



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Εγκλεισμός σιδήρου και εμπλουτισμός προϊόντων ρυζιού



Διπλωματική εργασία

Μπούζου Ευθυμία

Επιβλέπουσα καθηγήτρια:

Κωνσταντίνα Τζιά, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2022

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία έλαβε χώρα στο εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά το ακαδημαϊκό έτος 2021-2022 υπό την επίβλεψη της Καθηγήτριας κας Κωνσταντίνας Τζιά. Καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας υπήρξαν πολλοί άνθρωποι που με την παρουσία, την υποστήριξη και τις συμβουλές τους συνέβαλαν στην επιτυχή ολοκλήρωσή της. Θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου αναφέροντάς τους ξεχωριστά.

Πρώτα από όλους θα ήθελα να ευχαριστήσω την υπεύθυνη μου κ. Κωνσταντίνα Τζιά, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π., τόσο για την ευκαιρία που μου έδωσε να εργαστώ σε ένα εξαιρετικά ενδιαφέρον θέμα όσο και για την επιστημονική υποστήριξη που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας καθώς και τις γνώσεις με τις οποίες με εφοδίασε σε όλα τα χρόνια φοίτησής μου στη σχολή. Ήταν ιδιαίτερη τιμή μου να εργαστώ κάτω από την επίβλεψη και την καθοδήγησή της και την ευχαριστώ ιδιαίτερα για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε από την αρχή της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Θα ήθελα να εκφράσω επίσης μέσα από την καρδιά μου τη βαθύτατη ευγνωμοσύνη μου στη Διδάκτορα Βιργινία Γιάννου καθώς η βοήθειά της, η αμέριστη υπομονή της και η συμπαράστασή της επί καθημερινής βάσεως με βοήθησαν στην ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής. Την ευχαριστώ, κυρίως για την καθοδήγηση που μου παρείχε σε όλα τα στάδια της διπλωματικής εργασίας και για την εξαιρετική συνεργασία μας.

Θα ήθελα, ακόμη, να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων για την άψογη συνεργασία, όπως επίσης και για το ευχάριστο και φιλικό κλίμα που επικρατούσε καθημερινά. Επίσης, ευχαριστώ τους καθηγητές Δρ. Πέτρο Ταούκη και Δρ. Βασιλική Ωραιοπούλου για τις πολύτιμες και ουσιαστικές γνώσεις που μου προσέφεραν καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Τέλος, δεν θα μπορούσα να παραλείψω την οικογένειά μου στην οποία είμαι βαθιά υπόχρεη. Συγκεκριμένα, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου και στην αδελφή μου που στάθηκαν στο πλευρό μου σε κάθε μου βήμα, πίστεψαν στις δυνατότητές μου και με ενθάρρυναν να πετυχαίνω κάθε μου στόχο.

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2022

Ευθυμία Μπούζου

Περίληψη

Οι διαταραχές στην υγεία που σχετίζονται με ανεπαρκή λήψη μετάλλων και βιταμινών μέσω της διατροφής, αφορούν ένα αρκετά μεγάλο κομμάτι του παγκόσμιου πληθυσμού. Η έλλειψη σιδήρου, συγκεκριμένα, που οδηγεί σε αναιμία, πλήττει περισσότερο από 3 δις άτομα παγκοσμίως. Οι προσπάθειες που σχετίζονται με την εξάλειψη του φαινομένου της ανεπάρκειας σιδήρου και βιταμινών, επικεντρώνονται στον εμπλουτισμό τροφίμων που καταναλώνονται μαζικά από μεγάλες ομάδες του πληθυσμού. Το ρύζι εντάσσεται σε αυτή την κατηγορία, χάνει όμως σημαντικό μέρος των θρεπτικών του συστατικών τόσο κατά τη διαδικασία παραγωγής του όσο και κατά το μαγείρεμα, και συνεπώς καθίσταται κατάλληλος φορέας για εμπλουτισμό με σίδηρο και βιταμίνες. Πολλές φορές, ωστόσο, κατά τον εμπλουτισμό των κόκκων του ρυζιού με θρεπτικά συστατικά, παρουσιάζεται μειωμένη βιοδιαθεσιμότητα, ενώ προκύπτουν δυσάρεστες αλλαγές στο χρώμα και τη γεύση του και περιορισμοί που αφορούν τη συγκράτηση των θρεπτικών συστατικών πάνω στους κόκκους. Τα ζητήματα αυτά, μπορούν να αντιμετωπιστούν με εγκλεισμό του σιδήρου, μία μέθοδο που οδηγεί σε αυξημένη βιοδιαθεσιμότητα, ελεγχόμενες συνθήκες απελευθέρωσης των θρεπτικών και διατήρηση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των τροφίμων.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε ο εγκλεισμός του σιδήρου και της θειαμίνης και η ενσωμάτωση των προϊόντων εγκλεισμού (εγκλεισμένων προϊόντων) σε τρία προϊόντα ρυζιού τύπου Parboiled, λευκού Parboiled (έτοιμο σε 10 min) και καστανού Parboiled (έτοιμο σε 10 min). Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε εγκλεισμός θεικού σιδήρου ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$) και θειαμίνης σε δύο μέσα εγκλεισμού και με δύο μεθόδους εγκλεισμού. Οι δύο μέθοδοι εγκλεισμού που χρησιμοποιήθηκαν είναι η τροποποιημένη μέθοδος εξάτμισης διαλύτη (Gurta, 2015), κατά την οποία τα θρεπτικά συστατικά εγκλείστηκαν σε μείγμα αραβικού κόμμεος (GA-P) και πηκτίνης και η δεύτερη είναι η μέθοδος εξάτμισης διαλύτη (Asghari-Varzaneh, 2017), κατά την οποία τα θρεπτικά συστατικά εγκλείστηκαν σε κόμμι τραγακανθάνης (GT). Όλα τα δείγματα ρυζιού εμπλουτίστηκαν με 25mg εγκλεισμένου ή ελεύθερου σιδήρου ή θειαμίνης ή/και συνδυασμού των δύο θρεπτικών ανά 100 g ρυζιού με τη μέθοδο της εμβάπτισης. Έπειτα η περιεκτικότητα του σιδήρου στα δείγματα ρυζιού μετρήθηκε μέσω Φασματοφωτομετρίας ορατού φωτός και της θειαμίνης μέσω Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης (HPLC). Για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων, η περιεκτικότητα των θρεπτικών συστατικών υπολογίζεται διαδοχικά σε μη εμπλουτισμένα (αρχικά), όπως και σε εμπλουτισμένα μη μαγειρεμένα και μαγειρεμένα δείγματα ρυζιού. Έπειτα πραγματοποιείται μία προσομοίωση

του βιολογικού συστήματος πέψης, προκειμένου να μελετηθεί η βιοδιαθεσιμότητα των θρεπτικών στα μαγειρεμένα δείγματα εμπλουτισμένου ρυζιού.

Ο εγκλεισμός του σιδήρου επιτεύχθηκε καθώς τόσο το αραβικό κόμμι σε συνδυασμό με την πηκτίνη (GA-P Fe) όσο και το κόμμι τραγακανθάνης (GT Fe) αποδείχθηκαν ικανοποιητικά μέσα εγκλεισμού του ιχνοστοιχείου του σιδήρου με αποδόσεις εγκλεισμού (EE%) 96,39% για το προϊόν εγκλεισμού GA-P Fe και 97,39% για το προϊόν εγκλεισμού GT Fe. Οι περιεκτικότητες σε σίδηρο που υπολογίστηκαν στα ίδια προϊόντα εγκλεισμού ήταν 5,67% w/w και 4,43% w/w, αντίστοιχα. Επίσης μελετήθηκε και ο εγκλεισμός της θειαμίνης με τους ίδιους φορείς εγκλεισμού οι οποίοι παρείχαν απόδοση εγκλεισμού 25,02% και 25,76% και περιεκτικότητες σε θειαμίνη 1,84% w/w και 1,45% w/w, αντίστοιχα. Τα προϊόντα ρυζιού εμπλουτίστηκαν με τα προϊόντα εγκλεισμού του σιδήρου και είχαν ικανοποιητική συγκράτηση σε αυτόν τόσο πριν (67,99-82,55%) όσο και μετά το μαγείρεμα (59,43-77,73%). Όσον αφορά την προσπάθεια για τη μείωση των απωλειών του σιδήρου λόγω του μαγειρέματος, αποδείχθηκε ότι τα δείγματα εμπλουτισμένα με το προϊόν εγκλεισμού GT Fe έχουν τις λιγότερες απώλειες σιδήρου, ενώ τις μεγαλύτερες απώλειες είχαν τα μαγειρεμένα δείγματα ρυζιού τα οποία εμπλουτίστηκαν με ελεύθερο σίδηρο.

Τα πειράματα που αφορούν τη βιοδιαθεσιμότητα των θρεπτικών συστατικών οδηγούν στο συμπέρασμα ότι με τον εμπλουτισμό με εγκλεισμένο σίδηρο ενισχύεται σημαντικά η βιοδιαθεσιμότητά του. Τα ποσοστά της βιοδιαθεσιμότητας σε σίδηρο των μη εμπλουτισμένων δειγμάτων ρυζιού κυμαίνονται από 8,75% έως 18,10%, ενώ των εμπλουτισμένων από 52,65% έως 90,25%, αντίστοιχα.

Εκτός από την περιεκτικότητα σε σίδηρο και τη βιοδιαθεσιμότητα των δειγμάτων ρυζιού μελετήθηκαν και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες των δειγμάτων ρυζιού τόσο πριν όσο και μετά τον εμπλουτισμό τους, όπως το χρώμα (E), η σκληρότητα (N) και η ενεργότητα του νερού (a_w).

Τα μη εμπλουτισμένα δείγματα χαρακτηρίζονται από υψηλές τιμές ενεργότητας νερού και χαμηλές τιμές περιεκτικότητας σε σίδηρο και βιοδιαθεσιμότητας αυτού. Τα δείγματα εμπλουτισμένα με ελεύθερο σίδηρο χαρακτηρίζονται από τις υψηλότερες απώλειες σε σίδηρο και το πιο σκούρο χρώμα, και τα δείγματα εμπλουτισμένα με εγκλεισμένο σίδηρο διαθέτουν τις υψηλότερες τιμές βιοδιαθεσιμότητας σιδήρου και τις χαμηλότερες τιμές ενεργότητας νερού.

Εξάγεται, λοιπόν, το συμπέρασμα ότι ο εμπλουτισμός των προϊόντων ρυζιού με εγκλεισμένο σίδηρο και εγκλεισμένη θειαμίνη αποτελεί μία ελπιδοφόρα εναλλακτική εμπλουτισμού, με πολλά περιθώρια εξέλιξης.

Encapsulation of Iron and Enrichment of Rice Products

Abstract

A large part of the global population suffers malnutrition due to insufficient intake of minerals and vitamins. Iron deficiency that can lead to anemia, affects more than three billion people worldwide. To address this phenomenon, efforts focus on the fortification of massively consumed food staples such as rice and other cereals. Rice is a cereal that loses a significant part of its nutrients both during its production process and subsequent cooking, making it an ideal candidate for iron and vitamin fortification. However, when rice grains are enriched with micronutrients, reduced bioavailability presents, as well as unpleasant changes in color and taste occur; nutrient retention in the grain is limited. These issues can be addressed by fortifying rice grains with encapsulated iron and vitamins. Encapsulation leads to increased bioavailability of nutrients, controlled nutrient release conditions and preservation of sensorial properties.

In the present diploma thesis, the encapsulation of iron ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$) and thiamine and the incorporation of the encapsulated products into three rice products were studied. More specifically, ferrous sulfate and thiamine encapsulation was performed using a modified solvent evaporation method (Gupta et al., 2015), in which the nutrients were separately encapsulated in a mixture of gum arabic and pectin in a 2:1 ratio. A second method was also employed via solvent evaporation (Asghari-Varzaneh, 2017), in which the nutrients were encapsulated separately in gum tragacanth. The manufactured encapsulated nutrients were used to enrich parboiled rice, parboiled white rice (ready in 10min), and parboiled brown rice (ready in 10min). The three rice products were separately fortified with the same amount of nutrients in their free or encapsulated form both individually and/or as a mixture. In all cases 100g of rice were enriched with 25mg of respective nutrient utilizing the submersion method. The concentration of iron in the rice samples was determined via a spectrophotometric method. The thiamine concentration was determined via high performance liquid chromatography (HPLC). To compare the results, the concentrations of nutrients in the rice samples were recorded successively prior to fortification, post

enrichment, and after cooking. An *in vitro* process simulating human digestion was then performed on the cooked rice samples to study the iron bioavailability.

The experiments showed that gum arabic: pectin and gum tragacanth are efficient media for encapsulation iron; the encapsulation efficiency (EE%) of the two products were 96,39% for GA-P Fe and 97,39% for GT Fe, respectively. The iron contents calculated in the above encapsulated products were 5,67% w/w and 4,43% w/w, respectively. In the case of thiamine encapsulated products, the EE% for the same carriers were 25,02% and 25,76% and the thiamine concentrations were 1,84% w/w and 1,45% w/w, respectively. The rice products were fortified with the encapsulated products having the highest EE% - the iron products. In these fortified samples, the iron retention was satisfactory before (67,99-82,55%) and after cooking (59,43-77,73%). Regarding the iron losses presented after cooking, the experiment showed that the cooked rice samples fortified with encapsulated iron in gum tragacanth have the least amount of iron loss whereas those enriched with iron in its free form have the most one. The model digestion experiments lead to the conclusion that the fortification of rice with encapsulated iron significantly enhances its bioavailability. The percentages of iron bioavailability for non-fortified rice samples range from 8,75% to 18,10% while those of fortified rice range from 52,65% to 90,25%, the highest of which belong to samples fortified with encapsulated iron products.

Sensorial properties studied during the experiment include color change (E), integrity of the rice grain (Force, N) and water activity (a_w). Measurements per property were taken before and after the enrichment of each rice sample.

Overall, the non-fortified samples are characterized by high water activity, low concentration in iron and low iron bioavailability as was expected. The samples enriched with iron in its free form exhibited the highest loss in iron after cooking and the darkest color. Finally, the samples enriched with enclosed iron displayed the highest iron bioavailability and the lowest values in water activity.

It is therefore concluded that the fortification of rice products with encapsulated nutrients is a promising enrichment alternative, that is a field for further development.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	3
Περίληψη.....	5
Abstract.....	7
Περιεχόμενα.....	9
Κατάλογος γραφημάτων.....	11
Κατάλογος Εικόνων.....	11
Κατάλογος πινάκων.....	12
1.Θεωρητικό Μέρος.....	15
1.1.Εισαγωγή	15
1.2.Ρύζι	16
1.2.1. Το ρύζι ιστορικά.....	16
1.2.2. Συγκομιδή και Παραγωγή Ρυζιού.....	17
1.2.3. Δομή του ρυζιού	19
1.2.4. Επεξεργασία Ρυζιού.....	22
1.2.5. Ιδιότητες και Σύσταση Ποικιλιών Ρυζιού.....	26
1.2.6. Τύποι, Προϊόντα και Υποπροϊόντα Ρυζιού.....	32
1.3. Εμπλουτισμός τροφίμων	35
1.3.1. Γενικά.....	35
1.3.2. Εμπλουτισμός- νομοθεσία	39
1.3.3. Ανάγκη Εμπλουτισμού Τροφίμων με Σίδηρο.....	40
1.3.4. Εμπλουτισμός Τροφίμων με Σίδηρο.....	47
1.3.5. Εμπλουτισμός ρυζιού με σίδηρο.....	50
1.3.6. Ανάγκη Εμπλουτισμού Τροφίμων με Θειαμίνη	54
1.3.7. Εμπλουτισμός τροφίμων/ ρυζιού με Θειαμίνη.....	59
1.4. Εγκλεισμός-Μικροεγκλεισμός.....	59
1.4.1. Γενικά.....	59
1.4.2. Μέθοδοι Εγκλεισμού- Διεργασία- Αποδόσεις	62
1.4.3. Φορείς Εγκλεισμού.....	64
1.4.4. Εγκλεισμός Σιδήρου προς εμπλουτισμό τροφίμων.....	69
2.Πειραματικό Μέρος.....	73

2.1. Σκοπός.....	73
2.2. Υλικά και Μέθοδοι	74
2.2.1. Αντιδραστήρια, Πρώτες Ύλες και Όργανα Εργαστηρίου	74
2.3. Πειραματική Διαδικασία.....	77
2.3.1. Πειραματική Διαδικασία Εγκλεισμού.....	77
2.3.2. Πειραματική Διαδικασία Εμπλουτισμού Ρυζιού.....	83
2.3.2. Πειραματική Διαδικασία Μαγειρέματος Προϊόντων Ρυζιού.....	85
2.4. Αναλύσεις- Μετρήσεις	86
2.4.1. Αναλύσεις- Μετρήσεις προϊόντων εγκλεισμού	86
2.4.1. Αναλύσεις-Μετρήσεις δειγμάτων ρυζιού.....	92
2.4.3. Υπολογισμοί	101
2.4.4. Σχεδιασμός Πειραμάτων (Design of Experiment, DoE) και Στατιστική Ανάλυση	103
3. Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	105
3.1. Ποσοτικά Αποτελέσματα Εγκλεισμού	105
3.1.1. Ποσοτικά Αποτελέσματα Εγκλεισμού Σιδήρου.....	105
3.1.2. Ποσοτικά Αποτελέσματα Εγκλεισμού Θειαμίνης	106
3.2. Αποτελέσματα Εμπλουτισμού των Προϊόντων Ρυζιού με Προϊόντα Εγκλεισμού	106
3.2.2. Μελέτη Επίδρασης των Προϊόντων Ρυζιού και του Είδους Εμπλουτισμού (με ελεύθερο ή εγκλεισμένο σίδηρο) στη Βιοδιαθεσιμότητα Σιδήρου	111
3.2.3. Μελέτη Επίδρασης του Είδους Εμπλουτισμού και των Προϊόντων Ρυζιού στο Χρώμα των Δειγμάτων Ρυζιού	113
3.2.4. Μελέτη Επίδρασης του Είδους Εμπλουτισμού και των Προϊόντων Ρυζιού στην Υφή των Δειγμάτων Ρυζιού.....	114
3.2.5. Μελέτη Επίδρασης των Προϊόντων Εγκλεισμού στην Ενεργότητα Νερού των Προϊόντων Ρυζιού	116
Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών (PCA).....	117
4. Συμπεράσματα και Προτάσεις για το μέλλον.....	121
4.1. Συμπεράσματα	121
4.2. Προτάσεις	124
5. Παράρτημα.....	127
6. Βιβλιογραφία.....	133

Κατάλογος γραφημάτων

Διάγραμμα 1: Γραμμή Βαθμονόμησης Σιδήρου.....	88
Διάγραμμα 2: Γραμμή Βαθμονόμησης Θειαμίνης.....	91
Διάγραμμα 3: Γραμμή Βαθμονόμησης Θειαμίνης.....	98
Διάγραμμα 4: Καθαρή περιεκτικότητα σε σίδηρο των προϊόντων ρυζιού εμπλουτισμένων με 25mg Fe/100g ρυζιού.....	108
Διάγραμμα 5: Βιοδιαθεσιμότητα % Σιδήρου ανά είδος εμπλουτισμού(με ελεύθερο ή εγκλεισμένο σίδηρο) σε κάθε προϊόν ρυζιού.....	112
Διάγραμμα 6: Χρώμα (E) ανά προϊόν μη μαγειρεμένου ρυζιού για κάθε είδος εμπλουτισμού(ελεύθερο ή εγκλεισμένο) με σίδηρο.....	113
Διάγραμμα 7: Χρώμα (E) ανά προϊόν μαγειρεμένου ρυζιού για κάθε είδος εμπλουτισμού με σίδηρο.....	114
Διάγραμμα 8: Σκληρότητα προϊόντων μη μαγειρεμένου ρυζιού για κάθε είδος εμπλουτισμού με σίδηρο.....	115
Διάγραμμα 9: Σκληρότητα μαγειρεμένων προϊόντων ρυζιού για κάθε είδος εμπλουτισμού με σίδηρο.....	116
Διάγραμμα 10: Ενεργότητα νερού προϊόντων μη μαγειρεμένου ρυζιού για κάθε είδος εμπλουτισμού(ελεύθερο ή εγκλεισμένο) με σίδηρο.....	116
Διάγραμμα 11: Ενεργότητα νερού προϊόντων μαγειρεμένου ρυζιού για κάθε είδος εμπλουτισμού με σίδηρο.....	117

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Παραγωγή ρυζιού ανά ήπειρο, ως ποσοστό επί της παγκόσμιας, το έτος 2020 (FAO, 2020).....	18
Εικόνα 2: Οι 10 χώρες με τη μεγαλύτερη παραγωγή ρυζιού παγκοσμίως, το έτος 2020 (FAO, 2020).	19
Εικόνα 3: Τα κύρια μέρη του φυτού <i>Oryza sativa</i>	20
Εικόνα 4: Η ανατομία ενός κόκκου ρυζιού.....	21
Εικόνα 5: Τα στάδια της επεξεργασίας του ρυζιού (Müller et al.,2022).....	22
Εικόνα 6: Διαδικασία ξήρανσης κόκκων ρυζιού.....	24
Εικόνα 7: Η θειαμίνη αποτελείται από μία υποκατεστημένη πυριμιδίνη και μία θειαζόλη, συνδεδεμένες με μία γέφυρα μεθυλενίου.....	54
Εικόνα 8: Πυροφωσφορική θειαμίνη (TPP), η δραστική μορφή της θειαμίνης. Η υδροξυλομάδα αντικαθίσταται από μία ομάδα διφωσφορικού εστέρα.....	55
Εικόνα 9 Διάγραμμα Ροής Μεθόδου Εγκλεισμού σε Αραβικό Κόμμα και Πηκτίνη	78
Εικόνα 10 Διάγραμμα Ροής Μεθόδου Εγκλεισμού σε κόμμα Τραγκανθάνης.....	81
Εικόνα 11: Έγχυση υδροπηκτικής φορέα/πυρήνα με σύριγγα σε αιθανόλη για σχηματισμό μικροκαψουλών.....	82
Εικόνα 12: Διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης σε αύξουσα σειρά περιεκτικότητας σε Σίδηρο.....	87
Εικόνα 13 Μοντέλο CIELab Color Space: τρισδιάστατη απεικόνιση της αντίληψης των χρωματικών αλλαγών.....	93

Εικόνα 14 Μέτρηση χρώματος σε δείγμα ρυζιού με χρήση χρωματόμετρου CR-200	93
Εικόνα 15: Ανάλυση υφής δείγματος ρυζιού με στέλεχος TA-45.....	95
Εικόνα 16: Μέτρηση a_w δείγματος ρυζιού με συσκευή Decagon.....	96
Εικόνα 17: Διάγραμμα συσχετίσεων μεταβλητών πειράματος	118
Εικόνα 18: Διάγραμμα δειγμάτων	119
Εικόνα 19: Ανάλυση επίδρασης των δύο παραγόντων (προϊόν ρυζιού και είδους εμπλουτισμού) στο χρώμα μη μαγειρεμένων δειγμάτων ρυζιού.	127
Εικόνα 20: Ανάλυση επίδρασης του είδους εμπλουτισμού στην ενεργότητα νερού (a_w) μη μαγειρεμένων δειγμάτων ρυζιού.	128
Εικόνα 21: Ανάλυση επίδρασης του είδους εμπλουτισμού στην περιεκτικότητα σιδήρου (mg Fe/100 g ρυζιού) μη μαγειρεμένων δειγμάτων ρυζιού	128
Εικόνα 22: Ανάλυση επίδρασης του προϊόντος ρυζιού στη σκληρότητα μαγειρεμένων δειγμάτων ρυζιού.	129
Εικόνα 23: Ανάλυση επίδρασης του είδους εμπλουτισμού στην ενεργότητα νερού (a_w) μαγειρεμένων δειγμάτων ρυζιού.	130
Εικόνα 24: Ανάλυση επίδρασης του είδους εμπλουτισμού στην περιεκτικότητα σιδήρου (mg Fe/100 g ρυζιού) μαγειρεμένων δειγμάτων ρυζιού.	130
Εικόνα 25: Ανάλυση επίδρασης του είδους εμπλουτισμού στις απώλειες σιδήρου (mg Fe/100 g ρυζιού) κατά το μαγείρεμα.....	131
Εικόνα 26: Ανάλυση επίδρασης του είδους εμπλουτισμού στο ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας σιδήρου.	132

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1: Συγκριτικά οι ιδιότητες του ακατέργαστου ρυζιού και των κλασμάτων του σε υγρασία 14% (Juliano, 1985).	27
Πίνακας 2: Σύγκριση της σύστασης διάφορων τύπων βρασμένου ρυζιού ανά 100g (Schenker et al., 2012).....	28
Πίνακας 3:Περιεκτικότητα σε σίδηρο και άλλα θρεπτικά συστατικά στο αναποφλοιωτό ρύζι και τα προϊόντα του (Meng et al., 2005).....	31
Πίνακας 4: Η περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο, σίδηρο, ασβέστιο, μαγγάνιο και χαλκό σε διαφορετικούς τύπους ρυζιού (μg/g (Meng et al., 2005).	32
Πίνακας 5: Ταξινόμηση του ρυζιού με βάση το μήκος του κόκκου και το λόγο μήκους και πλάτους (Μποτάνης, 2017).	33
Πίνακας 6: Προτιμώμενος τύπος κόκκων ρυζιού με βάση την περιεκτικότητα σε αμυλόζη σε διάφορες χώρες παραγωγούς ρυζιού (Juliano, 1993).	33
Πίνακας 7: Παγκόσμια και ανά ήπειρο μέση συγκέντρωση αιμοσφαιρίνης και επικράτηση της αναιμίας ανά ομάδα πληθυσμού (World Health Organization, 2015).....	44
Πίνακας 8: Επιλεγμένες πηγές σιδήρου που χρησιμοποιούνται σήμερα για την ενίσχυση των τροφίμων, μαζί με τους συντακτικούς τους τύπους, το περιεχόμενό τους σε σίδηρο και τη σχετική βιολογική τους αξία (Richardson et al., 1990).	49
Πίνακας 9: Συνιστώμενες ημερήσιες ποσότητες πρόσληψης θειαμίνης (World Health Organization, 1999).....	57

Πίνακας 10: Μέθοδοι και τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή μικροεγκλεισμένων θρεπτικών (Shahidi et al., 1993).....	61
Πίνακας 11: Αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στο πειραματικό μέρος.	74
Πίνακας 12: Όργανα και συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν στο πειραματικό μέρος.	76
Πίνακας 13 Ζεύγη τιμών Συγκέντρωσης Σιδήρου (mg/mL) και Απορρόφησης	88
Πίνακας 14: Χαρακτηριστικά μέτρησης του HPLC.....	90
Πίνακας 15: Τιμές των παραμέτρων Αναλυτή Υφής στο πρόγραμμα EXPONENT	94
Πίνακας 16: Μεταβλητές και επίπεδα αυτών κατά τον πειραματικό σχεδιασμό εμπλουτισμού με τη μέθοδο εμβάπτισης για το ιχνοστοιχείο σιδήρου.	104
Πίνακας 17: Απόδοση εγκλεισμού (%) και περιεκτικότητα σε σίδηρο (% w/w) των προϊόντων εγκλεισμού.(εγκλεισμένων προϊόντων).....	105
Πίνακας 18:Απόδοση εγκλεισμού (%) και περιεκτικότητα σε θειαμίνη (% w/w) των προϊόντων εγκλεισμού.....	106
Πίνακας 19: Προϊόντα ρυζιού και Προϊόντα Εγκλεισμού με τα οποία εμπλουτίστηκαν.....	106
Πίνακας 20: Περιεκτικότητα Σιδήρου (mg Fe/100g ρυζιού) για κάθε είδος εμπλουτισμού σε μη μαγειρεμένα προϊόντα ρυζιού.	107
Πίνακας 21: Καθαρή ποσότητα εμπλουτισμού από ελεύθερο ή εγκλεισμένο σίδηρο (mg Fe/100 g ρυζιού)	108

1.Θεωρητικό Μέρος

1.1.Εισαγωγή

Το ρύζι είναι η σημαντικότερη καλλιέργεια δημητριακών στον αναπτυσσόμενο κόσμο και αποτελεί βασικό τρόφιμο για πολλές χώρες. Αποτελείται κατά το μεγαλύτερο ποσοστό του από άμυλο, αλλά και πρωτεΐνες, βιταμίνες (θειαμίνη, ριβοφλαβίνη, νιασίνη) και ιχνοστοιχεία (σίδηρο, μαγνήσιο, κάλιο, και ψευδάργυρο). Επιπλέον, αφομοιώνεται εύκολα από τον οργανισμό και έτσι αποτελεί κατάλληλη τροφή για όλες τις πληθυσμιακές ομάδες. Ωστόσο, η επεξεργασία στην οποία υποβάλλεται πριν την κατανάλωσή του έχει ως αποτέλεσμα την απώλεια των περισσότερων θρεπτικών του συστατικών όπως του σιδήρου και της θειαμίνης.

