώματα λεκιθίνης με υλικά όπως η μαλτοδεξτρίνη, με σκοπό τη σταθεροποίησή τους. Επίσης, η αναζήτηση νέων εγκλειστικών μέσων και δομών εγκλεισμού, όπως η δομή διπλού περιβλήματος, μπορεί να εξυπηρετήσει τη μελλοντική ανάγκη για περισσότερο ελεγχόμενη απελευθέρωση του σιδήρου εντός του γαστρεντερικού συστήματος.

Η μελέτη και χρήση νέων εγκλειστικών μέσων συνοδεύεται με την εφαρμογή επιπλέον μεθόδων εγκλεισμού. Ο κατάλογος των διατιθέμενων τεχνολογιών είναι μακρύς και σαφώς εξαρτάται από τα εγκλειστικά μέσα που επιλέγονται. Εκτός της ξήρανσης υπό κατάψυξη, η μέθοδος των λιποσωμάτων, η ξήρανση με ψεκασμό, η ψύξη με ψεκασμό, η επικάλυψη ρευστοποιημένης κλίνης, η εξώθηση και η γαλακτωματοποίηση είναι ορισμένες από τις πιθανές επιλογές. Σημαντικό κριτήριο, εκτός του χρησιμοποιούμενου εγκλειστικού μέσου, είναι και οι οικονομικοί περιορισμοί που θέτει η εκάστοτε εφαρμογή, καθώς η κάθε τεχνολογία εγκλεισμού έχει διαφορετικό κόστος από τις υπόλοιπες. Ταυτόχρονα, θα πρέπει φυσικά να συνεκτιμηθούν οι αποδόσεις εγκλεισμού και η μορφή του προϊόντος εγκλεισμού, έτσι ώστε να είναι συμβατή με το αλεύρι σίτου (σκόνη με κοκκομετρία και ιδιότητες ροής αντίστοιχες του αλεύρου).

Τέλος, ένα από τα θέματα που αξίζει και είναι άμεσα εφικτό να διερευνηθεί είναι η προσθήκη εγκλεισμένου σιδήρου σε προϊόντα αλεύρου σίτου εκτός του άρτου. Πλήθος προϊόντων αρτοποιίας και ζαχαροπλαστικής περιέχουν ως βασικό συστατικό το αλεύρι σίτου και καταναλώνονται σε μεγάλες ποσότητες καθημερινά από το μεγαλύτερο μέρος του πληθυσμού. Ο εμπλουτισμός αυτών των τροφών με ελεύθερο σίδηρο μπορεί να επιφέρει μεγάλες μεταβολές στα ποιοτικά και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά τους, καθώς περιέχουν μεγάλες ποσότητες λιπαρών, τα οποία οξειδώνονται εξαιτίας του σιδήρου. Συνεπώς, θα ήταν ενδιαφέρον να ελεγχθεί κατά πόσο ο εγκλεισμός του σιδήρου δύναται να απαλλάξει

τον εμπλουτισμό τροφίμων, όπως τα κέικ, ντόνατς, γλυκίσματα και άλλων ειδών ζυμάρια, από τις ανεπιθύμητες ποιοτικές και οργανοληπτικές μεταβολές.