Η έλλειψη σιδήρου είναι η πιο διαδεδομένη διαταραχή στον κόσμο, που αφορά θρεπτικό συστατικό, και αποτελεί επίσης την πιο σημαντική αιτία αναιμίας. Η έλλειψη σιδήρου οδηγεί σε μειωμένη γνωσιακή και εργασιακή απόδοση, αναπτυξιακά προβλήματα, καθώς και αυξημένο κίνδυνο λοιμώξεων και περιγεννητικής θνησιμότητας. Ο εμπλουτισμός τροφίμων με σίδηρο είναι ένας από τους πιο αποτελεσματικούς τρόπους αντιμετώπισης της έλλειψης σιδήρου. Ωστόσο, η βιοδιαθεσιμότητα, το κόστος και η ελάχιστη επίδραση στις οργανοληπτικές ιδιότητες των τροφίμων πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά το σχεδιασμό μιας διαδικασίας εμπλουτισμού (Asghari-Varzaneh et al., 2017).

Η βιταμίνη Β1 ή θειαμίνη βρίσκεται σε μεγάλη περιεκτικότητα στους σπόρους των δημητριακών και είναι ευαίσθητη στις περιβαλλοντικές συνθήκες καθώς είναι υδατοδιαλυτή και καταστρέφεται με το μαγείρεμα, την απόψυξη κατεψυγμένων τροφίμων, το φως αλλά και την ύπαρξη αλκαλικού περιβάλλοντος. Έλλειψη της θειαμίνης, προκαλεί την ασθένεια μπέρι-μπέρι, η οποία χαρακτηρίζεται από αλλοιώσεις των νεύρων, μυϊκή ατροφία και καρδιακή ανεπάρκεια. Όπως και στην περίπτωση του σιδήρου, έτσι και στη θειαμίνη προτείνεται ο εμπλουτισμός βασικών τροφίμων με αυτή, με σκοπό την πρόληψη και αντιμετώπιση της εν λόγω ανεπάρκειας.

Το ρύζι ως σημαντική βασική τροφή για περισσότερο από το ήμισυ του παγκόσμιου πληθυσμού, καθίσταται ιδανικό για εμπλουτισμό με τις θρεπτικές αυτές ουσίες. Ωστόσο, το επεξεργασμένο ρύζι, που έχει πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε σίδηρο, είναι τεχνικά πιο δύσκολο να εμπλουτιστεί από το αλεύρι σίτου. Η επικάλυψη των κόκκων του ρυζιού απευθείας με ενώσεις σιδήρου έχει εξεταστεί, αλλά αυτή η στρατηγική είναι περιορισμένη, λόγω της μεγάλης απώλειας σιδήρου μετά το πλύσιμο και το μαγείρεμα του ρυζιού.

Εναλλακτικές τεχνολογίες για τον εμπλουτισμό του ρυζιού με σίδηρο και άλλα μικροθρεπτικά έχουν επομένως αναπτυχθεί, με σκοπό την αύξηση της τελικής λαμβανόμενης ποσότητας εξωγενώς προστιθέμενων θρεπτικών συστατικών, συμπεριλαμβανομένης αυτής του μικροεγκλεισμού (Mannar et al., 2002).

Ο μικροεγκλεισμός είναι η διαδικασία κατά την οποία σχηματίζονται σωματίδια ενός δραστικού συστατικού και καλύπτονται με ένα λεπτό στρώμα άλλου υλικού, παρέχοντας έτσι προστασία και ελεγχόμενη απελευθέρωση του εγκλεισμένου συστατικού. Η σύνθεση του μητρικού υλικού καθορίζει τις λειτουργικές ιδιότητες των δομών μικροεγκλεισμού. Οι κύριες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον μικροεγκλεισμό είναι η ξήρανση με ψεκασμό, η ψύξη με ψεκασμό, η μέθοδος της ρευστοποιημένης κλίνης, η εξώθηση και η συγκρυστάλλωση, ενώ τα περισσότερο κοινώς χρησιμοποιούμενα υλικά ως φορείς εγκλεισμού είναι τα υδροκολλοειδή, οι πολυσακχαρίτες, τα λιπίδια και τα φυτικά κόμματα (Trindade, 2000).

Τα κόμματα από εκκρίσεις φυτών όπως το κόμμα τραγακανθάνης και το αραβικό κόμμα είναι υψηλής ποιότητας υδροκολλοειδή και βρίσκονται στον κατάλογο με τα Γενικώς Αναγνωρισμένα ως Ασφαλή (GRAS) για τρόφιμα συστατικά. Τα χαρακτηριστικά τους όπως η υψηλή ικανότητα συγκράτησης νερού καθιστούν δυνατή τη χρήση τους ως φορέα μικροεγκλεισμού, προς εμπλουτισμό των τροφίμων (Asghari-Varzaneh et al., 2017).

Ο εμπλουτισμός προϊόντων ρυζιού με εγκλεισμένα θρεπτικά συστατικά και συγκεκριμένα με σίδηρο και θειαμίνη που πραγματεύεται η παρούσα διπλωματική, αποτελεί ένα σχετικά ανεξερεύνητο πεδίο, παρά τη μακρόχρονη ιστορία του εγκλεισμού. Στόχος της εργασίας αυτής ήταν να διερευνηθεί εάν ο εγκλεισμός του σιδήρου και της θειαμίνης προστατεύει τα προϊόντα ρυζιού από την αλλοίωση των οργανοληπτικών τους χαρακτηριστικών, εάν συμβάλλει στη μείωση των απωλειών των θρεπτικών ουσιών κατά το μαγείρεμα και εάν αυξάνει τη βιοδιαθεσιμότητα αυτών.

1.2. Ρύζι

1.2.1. Το ρύζι ιστορικά

Το ρύζι (*Oryza sativa L.*) αποτελεί, μαζί με το σιτάρι και τον αραβόσιτο, μία από τις βασικότερες καλλιέργειες και καταναλώνεται από δισεκατομμύρια ανθρώπους σε όλο τον κόσμο.

Πράγματι, το ρύζι είναι πλέον η κύρια πηγή τροφής και βιοπορισμού για περισσότερο από το ένα τρίτο του παγκόσμιου πληθυσμού, καθώς παράγεται σε όλες τις ηπείρους. Αναγνωρίζονται περίπου 20 είδη του γένους *Oryza*, αλλά σχεδόν όλο το καλλιεργούμενο ρύζι είναι *Oryza sativa* L. Ένα άλλο είδος ρυζιού, το *Oryza glaberrima*, καλλιεργείται σε μικρότερη ποσότητα, κυρίως στην Αφρική. Το «άγριο ρύζι» (*Zizania aquatica*), που καλλιεργείται στις Μεγάλες Λίμνες, περιοχή των Ηνωμένων Πολιτειών, σχετίζεται πιο στενά με τη βρώμη παρά με το ρύζι.

Πριν από περισσότερα από 10.000 χρόνια, οι αρχαίοι λαοί άρχισαν να συλλέγουν και να καταναλώνουν το φυτό *Oryza rufipogon*, ένα είδος άγριου χόρτου που φύτρωνε σε βάλτους και έλη σε όλη την τροπική και υποτροπική Ασία. Μέσω της μακρόχρονης καλλιέργειας υπό συνθήκες συνεχούς επιλογής για επιθυμητά χαρακτηριστικά, το άγριο ρύζι εξελίχθηκε στο *Oryza sativa*, ένα φυτό αρκετά ανθεκτικό και ευπροσάρμοστο σε διαφορετικά περιβάλλοντα, από πλημμυρισμένες εκτάσεις μέχρι ξηρές πλαγιές (Juliano, 1993).

1.2.2. Συγκομιδή και Παραγωγή Ρυζιού

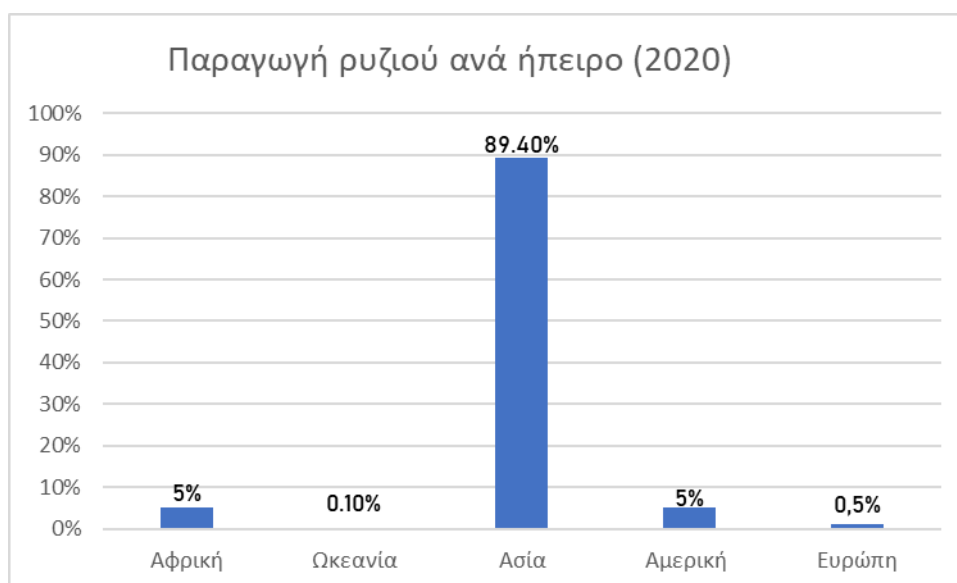
Το ρύζι συλλέγεται συνήθως με 20% ή περισσότερο υγρασία περίπου 30 ημέρες μετά από την ανθοφορία, όπου τότε η συνολική απόδοση σε κόκκους μεγιστοποιείται. Η περιεκτικότητα σε υγρασία κατά τη συγκομιδή είναι χαμηλότερη κατά τις ξηρές περιόδους λόγω της έκθεσης των κόκκων στον ήλιο.

Η συγκομιδή του ρυζιού επιτυγχάνεται κόβοντας το στέλεχος, ξηραίνοντάς το και τέλος συλλέγοντας τους κόκκους με μηχανικό τρόπο (με το χέρι, χρησιμοποιώντας ζώα ή με τη χρήση αλωνιστικών μηχανών). Μεγαλύτερα σύγχρονα μηχανήματα, με δυνατότητα να εκτελούν περισσότερες εργασίες ταυτόχρονα, χρησιμοποιούνται σε περιοχές με μεγάλες καλλιεργητικές εκτάσεις, όπως στις Ηνωμένες Πολιτείες, την Αυστραλία, την Ευρώπη και τη Λατινική Αμερική.

Το ρύζι που έχει μόλις συλλεχθεί ονομάζεται αναποφλοιώτο ρύζι. Ο λευκός κόκκος αμύλου που χρησιμοποιείται πιο ευρέως για το μαγείρεμα, είναι το κεντρικό τμήμα του σπόρου του ρυζιού και καλύπτεται από ένα προστατευτικό στρώμα, τον φλοιό. Μέσα στον φλοιό βρίσκεται ο λευκός κόκκος, ο οποίος καλύπτεται και από ένα στρώμα πίτουρου. Το έμβρυο, μία μικρή δομή στη βάση του κόκκου, περιέχεται στο στρώμα πίτουρου. Μαζί, ο κόκκος, το έμβρυο και το πίτουρο αποτελούν το ονομαζόμενο καστανό ή ολικής άλεσης ρύζι. Όταν το ρύζι υποβάλλεται σε επεξεργασία, αφαιρείται πρώτα ο εξωτερικός φλοιός. Η αφαίρεση του εξωτερικού φλοιού δεν επηρεάζει τη θρεπτική σύνθεση του κόκκου που

βρίσκεται μέσα. Το καστανό ρύζι που προκύπτει μετά τη διαδικασία, μπορεί στη συνέχεια να αλεσθεί για να παραχθεί λευκό ρύζι. Η άλεση του καστανού ρυζιού περιλαμβάνει την αφαίρεση των εξωτερικών στιβάδων πίτουρου του κόκκου (το περικάρπιο), που χαρακτηρίζονται από πιο σκούρο χρώμα και περιέχουν περισσότερα θρεπτικά συστατικά, όπως σύμπλεγμα βιταμινών Β (Schenker et al., 2012).

Το ρύζι αποτελεί βασική τροφή σε 39 χώρες. Η καλλιέργειά του παρουσιάζει σταθερά αυξητική τάση τα τελευταία χρόνια και η παραγωγή του έχει τριπλασιαστεί σε σχέση με την αντίστοιχη πριν από 30 έτη, λόγω βελτίωσης της απόδοσής του. Η αύξηση της συνολικής κατανάλωσης σχετίζεται στενά με την αύξηση του πληθυσμού και του εισοδήματος. Σε παγκόσμιο επίπεδο, το 2020 παρήχθησαν συνολικά 756,74 εκατομμύρια τόνοι ρυζιού, ενώ για την καλλιέργειά τους χρησιμοποιήθηκαν 164,16 εκατομμύρια εκτάρια γης. Αξίζει να σημειωθεί πως το 2020 στην Ασία η παραγωγή ρυζιού έφτασε τα 677,32 εκατομμύρια τόνους, τιμή που αντιστοιχεί στο 89,4% της παγκόσμιας παραγωγής. Από την ποσότητα αυτή, ένα ποσοστό άνω του 90%, καταναλώθηκε στην Ασία (FAO, 2020).



Εικόνα 1: Παραγωγή ρυζιού ανά ήπειρο, ως ποσοστό επί της παγκόσμιας, το έτος 2020 (FAO, 2020).

Το 2020, η Κίνα παρήγαγε περίπου 211,86 εκατομμύρια τόνους ρυζιού, καθιστώντας τη χώρα αυτή τον κορυφαίο παραγωγό ρυζιού παγκοσμίως. Η Ινδία χρησιμοποίησε τη μεγαλύτερη έκταση για την καλλιέργεια ρυζιού το έτος 2020, 44 εκατομμύρια εκτάρια, ενώ η Κίνα συνέλεξε ρύζι από 30 εκατομμύρια εκτάρια καλλιέργειας το ίδιο έτος.



Εικόνα 2: Οι 10 χώρες με τη μεγαλύτερη παραγωγή ρυζιού παγκοσμίως, το έτος 2020 (FAO, 2020).

Όσον αφορά στην παραγωγή ρυζιού στην Ευρώπη, το ύψος αυτής το 2019 ήταν περίπου 4 εκατομμύρια τόνοι, με την Ελλάδα να αποτελεί έναν άνω του μέσου όρου παραγωγό, με 220 χιλιάδες τόνους το ίδιο έτος, ποσότητα που αντιστοιχεί στο 5,4% της συνολικής ευρωπαϊκής παραγωγής (FAO, 2020).

1.2.3. Δομή του ρυζιού

Από βοτανική άποψη, το ρύζι είναι ένα μονοκοτυλήδονο, ποώδες, ετήσιο φυτό, κυρίως αυτογονιμοποιούμενο. Αποτελείται από τις ρίζες, το στέλεχος, τα φύλλα, την ταξιανθία και τους σπόρους. Ο σπόρος του ρυζιού είναι γνωστός και ως κόκκος. Όταν ωριμάζουν τα φυτά του ρυζιού, συνήθως περιέχουν από 50-60 έως και πάνω από 120 κόκκους ρυζιού για κάθε φυτό (Itoh et al., 2005).

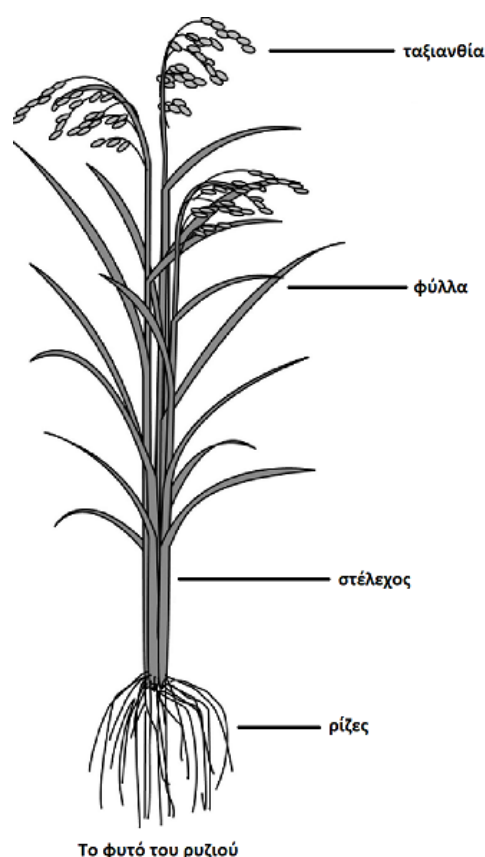
1.2.3.1. Δομή του φυτού του ρυζιού

Ρίζες: Οι ρίζες, οι οποίες επιτελούν το έργο της συγκράτησης του φυτού στο έδαφος και της απορρόφησης θρεπτικών συστατικών, είναι ινώδεις, έχουν ριζώματα και τριχοειδή ριζίδια. Το ριζικό σύστημα μπορεί να έχει μήκος 25-30 cm έως πάνω από 100 cm. Καθώς το φυτό αναπτύσσεται, συχνά σχηματίζονται χονδροειδείς ρίζες που εμφανίζονται πάνω από το επίπεδο του εδάφους.

Στέλεχος: Το στέλεχος του ρυζιού, αποτελείται από μία σειρά κόμβων και μεσογονάτιων διαστημάτων. Κάθε κόμβος φέρει ένα φύλλο και ένα βλαστό. Τα κατώτερα μεσογονάτια διαστήματα στη βάση του φυτού είναι μικρότερα σε σχέση με εκείνα που βρίσκονται υψηλότερα. Ένα οπτικά παρατηρήσιμο μεσογονάτιο διάστημα (μεγαλύτερο από 5 mm σε μήκος) θεωρείται ως επίμηκες.

Φύλλα: Τα φύλλα φέρονται εναλλάξ στο στέλεχος, ένα σε κάθε κόμβο. Τυλίγουν το στέλεχος πάνω από τον κόμβο, σε διαφορετικό μήκος, μορφή και με διαφορετική δύναμη πρόσδεσης. Το κύριο στέλεχος φέρει και το μεγαλύτερο αριθμό φύλλων, με τον αριθμό των φύλλων να μειώνεται προοδευτικά όσο αυξάνεται η απόσταση από το κύριο στέλεχος. Το κορυφαίο φύλλο, το οποίο περιβάλλει το άνθος, ονομάζεται φύλλο σημαίας.

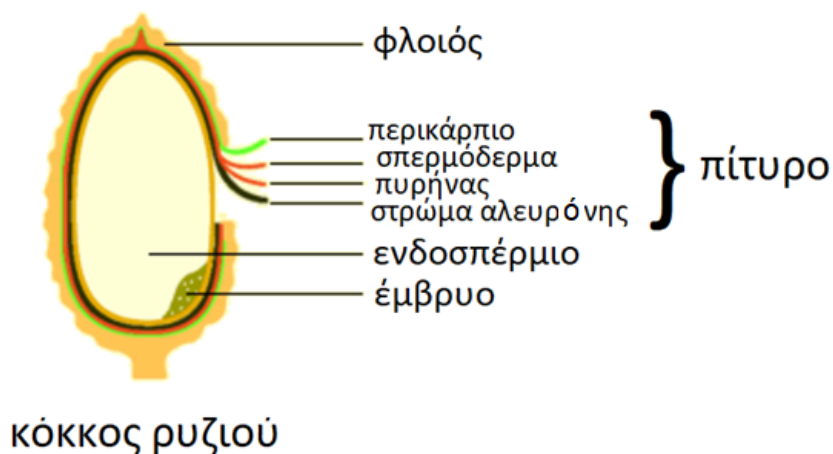
Ταξιανθία: Η ταξιανθία βρίσκεται στο κορυφαίο μέρος του φυτού του ρυζιού, το οποίο βρίσκεται στον τελευταίο κόμβο. Αποτελείται από πρωτογενείς διακλαδώσεις (μικρά κλαδιά) που φέρουν τους μίσχους και αυτοί με τη σειρά τους φέρουν τα στάχια. Ο αριθμός των πρωτογενών και δευτερογενών διακλαδώσεων εξαρτάται από το είδος και την ποικιλία του ρυζιού (Wopereis, 2019).



Εικόνα 3: Τα κύρια μέρη του φυτού *Oryza sativa*.

1.2.3.2. Δομή του κόκκου του ρυζιού

Ο ώριμος κόκκος ρυζιού συλλέγεται ως αναποφλοιώτος κόκκος (ακατέργαστο ή καστανό ρύζι), στον οποίο ένα βρώσιμο τμήμα, η καρύοψη, περικλείεται από ένα σκληρό φλοιό. Ο φλοιός αποτελείται από δύο μέρη, τον χιτώνα και τη λεπίδα (*lemma* και *palea*) και παρέχει προστασία στην καρύοψη από προσβολές από έντομα και μολύνσεις από μύκητες. Το μέσο βάρος του φλοιού ανέρχεται στο 20% περίπου του συνολικού βάρους του ακατέργαστου ρυζιού, κυμαινόμενο από 16% έως 28%. Η καρύοψη είναι ένας μονόσπορος καρπός, μέσα στον οποίο το περικάρπιο συγχωνεύεται με τον σπόρο (αποτελείται από το σπερμόδεμα, πυρήνας, ενδοσπέρμιο και το έμβρυο). Μέσα στον φλοιό βρίσκονται τρία διακριτά στρώματα θρυμματισμένων κυττάρων που καλύπτουν το ενδοσπέρμιο και το έμβρυο του ώριμου κόκκου ρυζιού και αποτελούν το περίβλημα της καρύοψης: το περικάρπιο, το σπερμόδεμα και ο πυρήνας (Juliano & Tuaño, 2019).



Εικόνα 4: Η ανατομία ενός κόκκου ρυζιού

Το περικάρπιο αποτελείται από πολλά στρώματα θρυμματισμένων κυττάρων που έχουν πάχος περίπου 10mm. Δίπλα στο περικάρπιο υπάρχει ένα ενιαίο στρώμα θρυμματισμένων κυττάρων (σπερμόδεμα) το οποίο έχει μία παχιά επιδερμίδα (0,5 mm) που βρίσκεται στην εσωτερική πλευρά των θρυμματισμένων κυττάρων. Οι χρωστικές στα χρωματιστά είδη ρυζιού βρίσκονται συνήθως στο περικάρπιο ή το σπερμόδεμα, γεγονός που εξηγεί τις διαφορετικές συμπεριφορές στην κατακράτηση της χρωστικής κατά τη διάρκεια της άλεσης. Εφαπτομενικά της επιδερμίδας του σπερμοδέματος υπάρχει μία άλλη παχιά επιδερμίδα (0,8 mm), θρυμματισμένων κυττάρων, αυτή του πυρήνα. Ο πυρήνας στο ώριμο ρύζι έχει πάχος περίπου 2,5 mm.