## 7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abbaspour, Nazanin, Richard Hurrell, and Roya Kelishadi. 2014. "Review on Iron and Its Importance for Human Health." *Journal of Research in Medical Sciences*.
- Akhtar, Saeed, Faqir M. Anjum, and M. Akbar Anjum. 2011. "Micronutrient Fortification of Wheat Flour: Recent Development and Strategies." *Food Research International* 44(3): 652–59.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2010.12.033>.
- Akhtar, Saeed, and Ali Ashgar. 2011. "Mineral Fortification of Whole Wheat Flour: An Overview." In *Flour and Breads and Their Fortification in Health and Disease Prevention*, eds. Victor R. Preedy, Ronald Ross Watson, and Vinood B. Patel. Elsevier Inc., 543.
- Baltussen, Rob, and Mona Sharan. 2004. "Iron Fortification and Iron Supplementation Are Cost-Effective Interventions to Reduce Iron Deficiency in Four Subregions of the World 1." *Journal of Nutrition* (May 2014).
- Betancur, A F, F R Pérez, M M Correa, and C A Barrero. 2012. "Quantitative Approach in Iron Oxides and Oxihydroxides by Vibrational Analysis Aproximación Cuantitativa En Óxidos y Oxihidróxidos de Hierro Mediante Análisis Vibracional." 878(1997): 269–75.
- Blanco-Rojo, Ruth, and M. Pilar Vaquero. 2018. "Iron Bioavailability from Food Fortification to Precision Nutrition. A Review." *Innovative Food Science and Emerging Technologies* (April): 0–1.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2018.04.015>.
- Casillas, Perla E. García, Claudia A. Rodriguez Gonzalez, and Carlos A. Martínez Pérez. 2017. "Infrared Spectroscopy of Functionalized Magnetic Nanoparticles." In *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*, INTECH, 604–9.
- Cherno, N, S Ozolina, and O Nikitina. 2014. 11 *PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF IRON COMPLEXES BASED ON POLYSACCHARIDES FROM AGARICUS BISPORUS*.
- Chin, Nyuk L., and Peter J. Martin. 2014. "Rheology of Bread and Other Bakery Products." In *Bakery Products: Science and Technology*, eds. W. Zhou et al. John Wiley & Sons, Ltd.
- Churio, Osmaly, and Carolina Valenzuela. 2018. "LWT - Food Science and Technology Development and Characterization of Maltodextrin Microparticles to Encapsulate Heme and Non-Heme Iron." *LWT - Food Science and Technology* 96(February): 568–75. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.05.072>.
- Cristina M. Rosell. 2011. "The Science of Doughs and Bread Quality." In *Flour and Breads and Their Fortification in Health and Disease Prevention*, eds. Victor R. Preedy, Ronald Ross Watson, and Vinood B. Patel. Elsevier Inc., 543.

- Daoub, Rabeea M.A. et al. 2018. "Characterization and Functional Properties of Some Natural Acacia Gums." *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences* 17(3): 241–49. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssas.2016.05.002>.
- Ezcaray, Mercedes Alemán. 2014. *Strategies to Improve the Oxidative Stability of Bakery Products Fortified with Heme Iron*.
- Ferrero, Cristina. 2017. "Hydrocolloids in Wheat Breadmaking : A Concise Review." *Food hydrocolloids* 68: 15–22. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.11.044>.
- Frakolaki, Georgia, Virginia Giannou, Evangelos Topakas, and Constantina Tzia. 2018. "Chemical Characterization and Breadmaking Potential of Spelt versus Wheat Flour." *Journal of Cereal Science* 79: 50–56. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2017.08.023>.
- Gupta, Chitra et al. 2015. "Iron Microencapsulation with Blend of Gum Arabic, Maltodextrin and Modified Starch Using Modified Solvent Evaporation Method - Milk Fortification." *Food Hydrocolloids* 43: 622–28.
- Gupta, Chitra, Prince Chawla, and Sumit Arora. 2015. "Development and Evaluation of Iron Microcapsules for Milk Fortification." *Journal of Food*.
- Hurrell, Richard F, Manju B Reddy, Marcel Juillerat, and James D Cook. 2018. "Meat Protein Fractions Enhance Nonheme Iron Absorption in Humans 1." *The Journal of Nutrition* (July).
- J.Ngenefeme, Foba-Tendo et al. 2013. "A One Pot Green Synthesis and Characterisation of Iron Oxide-Pectin Hybrid Nanocomposite." *Open Journal of Composite Materials* 03(02): 30–37. <http://www.scirp.org/journal/PaperInformation.aspx?PaperID=29725>.
- Kim, Hyunsook, and Wallace H Yokoyama. 2014. "Nutritional Attributes of Bakery Products." In *Bakery Products: Science and Technology*, eds. W. Zhou et al. John Wiley & Sons, Ltd.
- Lieu, Pauline T., Marja Heiskala, Per A. Peterson, and Young Yang. 2001. "The Roles of Iron in Health and Disease." *Molecular Aspects of Medicine* 22(1–2): 1–87.
- Lopez, Anthony, Patrice Cacoub, Iain C Macdougall, and Laurent Peyrin-Biroulet. 2016. "Iron Deficiency Anaemia." 387: 907–16.
- Magallanes-lópez, Ana María et al. 2017. "Variability in Iron, Zinc and Phytic Acid Content in a Worldwide Collection of Commercial Durum Wheat Cultivars and the Effect of Reduced Irrigation on These Traits." *Food Chemistry* 237: 499–505.
- Monhemius, A J, E G Palacios, and G Jua. 2004. *Infrared Spectroscopy of Metal Carboxylates II . Analysis of Fe ( III ), Ni and Zn Carboxylate Solutions*.
- Nestel, Penelope, and Ritu Nalubola. 2000. "Guidelines for the Development, Implementation, Monitoring, and Evaluation of a Program for Wheat Flour

- Fortification with Iron.” In *MANUAL FOR WHEAT FLOUR FORTIFICATION WITH IRON*, International Science and Technology Institute, Inc.
- Pagani, M A, Alessandra Marti, and Gabriella Bottega. 2014. “Wheat Milling and Flour Quality Evaluation.” In *Bakery Products: Science and Technology*, eds. W. Zhou et al. John Wiley & Sons, Ltd., 19–54.
- Papanikolaou, George, and Kostas Pantopoulos. 2017. *Critical Review Systemic Iron Homeostasis and Erythropoiesis The Janus Face of Bioiron*.
- Peña, R.J. 2002. “Wheat for Bread and Other Foods.” In *BREAD WHEAT Improvement and Production*, eds. B.C. Curtis, S. Rajaram, and H. Gómez Macpherson. Rome.
- Peña, R J, R Trethowan, W H Pfeiffer, and M Van Ginkel. 2008. “Quality (End-Use) Improvement in Wheat.” *Journal of Crop Production* (2002).
- Prentice, Andrew M et al. 2018. “Dietary Strategies for Improving Iron Status : Balancing Safety and Efficacy.” *Nutrition Reviews* 75(August): 49–60.
- Rodriguez-ramiro, I et al. 2017. “Assessment of Iron Bioavailability from Different Bread Making Processes Using an in Vitro Intestinal Cell Model.” *Food Chemistry* 228: 91–98. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.01.130>.
- Skoog, Douglas A., F. James Holler, and Timothy A. Nieman. 2010. “Εφαρμογέτης Φασματομετρίας Υπερύθρου.” In *ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΕΝΟΡΓΑΝΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ*, ed. ΚΩΣΤΑΡΑΚΗ ΕΚΔΟΣΕΙΣ.
- Souza, Lívia De et al. 2017. “Micro- and Nano Bio-Based Delivery Systems for Food Applications : In Vitro Behavior.” *Advances in Colloid and Interface Science* 243: 23–45.
- Stan, Codex. 1995. “Codex Standard for Wheat Flour.” *Packaging (Boston, Mass.)*: 1–3.
- Therdthai, Nantawan. 2014. “Fermentation.” In *Bakery Products: Science and Technology*, eds. M. A. Pagani et al. John Wiley & Sons, Ltd.
- Vinh, Nguyen D, Thao T Dao, Huong Q Dao, and N T Phan Bich. 2018. “Influence of Ph Value and Temperature on the Formation of Iron Maltodextrin Complex.” *Malaysian Journal of Chemistry*, (January).
- Wandrey, Christine, Artur Bartkowiak, and Stephen E. Harding. 2010. “Materials for Encapsulation.” In *Encapsulation Technologies for Active Food Ingredients and Food Processing*, eds. Nicolaas Jan Zuidam and Viktor A. Nedovic´. Springer.
- Zhang, Zhong Shan et al. 2012. “Physicochemical Properties and Inhibition Effect on Iron Deficiency Anemia of a Novel Polysaccharide-Iron Complex (LPPC).” *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters* 22(1): 489–92.
- Zimmermann, Michael B., and Erich J. Windhab. 2010. “Encapsulation of Iron and Other Micronutrients for Food Fortification.” In *Encapsulation Technologies for Active Food Ingredients and Food Processing*, eds. Nicolaas Jan Zuidam and

Viktor A. Nedovic. Springer.

Zuidam, Nicolaas Jan, and Eyal Shimoni. 2010a. "Overview of Microencapsulates for Use in Food Products or Processes and Methods to Make Them." In *Encapsulation Technologies for Active Food Ingredients and Food Processing*, eds. Nicolaas Jan Zuidam and Viktor A. Nedovic. Springer.