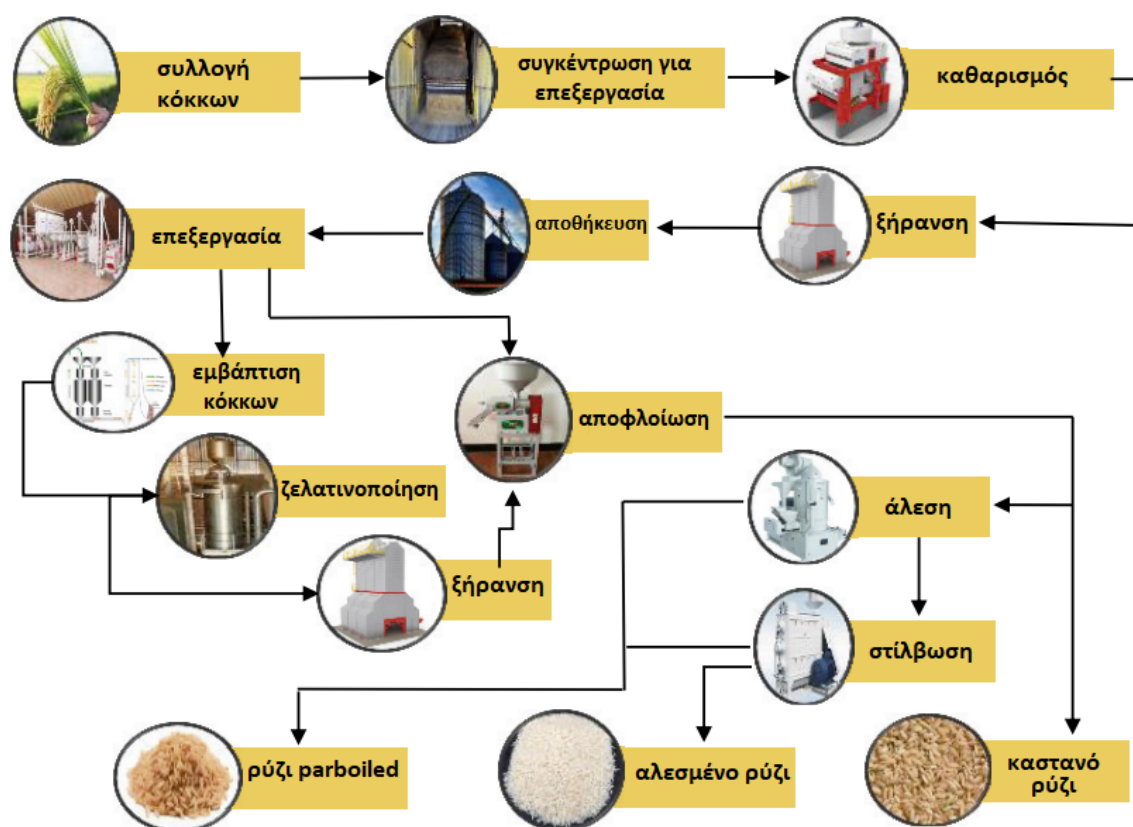
Το στρώμα αλευρόνης, αποτελεί το πιο εξωτερικό στρώμα του ενδοσπέρμιου. Πολλές ποικιλίες ρυζιού διαφέρουν ως προς το πάχος του στρώματος αλευρόνης. Τα κοντόσπερμα είδη ρυζιού τείνουν να έχουν περισσότερες κυτταρικές στοιβάδες από τις λεπτές και τις μακρύσπερμες ποικιλίες. Το στρώμα αλευρόνης περιβάλλει πλήρως τον κόκκο του ρυζιού και την εξωτερική πλευρά του εμβρύου (Vergara, 1991).

Το έμβρυο είναι εξαιρετικά μικρό και βρίσκεται στην κοιλιακή πλευρά, στη βάση του κόκκου. Οριοθετείται στο πλάι από ένα μόνο στρώμα αλευρόνης και από το ινώδες κυτταρικό υπόλειμμα του περικάρπιου, του σπερμοδέρματος και του πυρήνα.

Η κατανομή του βάρους του καστανού ρυζιού είναι: περικάρπιο 1 έως 2%, αλευρόνη, πυρήνας και σπερμόδεσμα 4 έως 6%, έμβρυο 1% και ενδοσπέρμιο 90 έως 91% (FAO, 2020).

1.2.4. Επεξεργασία Ρυζιού

Η διαδικασία της επεξεργασίας του ρυζιού ακολουθεί τα εξής βήματα:



Εικόνα 5: Τα στάδια της επεξεργασίας του ρυζιού (Müller et al., 2022)

Καθαρισμός: Ο καθαρισμός του ρυζιού γίνεται με βάση το βάρος, το μέγεθος και την πυκνότητα των ακαθαρσιών στο ρύζι. Για παράδειγμα, οι ξένες ύλες που έχουν μικρό βάρος και είναι ελαφρύτερες από το ρύζι, καθαρίζονται μέσω απορροφητήρων.

Υγροθερμική επεξεργασία: Κατά τη διαδικασία αποφλοιώσης και λεύκανσης, ένα ποσοστό των κόκκων θρυμματίζεται. Για τη μείωση αυτών των απωλειών εφαρμόζεται η προαιρετική μέθοδος της υγροθερμικής επεξεργασίας με τη χρήση θερμού νερού, ή ατμού γνωστή και ως προβρασμός (parboiling).

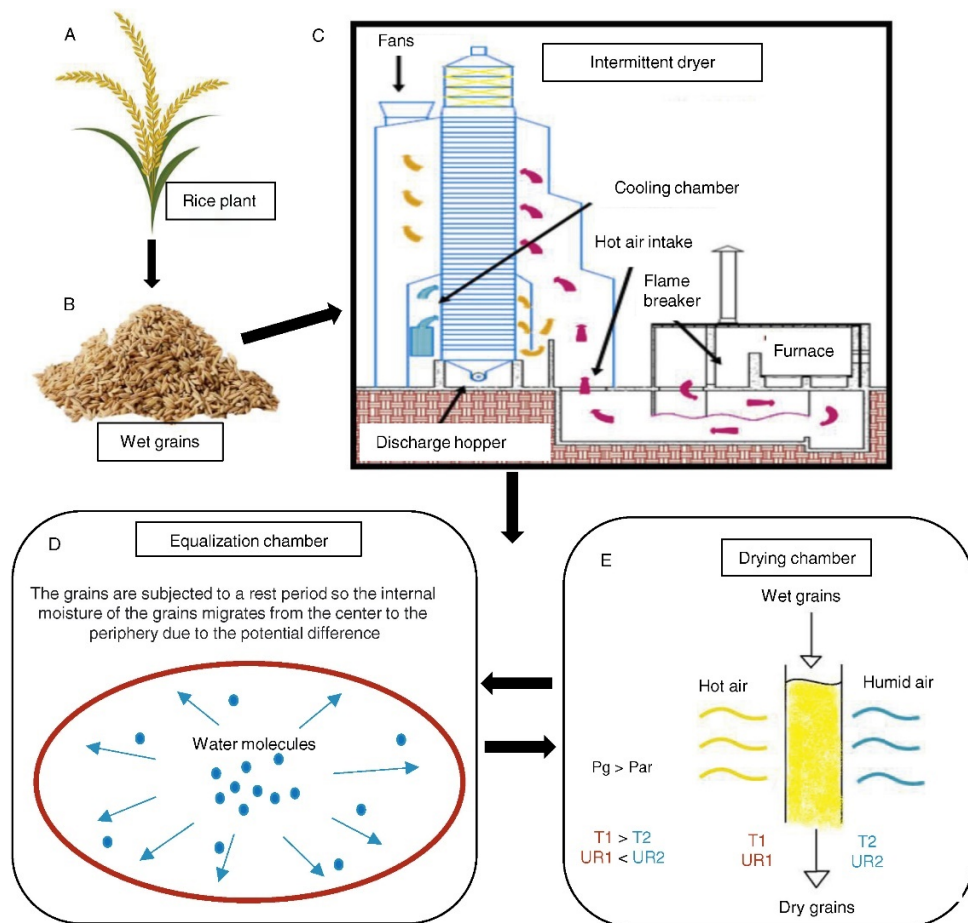
Το parboiling είναι μία διαδικασία που χρησιμοποιείται για την αναβάθμιση ειδών ακατέργαστου ρυζιού, τα οποία διαφορετικά θα οδηγούσαν σε μη αποδεκτές χαμηλές ανακτώμενες ποσότητες μετά τη διαδικασία της άλεσης. Η διαδικασία συνίσταται σε εμβάπτιση του ακατέργαστου ρυζιού σε ποσότητα νερού ίση με αυτή της ισορροπίας έως ότου αυξηθεί η υγρασία σε τιμές 25-30% για διάρκεια περίπου 3-3,5 h σε θερμοκρασία κάτω από αυτή της ζελατινοποίησης του αμύλου, βρασμό σε ατμό με ή χωρίς πίεση για 20 min με ελάχιστη διαστολή της καρύουψης, και ακολούθως ψύξη και αργή ξήρανση σε ασφαλή επίπεδα υγρασίας (14%), για ελαχιστοποίηση των ρωγμών. Το ενδοσπέρμιο μπορεί να αποχρωματιστεί ανάλογα με την ένταση των φαινομένων θέρμανσης. Το σύμπλεγμα των βιταμινών Β διαχέεται προς το εσωτερικό διαμέσου του πίτουρου στο ενδοσπέρμιο, αλλά όχι το λίπος και οι πρωτεΐνες, λόγω παρεμβάσεων στα κυτταρικά τοιχώματα (Juliano et al., 1996).

Ξήρανση: Το αναποφλοιώτο ρύζι πρέπει να ξηρανθεί, ώστε να αποκτήσει τις επιθυμητές ιδιότητες μύλευσης και αποθήκευσης (μέχρι να αποκτήσει τελική υγρασία 14-16%). Η διαδικασία ξήρανσης περιλαμβάνει τη μεταφορά θερμότητας και μάζας μεταξύ των κόκκων και του αέρα ξήρανσης. Για να επιτύχει η ξήρανση, η τάση των υδρατμών των κόκκων πρέπει να είναι μεγαλύτερη από αυτή του αέρα στον ξηραντήρα, καθώς σε αντίθετη περίπτωση το προϊόν υγραίνεται, ενώ όταν οι τάσεις είναι ίσες υπάρχει υγροσκοπική ισορροπία μεταξύ του προϊόντος και του περιβάλλοντος στο οποίο πρόκειται να αποθηκευτεί. Η μείωση της περιεκτικότητας σε νερό, ωστόσο, προκαλεί χημικές και φυσικές αλλαγές στο προϊόν, με αποτέλεσμα οι κόκκοι να συρρικνώνονται λόγω της αύξησης της εξωτερικής συμπίεσης. Όταν ο κόκκος θερμαίνεται, η εσωτερική του πίεση αυξάνεται, με αποτέλεσμα τα κεντρικά του στρώματα να διαστέλλονται. Λόγω της χαμηλής πλαστικότητας ή ελαστικότητας της επιφάνειας του κόκκου και της υψηλής μηχανικής

καταπόνησης που αυτός υφίσταται κατά τη διαδικασία ξήρανσης, μπορεί να προκληθούν ρωγμές ή θραύσεις (Müller et al.,2022).

Ένα σύνθετο σύστημα ξήρανσης σε σύγχρονους μύλους ρυζιού είναι το σύστημα διαλείπουσας ξήρανσης με θερμό αέρα το οποίο λειτουργεί με τα εξής στάδια που περιγράφονται και στην παρακάτω εικόνα:

- A) Παραλαβή του φυτού ρυζιού.
- B) Υποβολή των κόκκων για ξήρανση.
- C) Ξήρανση σε ξηραντήρας διαλείπουσας λειτουργίας που αποτελείται από δύο θαλάμους, έναν για ξήρανση και έναν για εξισορρόπηση.
- D) Διαδικασία στο θάλαμο εξισορρόπησης (οι κόκκοι αφήνονται σε ηρεμία για να μεταναστεύσει η εσωτερική υγρασία από το κέντρο του κόκκου στα τοιχώματα όπου το νερό εξατμίζεται από την επιφάνεια με πιο ισορροπημένο τρόπο).
- E) Διαδικασία στο θάλαμο ξήρανσης (ο θερμαινόμενος αέρας διέρχεται από την κινούμενη μάζα κόκκων, που προωθείται από την ανακυκλοφορία του προϊόντος στον ξηραντήρα).



Εικόνα 6: Διαδικασία ξήρανσης κόκκων ρυζιού.

(όπου P_g : τάση ατμών κόκκων, P_{ar} : τάση ατμών αέρα, T_1 : θερμοκρασία αέρα εξόδου, T_2 : θερμοκρασία εισερχόμενου αέρα, UR_1 : σχετική υγρασία αέρα εξόδου, UR_2 : σχετική υγρασία αέρα εισόδου).

Αποφλοιώση: Ο φλοιός απομακρύνεται από τον κόκκο με μηχανικό τρόπο, συγκεκριμένα με τη χρήση αέρα σε μηχανή αποφλοιώσης. Το προϊόν που προκύπτει από αυτήν τη διαδικασία είναι το καστανό ρύζι το οποίο εξακολουθεί να περιβάλλεται από τα στρώματα πίτουρου. Η ευκολία του σταδίου αυτού εξαρτάται από την ποικιλία του ρυζιού. Μετά το πέρας της αποφλοιώσης, στην έξοδο του εξοπλισμού παραλαμβάνονται αποφλοιωμένοι κόκκοι (καστανό ρύζι), φλοιοί και αναποφλοιωτοί κόκκοι. Ένας διαλογέας ο οποίος λειτουργεί με βάση τη διαφορά του ειδικού βάρους των κόκκων, διαχωρίζει τους μη αποφλοιωμένους κόκκους από το καστανό ρύζι, ενώ οι μη αποφλοιωμένοι κόκκοι επιστρέφουν στη μηχανή αποφλοιώσης.

Μύλευση: Στο στάδιο αυτό τρίβονται οι κόκκοι ρυζιού μεταξύ τους με χρήση κυλίνδρου και απλής πίεσης αέρα. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται 2-3 φορές σε διαφορετικούς κυλίνδρους και με διαφορετικές ρυθμίσεις, ώστε να αφαιρεθούν τα εξωτερικά στρώματα των κόκκων ρυζιού (περικάρπιο, μέρος του ενδοσπέρμιου και το έμβρυο) και να παραχθεί το λευκό μυλευμένο ρύζι. Συνηθίζεται η προσθήκη ελαίου σε αυτό το στάδιο, ώστε να προστατευτεί το άρωμα του ρυζιού, καθώς το έλαιο δρα ως διαλύτης πτητικών καρβονυλίων. Η επιλογή του βαθμού μύλευσης καθορίζει το ποσοστό αφαίρεσης του πίτουρου ρυζιού, το οποίο επηρεάζει άμεσα την απόδοση των κόκκων, την υφή και τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Οι Rodríguez-Arzuaga et al. (2016) μελέτησαν την επίδραση του βαθμού μύλευσης και την περιεκτικότητα λιπιδίων στην επιφάνεια των κόκκων, στην εμφάνιση των κόκκων και βρήκαν πως για υψηλότερους βαθμούς άλεσης τα προϊόντα ρυζιού έχουν καλύτερη ομοιομορφία χρώματος και αυξημένη φωτεινότητα και λευκότητα (Rodríguez-Arzuaga et al., 2016).

Παράλληλα προκύπτουν ως υποπροϊόντα το αλεσμένο πίτουρο και το θραυσμένο ρύζι τα οποία διαχωρίζονται με τη βοήθεια μίας σειράς οριζόντιων ή περιστροφικών αυτοκαθαριζόμενων δονούμενων κοσκίνων. Το μυλευμένο ρύζι διαχωρίζεται κατά μέγεθος και τα προϊόντα διαφορετικού μεγέθους αποθηκεύονται χωριστά (Κυρίτση, 2009).

Στίλβωση: Τα μυλευμένα ρύζια στο στάδιο της στίλβωσης τοποθετούνται σε κύλινδρο που περιστρέφεται με υψηλή ταχύτητα, ώστε να απομακρυνθούν και τα τελευταία τμήματα του

περικάρπιου που έχουν απομείνει από τη μύλευση. Το προϊόν που προκύπτει είναι το λευκό ρύζι που αναφέρεται και ως αλεσμένο, γυαλισμένο ή λευκασμένο ρύζι, όταν το 8-10% της μάζας (κυρίως πίτουρο) έχει αφαιρεθεί από το καφέ ρύζι (Liang et al., 2008).

1.2.5. Ιδιότητες και Σύσταση Ποικιλιών Ρυζιού

Το ρύζι, αποτελεί το βασικότερο προϊόν διατροφής σε 39 χώρες, παγκοσμίως όπως έχει αναφερθεί. Παρέχει το 35 έως 59% της διατροφικής ενέργειας για 2,7 δισεκατομμύρια ανθρώπους στην Ασία και το 8% των αναγκών για περίπου 1 δισεκατομμύριο ανθρώπους στην Αφρική και τη Λατινική Αμερική (FAO, 2020).

Επιπλέον το ρύζι περιέχει και άλλα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά όπως θειαμίνη, ριβοφλαβίνη, νιασίνη, βιταμίνη E, ψευδάργυρο, κάλιο, σίδηρο και φυτικές ίνες. Κυρίως, όμως, το ρύζι αποτελείται από άμυλο, σε ένα ποσοστό περίπου 90% του ξηρού του βάρους. Το άμυλο είναι ένα πολυμερές της D-γλυκόζης που συνδέεται με α -(1-4) γλυκοζιτικούς δεσμούς και αποτελείται από ένα γραμμικό μέρος την αμυλόζη και ένα μέρος με διακλαδώσεις, την αμυλοπηκτίνη.

Μετά από την άλεση του ρυζιού, συγκρίνοντας τα κλάσματα που προκύπτουν, το πίτουρο έχει την υψηλότερη περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες, καθώς και μεγαλύτερο ενεργειακό περιεχόμενο, ενώ ο φλοιός του ρυζιού είναι πτωχότερος σε πρωτεΐνες. Η διαδικασία της λείανσης ή της τριβής για την απομάκρυνση του περικάρπιου, του σπερμοδέρματος, της στρώσης της αλευρόνης και του εμβρύου, ώστε να παραχθεί το λευκό ρύζι, οδηγεί στην απώλεια λιπαρών, πρωτεΐνης, φυτικών ινών, τέφρας, θειαμίνης, ριβοφλαβίνης, νιασίνης και βιταμίνης E. Οι υδατάνθρακες, κυρίως το άμυλο, έχουν υψηλότερη περιεκτικότητα στο μυλευμένο ρύζι απ' ό,τι στο καστανό ρύζι. Η περιεκτικότητα σε φυτικές ίνες είναι υψηλότερη στο στρώμα πίτουρου (και στο φλοιό) και χαμηλότερη στο μυλευμένο ρύζι. Η πυκνότητα του φλοιού είναι η χαμηλότερη, στο πίτουρο έχει ενδιαμέση τιμή ενώ η υψηλότερη παρατηρείται στο μυλευμένο ρύζι, λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας σε λιπαρά (Juliano, 1985).

Πίνακας 1: Συγκριτικά οι ιδιότητες του ακατέργαστου ρυζιού και των κλασμάτων του σε υγρασία 14% (Juliano, 1985).

Ιδιότητα	Ακατέργαστο Ρύζι	Καστανό Ρύζι	Μυλεμένο Ρύζι	Πίτουρο ρυζιού	Φλοιός Ρυζιού
Πρωτεΐνες (% N x 5,95)	5.8-7.7	7.1-8.3	6.3-7.1	11.3-14.9	2.0-2.8
Λιπαρά (%)	1.5-2.3	1.6-2.8	0.3-0.5	15.0-19.7	0.3-0.8
Τέφρα (%)	2.9-5.2	1.0-1.5	0.3-0.8	6.6-9.9	13.2-21.0
Φυτικές Ύνες (%)	7.2-10.4	0.6-1.0	0.2-0.5	7.0-11.4	34.5-45.9
Υδατάνθρακες (%)	64-73	73-87	77-89	34-62	22-35
Ενεργειακό Περιεχόμενο (kJ/g)	15.8	15.2-16.1	14.6-15.6	16.7-19.9	11.1-13.9
Πυκνότητα (g/mL)	1.17-1.23	1.31	1.44-1.46	1.16-1.29	0.67-0.74

Το ρύζι μαγειρεύεται με βρασμό ή στον ατμό απορροφώντας νερό κατά το μαγείρεμα. Μπορεί να μαγειρευτεί με την ακριβή ποσότητα νερού που απορροφά (μέθοδος απορρόφησης), ή με μία μεγάλη ποσότητα νερού, η οποία στραγγίζεται πριν την κατανάλωση (μέθοδος ταχέως βρασμού). Και οι δύο μέθοδοι διαρκούν 15–25 min ανάλογα με τον τύπο του κόκκου (λευκό ή καστανό). Το ρύζι μπορεί να εμβαπτιστεί σε νερό πριν το μαγείρεμα, γεγονός που εξοικονομεί ενέργεια, μειώνει τον χρόνο μαγειρέματος, ελαχιστοποιεί την έκθεσή του σε υψηλή θερμοκρασία, και έτσι μειώνεται η κολλώδης υφή του ρυζιού. Το λεγόμενο γρήγορο ή εύκολο στο μαγείρεμα ρύζι, υποβάλλεται σε μία διαδικασία με ατμό υπό πίεση πριν από τη μύλωση. Αυτή η διαδικασία σκληραίνει τον κόκκο και ζελατινοποιεί μερικώς το άμυλο, με αποτέλεσμα να μην χρειάζονται περισσότερα από 10 min μαγειρέματος. Εκτός από το λεγόμενο ρύζι έτοιμο σε 10 min, υπάρχει και το parboiled ρύζι το οποίο έχει μερικώς βρασμένο φλοιό. Τα τρία στάδια της παρασκευής τους είναι η εμβάπτιση σε νερό, η επεξεργασία με ατμό και τέλος η ξήρανση. Περίπου το 50% της παγκόσμιας παραγωγής ρυζιού είναι parboiled. Το parboiled ρύζι χρειάζεται λιγότερο χρόνο για να μαγειρευτεί και είναι πιο σφιχτό και λιγότερο κολλώδες.

Όσον αφορά το μαγειρεμένο (βρασμένο) ρύζι, διαφορετικές ποικιλίες ρυζιού παρουσιάζουν διαφορετικές ιδιότητες, όπως η σύσταση σε θρεπτικά συστατικά και το ενεργειακό περιεχόμενο. Για παράδειγμα, το ρύζι τύπου basmati έχει υπερδιπλάσια περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες από το βραχύσπερμο κολλώδες ρύζι. Το ρύζι τύπου basmati είναι, επίσης, πιο πλούσιο σε βιταμίνες και μέταλλα όπως σε σίδηρο, ψευδάργυρο και μαγνήσιο. Το μακρύσπερμο μυλευμένο ρύζι έχει τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε υδατάνθρακες, κυρίως σε άμυλο (Schenker et al., 2012).

Πίνακας 2: Σύγκριση της σύστασης διάφορων τύπων βρασμένου ρυζιού ανά 100g (Schenker et al., 2012)

Ιδιότητα	Μακρύσπερμο, Λευκό ρύζι	Καστανό Ρύζι	Λευκό Ρύζι basmati	Ρύζι basmati ολικής αλέσεως	Βραχύσπερμο κολλώδες ρύζι
Ενέργεια (kJ)	577	590	502	611	272
Ενέργεια (kcal)	138	141	120	146	65
Πρωτεΐνες (g)	2,6	2,6	3,4	4,3	1,7
Υδατάνθρακες (g)	30,9	32,9	29,8	29,1	14,7
Λιπαρά (g)	1,3	1,1	1,2	1,8	0,3
Φυτικές ίνες (g)	0,1	0,8	0,6	1,0	-
Άμυλο (g)	30,9	31,6	29,2	27,4	-
Κάλιο (mg)	54	99	80	80	55
Σίδηρος (mg)	0,2	0,5	1,1	1,3	0,2
Ψευδάργυρος (mg)	0,7	0,7	0,7	1,5	1,4
Φωσφόρος (mg)	54	120	106	186	26
Ασβέστιο (mg)	18	4	10	19	3

Χαλκός (mg)	0,13	0,33	0,14	0,17	0,05
Μαγγάνιο (mg)	0,2	0,9	0,6	0,9	0,22
Μαγνήσιο (mg)	11	43	12	59	3
Νάτριο (mg)	1	1	1	1	1
Σελήνιο (μg)	5	4	5	5	-
Θειαμίνη (mg)	0,01	0,14	0,06	0,14	0,02
Νιασίνη (mg)	1,5	1,9	6	3,2	0,7
Βιταμίνη B6 (mg)	0,07	-	0,04	0,12	-
Φολικό οξύ (μg)	7	10	3	5	-
Βιταμίνη E (mg)	-	0,3	0,02	0,04	-

Η χημική σύνθεση των κόκκων ποικίλλει ευρέως, ανάλογα με το περιβάλλον, το έδαφος και την ποικιλία. Οι τιμές της περιεκτικότητας σε άμυλο, λιπίδια και πρωτεΐνη ποικίλλουν επίσης ανάλογα με τη μέθοδο ανάλυσης, πράγμα που σημαίνει ότι οι συγκρίσεις μπορεί να είναι και παραπλανητικές.

Υδατάνθρακες: Το 90% των υδατανθράκων που περιέχει το ρύζι αφορά το άμυλο. Τα σωματίδια αμύλου στο ρύζι είναι μικρότερα σε σχέση με τις δομές άλλων κόκκων που παράγονται από φυτά. Έχουν κατά μέσο όρο μέγεθος από 2 έως 4 μm και πολυγωνικό αλλά ακανόνιστο σχήμα. Το άμυλο διακρίνεται σε αμυλόζη και αμυλοπηκτίνη. Ανάλογα με το μέγεθος της αλυσίδας της αμυλοπηκτίνης, το άμυλο μπορεί να έχει ενδο- ή εξω-μοριακές αλληλεπιδράσεις με άλλα συστατικά του ρυζιού, με αποτέλεσμα να επηρεάζει τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του μαγειρεμένου ρυζιού. Λόγω της γρήγορης και πλήρους απορρόφησης του ρυζιού από τον ανθρώπινο οργανισμό, η γλυκόζη του αίματος αυξάνεται, ωστόσο το ρύζι υγροθερμικής επεξεργασίας εμφανίζει χαμηλότερο γλυκαιμικό δείκτη από το λευκό μλυευμένο (Κυρίτση, 2009).

Πρωτεΐνη: Οι πρωτεΐνες, αν και σε μικρή περιεκτικότητα, αποτελούν το δεύτερο σε ποσότητα συστατικό του ρυζιού και θεωρούνται οι καλύτερες ποιοτικά από τις αντίστοιχες των άλλων δημητριακών. Οι πρωτεΐνες του ρυζιού αποτελούνται κυρίως από γλουτελίνη (80%) η οποία έχει υψηλή βιολογική αξία καθώς και λυσίνη (περίπου 4%) και προλαμίνη. Πρόσφατα δεδομένα για την περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη παρέχουν υψηλότερες τιμές για το ρύζι basmati σε σχέση με το καστανό και το μυλευμένο. Η τιμή της περιεκτικότητας σε πρωτεΐνη για το βραχύσπερμο κολλώδες ρύζι είναι η χαμηλότερη. Η πρωτεΐνη του ενδοσπέρμιου εντοπίζεται κυρίως στη μορφή σφαιρικών πρωτεϊνικών σωμάτων, μεγέθους από 0,5 έως 4μm. Το περιεχόμενο σε πρωτεΐνη καθώς και αυτό σε λίπος μειώνονται γραμμικά με αύξηση του βαθμού άλεσης, καθώς αυτά τα συστατικά συγκεντρώνονται κυρίως στα περιφερειακά στρώματα του φλοιού (Κυρίτση, 2009).

Λιπαρά: Τα λιπαρά των δημητριακών αποτελούν μία χημικά ποικιλόμορφη ομάδα που διακρίνεται σύμφωνα με τους Mano et al. (1999) σε ουδέτερα λιπίδια, γλυκολιπίδια και φωσφολιπίδια. Η αναλογία αυτών των λιπιδίων δεν διαφέρει μεταξύ των ποικιλιών ρυζιού *japonica* και *indica* (Mano et al., 1999), αλλά η κατανομή τους εντός του κόκκου δεν είναι ομοιόμορφη και τα λιπίδια του ενδοσπέρμιου περιέχουν υψηλότερη αναλογία πολικών λιπιδίων. Η πλειοψηφία των λιπιδίων στο ρύζι συγκεντρώνεται στο κλάσμα του πίτουρου (Κυρίτση, 2009).

Φυτικές Ίνες: Το καστανό ρύζι έχει σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε ίνες (1,8%), ενώ το λευκό ρύζι έχει αντίστοιχα πολύ χαμηλή περιεκτικότητα (0,3%). Ένα φλιτζάνι βρασμένο καστανό ρύζι (195 g) περιέχει περίπου 3,5 g ινών. Οι ίνες συγκεντρώνονται στα πίτουρα, τα οποία έχουν αφαιρεθεί κατά την παραγωγή του λευκού ρυζιού. Το πίτουρο αποτελείται κυρίως από αδιάλυτες ίνες, όπως η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη, και ουσιαστικά δεν περιέχει καθόλου διαλυτές ίνες. Στον φλοιό απαντώνται επίσης υψηλά ποσοστά πεντοζανών (Κυρίτση, 2009).

Περιεκτικότητα σιδήρου στο ρύζι

Το μεγαλύτερο μέρος του σιδήρου στους κόκκους του ρυζιού συσσωρεύεται στην εξωτερική στιβάδα αλευρόνης και στο έμβρυο, τα οποία αφαιρούνται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας άλεσης, ενώ το βρώσιμο ενδοσπέρμιο περιέχει πολύ μικρές ποσότητες σιδήρου. Η βιοδιαθεσιμότητα του σιδήρου μπορεί να αυξηθεί με τη χρήση σιδηρούχων συμπληρωμάτων διατροφής που διατίθενται στο εμπόριο, αλλά τα περισσότερα είναι πολύ

ακριβιά, γεγονός που καθιστά δύσκολη την καθημερινή κατανάλωσή τους στις αναπτυσσόμενες χώρες. Ως εκ τούτου, η ανάπτυξη βιοενισχυμένων με σίδηρο τροφίμων προτιμάται έναντι της χρήσης συμπληρωμάτων σιδήρου.

Ο κάτωθι πίνακας δείχνει ότι η υψηλότερη περιεκτικότητα σε σίδηρο στους κόκκους ρυζιού βρίσκεται στο καστανό ρύζι, ακολουθούμενο από το φλοιό ρυζιού και το μυλευμένο, λευκό ρύζι. Ωστόσο, το μυλευμένο ρύζι είναι το κύριο βρώσιμο μέρος των κόκκων ρυζιού.

Πίνακας 3: Περιεκτικότητα σε σίδηρο και άλλα θρεπτικά συστατικά στο αναποφλοιώτο ρύζι και τα προϊόντα του (Meng et al., 2005).

	Θειαμίνη (mg)	Βιταμίνη Α (mg)	Ψευδάργυρος (mg)	Σίδηρος (mg)
Αναποφλοιώτο ρύζι	0.26–0.33	0.90–2.00	1.7–3.1	1.4–6.0
Καστανό ρύζι	0.29–0.61	0.90–2.50	0.6–2.8	0.2–5.2
Λευκό ρύζι	0.02–0.11	0.75–0.30	0.6–2.3	0.2–2.8
Άχυρο ρυζιού	1.20–2.40	2.60–13.3	4.3–25.8	8.6–43.0
Φλοιός ρυζιού	0.09–0.21	0	0.9–4.0	3.9–9.5

Όσον αφορά το περιεχόμενο του σιδήρου, συγκρίνοντας διάφορα είδη ρυζιού, η υψηλότερη περιεκτικότητα σε σίδηρο βρίσκεται στο καστανό ρύζι, ακολουθούμενο από το κόκκινο ρύζι, το ρύζι και το κολλώδες ρύζι σε παρόμοια επίπεδα. Το κολλώδες ρύζι έχει τη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε σίδηρο όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα. Το καστανό ρύζι περιέχει, επίσης, την υψηλότερη ποσότητα άλλων στοιχείων (ψευδάργυρο, ασβέστιο, χαλκό, μαγγάνιο), ακολουθούμενο από το κόκκινο και λευκό ρύζι, ενώ το κολλώδες ρύζι έχει τη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε άλλα μέταλλα. Επομένως, η πρόσληψη σιδήρου μπορεί να βελτιωθεί αυξάνοντας την κατανάλωση καστανού ρυζιού.

Πίνακας 4: Η περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο, σίδηρο, ασβέστιο, μαγγάνιο και χαλκό σε διαφορετικούς τύπους ρυζιού (μg/g (Meng et al., 2005).

	Λευκό ρύζι	Καστανό ρύζι	Κόκκινο ρύζι	Κολλώδες ρύζι
Ψευδάργυρος	34.9	37.4	30.2	19.4
Σίδηρος	39.4	116.1	53.2	33.4
Ασβέστιο	328.6	793.5	405.8	292.5
Μαγγάνιο	8.8	20.2	14.2	9.5
Χαλκός	4.1	5.7	5.1	3.9

1.2.6. Τύποι, Προϊόντα και Υποπροϊόντα Ρυζιού

Ταξινόμηση τύπων Ρυζιού

Η ταξινόμηση των τύπων ρυζιού μπορεί να γίνει με βάση την επεξεργασία των κόκκων. Συγκεκριμένα, υπάρχει το έμφλοιο ρύζι, το ημιακατέργαστο ρύζι (καστανό ρύζι) στο οποίο έχει αφαιρεθεί ο φλοιός, το λευκό ρύζι που προκύπτει από τη μύλωση του καστανού ρυζιού, το parboiled ρύζι το οποίο έχει υποστεί υγροθερμική κατεργασία με τη χρήση θερμού νερού ή ατμού, το κόκκινο ρύζι, το καστανό ρύζι και το προμαγειρεμένο ρύζι το οποίο είναι μυλευμένο, μαγειρεμένο και αφυδατωμένο ρύζι, περισσότερο πορώδες και βράζει σε λιγότερο χρόνο από το λευκό, λόγω της μεγαλύτερης ικανότητας απορρόφησης νερού (Liang et al., 2008; Κυρίτση, 2009).

Σημαντικό κριτήριο αξιολόγησης αποτελεί ο δείκτης απόδοσης κατά τη μύλωση. Η απόδοση της μύλωσης καθορίζεται από την αναλογία ολόκληρων κόκκων και σπασμένων κόκκων που παράγονται κατά τη διάρκεια της άλεσης των ακατέργαστων ρυζιών (Koutroubas, 2003). Οι ποικιλίες ρυζιού που έχουν μακρύ και λεπτό κόκκο έχουν υψηλότερη τιμή στην αγορά σε σχέση με εκείνες των οποίων οι κόκκοι είναι κοντοί και παχύτεροι (Parakosta-Tasoroulou, 2008). Το ρύζι, με βάση τις διαστάσεις του κόκκου ταξινομείται σε στρογγυλόσπερμο, όταν ο κόκκος είναι βραχύς, μακρύσπερμο, όταν ο κόκκος είναι μακρύς και λεπτός, και μεσόσπερμο, όταν οι διαστάσεις του κόκκου έχουν ενδιάμεσες τιμές, ενώ αναφέρεται και το γλυκό ρύζι, το οποίο έχει κοντούς, παχείς και αδιαφανείς κόκκους που μετά το μαγείρεμα χάνουν το σχήμα τους (Κυρίτση, 2009).

Πίνακας 5: Ταξινόμηση του ρυζιού με βάση το μήκος του κόκκου και το λόγο μήκους και πλάτους (Μποτάνης, 2017).

	<i>Jarónica</i>		<i>Indica</i>	
	Στρογγυλόσπερμο	Μεσόσπερμο	Μακρύσπερμο	Μακρύσπερμο
Μήκος κόκκου (mm)	<5,5	5,5-6,6	>6,6	>6,6
Μήκος/Πλάτος	<2,0	2,0-3,0	2,0-3,0	>3,3

Η ταξινόμηση των ρυζιών μπορεί να γίνει επίσης και με βάση την αναλογία αμυλόζης και αμυλοπηκτίνης. Η αμυλόζη συγκεκριμένα έχει σημαντική επίδραση στο μαγείρεμα του ρυζιού και τη συμπεριφορά του κατά την επεξεργασία καθώς συνδέεται άμεσα με την απορρόφηση νερού, τη διόγκωση, την αφρατότητα, και το διαχωρισμό των βρασμένων κόκκων ρυζιού. Συνεπώς, τα είδη ρυζιού μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως μη κολλώδες ρύζι, του οποίου το άμυλο αποτελείται από 15-35% αμυλόζη και 65-85% αμυλοπηκτίνη και ως κολλώδες ρύζι του οποίου το άμυλο αποτελείται από 100% αμυλοπηκτίνη. Με βάση την περιεχόμενη αμυλόζη μπορεί να γίνει κατηγοριοποίηση σε κηρώδες ρύζι (1-2% αμυλόζη), ρύζι πολύ χαμηλής αμυλόζης (2-9% αμυλόζη), ρύζι χαμηλής αμυλόζης (10-20% αμυλόζη), ρύζι μεσαίας αμυλόζης (20-25% αμυλόζη), το οποίο προτιμάται στις περισσότερες περιοχές καλλιέργειας ρυζιού, και ρύζι υψηλής αμυλόζης (25-33% αμυλόζη) (Κυρίτση, 2009).

Πίνακας 6: Προτιμώμενος τύπος κόκκων ρυζιού με βάση την περιεκτικότητα σε αμυλόζη σε διάφορες χώρες παραγωγούς ρυζιού (Juliano, 1993).

Κηρώδες	Χαμηλό	Ενδιάμεσο	Υψηλό
Λάος	Κίνα (<i>jarónica</i>)	Ινδονησία	Ινδία
Ταϊλάνδη (Βόρεια)	Ιαπωνία	Κίνα (<i>jarónica</i>)	Κίνα (<i>indica</i>)
	Νεπάλ	Μιανμάρ	Πακιστάν (<i>IR6 type</i>)
	Ταϊβάν	Καμπότζη	Μπαγκλαντές
	Αργεντινή	Πακιστάν (<i>basmati</i>)	Φιλιππίνες
	Η.Π.Α.	Νιγηρία	Σρι Λάνκα
	(μεσόσπερμες)	Η.Π.Α.	Κολομβία
	Ρωσία	(μακρύσπερμες)	Μεξικό
	Αυστραλία	Ινδία (<i>basmati</i>)	Περού
	Ισπανία		

Υποπροϊόντα Ρυζιού

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται αύξηση στην κατανάλωση και αξιοποίηση των υποπροϊόντων ρυζιού από τη διαδικασία μύλωσης, ιδιαίτερα των θραυσμένων κόκκων ρυζιού. Μελέτες έχουν δείξει ότι τα κύρια υποπροϊόντα από την καλλιέργεια ρυζιού και την εμπορική του επεξεργασία όπως το άχυρο, ο φλοιός, το πίτουρο (σε συνδυασμό με το φύτρο) και το θραυσμένο ρύζι έχουν πολλές δυνατότητες αξιοποίησης στη βιομηχανία τροφίμων, καλλυντικών, γεωργικών προϊόντων και καυσίμων.

Τα κύρια υποπροϊόντα που αναφέρθηκαν αποτελούνται από βιοδραστικές ενώσεις όπως αμινοξέα, φαινολικά οξέα, φλαβονοειδή, βιταμίνη Ε, γ-ορυζανόλη και χρωστικές ουσίες, συστατικά που λειτουργούν ευεργετικά για την ανθρώπινη υγεία. Τα άχυρα, οι φλοιοί και τα πίτουρα ρυζιού περιέχουν κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη με μερικές ποσότητες πρωτεϊνών, αμύλου και ανόργανων στοιχείων.

Η πιο συχνή χρήση του άχυρου και του φλοιού ρυζιού είναι ως πρόσθετο λιπάσματος και στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας ρυζιού για την παραγωγή θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας μέσω ατμολεβήτων (Abaide et al., 2019; Ryan et al., 2011).

Επιπλέον, χώρες με σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, όπως η Ταϊλάνδη και η Ιαπωνία χρησιμοποιούν υποπροϊόντα φλοιού ρυζιού για τη λειτουργία των σταθμών καθώς επίσης για την τροφοδότησή τους με καύσιμο. Στο Βιετνάμ, οι φλοιοί ρυζιού χρησιμοποιούνται ως καύσιμη ύλη, διότι είναι οικονομικότεροι από τα παραδοσιακά καυσόξυλα (Bodie et al., 2019).

Προϊόντα Ρυζιού

Τα προϊόντα που έχουν ως βάση το ρύζι, αποτελούνται εξ ολοκλήρου από ρύζι, περιέχουν ρύζι ή έχουν προέλθει από την επεξεργασία του, έχουν πολύ σημαντική θέση στην παγκόσμια κατανάλωση. Τα μεταποιημένα προϊόντα ρυζιού μπορούν να ταξινομηθούν ως εκείνα που προέρχονται απευθείας από ολόκληρο τον κόκκο του ρυζιού, αυτά που προέρχονται από την ομογενοποίηση μαγειρεμένων κόκκων ρυζιού και αυτά που προέρχονται από αλεύρι και άμυλο ρυζιού. Κάποια προϊόντα ρυζιού που συναντώνται συχνά στο εμπόριο αναγράφονται παρακάτω.

Άλευρα ρυζιού:

Το ρυζάλευρο παράγεται από ολόκληρους ή σπασμένους κόκκους καστανού ή λευκού ρυζιού. Ανάλογα με την επιθυμητή τελική χρήση, τόσο τα κηρώδη όσο και τα μη κηρώδη

είδη ρυζιού χρησιμοποιούνται για άλεση και τη μετατροπή τους σε άλευρο. Τέσσερις διαφορετικές μέθοδοι είναι προς το παρόν διαθέσιμες για την επεξεργασία του ρυζιού με σκοπό την παραγωγή ρυζάλευρου. Η υγρή, η ξηρή και η ημι-υγρή άλεση και η ενζυμική κατεργασία. Τα άλευρα προερχόμενα από υγρή άλεση παράγουν συνήθως ένα προϊόν λεπτότερης υφής, ιδανικό για χρήση σε κέικ ρυζιού, επιδόρπια και γλυκά, σε σχέση με τα άλευρα ξηρής άλεσης (Kim, 2013).

Οίνος ρυζιού: Διάφοροι τύποι οίνου από κηρώδη είδη ρυζιού, παρασκευάζονται με ζύμωση κηρώδους μυλευμένου ρυζιού που έχει υποστεί επεξεργασία με ατμό, με την προσθήκη διαφόρων στελεχών από μύκητες και μαγιά. Παράγεται πρώτα ένα γλυκό προϊόν, με διάσπαση του αμύλου σε γλυκόζη, η οποία στη συνέχεια μετατρέπεται σε αιθανόλη καθώς προχωρά η ζύμωση. Το υγρό απομακρύνεται στο τέλος με απόχυση (Wang et al., 2011).

Ξύδι ρυζιού: Το ξύδι ρυζιού προκύπτει από την ολοκλήρωση της ζύμωσης του αμύλου ρυζιού. Τα ξύδια ρυζιού παράγονται τόσο από αλεσμένο όσο και από μη αλεσμένο ρύζι, με την ίδια διαδικασία (σακχαροποίηση ρυζιού, αλκοολική ζύμωση και οξείδωση της αιθανόλης σε οξικό οξύ). Το ξύδι παράγεται βιομηχανικά με δύο κύριες μεθόδους, μία αργή διαδικασία που περιλαμβάνει την επιφανειακή ζύμωση και μία διαδικασία γρήγορης βυθισμένης ζύμωσης. Τα ξύδια προερχόμενα από ρύζι χρησιμοποιούνται ευρέως στην Ιαπωνία, την Κίνα και γενικότερα τις ασιατικές χώρες (Nanda et al., 2002).

1.3. Εμπλουτισμός τροφίμων

1.3.1. Γενικά

Πολλές διατροφικές έρευνες σε ανεπτυγμένες και αναπτυσσόμενες χώρες δείχνουν πως ένα αξιόλογο μέρος του πληθυσμού, ιδιαίτερα τα μικρά παιδιά, οι έφηβοι, οι ηλικιωμένοι και οι γυναίκες σε αναπαραγωγική ηλικία μπορεί να υποφέρει από ανεπάρκεια θρεπτικών συστατικών σε ένα οριακό ή παθολογικό επίπεδο. Στα ανεπτυγμένα έθνη, οι ανάγκες σε θρεπτικά συστατικά και οι επιλογές διατροφής αυτών των συγκεκριμένων πληθυσμιακών ομάδων, η αυξανόμενη χρήση διαιτητικών και χαμηλής ενέργειας προϊόντων, η συνολική τάση για κατανάλωση λιγότερων θερμίδων και η μεγαλύτερη εξάρτηση από τα βιομηχανικώς παρασκευασμένα τρόφιμα, είναι μόνο μερικοί από τους λόγους για τους οποίους είναι απαραίτητο να επανεξεταστούν οι πολιτικές και οι οδηγίες για την προσθήκη

θρεπτικών συστατικών στα τρόφιμα. Η πρόοδος στην τεχνολογία τροφίμων και οι νέες διαδικασίες παραγωγής έχουν κάνει δυνατή την παραγωγή προϊόντων με αυξημένα ή μειωμένα, ανά περίπτωση, θρεπτικά συστατικά.

Η προσθήκη μικροθρεπτικών συστατικών χρησιμοποιείται για τη διατήρηση ή την ενίσχυση της θρεπτικής αξίας πολλών προς κατανάλωση τροφίμων. Η προσθήκη θρεπτικών ουσιών πραγματοποιείται με τις τεχνικές της ενίσχυσης ή του εμπλουτισμού, της αποκατάστασης, της τυποποίησης και της συμπλήρωσης. Ο εμπλουτισμός αναφέρεται συγκεκριμένα στην προσθήκη θρεπτικών συστατικών σε ένα τρόφιμο πάνω από το κανονικό επίπεδο. Αρκετά θρεπτικά συστατικά έχουν προστεθεί σε προϊόντα τροφίμων και ποτών σε όλο τον κόσμο, ως μέτρο προστασίας της δημόσιας υγείας και ως οικονομικά αποδοτικοί τρόποι διασφάλισης της διατροφικής ποιότητας των προσφερόμενων τροφίμων. Η προσθήκη ορισμένων θρεπτικών συστατικών έχει επίσης αποτελέσει τη βάση αρκετών στρατηγικών μάρκετινγκ για την ανάπτυξη νέων προϊόντων. Σε γενικές γραμμές, τα κύρια κριτήρια σύμφωνα με τα οποία γίνεται η προσθήκη ουσιών στα τρόφιμα, αφορούν το κατά πόσο είναι αυτές οι ουσίες απαραίτητες και τα τρόφιμα είναι τελικώς ασφαλή και αποδοτικά. Κατά την προσθήκη θρεπτικών συστατικών απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή στους κανονισμούς τροφίμων, στην επισήμανση, στο κόστος, στην τελική αποδοχή του προϊόντος από τους καταναλωτές και στην προσεκτική αξιολόγηση των τεχνικών και των αναλυτικών περιορισμών για τη συμμόρφωση με τις δηλώσεις της ετικέτας (Olson et al., 2021).

Ο εμπλουτισμός των τροφίμων με θρεπτικά συστατικά μπορεί να βοηθήσει ουσιαστικά στην πρόληψη διατροφικών ανεπαρκειών σε πληθυσμούς όπου υπάρχει κίνδυνος έλλειψης και όπου χρειάζεται παρέμβαση για τη διόρθωση μίας αποδεδειγμένης ανεπάρκειας σε συγκεκριμένο τμήμα του πληθυσμού. Στην περίπτωση αυτή, τα κριτήρια της αποτελεσματικότητας του εμπλουτισμού των τροφίμων αφορούν το κατά πόσο έχει βελτιωθεί ή όχι η διατροφική κατάσταση και η υγεία ενός πληθυσμού. Στην περίπτωση που οι προσθήκες θρεπτικών συστατικών αποτελούν μέρος μίας στρατηγικής μάρκετινγκ και προώθησης, ένα θεμελιώδες ερώτημα είναι αν η ύπαρξή τους θα πουλήσει περισσότερα προϊόντα. Η αποτελεσματικότητα της προσθήκης θρεπτικών συστατικών επηρεάζεται από το εάν το τρόφιμο που θα χρησιμοποιηθεί ως φορέας θα είναι αποδεκτό, θα καταναλώνεται από εκείνους που το χρειάζονται καθώς και από το αν θα είναι οικονομικά προσβάσιμο από ολόκληρο το κοινωνικό σύνολο. Επίσης, τα θρεπτικά συστατικά πρέπει να είναι βιοδιαθέσιμα και επαρκώς σταθερά στις συνθήκες αποθήκευσης και οικιακής χρήσης. Πρέπει να εξασφαλιστεί ότι η κατανάλωση τροφίμων που περιέχουν πρόσθετα θρεπτικά

συστατικά δεν θα δημιουργήσει διατροφική ανισορροπία και ότι δεν θα συμβεί υπερβολική πρόσληψη των θρεπτικών συστατικών, λαμβάνοντας υπόψη τις συσσωρευτικές ποσότητες από άλλα προϊόντα διατροφής. Ο εμπλουτισμός των τροφίμων μπορεί να λάβει διάφορες μορφές. Είναι δυνατό τα τρόφιμα που καταναλώνονται ευρέως από το γενικό πληθυσμό (μαζικός εμπλουτισμός) να ενισχυθούν, ή να γίνει εμπλουτισμός τροφίμων σχεδιασμένος για συγκεκριμένες υποομάδες πληθυσμού, όπως τα μικρά παιδιά (στοχευμένος εμπλουτισμός), ή/και να γίνει εμπλουτισμός με γνώμονα τις ανάγκες της αγοράς. Σε γενικές γραμμές, ο μαζικός εμπλουτισμός είναι σχεδόν πάντα υποχρεωτικός, ο στοχευμένος εμπλουτισμός μπορεί να είναι είτε υποχρεωτικός είτε εθελοντικός ανάλογα με τη σημαντικότητα του προβλήματος που επιδιώκεται να αντιμετωπιστεί, και ο εμπλουτισμός με γνώμονα την αγορά είναι πάντα εθελοντικός, αν και διέπεται από ρυθμιστικά όρια (Allen et al., 2006).

Μαζικός εμπλουτισμός: Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, μαζική ενίσχυση είναι ο όρος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει την προσθήκη ενός ή περισσότερων μικροθρεπτικών συστατικών σε τρόφιμα που καταναλώνονται συνήθως από τον γενικό πληθυσμό, όπως δημητριακά, καρυκεύματα και γάλα. Συνήθως υποκινείται, εξουσιοδοτείται και ρυθμίζεται από κρατικούς φορείς. Η μαζική ενίσχυση είναι γενικά η καλύτερη επιλογή, όταν η πλειονότητα του πληθυσμού διατρέχει έναν ορατό κίνδυνο, όσον αφορά τη δημόσια υγεία λόγω έλλειψης σε συγκεκριμένα μικροθρεπτικά συστατικά. Σε ορισμένες περιπτώσεις, ο μαζικός εμπλουτισμός τροφίμων μπορεί να λάβει χώρα, όταν οι προσλήψεις σε συγκεκριμένα θρεπτικά είναι πολύ χαμηλές και εμφανίζονται ενδείξεις ανεπάρκειας. Σε άλλες περιπτώσεις, ο πληθυσμός μπορεί στην πραγματικότητα να μην είναι ανεπαρκής σύμφωνα με τα συνήθη βιοχημικά ή διατροφικά κριτήρια, αλλά είναι πιθανό να ωφεληθεί από τον εμπλουτισμό των τροφίμων. Η υποχρεωτική προσθήκη φυλικού οξέος στο σιτάλευρο με σκοπό τη μείωση του κινδύνου γενετικών ανωμαλιών, μία πρακτική που έχει εισαχθεί στον Καναδά και τις Ηνωμένες Πολιτείες, καθώς και σε πολλές χώρες της Λατινικής Αμερικής, είναι ένα τέτοιο παράδειγμα του τελευταίου σεναρίου (Allen et al., 2006).

Στοχευμένος εμπλουτισμός: Στα στοχευμένα προγράμματα εμπλουτισμού τροφίμων, ο εμπλουτισμός πραγματοποιείται σε προϊόντα που απευθύνονται σε συγκεκριμένες υποομάδες του πληθυσμού, αυξάνοντας έτσι την πρόσληψη των συγκεκριμένων θρεπτικών συστατικών από αυτές τις ομάδες έναντι του γενικού πληθυσμού συνολικά. Τα παραδείγματα περιλαμβάνουν συμπληρωματικά τρόφιμα για βρέφη και μικρά παιδιά,

τρόφιμα που έχουν αναπτυχθεί για προγράμματα σχολικής σίτισης, ειδικά τρόφιμα για παιδιά και εγκυμονούσες γυναίκες. Σε ορισμένες περιπτώσεις, τέτοια τρόφιμα μπορεί να χρειαστεί να παρέχουν ένα σημαντικό ποσοστό από τις ημερήσιες ανάγκες μικροθρεπτικών συστατικών στην ομάδα στόχο (Allen et al., 2006).

Εμπλουτισμός με γνώμονα την αγορά: Ο όρος «εμπλουτισμός με γνώμονα την αγορά» εφαρμόζεται σε καταστάσεις όπου ο κατασκευαστής ενός τροφίμου αναλαμβάνει μία επιχειρηματική πρωτοβουλία για να προσθέσει συγκεκριμένες ποσότητες ενός ή περισσότερων μικροθρεπτικών συστατικών σε επεξεργασμένα τρόφιμα. Αν και εθελοντικό, αυτό το είδος εμπλουτισμού τροφίμων λαμβάνει χώρα συνήθως εντός κανονιστικών ορίων που ορίζει η ισχύουσα νομοθεσία. Η ενίσχυση των τροφίμων που βασίζεται στην αγορά μπορεί να διαδραματίσει θετικό ρόλο στη δημόσια υγεία, συμβάλλοντας στην κάλυψη των αναγκών σε θρεπτικά συστατικά και συνεπώς μειώνοντας τον κίνδυνο ανεπάρκειας μικροθρεπτικών συστατικών. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση, τα εμπλουτισμένα επεξεργασμένα τρόφιμα έχει αποδειχθεί ότι αποτελούν μία σημαντική πηγή μικροθρεπτικών συστατικών, όπως ο σίδηρος και οι βιταμίνες A και D (Allen et al., 2006).