———. 2010b. "Overview of Microencapsulates for Use in Food Products or Processes and Methods to Make Them." In *Encapsulation Technologies for Active Food Ingredients and Food Processing*, eds. Nicolaas Jan Zuidam and Viktor A. Nedovic. Springer.

## 8. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

### Μελέτη επίδρασης του επιπέδου εμπλουτισμού σιδήρου και εγκλειστικών μέσω στην περιεκτικότητα άρτου σε σίδηρο

Univariate Tests of Significance for Περιεκτικότητα Σιδήρου (ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΑ) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition						
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p	
Intercept	229,7750	1	229,7750	706,6375	0,000001	
Επίπεδο εμπλουτισμού	14,1701	1	14,1701	43,5781	0,001199	
Εγκλειστικά	2,4620	5	0,4924	1,5143	0,329978	
Error	1,6258	5	0,3252			

Εικόνα 8. 1 : Ανάλυση επίδρασης παραγόντων στην περιεκτικότητα του άρτου σε σίδηρο

Duncan test; variable Περιεκτικότητα Σιδήρου (ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΑ) Homogenous Groups, alpha = ,05000 Error: Between MS = ,32517, df = 5,0000					
Cell No.	Επίπεδο εμπλουτισμού	Περιεκτικότητα Σιδήρου Mean	1	2	
1	1	3,289167	****		
2	2	5,462500		****	

Εικόνα 8. 2 : Δοκιμή Duncan – Ομαδοποίηση (Περιεκτικότητα σιδήρου-Επίπεδο εμπλουτισμού)

### Μελέτη επίδρασης του επιπέδου εμπλουτισμού σιδήρου και εγκλειστικών μέσω στη βιοδιαθεσιμότητα του σιδήρου από τον άρτο

Univariate Tests of Significance for Βιοδιαθεσιμότητα (ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΑ) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition						
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p	
Intercept	1016,232	1	1016,232	270,6290	0,000015	
Επίπεδο εμπλουτισμού	15,939	1	15,939	4,2447	0,094402	
Εγκλειστικά	4,480	5	0,896	0,2386	0,929079	
Error	18,775	5	3,755			

Εικόνα 8. 3 : Ανάλυση επίδρασης παραγόντων στη βιοδιαθεσιμότητα σιδήρου από άρτο

Μελέτη επίδρασης του επιπέδου εμπλουτισμού σιδήρου και εγκλειστικών μέσων στη βιοδιαθέσιμη ποσότητα σιδήρου από τον άρτο

Univariate Tests of Significance for Βιοδιαθέσιμος σίδηρος (ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΑ)						
Sigma-restricted parameterization						
Effective hypothesis decomposition						
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p	
Intercept	1,840882	1	1,840882	154,6286	0,000060	
Επίπεδο εμπλουτισμού	0,032867	1	0,032867	2,7607	0,157496	
Εγκλειστικά	0,035466	5	0,007093	0,5958	0,708162	
Error	0,059526	5	0,011905			

Εικόνα 8. 4 : Ανάλυση επίδρασης παραγόντων στη βιοδιαθέσιμη ποσότητα σιδήρου από άρτο

Μελέτη επίδρασης του επιπέδου εμπλουτισμού σιδήρου και εγκλειστικών μέσων στο χρώμα του άρτου

Univariate Tests of Significance for Χρώμα κόρας (ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΑ)						
Sigma-restricted parameterization						
Effective hypothesis decomposition						
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p	
Intercept	49837,90	1	49837,90	3308,047	0,000000	
Επίπεδο εμπλουτισμού	29,64	1	29,64	1,967	0,219652	
Εγκλειστικά	34,61	5	6,92	0,459	0,793261	
Error	75,33	5	15,07			

Εικόνα 8. 5 : Ανάλυση επίδρασης παραγόντων στο χρώμα κόρας του άρτου

Univariate Tests of Significance for Χρώμα ψίχας (ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΑ)						
Sigma-restricted parameterization						
Effective hypothesis decomposition						
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p	
Intercept	77698,61	1	77698,61	27478,51	0,000000	
Επίπεδο εμπλουτισμού	0,64	1	0,64	0,23	0,653317	
Εγκλειστικά	17,84	5	3,57	1,26	0,402316	
Error	14,14	5	2,83			