Άλλοι Τύποι Εμπλουτισμού:

Σε οικιακή κλίμακα: Σε πολλές χώρες γίνονται προσπάθειες για την ανάπτυξη και τη δοκιμή πρακτικών τρόπων προσθήκης μικροθρεπτικών συστατικών στα τρόφιμα σε επίπεδο νοικοκυριού, ιδίως σε συμπληρωματικές τροφές για μικρά παιδιά. Στην πραγματικότητα, αυτή η προσέγγιση είναι ένας συνδυασμός συμπλήρωσης, ενίσχυσης και εμπλουτισμού, και έχει αναφερθεί από ορισμένους ως «συμπληρωματικό συμπλήρωμα διατροφής». Η αποτελεσματικότητα πολύ διαφορετικών τύπων προϊόντων πλούσιων σε μικροθρεπτικά συστατικά (π.χ. σε μορφή σκόνης ή προϊόντων επάλειψης) έχει δοκιμαστεί με αξιολογικά αποτελέσματα (Allen et al., 2006).

Βιοεμπλουτισμός: Η βιοενίσχυση των βασικών τροφίμων, δηλαδή η αναπαραγωγή και η γενετική τροποποίηση των φυτών, διαφόρων δημητριακών και οσπρίων, έτσι ώστε να βελτιωθεί η περιεκτικότητά τους σε θρεπτικά συστατικά ή/και η απορρόφησή τους αποτελεί μία άλλη προσέγγιση που έχει εξεταστεί. Για παράδειγμα, είναι δυνατή η επιλογή ορισμένων δημητριακών (όπως το ρύζι) και οσπρίων με υψηλή περιεκτικότητα σε σίδηρο,

διαφόρων ποικιλιών καρότων και γλυκοπατατών για τα ευνοϊκά τους επίπεδα σε β-καροτένιο και του καλαμποκιού (Allen et al., 2006).

1.3.2. Εμπλουτισμός- νομοθεσία

Ο δημόσιος φορέας που εμπλέκεται στις διαδικασίες που αφορούν τα τρόφιμα είναι ο Ενιαίος Φορέας Ελέγχου Τροφίμων (ΕΦΕΤ).

Σκοπός της δημιουργίας του ΕΦΕΤ είναι:

- α) «Η προστασία του καταναλωτή με τη διασφάλιση εισαγωγής, παραγωγής και διακίνησης υγιεινών τροφίμων».
- β) «Η πιστοποίηση της καταλληλότητας, ο έλεγχος της ποιότητας και η ποιοτική αναβάθμιση των τροφίμων».
- γ) «Η προστασία των οικονομικών συμφερόντων του καταναλωτή και η μέριμνα για αποτροπή της παραπλάνησής του, σε σχέση με την υγιεινή, τη σύσταση, την επισήμανση και την τιμή των τροφίμων» (ΕΦΕΤ, 2010).

Οι διαδικασίες σύμφωνα με τις οποίες οι βιομηχανίες τροφίμων στην Ελλάδα εμπλουτίζουν τα προϊόντα τους περιγράφονται στον Κώδικα Τροφίμων και Ποτών του Ανώτατου Χημικού Συμβουλίου, ο οποίος τέθηκε σε ισχύ το 1987. Σύμφωνα με το άρθρο 5 του Κώδικα Τροφίμων και Ποτών, «απαιτείται έγκριση από το Ανώτατο Χημικό Συμβούλιο σε κάθε περίπτωση που για την παρασκευή και συσκευασία τροφίμων χρησιμοποιούνται κοινά τρόφιμα εμπλουτισμένα σε θρεπτικά συστατικά (βιταμίνες, ιχνοστοιχεία, αμινοξέα κτλ.)».

Στην παράγραφο 10 του άρθρου 3 του Κώδικα Τροφίμων και Ποτών αναγράφεται ότι «σε περίπτωση κατά την οποία η ποσότητα εκάστης των προστιθέμενων βιταμινών είναι τόση, ώστε κατά την κανονική ημερήσια κατανάλωση του τροφίμου να ξεπερνιέται το 50% της Συνιστώμενης Ημερήσιας Πρόσληψης, όχι όμως και η αντίστοιχη θεραπευτική δόση, απαιτείται και η σύμφωνη γνωμοδότηση του ΕΟΦ» (Κώδικας Τροφίμων και Ποτών, 2020).

Οι καταναλωτές συνήθως ενημερώνονται από τις βιομηχανίες που παρασκευάζουν εμπλουτισμένα τρόφιμα μέσω της ετικέτας που υπάρχει στη συσκευασία όπου αναγράφονται οι απαραίτητες πληροφορίες. Έχοντας ως γνώμονα την προστασία του καταναλωτή, έχουν καθοριστεί οι απαραίτητες περιεκτικότητες σε εξωγενώς προστιθέμενα θρεπτικά συστατικά, προκειμένου να ισχύουν οι αντίστοιχοι ισχυρισμοί περί εμπλουτισμού και συνεισφοράς στην υγεία. Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας και τον

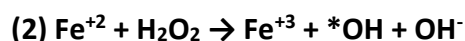
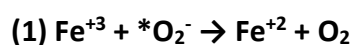
Οργανισμό Τροφίμων και Γεωργίας των Ηνωμένων Εθνών (FAO), προκειμένου να είναι εφικτός ο ισχυρισμός του «εμπλουτισμού με σίδηρο» ενός προϊόντος, θα πρέπει η περιεκτικότητά του σε σίδηρο να είναι μεγαλύτερη από το 15% της σχετικής τιμής αναφοράς θρεπτικών συστατικών (NRV) ανά λαμβανόμενη δόση του προϊόντος.

Συνεπώς, ο χαρακτηρισμός ενός προϊόντος ως «πηγή σιδήρου» οφείλει να ακολουθεί μία περιεκτικότητα τουλάχιστον 15% του NRV σιδήρου (14 mg/ημέρα), δηλαδή 2,1 mg ανά μερίδα. Ο ισχυρισμός «πλούσιο σε σίδηρο» απαιτεί ένα προϊόν να περιέχει το 30% του NRV, δηλαδή 4,2 mg ανά μερίδα (Prentice et al., 2017).

1.3.3. Ανάγκη Εμπλουτισμού Τροφίμων με Σίδηρο

Ο σίδηρος γενικά

Ο σίδηρος (Fe) αποτελεί ιχνοστοιχείο υψίστης βιολογικής σημασίας για τους ζωντανούς οργανισμούς. Εμφανίζεται τόσο ως δισθενής (ferrous) όσο και ως τρισθενής (ferric) σίδηρος και δύναται να είναι δότης αλλά και δέκτης ηλεκτρονίων. Ο σίδηρος παίρνει μέρος στις παρακάτω αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, γνωστότερες ως αντιδράσεις Fenton:



Μέσω αυτών των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής, ο σίδηρος λαμβάνει μέρος σε μία πληθώρα βιολογικών και βιοχημικών δράσεων. Οι κυριότερες από αυτές αφορούν τη σύνθεση των DNA, RNA και πρωτεϊνών, την κυτταρική αναπνοή, τον πολλαπλασιασμό και τη διαίρεση των κυττάρων καθώς και τη ρύθμιση της έκφρασης των γονιδίων. Επιπρόσθετα, ο καταβολισμός της χοληστερόλης, ο μεταβολισμός του κολλαγόνου και των νευροδιαβιβαστών καθώς και η ενεργοποίηση της βιταμίνης D αποτελούν ενζυμικές δράσεις, στις οποίες εμπλέκεται ο σίδηρος, μέσω των αντιδράσεων Fenton. Η σημαντικότερη, όμως, βιοχημική διεργασία, στην οποία συμμετέχει ο σίδηρος, είναι η σύνθεση της αιμοσφαιρίνης και της μυοσφαιρίνης. Όσον αφορά την αιμοσφαιρίνη, πρωτεΐνη η οποία περιέχει σίδηρο, το έργο που εκτελεί είναι η μεταφορά οξυγόνου μέσω της κυκλοφορίας του αίματος και ιδίως των ερυθρών αιμοσφαιρίων. Η μυοσφαιρίνη είναι υπεύθυνη για τη διανομή και αποθήκευση του οξυγόνου στους μύς. Συμπερασματικά, γίνεται αισθητή η ανάγκη της παρουσίας σιδήρου στον ανθρώπινο οργανισμό για την εκτέλεση ζωτικών διεργασιών, όπως η 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).

Απορρόφηση σιδήρου - Ομοιόσταση

Δεδομένου ότι ο σίδηρος απαιτείται για μία σειρά από διαφορετικές κυτταρικές λειτουργίες, απαιτείται μία σταθερή ισορροπία μεταξύ της πρόσληψης, της μεταφοράς, της αποθήκευσης και της χρήσης σιδήρου για τη διατήρηση της ομοιόστασης του σιδήρου. Λόγω του γεγονότος ότι η υπερβολική ποσότητα σιδήρου μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό δραστικών ριζών και να προκαλέσει κυτταρική βλάβη, η μη ισορροπία του σιδήρου μπορεί να συμβάλει στην ανάπτυξη πολυάριθμων διαταραχών σιδήρου, νευροεκφυλιστικών ασθενειών και πιθανώς ορισμένων μορφών καρκίνου. Στα κύτταρα θηλαστικών, η έκφραση πολλών βασικών μορίων που συμμετέχουν στον μεταβολισμό του σιδήρου ρυθμίζεται από τα επίπεδα του ενδοκυτταρικού σιδήρου μέσω ενός ρυθμιστικού μηχανισμού ανάδρασης που συνεπάγεται ειδικές αλληλεπιδράσεις mRNA-πρωτεΐνης στο κυτταρόπλασμα. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις διαθέτουν ρυθμιστικές πρωτεΐνες σιδήρου, των οποίων η έκφραση και η λειτουργία ρυθμίζονται από τον ενδοκυτταρικό σίδηρο. Σε συνθήκες ανεπάρκειας σιδήρου, οι ρυθμιστικές πρωτεΐνες σιδήρου δεσμεύουν το mRNA που περιέχει δομές «βρόχου-στελέχους», που ονομάζονται στοιχεία απόκρισης σιδήρου. Αυξάνοντας τη σταθερότητα του mRNA ή αναστέλλοντας τη μετάφραση στοχευμένων γονιδίων που ανταποκρίνονται σε στοιχεία που περιέχουν σίδηρο, οι ρυθμιστικές πρωτεΐνες σιδήρου ελέγχουν την έκφραση των γονιδίων-στόχων μετά τη μεταγραφή. Αυτός ο ρυθμιστικός μηχανισμός ανάδρασης με τη μεσολάβηση σιδήρου διατηρεί ένα κατάλληλο επίπεδο ενδοκυτταρικού σιδήρου που είναι κρίσιμο για πολλές κυτταρικές διεργασίες (Lieu et al., 2001).

Ο σίδηρος είναι ένα στοιχείο που συναντάται σε αφθονία στη γη και είναι ένα βιολογικά απαραίτητο συστατικό σε κάθε ζωντανό οργανισμό. Ωστόσο, παρά τη γεωλογική του αφθονία, ο σίδηρος είναι συχνά ένας περιοριστικός παράγοντας ανάπτυξης στο περιβάλλον. Αυτό το φαινομενικό παράδοξο οφείλεται στο γεγονός ότι σε επαφή με το οξυγόνο ο σίδηρος σχηματίζει οξείδια, τα οποία είναι εξαιρετικά αδιάλυτα και επομένως δεν είναι άμεσα διαθέσιμα για πρόσληψη από τους οργανισμούς. Σε απόκριση, διάφοροι κυτταρικοί μηχανισμοί έχουν εξελιχθεί για να δεσμεύουν τον σίδηρο από το περιβάλλον σε βιολογικά χρήσιμες μορφές.

Στο ανθρώπινο σώμα, ο σίδηρος υπάρχει κυρίως σε πολύπλοκες μορφές συνδεδεμένος με την πρωτεΐνη (αιμοπρωτεΐνη) ως αιματικές ενώσεις (αιμοσφαιρίνη ή μυοσφαιρίνη), ή μη

αιματικές ενώσεις (ένζυμα φλαβίνης-σιδήρου, φερριτίνη). Το σώμα χρειάζεται σίδηρο για τη σύνθεση των πρωτεϊνών μεταφοράς οξυγόνου, ιδιαίτερα της αιμοσφαιρίνης και της μυοσφαιρίνης, και για το σχηματισμό ενζύμων που περιέχουν σίδηρο και εμπλέκονται στη μεταφορά ηλεκτρονίων και στη μείωση της οξειδωσης. Σχεδόν τα δύο τρίτα του σιδήρου του σώματος βρίσκονται στην αιμοσφαιρίνη που υπάρχει στα ερυθροκύτταρα, το 25% περιέχεται σε μία εύκολα κινητοποιήσιμη αποθήκη σιδήρου και το υπόλοιπο 15% συνδέεται με τη μυοσφαιρίνη στο μυϊκό ιστό και σε μία ποικιλία ενζύμων που εμπλέκονται στον οξειδωτικό μεταβολισμό και πολλές ακόμα κυτταρικές λειτουργίες (Abbasour et al., 2014).

Οι αιματικές ενώσεις σιδήρου απορροφούνται στα κύτταρα του εντέρου μέσω μίας μη πλήρως αναγνωρισμένης πρωτεΐνης φορέα, στο εγγύς έντερο, όπου η απορρόφηση του αιματικού σιδήρου είναι μεγαλύτερη. Μόλις απορροφηθεί από τα εντεροκύτταρα, είναι πιθανό ότι το μεγαλύτερο μέρος του διατροφικού αιματικού σιδήρου απελευθερώνεται ως δισθενής σίδηρος από την αιματική οξυγενάση για να εισέλθει στον υπόλοιπο οργανισμό με τον διατροφικό μη αιματικό σίδηρο προτού φύγει από τα εντεροκύτταρα. Δεν είναι ακόμη γνωστό εάν η πρωτεΐνη φορέας των αιματικών ενώσεων έχει φυσιολογικές επιδράσεις σε ιστούς πέρα από του εντέρου. Η πρωτεΐνη αυτή εκφράζεται, επίσης, στα νεφρά και το ήπαρ, γεγονός που υποδηλώνει ότι μπορεί να δρα σε αυτά τα σημεία. Μόλις εισέλθει στο εντερικό επιθηλιακό κύτταρο, ο σίδηρος μπορεί είτε να παραμείνει εκεί για χρήση ή αποθήκευση, είτε εξάγεται μέσω της βασεοπλάγιας μεμβράνης του εντεροκυττάρου στην κυκλοφορία (απορροφημένος σίδηρος). Η φερροπορτίνη είναι ο μόνος εξαγωγέας σιδήρου που έχει εντοπιστεί μέχρι σήμερα. Ο σίδηρος που εξάγεται από την κύρια μεμβράνη από τη φερροπορτίνη, στη συνέχεια οξειδώνεται από μία πρωτεΐνη οξειδάσης χαλκού που ονομάζεται η ηφασεΐνη πριν δεσμευτεί από την τρανσφερίνη του πλάσματος. Η απορρόφηση του σιδήρου εξαρτάται από τις ποσότητες σιδήρου που είναι αποθηκευμένες στο ανθρώπινο σώμα, την υποξία και το ρυθμό ερυθροποίησης (Muñoz et al., 2009).

Στο pH του εντέρου, οι ιδιότητες των ιόντων δισθενούς (Fe^{+2}) και τρισθενούς σιδήρου (Fe^{+3}) παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές λόγω της πολύ διαφορετικής χημείας και των ιδιοτήτων των μορίων του νερού που συνδέονται ή συντονίζονται σε κάθε ιόν. Το μέγεθος και οι χημικές διαφορές οδηγούν σε διαφορετικές μοριακές οδούς στην απορρόφηση (Theil, 2004).

Ο δισθενής σίδηρος (Fe^{+2}) θεωρείται ότι είναι η κύρια μορφή μη αιματικού σιδήρου που απορροφάται από τον άνθρωπο. Η απορρόφηση του σιδήρου πιστεύεται ότι συμβαίνει μέσω του υποδοχέα DMT1, ενώ και άλλες μορφές σιδήρου στο έντερο μπορεί να μετατραπούν ενζυμικά σε δισθενή σίδηρο.

Ο τρισθενής σίδηρος (Fe^{+3}) που προστίθεται στη διατροφή (π.χ. τρισθενής χλωριούχος σίδηρος) είναι σταθερός στο pH του στομάχου. Εάν υπάρχει φυτικό άλας στην τροφή, θα σχηματιστεί φυτικός σίδηρος. Ωστόσο, στο pH του εντέρου, τα ιόντα τρισθενούς σιδήρου που δεν συνδέονται με χηλικούς παράγοντες, όπως το φυτικό οξύ, θα σχηματίσουν συστάδες ενυδατωμένων οξειδίων σιδήρου ή μικρά σωματίδια οξειδίου σιδήρου (σκουριάς). Το σύστημα αναγνώρισης των κυττάρων του εντέρου είναι πιθανό να απορροφήσει το σίδηρο από αυτό το σωματίδιο που έχει σχηματιστεί, μέσω μίας διαδικασίας παρόμοιας με τη φαγοκυττάρωση, που λαμβάνει χώρα για δεσμευμένο σε πρωτεΐνες σίδηρο ή χηλικές ενώσεις σιδήρου (Theil, 2004).

Ανεπάρκεια σιδήρου

Το χαμηλό επίπεδο σιδήρου στα βασικά προϊόντα διατροφής είναι ένας λόγος για την επικράτηση της αναιμίας λόγω έλλειψης σιδήρου στις αναπτυσσόμενες χώρες. Έχει υπολογιστεί από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας, ότι σχεδόν 3,7 δισεκατομμύρια άνθρωποι παρουσιάζουν έλλειψη σιδήρου και το πρόβλημα ήταν αρκετά σοβαρό, ώστε να προκαλέσει αναιμία σε 2 δισεκατομμύρια ανθρώπους. Σε αυτά τα δεδομένα, το 40% ήταν μη έγκυες γυναίκες και το 50% ήταν έγκυες γυναίκες. Έχει, επίσης, υπολογιστεί ότι το 31% των παιδιών κάτω των 5 ετών ήταν αναιμικά, κυρίως με την αναιμία να έχει προέλθει από έλλειψη σιδήρου. Επιπλέον, σύμφωνα με τον ΠΟΥ και τον FAO, αυτές οι ελλείψεις μικροθρεπτικών συστατικών φαίνεται να αυξάνονται με ταυτόχρονη μείωση της ποικιλομορφίας της διατροφής καθώς η πίεση από την αύξηση του πληθυσμού επηρεάζει τα πρότυπα χρήσης γης (FAO, 2020; World Health Organization, 2015).

Το 2011, ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (ΠΟΥ) υπολόγισε ότι περίπου 800 εκατομμύρια παιδιά και γυναίκες είναι αναιμικά, κυρίως λόγω έλλειψης σιδήρου. Παρόλο που η μέση συγκέντρωση αιμοσφαιρίνης στο αίμα και ο επιπολασμός της αναιμίας διέφεραν σημαντικά μεταξύ των περιοχών (Πίνακας 5), η έλλειψη σιδήρου είναι η μόνη ανεπάρκεια θρεπτικών συστατικών που είναι σημαντικά διαδεδομένη τόσο στις αναπτυσσόμενες όσο και στις ανεπτυγμένες χώρες. Σε παγκόσμιο επίπεδο, σε μελέτη του 2015, βρέθηκε ότι σχεδόν τα μισά από τα παιδιά ηλικίας μεταξύ 6 και 59 μηνών είχαν αναιμία και μία στις τρεις γυναίκες αναπαραγωγικής ηλικίας ήταν αναιμική (World Health Organization, 2015).

Αυτά τα δεδομένα δείχνουν ότι η ανεπάρκεια σιδήρου και η σιδηροπενική αναιμία επηρεάζουν περισσότερους ανθρώπους από οποιαδήποτε άλλη πάθηση και ως εκ τούτου αποτελούν μία κατάσταση δημόσιας υγείας επιδημικών διαστάσεων.

Η εκτίμηση για το ποσοστό των ανθρώπων παγκοσμίως που παρουσιάζει έλλειψη σιδήρου, σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO), είναι ότι περισσότερα από δύο δισεκατομμύρια άνθρωποι, δηλαδή άνω του 30% του ανθρώπινου πληθυσμού, εμφανίζουν έλλειψη σιδήρου, ενώ υπάρχουν ισχυρές ενδείξεις ότι τα παιδιά και οι γυναίκες επηρεάζονται περισσότερο. Το 50% της μερίδας του πληθυσμού που παρουσιάζει έλλειψη σιδήρου, υποφέρει από αναιμία. Η πάθηση αυτή έχει χαρακτηριστεί ως ένας από τους μεγαλύτερους παράγοντες κινδύνου, καθώς τα στοιχεία δείχνουν ότι ένα μεγάλο ποσοστό των θανάτων παγκοσμίως, σχετίζεται άμεσα ή έμμεσα με την ανεπάρκεια σιδήρου. Το μέγεθος αυτό για το 2015 ήταν 0,8 εκατομμύρια άνθρωποι. Η έλλειψη σιδήρου προκαλείται, όταν οι φορείς αποθήκευσης του σιδήρου, η φερριτίνη και η αιμοσιδηρίνη δεν είναι πλέον ικανές να καλύψουν τις ανάγκες του οργανισμού (World Health Organization, 2015).

Πίνακας 7: Παγκόσμια και ανά ήπειρο μέση συγκέντρωση αιμοσφαιρίνης και επικράτηση της αναιμίας ανά ομάδα πληθυσμού (World Health Organization, 2015).

	Παιδιά ηλικίας 6-59 μηνών			Γυναίκες ηλικίας 15-49 ετών		
	Μέση συγκέντρωση αιμοσφαιρίνης στο αίμα (g/L)	Ποσοστό πληθυσμού αναιμία	% με	Μέση συγκέντρωση αιμοσφαιρίνης στο αίμα (g/L)	Ποσοστό πληθυσμού αναιμία	% με
Αφρική	105	60.2		123	37.6	
Λατινική Αμερική	117	29.1		130	19.1	
Βόρεια Αμερική	124	7.0		131	12.4	
Ασία	112	42.0		124	31.9	
Ευρώπη	120	19.3		129	20.1	
Ωκεανία	117	26.2		128	20.0	
Παγκοσμίως	111	42.6		125	29.4	

Βιοδιαθεσιμότητα σιδήρου

Όσον αφορά τις επιστήμες της διατροφής, η βιοδιαθεσιμότητα είναι συνάρτηση της πεπτικότητας, της απορροφησιμότητας και της ικανότητας χρήσης ενός θρεπτικού συστατικού για μεταβολικές λειτουργίες. Επιπλέον, η βιοδιαθεσιμότητα πρέπει να είναι ποσοτικοποιήσιμη. Ο σίδηρος στα τρόφιμα υπάρχει κυρίως με τη μορφή δισθενών ή τρισθενών αιματικών ενώσεων. Οι τρισθενείς αιματικές ενώσεις είναι η κύρια πηγή διαθέσιμου σιδήρου, ενώ οι δισθενείς αντιπροσωπεύουν μόνο το 5–10% του διαθέσιμου σιδήρου. Απορροφώνται ως επί το πλείστον από τα προσκολλημένα επιδερμικά κύτταρα στο λεπτό έντερο, στη συνέχεια συνδυάζονται με το σίδηρο για το σχηματισμό της φερριτίνης, η οποία τελικά μεταφέρεται σε άλλα μέρη του σώματος για να χρησιμοποιηθεί, με το ποσοστό απορρόφησης να φτάνει έως και το 25%. Οι τρισθενείς αιματικές ενώσεις υπάρχουν στα τρόφιμα με τη μορφή ενός χηλικού συμπλόκου $Fe(OH)_3$. Τα χηλικά μόρια περιλαμβάνουν πρωτεΐνες, αμινοξέα και οργανικά οξέα, και όταν ανάγονται σε δισθενείς αιματικές ενώσεις, κατά την απελευθέρωση από το οργανικό μόριο υπό την επίδραση του στομαχικού οξέος, απορροφώνται, με ποσοστό απορρόφησης μόνο 5%. Ο χαμηλός ρυθμός απορρόφησης τους θεωρείται ως ο κύριος λόγος της σιδηροπενικής αναιμίας, ιδιαίτερα στις αναπτυσσόμενες χώρες. Το ποσοστό απορρόφησης του σιδήρου στα τρόφιμα φυτικής προέλευσης είναι χαμηλότερο από 10%, για παράδειγμα, 1% στο ρύζι, 3% στο καλαμπόκι και στα μαύρα φασόλια, 4% στο μαρούλι και 5% στο σιτάρι. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι πολλοί ανασταλτικοί παράγοντες στα τρόφιμα φυτικής προέλευσης επηρεάζουν την απορρόφηση του σιδήρου, όπως το φυτικό οξύ και το οξαλικό οξύ. Επιπλέον, οι ενισχυτικοί παράγοντες, όπως οι πρωτεΐνες, τα αμινοξέα και η βιταμίνη C, είναι υπάρχουν σε μικρότερες ποσότητες στα τρόφιμα φυτικής προέλευσης (Meng et al., 2005).

Αναστολή και Ενίσχυση της απορρόφησης σιδήρου

Οι κύριοι αναστολείς της απορρόφησης σιδήρου είναι το φυτικό οξύ, οι πολυφαινόλες, το ασβέστιο και τα πεπτίδια από μερικώς αφομοιωμένες πρωτεΐνες.

Φυτικό οξύ: Το φυτικό οξύ είναι ο κύριος αναστολέας της απορρόφησης σιδήρου στη διατροφή του ανθρώπου και εμπεριέχεται γενικά στους κόκκους δημητριακών όπως του ρυζιού. Η αναστολή της απορρόφησης του σιδήρου που προκαλείται από το φυτικό οξύ εξαρτάται από τη λαμβανόμενη δόση, και την επηρεάζει ακόμη και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, από 2 έως 10 mg/γεύμα. Η εκτίμηση της αναστολής της απορρόφησης

σιδήρου μπορεί να προσδιοριστεί με βάση τη μοριακή αναλογία σιδήρου και φυτικού οξέος. Συνιστάται η αφαίρεση ή η αποικοδόμηση του φυτικού οξέος στα δημητριακά καθώς και η προσθήκη ασκορβικού οξέος σε αυτά, ώστε να ενισχυθεί η απορρόφηση του σιδήρου (Hurrell, 2004; Hurrell et al., 2010).

Πολυφαινόλες: Οι πολυφαινόλες είναι χημικές ενώσεις που συναντώνται σε διαφορετικές ποσότητες και τύπους, σε προϊόντα φυτικής προέλευσης, όπως λαχανικά, φρούτα, ορισμένα δημητριακά και όσπρια, τσάι, καφές και οίνος. Η ανασταλτική δράση των πολυφαινολών στη διαδικασία απορρόφησης σιδήρου, εξαρτάται τόσο από τη συγκέντρωσή τους, όσο και από τον τύπο τους (Hurrell et al., 2010).

Πρωτεΐνες: Παρόλο που οι ζωικοί ιστοί έχουν ενισχυτική επίδραση στην απορρόφηση του μη αιματικού σιδήρου, οι ζωικές πρωτεΐνες, όπως οι πρωτεΐνες γάλακτος, οι πρωτεΐνες του αυγού και η λευκωματίνη, έχει αποδειχθεί ότι αναστέλλουν την απορρόφηση του σιδήρου. Τα 2 κύρια κλάσματα πρωτεΐνης βόειου γάλακτος, η καζεΐνη και ο ορός γάλακτος, και το ασπράδι του αυγού αποδείχθηκε ότι αναστέλλουν την απορρόφηση σιδήρου στους ανθρώπους. Οι πρωτεΐνες προερχόμενες από τη σόγια δρουν επίσης ανασταλτικά στην απορρόφηση σιδήρου (Abbaspour et al., 2014).

Ασβέστιο: Το ασβέστιο διαφέρει από τους υπόλοιπους αναστολείς απορρόφησης σιδήρου. Και αυτό διότι, η ανασταλτική δράση του αφορά και τον αιματικό αλλά και τον μη αιματικό σίδηρο, σε αντίθεση με τους υπόλοιπους ανασταλτικούς παράγοντες που επηρεάζουν μόνο την απορρόφηση του μη αιματικού σιδήρου. Η ανασταλτική δράση στην απορρόφηση σιδήρου, αποδείχθηκε να είναι άμεση συνάρτηση της ποσότητας σε συγκεντρώσεις από 75 έως 300 mg/γεύμα, όταν σε μελέτη έγινε προσθήκη εξωγενούς ασβεστίου γαλακτοκομικής προέλευσης σε αρτοσκευάσματα. Αποτελέσματα ερευνών υποστηρίζουν ότι, όταν η μελέτη επικεντρώνεται σε ένα μόνο γεύμα, το ασβέστιο φαίνεται να έχει σημαντική αρνητική επίδραση στην απορρόφηση σιδήρου, γεγονός που δεν ισχύει στην περίπτωση των πολλαπλών διαφορετικών γευμάτων. Η παρουσία πληθώρας ενισχυτικών και ανασταλτικών ενώσεων καθιστά την επίδραση του ασβεστίου, στην απορρόφηση σιδήρου, αμελητέα (Abbaspour et al., 2014).

Οι πρωταρχικές πηγές αιματικού σιδήρου είναι η αιμοσφαιρίνη και η μυοσφαιρίνη από την κατανάλωση κρέατος, πουλερικών και ψαριών, ενώ ο μη αιματικός σίδηρος

προσλαμβάνεται από δημητριακά, όσπρια, φρούτα και λαχανικά. Οι ενισχυτές της απορρόφησης του σιδήρου είναι το ασκορβικό οξύ και ο μυϊκός ιστός ο οποίος έχει την ικανότητα να ανάγει τον τρισθενή σίδηρο σε δισθενή και να τον συνδέει σε διαλυτά σύμπλοκα τα οποία είναι διαθέσιμα για απορρόφηση.

Ασκορβικό οξύ: Πολλές μελέτες έχουν δείξει την ενισχυτική επίδραση του φυσικού ή του προστιθέμενου ασκορβικού οξέος στην απορρόφηση του σιδήρου. Η βελτίωση της απορρόφησης του σιδήρου οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην ικανότητά του να ανάγει τον τρισθενή σε δισθενή σίδηρο, αλλά οφείλεται επίσης και στη δυνατότητά του να σχηματίζει χηλικό σίδηρο. Η δράση του ασκορβικού οξέος κατά της αναστολής της απορρόφησης του σιδήρου από το φυτικό οξύ, τις πολυφαινόλες, το ασβέστιο και τις πρωτεΐνες στα τρόφιμα, αυξάνει την απορρόφηση τόσο του φυσικού όσο και του προστιθέμενου σιδήρου (Hurrell R., 2010).

Αντιμετώπιση της ανεπάρκειας σιδήρου

Οι τρόποι πρόληψης και αντιμετώπισης της ανεπάρκειας σιδήρου ποικίλλουν και αφορούν τόσο την κλίμακα της παραγωγής όσο και αυτή της κατανάλωσης. Κάποιοι από αυτούς είναι:

- Η λήψη σιδηρούχων συμπληρωμάτων διατροφής από μερίδες του πληθυσμού, στις οποίες παρατηρούνται στοιχεία έλλειψης σιδήρου
- Ο συνδυασμός γευμάτων, τα οποία δρουν συνεργιστικά για την ενίσχυση της απορρόφησης και της βιοδιαθεσιμότητας του σιδήρου από τον οργανισμό
- Ο εμπλουτισμός των τροφίμων με σίδηρο.

1.3.4. Εμπλουτισμός Τροφίμων με Σίδηρο

Ένα από τα παλαιότερα καταγεγραμμένα παραδείγματα εμπλουτισμού και θεραπευτικής εφαρμογής ιχνοστοιχείων ήταν το 4000 π.Χ., όταν ο Πέρσης γιατρός Μέλαμπος, συνταγογράφησε ένα πρόγραμμα διατροφής που περιλάμβανε γλυκό κρασί με ρινίσματα σιδήρου, με σκοπό την ενίσχυση των σωματικών ικανοτήτων των ναυτικών.

Τα οφέλη που προέρχονται από την προσθήκη σιδήρου εξαρτώνται από τη μορφή των αλάτων που χρησιμοποιούνται, την ομοιομορφία του προς εμπλουτισμό τροφίμου καθώς και τη σύνθεση του γεύματος και τις συνολικές διατροφικές συνήθειες κάθε ανθρώπου.

Γενικά, οι ενώσεις σιδήρου που παρουσιάζουν πολύ καλή βιοδιαθεσιμότητα, τείνουν να

προκαλούν δυσμενείς τεχνολογικές και διατροφικές επιδράσεις στα προϊόντα, οι οποίες δύναται να επηρεάσουν την αποδοχή τους από τους καταναλωτές. Οι πηγές σιδήρου που χρησιμοποιούνται επί του παρόντος στον εμπλουτισμό τροφίμων φαίνονται στον Πίνακα 8 (Richardson, 1990).

Η επιτυχία του εμπλουτισμού τροφίμων με σίδηρο για την αντιμετώπιση της έλλειψης σιδήρου και της αναιμίας, ιδιαίτερα στις αναπτυσσόμενες χώρες, είναι περιορισμένη λόγω της έλλειψης μίας απλής, οικονομικής και αποδοτικής μεθόδου εμπλουτισμού. Τα τρόφιμα και τα ποτά καθώς και τα προϊόντα εμπλουτισμού (πηγές θρεπτικών συστατικών) έχουν δραστικές λειτουργικές ομάδες. Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα τρόφιμα προς εμπλουτισμό περιέχουν μεγάλο ποσοστό υγρασίας αλλά και οξειδωτικά μέσα, περιβάλλον το οποίο ευνοεί τις αντιδράσεις που προκαλούν ανεπιθύμητη γεύση (π.χ. μεταλλική επίγευση, τάγγιση), αποχρωματισμό, υποβάθμιση βιταμινών και μειωμένη βιοδιαθεσιμότητα. Για τον αποτελεσματικό εμπλουτισμό των τροφίμων με σίδηρο, είναι αναγκαίο να λαμβάνονται υπόψη οι χημικές ιδιότητες του σιδήρου οι οποίες επηρεάζουν τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά. Οι δύο μορφές σιδήρου που συνήθως χρησιμοποιούνται στον εμπλουτισμό των τροφίμων είναι ο δισθενής και ο τρισθενής σίδηρος. Επειδή και τα δύο αυτά είδη περιέχουν μη συμπληρωμένα d τροχιακά, αυτά σχηματίζουν εύκολα σύμπλοκα με συστατικά πλούσια σε ηλεκτρόνια που επηρεάζουν τη γεύση και τη βιοδιαθεσιμότητα. Επίσης, ο σίδηρος υποβάλλεται σε αντιδράσεις οξειδωσης-αναγωγής (οξειδοαναγωγής) που προκαλούν πολλά από τα ανεπιθύμητα αποτελέσματα που σχετίζονται με τη γεύση, την εμφάνιση και τη βιοδιαθεσιμότητα (Mehansho, 2006).

Όσον αφορά τη βιοδιαθεσιμότητα του σιδήρου, η απορρόφηση του ενισχυτικού σιδήρου εξαρτάται κυρίως από τη διαλυτότητά του στο γαστρικό υγρό. Υδατοδιαλυτές ενώσεις, όπως είναι ο θειικός σίδηρος διαλύονται ακαριαία στο γαστρικό υγρό, ενώ οι πιο αδιάλυτες ενώσεις, όπως ο στοιχειακός σίδηρος, σπάνια διαλύονται πλήρως.

Η απορρόφηση του ενισχυτικού σιδήρου εξαρτάται από το περιεχόμενο του γεύματος σε ενισχυτικούς ή ανασταλτικούς παράγοντες και από την κατάσταση του ατόμου αναφορικά με τα επίπεδα σιδήρου στον οργανισμό του. Για παράδειγμα, το φυτικό οξύ και οι πολυφαινόλες ή τα ικανοποιητικά επίπεδα σιδήρου σε ένα άτομο θα μειώσουν την απορρόφηση, ενώ η βιταμίνη C ή τα χαμηλά επίπεδα σιδήρου θα ενισχύσουν την απορρόφηση. Έτσι, ανάλογα με τις συνθήκες, η απορρόφηση των ενώσεων σιδήρου μπορεί να ποικίλλει από λιγότερο από 1% έως σχεδόν 100%. Επομένως, κατά τη σύγκριση διαφορετικών ενώσεων σιδήρου, πρέπει να μετρηθεί η βιοδιαθεσιμότητά τους σε σχέση με

μία τυπική ένωση. Το πρότυπο είναι συνήθως ο θεικός σίδηρος, του οποίου η βιοδιαθεσιμότητα έχει χαρακτηριστεί ως (RBV) 100 (Meng et al., 2005).

Πίνακας 8: Επιλεγμένες πηγές σιδήρου που χρησιμοποιούνται σήμερα για την ενίσχυση των τροφίμων, μαζί με τους συντακτικούς τους τύπους, το περιεχόμενό τους σε σίδηρο και τη σχετική βιολογική τους αξία (Richardson et al., 1990).

Χημική ένωση σιδήρου	Συντακτικός τύπος	Περιεχόμενο σιδήρου (g/kg)	Σχετική βιολογική αξία*
Φωσφορικός σίδηρος (III)	FePO ₄ .xH ₂ O**	280	3-46
Πυροφωσφορικός σίδηρος (III)	Fe ₄ (PO ₇) ₃ .9H ₂ O	250	45
Κιτρικός σίδηρος (III)	Fe _x NH ₃ (C ₆ H ₈ O ₇) _x ***	170	107
Φουμαρικός σίδηρος (II)	Fe(C ₄ H ₂ O ₄)	330	95
Γλυκονικός σίδηρος (II)	Fe(C ₆ H ₁₂ O ₇) _x ***	120	97
Γαλακτικός σίδηρος (II)	Fe(C ₃ H ₅ O ₃).3H ₂ O	380	-
Θεικός σίδηρος (II)	FeSO ₄ .7H ₂ O	320	100
Στοιχειακός σίδηρος	Fe	1000	-

*Σε μελέτη που διεξήχθη, σχετικά με τη θεραπεία αρουραίων με ανεπάρκεια σιδήρου με διάφορα δείγματα σιδήρου, χρησιμοποιήθηκε ως αναφορά ο θεικός σίδηρος (II). Η αποτελεσματικότητα της θεραπείας μετρήθηκε με βάση την τιμή της συγκέντρωσης της αιμοσφαιρίνης στο αίμα των αρουραίων και η βιοδιαθεσιμότητα των δειγμάτων εκφράστηκε σε σχέση με αυτή του θεικού σιδήρου, η οποία είχε την τιμή 100.

**Ο φωσφορικός σίδηρος (III) δύναται να περιέχει από ένα έως τέσσερα μόρια νερού.

***Η ακριβής δομή των αλάτων σιδήρου είναι αβέβαιη.

Οι σημαντικότερες ιδιότητες μίας ένωσης σιδήρου που καθορίζουν τη συμπεριφορά της στον εμπλουτισμό τροφίμων είναι:

(α) η διαλυτότητα. Τα άλατα δισθενούς σιδήρου, για παράδειγμα, εμφανίζουν μεγαλύτερη διαλυτότητα στο νερό από τα άλατα του τρισθενούς σιδήρου.

(β) η οξειδωτική τους κατάσταση. Τα άλατα δισθενούς σιδήρου βιοδιατίθενται (στον άνθρωπο) πιο αποτελεσματικά από τα άλατα τρισθενούς σιδήρου και τείνουν να είναι πιο δραστικά σε συστήματα πολλαπλών τροφίμων.

(γ) η ικανότητα σχηματισμού συμπλόκων που δεν είναι βιοδιαθέσιμα. Κατά γενική ομολογία, ο τρισθενής σίδηρος έχει μεγαλύτερη τάση να σχηματίζει χηλικές ενώσεις από τον δισθενή σίδηρο.

Η ιοντική μορφή σιδήρου (Fe^{3+}) και η ανηγμένη μορφή του (Fe^{2+}) είναι οι μόνες καταστάσεις που εμφανίζονται φυσικά στα τρόφιμα. Ο στοιχειακός σίδηρος βρίσκεται σπάνια σε βιολογικά συστήματα, αλλά χρησιμοποιείται ευρέως ως πρόσθετο θρεπτικό συστατικό.

Η παρουσία μεταλλικών ιόντων όπως αυτά του σιδήρου μπορεί:

(α) να επιταχύνουν την υποβάθμιση των βιταμινών και να οδηγήσουν σε απώλεια θρεπτικής αξίας ενός προϊόντος, ιδιαίτερα όσον αφορά τη βιταμίνη C, τη θειαμίνη και τη ρετινόλη.

(β) να καταλύουν τον οξειδωτικό ταγγισμό ελαίων και λιπών,

(γ) να παράγουν ανεπιθύμητα χρώματα, ξεθώριασμα χρώματος, δυσάρεστες γεύσεις και ανεπιθύμητα ιζήματα.

Πολλά από τα παραπάνω εμφανίζονται ως αποτέλεσμα αλληλεπιδράσεων μεταξύ των φυσικών συστατικών των τροφίμων, όπως ανθοκυανίνες, φλαβονοειδή και τανίνες, με μεταλλικά ιόντα. Για παράδειγμα, όλες οι βιοδιαθέσιμες ενώσεις σιδήρου αποχρωματίζουν τον αφυδατωμένο πουρέ πατάτας, και ένα μαύρο χρώμα προκύπτει όταν τα άλατα σιδήρου αντιδρούν με τις τανίνες που υπάρχουν στα εμπλουτισμένα προϊόντα κακάο.

Η βιοδιαθεσιμότητα και η ικανότητα αντίδρασης των πηγών σιδήρου ενδέχεται, επίσης, να αλλάξουν κατά την επεξεργασία και την αποθήκευση, ως αποτέλεσμα αλλαγών στη χημεία του σιδήρου (Meng et al., 2005).

1.3.5. Εμπλουτισμός ρυζιού με σίδηρο

Ο εμπλουτισμός ρυζιού με σίδηρο μπορεί να γίνει με άλατα σιδήρου, στοιχειακό σίδηρο ή και με σίδηρο συνδεδεμένο με πρωτεΐνες. Επίσης υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για τον εμπλουτισμό του ρυζιού με σίδηρο όπως η μέθοδος ψεκάσμου ή επικάλυψης που γίνεται σε ολόκληρους κόκκους ρυζιού, η υγροθερμική επεξεργασία που πραγματοποιείται άμεσα μετά τη μύλωση, ώστε η θερμοκρασία και η υγρασία στην επιφάνεια του κόκκου να διευκολύνει τη συγκράτηση του σιδήρου, η ανάμιξη που χρησιμοποιείται για τον εμπλουτισμό ρυζάλευρων (εμπλουτισμός τύπου πούδρας) και η εκβολή. Για παράδειγμα, το ρύζι μπορεί να εμπλουτιστεί μέσω της μεθόδου ψεκάσμου με διάλυμα θειικού άλατος σιδήρου και κατάλληλη επεξεργασία επίστρωσης που ελαχιστοποιεί τις απώλειες των

θρεπτικών λόγω της πλύσης των κόκκων κατά την προετοιμασία για το μαγείρεμα (Κυρίτση, 2009).

Ο πυροφωσφορικός σίδηρος χρησιμοποιείται συχνά στον εμπλουτισμό του ρυζιού. Είναι σχεδόν λευκός ή υπόλευκος, και λόγω της χαμηλής διαλυτότητάς του στο pH του ρυζιού, δεν παρατηρείται αλληλεπίδραση με τα άλλα συστατικά του ρυζιού και τα άλλα θρεπτικά συστατικά. Έτσι, η επίδραση στο χρώμα και τη γεύση κατά την αποθήκευση των κόκκων του ρυζιού είναι ελάχιστη. Επίσης, σημαντική ιδιότητά του είναι η ελάχιστη επίδραση στην οξείδωση των λιπαρών ή την αποικοδόμηση της βιταμίνης Α. Ο πυροφωσφορικός σίδηρος έχει μέσο μέγεθος σωματιδίων περίπου 20 μm και εμφανίζει σχετικά χαμηλή αλληλεπίδραση με τα τρόφιμα. Ο αλεσμένος πυροφωσφορικός σίδηρος έχει μέσο μέγεθος σωματιδίων περίπου 2–3 μm και υψηλότερη βιοδιαθεσιμότητα από τον μη αλεσμένο πυροφωσφορικό σίδηρο, αν και φαίνεται να αλληλεπιδρά περισσότερο με το ρύζι.

Ακόμη, ο φουμαρικός σίδηρος χρησιμοποιείται ευρέως στην ενίσχυση των δημητριακών. Ωστόσο, στον εμπλουτισμό του ρυζιού δεν συνιστάται λόγω των επιπτώσεών του στο χρώμα και τη γεύση. Ο στοιχειακός σίδηρος, αν και φθηνός, δεν συνιστάται επίσης. Δεν δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα με τη μέθοδο του ψεκασμού σκόνης και με μεθόδους εκβολής δημιουργούνται προβλήματα σχετικά με το χρώμα, καθώς οδηγεί σε γκριζό αποχρωματισμό και η βιοδιαθεσιμότητά του είναι χαμηλή (Steiger et al., 2014).

Ο επιτυχής εμπλουτισμός του ρυζιού με βιταμίνες και μέταλλα εξακολουθεί να αποτελεί τεχνολογική πρόκληση, σε αντίθεση με τον εμπλουτισμό του αλεύρου σίτου ή του καλαμποκιού, στον οποίο δεν παρατηρούνται σοβαρά προβλήματα. Η διαφορά μεγέθους μεταξύ του πυρήνα ρυζιού και των μικροθρεπτικών συστατικών είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με αυτή μεταξύ του αλεύρου και των μικροθρεπτικών συστατικών. Η απλή ανάμιξη πυρήνων ρυζιού με μείγμα μικροθρεπτικών συστατικών οδηγεί στο διαχωρισμό των μικροθρεπτικών συστατικών, την ανομοιογένεια και σε απώλειες κατά την παραγωγή, τη μεταφορά και την περαιτέρω επεξεργασία του ρυζιού, όπως το πλύσιμο και το μαγείρεμα (Steiger et al., 2014).

Άλλες σημαντικές μέθοδοι εμπλουτισμού ρυζιού με σίδηρο περιγράφονται παρακάτω.

Ψεκασμός σκόνης

Κατά τη διαδικασία του ψεκασμού σκόνης, τα μικροθρεπτικά συστατικά σε μορφή λεπτών σωματιδίων αναμιγνύονται με το ρύζι. Αυτή η μέθοδος στηρίζεται στην ανάπτυξη ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ της επιφάνειας του ρυζιού και των μικροθρεπτικών συστατικών. Παρά την απλότητά της, η μέθοδος αυτή, εμπεριέχει τον κίνδυνο

διαχωρισμού. Επίσης, το πλύσιμο του ρυζιού ή το μαγείρεμα σε περίσσεια νερού οδηγεί σε σημαντικές απώλειες (Steiger et al., 2014).

Επικάλυψη

Ένας από τους παλαιότερους τρόπους για την αποφυγή απωλειών μικροθρεπτικών κατά το πλύσιμο είναι η προσθήκη τους σε υψηλές συγκεντρώσεις σε ένα κλάσμα του ρυζιού, η επικάλυψη των πυρήνων του ρυζιού με εδώδιμες και αδιάλυτες στο νερό επικαλύψεις, και στη συνέχεια η ανάμιξη των επικαλυμμένων πυρήνων με το κανονικό ρύζι σε αναλογίες που κυμαίνονται από 1:50 έως 1:200. Οι περισσότερες μέθοδοι έχουν κοινό χαρακτηριστικό την προσθήκη διαλύματος ή εναιωρήματος μικροθρεπτικών συστατικών. Έχουν δοκιμαστεί πολλές διαφορετικές επικαλύψεις, συμπεριλαμβανομένων κηρωδών ενώσεων, οξέων, κόμμεων (π.χ. άγαρ), αμύλου και κυτταρινικών πολυμερών (π.χ. υδροξυπροπυλομεθυλοκυτταρίνη, αιθυλοκυτταρίνη και μεθυλοκυτταρίνη). Με τη μέθοδο της επικάλυψης έχουν αναφερθεί απώλειες σε υδατοδιαλυτά μικροθρεπτικά συστατικά που κυμαίνονται μεταξύ 20% και 60% κατά το πλύσιμο του ρυζιού και μεταξύ 60% και 90% κατά το μαγείρεμα με περίσσεια νερού. Τα κύρια προβλήματα που αντιμετωπίζονται με τις τεχνολογίες επίστρωσης σχετίζονται με το χρώμα, τη γεύση και την απώλεια θρεπτικών συστατικών κατά το πλύσιμο, καθώς και κατά το μαγείρεμα. Αναφέρεται μεγάλη διακύμανση μεταξύ των τεχνολογιών και σε πολλές από αυτές, οι καταναλωτές μπορούν εύκολα να διακρίνουν τους εμπλουτισμένους κόκκους, που πιθανότατα θα απορριφθούν κατά τον καθαρισμό του ρυζιού (Steiger et al., 2014).

Επεξεργασία εξώθησης

Κατά τη διεργασία αυτή, πυρήνες ρυζιού που φέρουν βιταμίνες και μέταλλα προστίθενται, σε αναλογία 1:50 έως 1:200, σε άθικτους κόκκους ρυζιού παρόμοιους με την περίπτωση του επικαλυμμένου με βιταμίνες/ιχνοστοιχεία ρυζιού. Στη βιομηχανία τροφίμων, η εξώθηση εφαρμόζεται ευρέως, όπου υφίστανται επεξεργασία βιοπολυμερή, όπως υδατάνθρακες.

Η εξώθηση είναι μία ευέλικτη, συνεχής διαδικασία και συνδυάζει διακριτά στάδια επεξεργασίας, όπως η ανάμιξη διαφορετικών συστατικών, η απαέρωση, η θερμική και μηχανική θέρμανση και η διαδικασία της μορφοποίησης. Η διαδικασία ταξινομείται συνήθως σε ψυχρή και θερμή εξώθηση. Η ψυχρή εξώθηση λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες αυτής της υαλώδους μετάπτωσης αλλά κάτω από τη θερμοκρασία τήξης του αμύλου, ενώ η θερμή εξώθηση λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες που υπερβαίνουν τη

θερμοκρασία τήξης του αμύλου. Ανεξάρτητα από τον τύπο της εξώθησης που εφαρμόζεται, τα πρόσθετα θρεπτικά συστατικά ενσωματώνονται στη μήτρα του πυρήνα και επομένως δεν επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από την εκ των υστέρων επεξεργασία, όπως η μεταφορά, η αποθήκευση, το πλύσιμο και το μαγείρεμα. Ωστόσο, η δομή του ανασυσταμένου ρυζιού διαφέρει σημαντικά από το φυσικό ρύζι. Οι ανασυσταθέντες κόκκοι ρυζιού με ψυχρή εξώθηση φαίνονται αδιαφανείς, ενώ οι πυρήνες που παράγονται με θερμή εξώθηση σε πρέσα φαίνονται ημιδιαφανείς και μοιάζουν περισσότερο με φυσικούς κόκκους ρυζιού (Steiger et al., 2014; Schuchmann et al., 2008).

Είναι φανερό, ότι τα κριτήρια για την αξιολόγηση των διαφόρων τεχνολογιών για τον εμπλουτισμό του ρυζιού με σίδηρο, αλλά και γενικότερα με μικροθρεπτικά συστατικά, αφορούν τη σταθερότητα τόσο κατά την παραγωγή, όσο και κατά την αποθήκευση, τη μεταφορά αλλά και το πλύσιμο και το μαγείρεμα.

Οργανοληπτικά προβλήματα εμπλουτισμού τροφίμων με σίδηρο

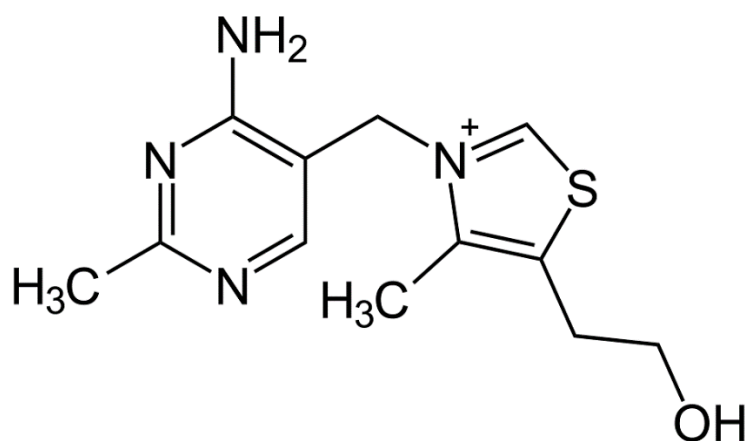
Οι ενώσεις σιδήρου, όταν προστίθενται στα τρόφιμα, εκτός του ότι προκαλούν μη αποδεκτές αλλαγές στο χρώμα και τη γεύση, μπορούν επίσης να προκαλέσουν καταβύθιση, όπως όταν προστίθενται σε προϊόντα σάλτσας ψαριού ή όταν προστίθεται στο τσάι ζάχαρη ενισχυμένη με σίδηρο. Πολλές ενώσεις σιδήρου είναι έγχρωμες και δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για εμπλουτισμό σε ανοιχτόχρωμα τρόφιμα. Επιπλέον, οι πιο διαλυτές ενώσεις σιδήρου συχνά αντιδρούν με συστατικά των τροφίμων, προκαλώντας αποχρωματισμό. Τα δημητριακά για βρέφη γίνονται γκρίζα ή πράσινα με προσθήκη θειικού σιδήρου και σκούρα μπλε εάν υπάρχουν μπανάνες σε αυτά. Ομοίως, το αλάτι, ενισχυμένο με θειικό σίδηρο ή άλλες διαλυτές ενώσεις σιδήρου γίνεται κίτρινο. Επίσης, αλλοίωση της γεύσης μπορεί να προκύψει από τη μεταλλική γεύση του διαλυτού σιδήρου, ιδιαίτερα στα ποτά. Ωστόσο, η καταλυτική δράση του σιδήρου στην οξείδωση των λιπαρών στα δημητριακά κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης είναι το κύριο πρόβλημα. Όπως και στην περίπτωση του αποχρωματισμού προϊόντων, οι υδατοδιαλυτές ενώσεις, όπως ο θειικός σίδηρος, προάγουν την οξείδωση των λιπαρών και μειώνουν το χρόνο ζωής των προϊόντων. Μία πρακτική μέθοδος για τη μέτρηση του δυναμικού των ενώσεων ενισχυτικού σιδήρου στην προώθηση της οξείδωσης των λιπαρών στα δημητριακά είναι η μέτρηση του σχηματισμού πεντανίου. Το πεντάνιο είναι ο κύριος υδρογονάνθρακας που σχηματίζεται από την οξειδωτική αποικοδόμηση του λινελαϊκού οξέος και ο σχηματισμός του

συσχετίζεται με την παραγωγή μη αποδεκτών γεύσεων. Παρόμοια προβλήματα ταγγισμού μπορεί να εμφανιστούν και στα γαλακτοκομικά προϊόντα όταν πραγματοποιείται προσθήκη σιδήρου (Steiger et al., 2014).