Εικόνα 8. 6 : Ανάλυση επίδρασης παραγόντων στο χρώμα ψίχας του άρτου

Μελέτη επίδρασης του επιπέδου εμπλουτισμού σιδήρου και εγκλειστικών μέσων στα χαρακτηριστικά υφής του ζυμαριού

Univariate Tests of Significance for Σκληρότητα Ζυμαριού (ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΑ)						
Sigma-restricted parameterization						
Effective hypothesis decomposition						
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p	
<b>Intercept</b>	<b>4,002075</b>	<b>1</b>	<b>4,002075</b>	<b>355,8370</b>	<b>0,000008</b>	
Επίπεδο εμπλουτισμού	0,018881	1	0,018881	1,6788	0,251672	
Εγκλειστικά	0,057483	5	0,011497	1,0222	0,490683	
Error	0,056235	5	0,011247			

Εικόνα 8. 7 : Ανάλυση επίδρασης παραγόντων στη σκληρότητα του ζυμαριού

Univariate Tests of Significance for Ελαστικότητα Ζυμαριού (ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΑ)						
Sigma-restricted parameterization						
Effective hypothesis decomposition						
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p	
<b>Intercept</b>	<b>867,3400</b>	<b>1</b>	<b>867,3400</b>	<b>272,5675</b>	<b>0,000015</b>	
Επίπεδο εμπλουτισμού	5,8548	1	5,8548	1,8399	0,232993	
Εγκλειστικά	2,7637	5	0,5527	0,1737	0,961272	
Error	15,9106	5	3,1821			

Εικόνα 8. 8 : Ανάλυση επίδρασης παραγόντων στην ελαστικότητα του ζυμαριού

Univariate Tests of Significance for Συνεκτικότητα Ζυμαριού (ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΑ)						
Sigma-restricted parameterization						
Effective hypothesis decomposition						
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p	
<b>Intercept</b>	<b>11,38275</b>	<b>1</b>	<b>11,38275</b>	<b>905,7815</b>	<b>0,000001</b>	
Επίπεδο εμπλουτισμού	0,00911	1	0,00911	0,7252	0,433323	
Εγκλειστικά	0,08291	5	0,01658	1,3195	0,384170	
Error	0,06283	5	0,01257			

Εικόνα 8. 9 : Ανάλυση επίδρασης παραγόντων στη συνεκτικότητα του ζυμαριού

Μελέτη επίδρασης του επιπέδου εμπλουτισμού σιδήρου και εγκλειστικών μέσω των στατιστικών υφής του ζυμαριού σε ωρίμανση

Univariate Tests of Significance for Σκληρότητα Ζυμαριού Ωρίμανση (ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΑ)					
Sigma-restricted parameterization					
Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
<b>Intercept</b>	<b>4,779194</b>	<b>1</b>	<b>4,779194</b>	<b>222,1625</b>	<b>0,000025</b>
Επίπεδο εμπλουτισμού	0,020917	1	0,020917	0,9723	0,369383
Εγκλειστικά	0,110169	5	0,022034	1,0243	0,489831
Error	0,107561	5	0,021512		

Εικόνα 8. 10 : Ανάλυση επίδρασης παραγόντων στη σκληρότητα του ζυμαριού σε ωρίμανση

Univariate Tests of Significance for Ελαστικότητα Ζυμαριού Ωρίμανση (ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΑ)					
Sigma-restricted parameterization					
Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
<b>Intercept</b>	<b>258,0120</b>	<b>1</b>	<b>258,0120</b>	<b>178,6901</b>	<b>0,000042</b>
Επίπεδο εμπλουτισμού	0,0117	1	0,0117	0,0081	0,931714
Εγκλειστικά	8,1405	5	1,6281	1,1276	0,449197
Error	7,2195	5	1,4439		

Εικόνα 8. 11 : Ανάλυση επίδρασης παραγόντων στην ελαστικότητα του ζυμαριού σε ωρίμανση

Univariate Tests of Significance for Συνεκτικότητα Ζυμαριού Ωρίμανση (ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΑ)					
Sigma-restricted parameterization					
Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
<b>Intercept</b>	<b>6,167347</b>	<b>1</b>	<b>6,167347</b>	<b>232,5145</b>	<b>0,000022</b>
Επίπεδο εμπλουτισμού	0,003234	1	0,003234	0,1219	0,741177
Εγκλειστικά	0,277605	5	0,055521	2,0932	0,218388
Error	0,132623	5	0,026525		