1.3.6. Ανάγκη Εμπλουτισμού Τροφίμων με Θειαμίνη

Θειαμίνη γενικά

Οι βιταμίνες είναι απαραίτητα οργανικά μόρια που λειτουργούν ως συμπαράγοντες για ενζυμικές αντιδράσεις. Κατά γενική ομολογία, δεν δύνανται να συντεθούν από τα κύτταρα των θηλαστικών και, ως εκ τούτου, πρέπει να λαμβάνονται μέσω της διατροφής. Η βιταμίνη B1 είναι, επίσης, γνωστή και ως θειαμίνη. Η ονομασία «θειαμίνη» είναι η επί του παρόντος αποδεκτή ονομασία για τη βιταμίνη B1 στις Ηνωμένες Πολιτείες. Η χημική ονομασία αυτής της υδατοδιαλυτής βιταμίνης είναι 3-[(4-αμινο-2-μεθυλ-5-πυριμιδινυλ)μεθυλ]- 5-(2-υδροξυαιθυλ)-4-μεθυλθειαζόλιο. Η θειαμίνη αποτελείται από έναν δακτύλιο πυριμιδίνης και έναν δακτύλιο θειαζόλης, οι οποίοι συνδέονται μεταξύ τους με μία γέφυρα μεθυλενίου (Εικόνα 7) (Fattal-Valenksi, 2011).



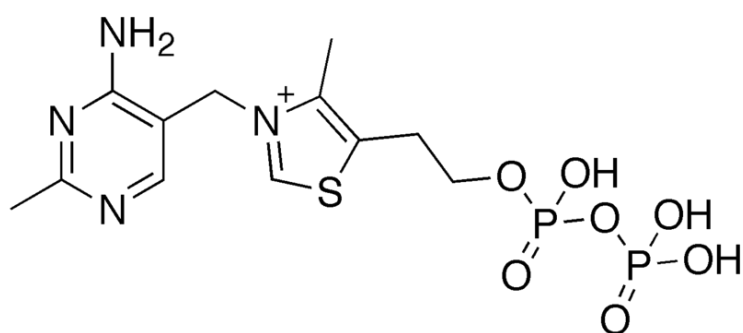
Εικόνα 7: Η θειαμίνη αποτελείται από μία υποκατεστημένη πυριμιδίνη και μία θειαζόλη, συνδεόμενες με μία γέφυρα μεθυλενίου.

Η Θειαμίνη στη διατροφή

Η θειαμίνη εμφανίζεται στον ανθρώπινο οργανισμό ως ελεύθερη θειαμίνη και σε διάφορες φωσφορυλιωμένες μορφές: μονοφωσφορική θειαμίνη, τριφωσφορική θειαμίνη και πυροφωσφορική θειαμίνη, η οποία είναι επίσης γνωστή ως διφωσφορική θειαμίνη. Η

ομάδα υδροξυλίου της θειαμίνης στην πυροφωσφορική θειαμίνη αντικαθίσταται από μία ομάδα διφωσφορικού εστέρα (Εικόνα 8).

Η πυροφωσφορική θειαμίνη είναι η δραστική μορφή θειαμίνης και χρησιμεύει ως συμπράγοντας για πολλά ένζυμα που εμπλέκονται στον μεταβολισμό ενεργειακών συστατικών. Αυτά τα ένζυμα περιλαμβάνουν τη μιτοχονδριακή πυροσταφυλική αφυδρογονάση, το α-κετογλουταρικό σύμπλοκο αφυδρογονάσης και την κυτοσολική τρανσκετολάση, που συμμετέχουν στον καταβολισμό των υδατανθράκων και παρουσιάζουν μειωμένη δραστικότητα κατά την ανεπάρκεια θειαμίνης.



Εικόνα 8: Πυροφωσφορική θειαμίνη (TPP), η δραστική μορφή της θειαμίνης. Η υδροξυλομάδα αντικαθίσταται από μία ομάδα διφωσφορικού εστέρα.

Η θειαμίνη παίζει κεντρικό ρόλο στον μεταβολισμό στον εγκέφαλο. Ο εγκέφαλος χρησιμοποιεί τη γλυκόζη ως κύριο καύσιμο για την παραγωγή ενέργειας. Η γλυκόζη εισέρχεται στον εγκέφαλο με διάχυση κατά μήκος του αιματοεγκεφαλικού φραγμού. Περίπου το 30% της γλυκόζης που απορροφάται από τον εγκέφαλο υφίσταται πλήρη οξείδωση μέσω του κύκλου Krebs. Τα 3 εξαρτώμενα από τη θειαμίνη ένζυμα που είναι απαραίτητα για τον μεταβολισμό της γλυκόζης στον εγκέφαλο, χρησιμοποιούν πυροφωσφορική θειαμίνη ως συμπράγοντα, που αντιπροσωπεύει το 80% της συνολικής θειαμίνης που υπάρχει στους νευρικούς ιστούς. Βρίσκεται τόσο στο κεντρικό όσο και στο περιφερικό νευρικό σύστημα. Πέρα από τη συνενζυματική της λειτουργία στον μεταβολισμό, η θειαμίνη έχει, επίσης, δομικό ρόλο. Εμπλέκεται στη δομή και λειτουργία των αξοπλάσματικών, μιτοχονδριακών και συναπτοσωμικών μεμβρανών και δρα κατά της κυτταροτοξικότητας. Παρεμβαίνει στη διαβίβαση και παίζει ρόλο στην κυτταρική διαφοροποίηση, το σχηματισμό συνάψεων, την ανάπτυξη των νευραξόνων και τη μυελινογένεση (Bubber et al., 2004; Fattal-Valenksi, 2011).

Η πρόσληψη θειαμίνης λαμβάνει χώρα από το λεπτό έντερο μέσω ενός συστήματος μεταφοράς, ενώ προσλαμβάνεται από κύτταρα εντός του ήπατος, της καρδιάς και διαφόρων άλλων ιστών από το αίμα, με εξαίρεση τον νευρικό ιστό, στον οποίο η θειαμίνη μεταφέρεται από το αίμα στο εγκεφαλονωτιαίο υγρό μέσω του αιματοεγκεφαλικού φραγμού. Μόλις εισέλθει στο κύτταρο, πραγματοποιείται περαιτέρω μεταφορά μέσω των μιτοχονδρίων και των πυρηνικών μεμβρανών. Η έλλειψη λειτουργικού μεταφορέα μπορεί δυνητικά να οδηγήσει σε μεγαλοβλαστική αναιμία, σχετιζόμενη με την έλλειψη θειαμίνης (Singleton et al., 2001).

Η θειαμίνη μπορεί να εντοπιστεί σε διάφορα τρόφιμα, συμπεριλαμβανομένων των εμπλουτισμένων σκευασμάτων άρτου και δημητριακών (ολικής άλεσης και εμπλουτισμένα), των οσπρίων, των ξηρών καρπών, του καστανού ρυζιού, και των κρεάτων (ιδιαίτερα στο χοιρινό και βοδινό), και απουσιάζει από το σιλιβωμένο ρύζι και άλλα προϊόντα δημητριακών υψηλής καθαρότητας. Έχει παρατηρηθεί ότι η συγκέντρωση θειαμίνης που εμπεριέχεται στα τρόφιμα μειώνεται ή ακόμα και μηδενίζεται κατά τη διάρκεια του μαγειρέματος. Αυτό είναι αναμενόμενο, δεδομένου ότι πρόκειται για μία υδατοδιαλυτή βιταμίνη, καθώς και το γεγονός ότι δεν αποθηκεύεται στο ανθρώπινο σώμα και η περίσσεια θειαμίνης απεκκρίνεται με τα ούρα. Η αποθήκευση της θειαμίνης στον ανθρώπινο οργανισμό είναι ελάχιστη και υπάρχει περίπτωση να εμφανιστούν συμπτώματα έλλειψης θειαμίνης μετά από 2 έως 3 εβδομάδες διατροφής πτωχής σε θειαμίνη, σε ενήλικες.

Η διατροφική απαίτηση για θειαμίνη είναι ευθέως ανάλογη με τη θερμιδική πρόσληψη της διατροφής και κυμαίνεται από 1,0 έως 1,5 mg/ημέρα για τους ενήλικες (Πίνακας 9). Η αύξηση της πρόσληψης θειαμίνης θα απαιτείτο εάν η περιεκτικότητα της διατροφής σε υδατάνθρακες ήταν υπερβολική. Μία δίαιτα πλούσια σε υδατάνθρακες σε συνδυασμό με χαμηλή πρόσληψη θειαμίνης μπορεί να οδηγήσει σε κατάσταση ανεπάρκειας θειαμίνης (World Health Organization, 1999; Fattal-Valenksi, 2011).

Πίνακας 9: Συνιστώμενες ημερήσιες ποσότητες πρόσληψης θειαμίνης (World Health Organization, 1999).

	mg/ημέρα
Βρέφη και παιδιά	
έως 6 μηνών	0.3
6 μηνών έως 1 έτους	0.4
1 έως 3 ετών	0.7
4 έως 6 ετών	0.9
7 έως 10 ετών	1.0
Έφηβοι και ενήλικες	
Άνδρες	1.2-1.5
Γυναίκες	1.0-1.1
Εγκυμονούσες γυναίκες	1.5
Γυναίκες σε θηλασμό	1.6

Η θειαμίνη είναι υδατοδιαλυτή και θερμικά ασταθής, και η μεγαλύτερη ποσότητα βιταμίνης που εμπεριέχεται στα τρόφιμα χάνεται, όταν αυτά εμβαπτίζονται στο νερό και όταν το νερό μαγειρέματος απορρίπτεται. Αρκετά προϊόντα διατροφής περιέχουν αντιθειαμινικούς παράγοντες (π.χ. θειαμινάσες και ανταγωνιστές θειαμίνης) που αδρανοποιούν τη θειαμίνη. Το θερμικά ασταθές ένζυμο που καταλύει την υδρόλυση της θειαμίνης, η θειαμινάση, βρίσκεται σε ακατέργαστα ή μαγειρεμένα ψάρια, οστρακοειδή και ορισμένα βακτήρια. Αυτά τα τρόφιμα εμφανίζουν ανασταλτική δράση στην απορρόφηση της θειαμίνης όταν καταναλώνονται χωρίς θερμική επεξεργασία. Οι σταθεροί στη θερμότητα ανταγωνιστές της θειαμίνης εμφανίζονται σε πολλά τρόφιμα φυτικής προέλευσης, όπως το τσάι και τα καρύδια. Περιλαμβάνουν τις πολυφαινόλες που εντοπίζονται σε πληθώρα τροφίμων, όπως τα βατόμουρα, τα κόκκινα φραγκοστάφυλα, τα παντζάρια, τα λαχανάκια Βρυξελλών, το κόκκινο λάχανο, ο καφές και το τσάι. Η ανασταλτική δράση τους συνοψίζεται στην αντίδραση με τη θειαμίνη για να δώσουν το μη

απορροφήσιμο δισουλφίδιο της θειαμίνης. Για τη μείωση της επίδρασης των παραγόντων που εμποδίζουν την απορρόφηση της θειαμίνης και την αύξηση της βιοδιαθεσιμότητάς της, συνιστάται η καθυστέρηση της κατανάλωσης τσαγιού ή άλλων προϊόντων που περιέχουν τανίνες μετά από ένα γεύμα, η κατανάλωση τροφών με υψηλή περιεκτικότητα σε ασκορβικό οξύ και για η θέρμανση των προϊόντων, που περιέχουν θειαμινάση, πριν από την κατανάλωση (Fattal-Valenksi, 2011).

Ανεπάρκεια Θειαμίνης

Η πρωτογενής ανεπάρκεια θειαμίνης προκαλείται από ανεπαρκή πρόσληψη θειαμίνης και συναντάται πιο συχνά στις αναπτυσσόμενες χώρες. Η μεγάλη αύξηση κρουσμάτων ανεπάρκειας θειαμίνης στη Νοτιοανατολική Ασία στις αρχές του 20ου αιώνα, ακολούθησε τη μεγάλη κλίμακας παραγωγή μυλευμένου ρυζιού και την εκτεταμένη διανομή του. Η διαθεσιμότητα του μυλευμένου ρυζιού ως φθινό και δημοφιλές φαγητό στις αστικές περιοχές των χωρών αυτών ήταν, επίσης, ένας σημαντικός παράγοντας για την εμφάνιση ανεπάρκειας θειαμίνης. Η δευτερογενής ανεπάρκεια θειαμίνης προκαλείται από αυξημένη απαίτηση του ανθρώπινου οργανισμού, όπως στον υπερθυρεοειδισμό, την εγκυμοσύνη, το θηλασμό και τον πυρετό. Σχετίζεται, επίσης, με μειωμένη απορρόφηση.

Η πιο κοινή αιτία ανεπάρκειας θειαμίνης στις ανεπτυγμένες χώρες είναι ο αλκοολισμός. Παλαιότερη μελέτη αναφέρει ότι έχει εντοπιστεί ανεπάρκεια θειαμίνης σε ποσοστό έως και 80% σε άτομα με αλκοολισμό λόγω ανεπαρκούς πρόσληψης θρεπτικών ουσιών, μειωμένης απορρόφησης και μειωμένης χρήσης της θειαμίνης. Στους μη αλκοολικούς, για την εμφάνιση της πάθησης ευθύνονται οι καταστάσεις υποσιτισμού, όπως αυτές που παρατηρούνται σε κακοήθεια τελικού σταδίου, παρατεταμένη ενδοφλέβια χορήγηση υγρών χωρίς άλλες πηγές διατροφής, αιμοκάθαρση, νευρική ανορεξία και εξάντληση μαγνησίου. επίσης, τα ηλικιωμένα άτομα είναι αρκετά ευάλωτα στην ανεπάρκεια θειαμίνης.

Η ανεπάρκεια θειαμίνης είναι αρκετά συχνή και στις ανεπτυγμένες χώρες. Ανεπάρκεια σε θειαμίνη μπορεί, επίσης, να εμφανιστεί σε βρέφη που θηλάζουν, όταν η μητέρα έχει ανεπαρκή πρόσληψη θειαμίνης (Fattal-Valenksi, 2011).

1.3.7. Εμπλουτισμός τροφίμων/ ρυζιού με Θειαμίνη

Για τη θειαμίνη, η οποία στερείται ανώτατο όριο ημερήσιας κατανάλωσης, ο εμπλουτισμός συνιστάται να είναι τέτοιος, ώστε η πρόσληψη να καλύπτει το επίπεδο των ημερήσιων αναγκών ενός ενήλικα.

Επί του παρόντος, έχουν γίνει ενισχυμένα σκευάσματα ρυζιού που αναπτύχθηκαν από το Πρόγραμμα για την Κατάλληλη Τεχνολογία στην Υγεία (Program for Appropriate Technology in Health, PATH): εμπλουτισμένα με θειαμίνη, φυλικό οξύ, σίδηρο και ψευδάργυρο. Ανάλογα με το επιθυμητό επίπεδο εμπλουτισμού, οι ενισχυμένοι κόκκοι ρυζιού μπορούν να αναμειχθούν με συμβατικό ρύζι σε αναλογίες που κυμαίνονται από 1:50 έως 1:200. Αυτή η τεχνολογία προστατεύει τα ενσωματωμένα μικροθρεπτικά συστατικά μέσα στον εμπλουτισμένο κόκκο, μειώνοντας την αποικοδόμηση και τις επακόλουθες απώλειες θρεπτικών συστατικών κατά την αποθήκευση και προετοιμασία (πλύσιμο και μαγείρεμα). Ωστόσο, οι βιταμίνες είναι η ομάδα των μικροθρεπτικών συστατικών που είναι πιο ευαίσθητα στις απώλειες κατά την προετοιμασία του φαγητού, ιδιαίτερα κατά το μαγείρεμα. Επιπλέον, η θερμική επεξεργασία είναι ένας σημαντικός παράγοντας αποικοδόμησης των βιταμινών και μπορεί να ποικίλλει ανάλογα με τη μήτρα τροφίμων, τη μέθοδο μαγειρέματος και το χρόνο. Οι κύριες αιτίες της μείωσης της περιεκτικότητας σε υδατοδιαλυτές βιταμίνες των τροφίμων κατά το μαγείρεμα είναι η διαλυτοποίηση και η έκπλυση των διαλυτών ενώσεων στο νερό μαγειρέματος και η θερμική υποβάθμιση (Wieringa, 2014).

1.4. Εγκλεισμός-Μικροεγκλεισμός

1.4.1. Γενικά

Ως εγκλεισμός (ή ενθυλάκωση) ορίζεται η διεργασία κατά την οποία ένα υλικό/συστατικό, υγρό σταγονίδιο, στερεό σωματίδιο ή αέρια ουσία, ονομαζόμενο «πυρήνας», παγιδεύεται (επικαλύπτεται ή ενσωματώνεται ή εγκλείεται) σε ένα «μέσο/φορέα» κατάλληλο για τρόφιμα, με σκοπό την παραγωγή ενός (εγκλεισμένου) προϊόντος με ποικίλες και χρήσιμες ιδιότητες. Ο πυρήνας, αποτελούμενος από ένα ή περισσότερα συστατικά, καλείται επικαλυμμένο συστατικό, ενεργό συστατικό, παγιδευμένο υλικό, υλικό πλήρωσης ή εσωτερική φάση. Από την άλλη πλευρά, το μέσο εγκλεισμού, που μπορεί να αποτελείται από ένα υλικό ή μίγμα διαφορετικών υλικών, καλείται υλικό τοιχώματος, επικαλυπτικό

υλικό ή μέσο, φορέας, μήτρα, ή κέλυφος. Τα παραγόμενα μέσω εγκλεισμού σωματίδια (κάψουλες) ταξινομούνται με βάση το μέγεθός τους ως εξής: μακρο- (>5000 μm), μικρο- (1.0 έως 5000 μm) και νανο- (<1.0 μm) σωματίδια (Χρασιώτη, 2014).

Οι λόγοι, για τους οποίους η βιομηχανία χρησιμοποιεί τον εγκλεισμό, ποικίλουν:

1. Για τη μείωση της αντίδρασης του πυρήνα με το εξωτερικό περιβάλλον (π.χ. φως, οξυγόνο και νερό).
2. Για την ελάττωση του ρυθμού εξάτμισης ή μεταφοράς του υλικού του πυρήνα στο εξωτερικό περιβάλλον.
3. Για τη διευκόλυνση του χειρισμού του πυρήνα για:
 - α) Την αποτροπή της δημιουργίας σβώλων
 - β) Την ομοιόμορφη τοποθέτηση του υλικού πυρήνα μέσα σε ένα ενιαίο μείγμα
 - γ) Τη μετατροπή ενός υγρού σε στερεή μορφή
 - δ) Την ευκολότερη ανάμειξη του πυρήνα
4. Για τον έλεγχο της απελευθέρωσης του υλικού του πυρήνα.
5. Για την κάλυψη της βασικής γεύσης.
6. Για την αραίωση του πυρήνα όταν χρησιμοποιείται σε πολύ μικρές ποσότητες, με ταυτόχρονη ομοιόμορφη διασπορά στη μήτρα.

Οι ιδιότητες του μητρικού υλικού ποικίλουν ανάλογα με τη σύσταση, τον μηχανισμό απελευθέρωσης, το μέγεθος των σωματιδίων, την τελική φυσική μορφή και το κόστος. Πριν εξεταστούν οι επιθυμητές ιδιότητες σε εγκλεισμένα προϊόντα, ο σκοπός του εγκλεισμού πρέπει να είναι σαφής. Κατά το σχεδιασμό της διαδικασίας εγκλεισμού, είναι απαραίτητο να ληφθούν υπόψη κάποιες σημαντικές παράμετροι. Αυτές αφορούν τόσο τις λειτουργίες που πρέπει να παρέχουν στο τελικό προϊόν τα εγκλεισμένα συστατικά, όσο και την κατάλληλη επιλογή υλικού επίστρωσης, αλλά και της μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις. Για το λόγο αυτό, είναι σημαντικό να είναι γνωστές οι συνθήκες επεξεργασίας στις οποίες θα υποβληθεί το υλικό του πυρήνα πριν την απελευθέρωση του περιεχομένου του, ώστε να καθοριστεί στη συνέχεια η βέλτιστη συγκέντρωσή του, αλλά και ο μηχανισμός απελευθέρωσης του ενεργού υλικού. Τέλος, για το σωστό σχεδιασμό μίας διαδικασίας εγκλεισμού είναι απαραίτητο να γνωστοποιηθούν οι απαιτήσεις σταθερότητας για το εγκλεισμένο συστατικό, ώστε να καθοριστεί το μέγεθος των σωματιδίων και η πυκνότητα. Τέλος το οικονομικό κόστος είναι ένας παράγοντας που πρέπει να ληφθεί σοβαρά υπόψη.

Η διαδικασία του μικροεγκλεισμού περιλαμβάνει:

1. Το σχηματισμό του τοιχώματος ή κελύφους γύρω από το υλικό του πυρήνα.
2. Τη διατήρηση του υλικού του πυρήνα μέσα στο κέλυφος, ώστε να μην μπορεί να διαφύγει και να αποτρέπεται η είσοδος ανεπιθύμητων υλικών.
3. Απελευθέρωση του πυρήνα την κατάλληλη στιγμή και με ελεγχόμενο ρυθμό απελευθέρωσης.

Η σωστά ελεγχόμενη απελευθέρωση του υλικού του πυρήνα είναι μία από τις πιο σημαντικές ιδιότητες των μήτρας εγκλεισμού. Έχουν αναπτυχθεί πολυάριθμες τεχνικές για την κατασκευή μικροεγκλεισμένων συστατικών. Σε γενικές γραμμές, οι τεχνολογίες που αφορούν την παρασκευή τέτοιου είδους δομών χωρίζονται σε τρεις ομάδες, γνωστές ως φυσικές μέθοδοι, χημικές μέθοδοι και φυσικοχημικές μέθοδοι (Shahidi et al., 1993).

Πίνακας 10: Μέθοδοι και τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή μικροεγκλεισμένων θρεπτικών (Shahidi et al., 1993).

Φυσικές	Χημικές	Φυσικοχημικές
Ξήρανση με ψεκασμό	Πολυμερισμός διεπαφής	Διαχωρισμός οργανικής φάσης
Ξήρανση με ψύξη	Μοριακός εγκλεισμός	Εγκλεισμός με λιποσώματα
Ψύξη με ψεκασμό		
Επίστρωση ρευστοποιημένης κλίνης		
Εξώθηση		
Συσσωμάτωση		
Ξήρανση υπό κατάψυξη		

1.4.2. Μέθοδοι Εγκλεισμού- Διεργασία- Αποδόσεις

Ξήρανση με ψεκασμό

Η ξήρανση με ψεκασμό είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος εγκλεισμού στη βιομηχανία τροφίμων. Επίσης, είναι μία από τις παλαιότερες μεθόδους ενθυλάκωσης, που χρησιμοποιήθηκε τη δεκαετία του 1930 για την παρασκευή προϊόντων με εγκλεισμένους γευστικούς παράγοντες, χρησιμοποιώντας κόμμι ακακίας ως μητρικό υλικό. Η διαδικασία ξήρανσης με ψεκασμό είναι οικονομική και ευέλικτη, χρησιμοποιεί εξοπλισμό που είναι άμεσα διαθέσιμος και παράγει σωματίδια καλής ποιότητας. Αν και τις περισσότερες φορές η ξήρανση με ψεκασμό θεωρείται διαδικασία αφυδάτωσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως διεργασία εγκλεισμού όταν εγκλωβίζει «ενεργά» υλικά μέσα σε μία προστατευτική μήτρα που σχηματίζεται από ένα πολυμερές ή τήγμα (Shahidi et al., 1993).

Ψύξη με ψεκασμό

Η ψύξη με ψεκασμό αποτελεί διαδικασία ενθυλάκωσης που είναι παρόμοια με την ξήρανση με ψεκασμό, καθώς και τα δύο περιλαμβάνουν τη διασπορά του πυρήνα σε υγροποιημένο υλικό επίστρωσης και ο ψεκασμός λαμβάνει χώρα μέσω θερμαινόμενων ακροφυσίων σε ελεγχόμενο περιβάλλον. Οι βασικές διαφορές της σε σχέση με τη διεργασία της ξήρανσης με ψεκασμό, βρίσκονται στη θερμοκρασία του αέρα που χρησιμοποιείται στο θάλαμο ξήρανσης και τον τύπο της επίστρωσης που εφαρμόζεται. Η ξήρανση με ψεκασμό χρησιμοποιεί θερμαινόμενο αέρα για να εξατμιστεί ο διαλύτης από το υλικό επικάλυψης που έχει διασπαρεί, σε αντίθεση με την ψύξη με ψεκασμό στην οποία χρησιμοποιείται αέρας ψυχόμενος σε θερμοκρασίες πολύ κάτω από το σημείο στερεοποίησης ενός τηγμένου λίπους ή μίας κηρώδους επικάλυψης. Τα προϊόντα που παράγονται με ψύξη με ψεκασμό είναι αδιάλυτα στο νερό λόγω των λιπιδίων που χρησιμοποιούνται. Κατά συνέπεια, αυτή η τεχνική ενδείκνυται για την ενθυλάκωση υδατοδιαλυτών υλικών πυρήνα όπως μέταλλα, υδατοδιαλυτές βιταμίνες, ένζυμα, μέσα οξίνισης και γευστικοί παράγοντες. Στην ψύξη με ψεκασμό, η ουσία επικάλυψης είναι τυπικά κάποια μορφή φυτικού ελαίου ή των παραγώγων του (Trojanowska et al., 2017).