Εικόνα 8. 12 : Ανάλυση επίδρασης παραγόντων στη συνεκτικότητα του ζυμαριού σε ωρίμανση

**Μελέτη επίδρασης του επιπέδου εμπλουτισμού σιδήρου και εγκλειστικών μέσων στα χαρακτηριστικά υφής του άρτου**

Univariate Tests of Significance for Σκληρότητα Κόρας (ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΑ)					
Sigma-restricted parameterization					
Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
<b>Intercept</b>	<b>2962,592</b>	<b>1</b>	<b>2962,592</b>	<b>37,03743</b>	<b>0,001732</b>
Επίπεδο εμπλουτισμού	77,724	1	77,724	0,97169	0,369527
Εγκλειστικά	417,727	5	83,545	1,04446	0,481545
Error	399,946	5	79,989		

Εικόνα 8. 13 : Ανάλυση επίδρασης παραγόντων στη σκληρότητα κόρας του άρτου



Univariate Tests of Significance for Σκληρότητα Ψίχας (ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΑ)						
Sigma-restricted parameterization						
Effective hypothesis decomposition						
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p	
<b>Intercept</b>	<b>473,4743</b>	<b>1</b>	<b>473,4743</b>	<b>67,64295</b>	<b>0,000433</b>	
Επίπεδο εμπλουτισμού	0,2942	1	0,2942	0,04203	0,845640	
Εγκλειστικά	9,6039	5	1,9208	0,27441	0,908922	
Error	34,9981	5	6,9996			

Εικόνα 8. 14 : Ανάλυση επίδρασης παραγόντων στη σκληρότητα ψίχας του άρτου

Μελέτη επίδρασης του επιπέδου εμπλουτισμού σιδήρου και εγκλειστικών μέσω των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του άρτου

Univariate Tests of Significance for Μεταλλική οσμή-γεύση (ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΑ)						
Sigma-restricted parameterization						
Effective hypothesis decomposition						
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p	
<b>Intercept</b>	<b>17,83641</b>	<b>1</b>	<b>17,83641</b>	<b>129,1480</b>	<b>0,000092</b>	
Επίπεδο εμπλουτισμού	0,57641	1	0,57641	4,1736	0,096507	
Εγκλειστικά	0,69054	5	0,13811	1,0000	0,500000	
Error	0,69054	5	0,13811			

Εικόνα 8. 15 : Ανάλυση επίδρασης παραγόντων στη μεταλλική οσμή-γεύση του άρτου

Univariate Tests of Significance for Συνολική αρέσκεια (ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΑ)						
Sigma-restricted parameterization						
Effective hypothesis decomposition						
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p	
<b>Intercept</b>	<b>750,1845</b>	<b>1</b>	<b>750,1845</b>	<b>1795,172</b>	<b>0,000000</b>	
Επίπεδο εμπλουτισμού	1,1347	1	1,1347	2,715	0,160310	
Εγκλειστικά	1,0674	5	0,2135	0,511	0,760642	
Error	2,0895	5	0,4179			

Εικόνα 8. 16 : Ανάλυση επίδρασης παραγόντων στη συνολική αρέσκεια του άρτου

Effect	Univariate Tests of Significance for Όγκος (ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΑ) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition				
	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	804,8313	1	804,8313	21070,49	0,000000
Επίπεδο εμπλουτισμού	0,2174	1	0,2174	5,69	0,062742
Εγκλειστικά	1,2470	5	0,2494	6,53	0,030083
Error	0,1910	5	0,0382		

Εικόνα 8. 17 : Ανάλυση επίδρασης παραγόντων στον όγκο του άρτου

Cell No.	Duncan test; variable Όγκος (ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΑ) Homogenous Groups, alpha = ,05000 Error: Between MS = ,03820, df = 5,0000		
	Επίπεδο εμπλουτισμού	Όγκος Mean	1
2	2	8,055000	****
1	1	8,324167	****

Εικόνα 8. 18 : Δοκιμή Duncan – Ομαδοποίηση (Όγκος άρτου-Επίπεδο εμπλουτισμού)