Επίστρωση ρευστοποιημένης κλίνης

Η επίστρωση ρευστοποιημένης κλίνης, που ονομάζεται επίσης επεξεργασία και επικάλυψη ψεκασμού, επιτυγχάνεται με την εναιώρηση στερεών σωματιδίων του υλικού του πυρήνα σε ένα ανοδικώς κινούμενο ρεύμα αέρα, το οποίο μπορεί να θερμανθεί ή να ψυχθεί. Η επικάλυψη, η οποία μπορεί να είναι σε τετηγμένη κατάσταση ή διαλυμένη σε εξατμιζόμενο

διαλύτη, μπορεί να αποτελείται από παράγωγα κυτταρίνης, δεξτρίνες, γαλακτωματοποιητές, λιπίδια, παράγωγα πρωτεΐνης και παράγωγα αμύλου. Η επίστρωση ψεκάζεται μέσω ακροφυσίων στο θάλαμο και εναποτίθεται ως ένα λεπτό στρώμα επάνω στην επιφάνεια των αιωρούμενων σωματιδίων. Με κάθε διαδοχικό πέρασμα, ο τυχαίος προσανατολισμός των σωματιδίων εξασφαλίζει την περαιτέρω ομοιόμορφη επίστρωσή τους. Η συγκεκριμένη μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί με σωματίδια πυρήνα που κυμαίνονται από 50 έως 5000 μm (Idakiev et al., 2017).

Εξώθηση

Ο εγκλεισμός συστατικών τροφίμων με εξώθηση είναι μία σχετικά νεότερη διαδικασία σε σύγκριση με την ξήρανση με ψεκασμό. Είναι μία μέθοδος ενθυλάκωσης σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία που περιλαμβάνει τον εξαναγκασμό ενός υλικού πυρήνα που βρίσκεται διασκορπισμένο μέσα μία ρευστή υδατανθρακική μάζα σε ένα λουτρό υγρού αφυδάτωσης. Κατά την επαφή με το υγρό, το υλικό επίστρωσης που σχηματίζεται, η μήτρα εγκλεισμού, σκληραίνει για να παγιδεύσει το υλικό του πυρήνα στο εσωτερικό του (Trojanowska et al., 2017).

Ξήρανση υπό κατάψυξη

Η μέθοδος της ξήρανσης υπό κατάψυξη ή λυοφιλίωσης προτείνεται κυρίως για την αφυδάτωση των ευαίσθητων στη θερμότητα υλικών και αρωματικών ουσιών. Έχει χρησιμοποιηθεί για τον εγκλεισμό υδατοδιαλυτών αποσταγμάτων και φυσικών αρωμάτων καθώς και φαρμακευτικών ουσιών. Εκτός από τη μεγάλη περίοδο αφυδάτωσης (συνήθως για περίπου 20 h), η μέθοδος είναι απλή, ήπια και ιδιαίτερα κατάλληλη για τον εγκλεισμό αρωματικών υλικών. Η όλη διαδικασία αφυδάτωσης ολοκληρώνεται σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας και πίεσης, ως εκ τούτου θεωρείται ότι η διαδικασία έχει υψηλή κατακράτηση πτητικών ενώσεων (Shahidi et al., 1993).

Συσσωμάτωση

Η συσσωμάτωση είναι μία νεότερη διαδικασία εγκλεισμού που χρησιμοποιεί τη σακχαρόζη ως μήτρα για την ενσωμάτωση ενεργών θρεπτικών υλικών. Περιλαμβάνει την αυθόρμητη κρυστάλλωση, η οποία παράγει συσσωματώματα κρυστάλλων μεγέθους που κυμαίνεται από 3 έως 30 μm , ενώ τα ενεργά συστατικά εγκλωβίζονται μέσα ή μεταξύ των κρυστάλλων σακχαρόζης. Η διαδικασία της συσσωμάτωσης επιτρέπει τη χρήση πολλών τύπων συστατικών τροφίμων - είτε μεμονωμένα συστατικά είτε συνδυασμούς συστατικών - που

μπορούν να ενσωματωθούν μόνιμα σε έναν κρύσταλλο σακχαρόζης, παρέχοντας ενδιαφέροντα και χρήσιμα χαρακτηριστικά (Trojanowska et al., 2017).

1.4.3. Φορείς Εγκλεισμού

Το αρχικό βήμα στον εγκλεισμό ενός συστατικού τροφίμου, είναι η επιλογή ενός κατάλληλου υλικού μήτρας, που αναφέρεται ως φορέας εγκλεισμού. Οι φορείς εγκλεισμού μπορούν να επιλεγούν από ένα ευρύ φάσμα φυσικών ή συνθετικών πολυμερών, ανάλογα με το υλικό που πρόκειται να εγκλειστεί και τα επιθυμητά χαρακτηριστικά στα τελικά προϊόντα. Οι ιδιότητες της μήτρας εγκλεισμού είναι ο κύριος καθοριστικός παράγοντας που αφορά τις λειτουργικές ιδιότητες της μικροκάψουλας και της μεθόδου που θα χρησιμοποιηθεί για τη βελτίωση της απόδοσης ενός συγκεκριμένου συστατικού. Ένα ιδανικό υλικό κατάλληλο για χρήση ως φορέας θα πρέπει να έχει τις ακόλουθες ιδιότητες:

1. Καλές ρεολογικές ιδιότητες σε υψηλή συγκέντρωση και ευκολία χειρισμού κατά τη διαδικασία του εγκλεισμού.
2. Δυνατότητα διασποράς ή γαλακτωματοποίησης του ενεργού υλικού και σταθεροποίησης του παραγόμενου γαλακτώματος.
3. Απουσία αντίδρασης με το υλικό που πρόκειται να υποστεί εγκλεισμό τόσο κατά την επεξεργασία όσο και μετά από παρατεταμένη αποθήκευση.
4. Δυνατότητα σφράγισης και συγκράτησης του ενεργού υλικού εντός της δομής του κατά τη διαδικασία της επεξεργασίας και της αποθήκευσης.
5. Δυνατότητα πλήρους απομάκρυνσης του διαλύτη ή άλλων υλικών που χρησιμοποιούνται κατά τη διαδικασία της ενθυλάκωσης, υπό ξήρανση.
6. Παροχή μέγιστης προστασίας στο ενεργό υλικό έναντι των περιβαλλοντικών συνθηκών (π.χ. θερμότητα, φως, υγρασία).
7. Διαλυτότητα σε διαλύτες αποδεκτούς στη βιομηχανία τροφίμων, όπως νερό ή αιθανόλη.
8. Αδυναμία αντίδρασης με το ενεργό υλικό.
9. Δυνατότητα καθορισμένων συνθηκών εγκλεισμού με σκοπό την απελευθέρωση, όποτε αυτό είναι σκόπιμο.
10. Να είναι σχετικά οικονομικό τόσο στη διαδικασία παραγωγής όσο και στις ποσότητες που απαιτούνται για την παραγωγή κατάλληλων εμπλουτισμένων προϊόντων (Shahidi et al., 1993).

Τα συνήθως χρησιμοποιούμενα υλικά επικάλυψης συνοψίζονται παρακάτω.

Λιπίδια

1. Κηρώδη λιπαρά

Τα κηρώδη λιπαρά (κεριά) χρησιμοποιούνται συνήθως ως επικαλύψεις λιπιδίων για τον εγκλεισμό συστατικών τροφίμων, ειδικά για ενθυλάκωση υδατοδιαλυτών συστατικών. Το 1980, κηρώδη λιπαρά χρησιμοποιήθηκαν σύμφωνα με τον Ομοσπονδιακό Νόμο περί Τροφίμων, Φαρμάκων και Καλλυντικών, στις Η.Π.Α., στη σύνθεση μικροκαψουλών για ενθυλάκωση αρωματικών ουσιών και εκχυλισμάτων μπαχαρικών σε κατεψυγμένα γεύματα. Οι επικαλύψεις κεριού εφαρμόζονται και σε φρέσκα φρούτα και λαχανικά για να παρατείνουν τη διάρκεια αποθήκευσης μετά τη συγκομιδή. Τα βρώσιμα κεριά παρουσιάζουν σημαντικά καλύτερες ιδιότητες, όσον αφορά τη μεταφορά υγρασίας, σε σχέση με τις περισσότερες λιπιδικές ή μη επικαλύψεις (Shahidi et al., 1993).

2. Λιποσώματα

Ένα λιπόσωμα (ή λιπιδικό κυστίδιο) ορίζεται ως μία δομική ένωση λιπιδικών διπλών στοιβάδων που περικλείουν έναν αριθμό διαμερισμάτων. Καθώς παρασκευάζονται με ποικίλες τεχνικές, τα λιποσώματα αποτελούνται από μία, λίγες ή πολλές ομόκεντρες μεμβράνες διπλοστιβάδας και έχουν μέγεθος διαμέτρου περίπου 25 nm. Τα λιποσώματα έχουν μελετηθεί εκτενώς τα τελευταία χρόνια στον ιατρικό και φαρμακευτικό τομέα λόγω της πιθανής χρήσης τους ως στοχευμένοι φορείς εγκλεισμού φαρμάκων, συμπεριλαμβανομένων των βιοδραστικών μακρομορίων. Οι τεχνολογίες λιποσωματικού μικροεγκλεισμού έχουν, πλέον, αναπτυχθεί σε τέτοιο σημείο που να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μία ποικιλία από εμπορικές εφαρμογές (Shahidi et al., 1993).

Πρωτεΐνες

Ως σημαντικό θρεπτικό συστατικό στα τρόφιμα, οι πρωτεΐνες διαθέτουν πολλές εξαιρετικές ιδιότητες που τους επιτρέπουν να χρησιμοποιούνται ως φορείς για τον εγκλεισμό συστατικών τροφίμων. Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη πρωτεΐνη για την ενθυλάκωση συστατικών τροφίμων είναι η ζελατίνη, παρόλο που για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται και άλλες πρωτεΐνες. Η ζελατίνη είναι μία υδατοδιαλυτή πρωτεΐνη που προέρχεται από το κολλαγόνο. Αποτελεί ένα πολύτιμο υλικό, καθώς παρουσιάζει ιδιότητες όπως, η μη τοξικότητα και είναι αρκετά οικονομικό και ευρέως εμπορικά διαθέσιμο. Η ζελατίνη εμφανίζει ικανότητα σχηματισμού φιλμ καθώς και άλλα ιδανικά χημικά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, απαραίτητα για τη διαδικασία του μικροεγκλεισμού (Shahidi et al., 1993).

Υδατάνθρακες

Οι υδατάνθρακες αποτελούνται από μονοσακχαρίτες, ολιγοσακχαρίτες και πολυσακχαρίτες. Ωστόσο, λόγω της τεράστιας μοριακής τους δομής και της ικανότητάς τους να παγιδεύουν στη δομή τους διάφορες ουσίες, θεωρούνται από τα πιο κατάλληλα δομικά στοιχεία για χρήση ως φορείς εγκλεισμού. Οι πολυσακχαρίτες είναι φυσικά πολυμερή μονοσακχαριτών που ποικίλλουν ως προς τον τύπο, τον αριθμό, την κατανομή και τη σύνδεση των μονομερών στην αλυσίδα. Έχουν προσελκύσει μεγάλη προσοχή για τη χρήση τους ως μήτρες μικροεγκλεισμού θρεπτικών συστατικών τροφίμων, επειδή χρησιμοποιούνται ήδη ευρέως ως ασφαλή και φθηνά συστατικά τροφίμων (Fathi et al., 2014).

Άμυλο

Το άμυλο παρουσιάζει μία ενδιαφέρουσα ιδιότητα στη δέσμευση γευστικών συστατικών. Λόγω της ικανότητας του κλάσματος της αμυλόζης να σχηματίζει ελικοειδείς δομές, το άμυλο μπορεί να δεσμεύσει μόρια γευστικών παραγόντων, σχηματίζοντας έτσι πολύ σταθερές δομές. Το άμυλο, ωστόσο είναι υδρόφιλο και τα προϊόντα υδρόλυσης του αμύλου δεν προσφέρουν ιδιαίτερες ιδιότητες γαλακτωματοποίησης στα συστατικά που ενθυλακώνονται (Nedović et al., 2013).

Υδροκολλοειδή

Μία κατηγορία υλικών που χρησιμοποιούνται συχνά για τις ικανότητές τους είναι τα υδροκολλοειδή ή, πιο συχνά, κόμμεα. Αυτές οι ενώσεις είναι πολυμερή μακράς αλυσίδας που προκαλούν διόγκωση όταν διαλύονται ή διασπείρονται μέσα στο νερό. ή έχουν ως αποτέλεσμα τη μεγάλη αύξηση του ιξώδους, αν και ορισμένα κόμμεα μπορούν να σχηματίσουν πηκτή. Τα κόμμεα χρησιμοποιούνται συνήθως ως συστατικά υφής. Χρησιμοποιούνται, όμως, επίσης και σε διεργασίες, όπως ο εγκλεισμός, η σταθεροποίηση του γαλακτώματος, η εναιώρηση σωματιδίων, ο έλεγχος του βαθμού κρυστάλλωσης και η αναστολή της απελευθέρωσης νερού από επεξεργασμένα τρόφιμα. Τα βρώσιμα κόμμεα λαμβάνονται από μία μεγάλη ποικιλία πηγών. Τα περισσότερα προέρχονται από φυτικές πρώτες ύλες όπως φύκια, σπόρους και εκκρίματα δέντρων. Άλλα είναι προϊόντα μικροβιακής βιοσύνθεσης και άλλα παράγονται με χημική τροποποίηση φυσικών πολυσακχαριτών (Shahidi et al., 1993).

Αλγινικά

Το αλγινικό οξύ είναι ένα γραμμικό πολυμερές αποτελούμενο από δύο ουρονικά οξέα, το D-μαννουρονικό (M) και το L-γουλουρονικό (G). Η σύνδεση μεταξύ των μονομερών είναι τύπου β-(1→4). Τα οξέα αυτά μέσα στο πολυμερές βρίσκονται υπό μορφή ομογενών ομάδων πολυ-M ή πολυ-G, οι οποίες χωρίζονται από περιοχές που εναλλάσσονται (G-M-G-M). Τα αλγινικά έχουν βρει χρήση σε ποικιλία προϊόντων, συμπεριλαμβανομένης της ενθυλάκωσης συστατικών τροφίμων. Έχει αναφερθεί ότι τα υδατοδιαλυτά αλγινικά ήταν ικανά να χρησιμοποιηθούν ως φορείς εγκλεισμού με υγρό υλικό πυρήνα. Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν στον εγκλεισμό ουσιών με υψηλό ιξώδες και υψηλή περιεκτικότητα σε λιπαρά, με τη μορφή του αλγινικού ασβεστίου (Shahidi et al., 1993).

Άγαρ

Θεωρείται ένας παράγοντας με εξαιρετική ικανότητα να σχηματίζει πηκτή σε συγκεντρώσεις που φτάνουν το 0,04%. Οι ιδιότητες σχηματισμού πηκτής, η αντοχή στη θερμότητα των πηγμάτων, και η διαφορά μεταξύ των θερμοκρασιών σχηματισμού πηκτής και τήξης είναι οι κύριοι λόγοι για την επιλογή του άγαρ ως μέσο εγκλεισμού. Το άγαρ προερχόμενο από τα μικροφύκη *Chlorella sp.* έχει χρησιμοποιηθεί για τον εγκλεισμό γευστικών παραγόντων (Shahidi et al., 1993).

Αραβικό Κόμμα

Το κόμμα ακακίας, ή αραβικό κόμμα, είναι ένα πολυμερές που αποτελείται κυρίως από D-γλυκουρονικό οξύ, L-ραμνόζη, D-γαλακτόζη και L-αραβινόζη και περίπου 5% πρωτεΐνη. Αυτό το κλάσμα πρωτεΐνης είναι υπεύθυνο για τις ιδιότητες γαλακτωματοποίησης του κόμματος. Το αραβικό κόμμα αποτελεί κλασσικό κόμμα που επιλέγεται για τον εγκλεισμό μικροθρεπτικών συστατικών μέσω ξήρανσης με ψεκασμό. Μία ενδιαφέρουσα και μοναδική ιδιότητα του κόμματος αυτού είναι το χαμηλό ιξώδες των υδατικών διαλυμάτων που σχηματίζει. Τα περισσότερα άλλα κόμματα δίνουν διαλύματα με υψηλό ιξώδες ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις της τάξης του 1%. Ο ψεκασμός τέτοιων παχύρρευστων γαλακτωμάτων είναι αδύνατος, καθιστώντας αυτά τα κόμματα μη ενδεδειγμένα για χρήση, ειδικά ως μέσα ενθυλάκωσης γευστικών συστατικών. Το αραβικό κόμμα σχηματίζει αρκετά σταθερά υδατικά γαλακτώματα με αρωματικά έλαια. Σε σύγκριση με τη μαλτοδεξτρίνη, το αραβικό κόμμα παρουσιάζει καλύτερες ιδιότητες όσον αφορά τη διατήρηση του αρώματος κατά την ξήρανση και την αποθήκευση σε περιβάλλον με υγρασία (Shahidi et al., 1993; Cozic et al., 2009).

Κόμμι Τραγακανθάνης

Το κόμμι τραγακανθάνης ως βιοσυμβατό και βιοαποικοδομήσιμο πολυμερές με καλές ιδιότητες, συμπεριλαμβανομένης της ικανότητας γαλακτωματοποίησης και της αύξησης του ιξώδους, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υλικό μήτρας για τον εγκλεισμό διαφορετικών ενώσεων.

Το κόμμι τραγακανθάνης (TG) είναι ένας φυσικός πολυσακχαρίτης που εκκρίνεται αυθόρμητα ή με απόξυση του φλοιού σε διάφορα είδη του φυτού *Astragalus*. Το *Astragalus gummifer* είναι το πιο διάσημο είδος αυτού του φυτού. Το κόμμι τραγακανθάνης λαμβάνεται σε δύο διαφορετικές μορφές (κορδέλα ή νιφάδες). Το κόμμι τραγακανθάνης είναι σχεδόν αδιάλυτο στο νερό, αλλά διογκώνεται για να σχηματίσει ένα άκαμπτο πήγμα λόγω της δομής του. Αυτός ο πολυσακχαρίτης αποτελείται από δύο κλάσματα. Το ένα είναι υδατοδιαλυτό και διακλαδισμένο σε υψηλό βαθμό (30-40%) και ονομάζεται ταραγκανθίνη. Περιέχει σάκχαρα όπως L-αραβινόζη, L-φουκόζη, D-μαννόζη, D-γλυκόζη, D-γαλακτόζη και D-ξυλόζη. Το άλλο είναι αδιάλυτο αλλά διογκώνεται από το νερό (60-70%) και ονομάζεται μπασσορίνη. Περιέχει L-φουκόζη, D-ξυλόζη, D-γαλακτουρονικό οξύ, D-γαλακτόζη και L-ραμνόζη. Αυτά τα δύο συστατικά διαφέρουν ως προς τη μορφή και τη δομή τους. Η τραγακανθάνη και η μπασσορίνη έχουν σφαιροειδές και ραβδοειδές μοριακό σχήμα, αντίστοιχα.

Οι ομάδες υδροξυλίου και καρβοξυλικού οξέος στη δομή του κόμμιος τραγακανθάνης βρίσκονται στις κατάλληλες θέσεις για αντίδραση με αντιδραστήρια διασταύρωσης. Το κόμμι τραγακανθάνης δεν έχει αλλεργιογόνες, μεταλλαξιγόνες, καρκινογόνες και τοξικολογικές επιδράσεις στον ανθρώπινο οργανισμό και αποτελεί κατάλληλο μέσο για την ανάπτυξη των κυττάρων. Το κόμμι τραγακανθάνης έχει γίνει αποδεκτό από το 1961 ως γενικά αναγνωρισμένο ως ασφαλές (GRAS) σε επίπεδο 0,2–1,3% και στην Ευρώπη έχει τον αριθμό E413 στον κατάλογο των πρόσθετων που έχουν εγκριθεί από την Επιστημονική Επιτροπή Τροφίμων της Ευρωπαϊκής Κοινότητας.

Επιπρόσθετα, χρησιμοποιείται ευρέως σε διάφορους τομείς όπως σε βιομηχανίες τροφίμων, φαρμακευτικών προϊόντων και καλλυντικών, ενεργώντας ως σταθεροποιητής, γαλακτωματοποιητής, υποκατάστατο λιπαρών και παράγοντας διασταύρωσης. Οι φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες του κόμμιος τραγακανθάνης συμπεριλαμβανομένης της δομής, της θερμικής συμπεριφοράς, της γαλακτωματοποίησης, του ιξώδους, της οξύτητας, της σταθερότητας, καθώς και των ρεολογικών και αντιβακτηριακών ιδιοτήτων, της βιοσυμβατότητας και της βιοαποδομησιμότητας έχουν αναφερθεί από διάφορους ερευνητές. Τα τελευταία χρόνια, έχουν αναφερθεί αρκετές εργασίες σχετικά με την

εφαρμογή κόμμεος τραγακανθάνης στην επίδεση πληγών και εγκαυμάτων, στη σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου, σε μεμβράνες υδροπηκτής, ως υπεραπορροφητική μήτρα υδροπηκτής δισκίων υδροχλωρικής βεραπαμίλης και ως μήτρα για ακινητοποίηση κυττάρων και εγκλεισμό φαρμάκων (Ghayemrour et al., 2015).

1.4.4. Εγκλεισμός Σιδήρου προς εμπλουτισμό τροφίμων

Ο εμπλουτισμός των τροφίμων με σίδηρο θεωρείται μία οικονομικά αποδοτική και μακροπρόθεσμη λύση που στοχεύει στη μείωση της ανεπάρκειας σιδήρου. Η άμεση προσθήκη σιδήρου σε προϊόντα διατροφής μπορεί, ωστόσο, να προκαλέσει ανεπιθύμητες αλλαγές στις οργανοληπτικές ιδιότητες του τροφίμου, ενώ παράλληλα επιταχύνει τις οξειδωτικές δράσεις. Είναι, επίσης, γνωστό ότι ο σίδηρος έχει την ικανότητα να αλληλεπιδρά με άλλα συστατικά των τροφίμων (πρωτεΐνες, λιπίδια), γεγονός που μπορεί να μειώσει τη βιοδιαθεσιμότητα αυτού του ιχνοστοιχείου (Kumar et al., 2020).

Λύση του προβλήματος είναι η παραγωγή ενός φυσικού φραγμού μεταξύ ενός εδώδιμου υλικού και του σιδήρου δηλαδή ο εγκλεισμός του σιδήρου. Η ξήρανση με ψεκασμό είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος μικροεγκλεισμού, διότι είναι εύκολη στη λειτουργία, παρέχει υψηλό ρυθμό παραγωγής, έχει χαμηλό κόστος λειτουργίας και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε βιομηχανική κλίμακα. Επίσης η συγκεκριμένη μέθοδος επιτρέπει τη χρήση μεγάλης ποικιλίας μέσω ενθυλάκωσης (Pratap-Singh et al., 2021). Έχουν χρησιμοποιηθεί διαφορετικές μήτρες για τον εγκλεισμό σιδήρου προς εμπλουτισμό τροφίμων, όπως μικροδομές με σωματίδια γαλακτώματος, λιπώματα, τροποποιημένα αλγινικά, υδρολυμένη γλυκομαννάνη, μικροσωματίδια μαλτοδεξτρίνης και πρωτεΐνη ορού γάλακτος (Naktinienė et al., 2021).

Σε μελέτη, επιτεύχθηκε ο εγκλεισμός σιδήρου σε μείγμα αραβικού κόμμεος, μαλτοδεξτρίνης και τροποποιημένου άμυλου χρησιμοποιώντας μία τροποποιημένη μέθοδο με εξάτμιση του διαλύτη. Οι μικροκάψουλες που παρασκευάστηκαν με αραβικό κόμμι, μαλτοδεξτρίνη και τροποποιημένο άμυλο σε αναλογία 4:1:1 και αναλογία αλκοόλης 1:10, έδειξαν σταθερότητα και μέγιστη απόδοση εγκλεισμού 91,58%. Εξωτερικώς, η μορφολογία των μικροκαψουλών σιδήρου που προέκυψαν αποκάλυψε ελαφρώς κυκλική δομή, με ελάχιστες ρωγμές και βαθουλώματα στην επιφάνεια. Το μέγεθος των σωματιδίων, όπως αναλύθηκε με μικροσκόπιο ανεστραμμένου φωτός, ήταν στην περιοχή από 6,84-33,42 μm. Οι μικροκάψουλες σιδήρου χρησιμοποιήθηκαν στην ίδια μελέτη για τον εμπλουτισμό γάλακτος και αξιολογήθηκαν για τα οργανοληπτικά τους χαρακτηριστικά και την οξειδωτική

τους σταθερότητα. Οι οργανοληπτικές βαθμολογίες του γάλακτος εμπλουτισμένου με άλας σιδήρου ήταν σημαντικά χαμηλότερες σε σύγκριση με το εμπλουτισμένο γάλα με μικροκάψουλες σιδήρου κατά την αποθήκευση. Τα δείγματα γάλακτος που είχαν εμπλουτιστεί με μικροκάψουλες σιδήρου εμφάνισαν σημαντικά υψηλότερη *in vitro* βιοδιαθεσιμότητα σιδήρου σε σύγκριση με τα δείγματα ελέγχου (μη εμπλουτισμένα) και εκείνα που είχαν εμπλουτιστεί με άλας σιδήρου (Gurpta et al., 2015).

Σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας κόμμι τραγακανθάνης ως μήτρα εγκλεισμού και $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ως πηγή του άλατος σιδήρου, με τη μέθοδο εξάτμισης διαλύτη, η υψηλότερη απόδοση εγκλεισμού που επιτεύχθηκε ήταν 61,88%. Τα φάσματα FTIR έδειξαν τον εγκλεισμό του σιδήρου στο κόμμι τραγακανθάνης, με μέσο μέγεθος σωματιδίων τα 55,31 μm . Τα αποτελέσματα που αφορούν στην απελευθέρωση των θρεπτικών συστατικών, έδειξαν απελευθέρωση σιδήρου σε προσομοίωση γαστρικού υγρού σε ποσοστά έως 80%. Αυτός ο τρόπος απελευθέρωσης θεωρείται ευνοϊκός για την απορρόφηση σιδήρου στο δωδεκαδάκτυλο και ως εκ τούτου, το κόμμι τραγακανθάνης θεωρείται ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως κατάλληλο υλικό μήτρας για τον μικροεγκλεισμό θρεπτικών συστατικών (Asghari-Varzaneh et al., 2017).

Άλλη μία μελέτη που πραγματοποιήθηκε πρόσφατα στην οποία θειικός σίδηρος εγκλείστηκε σε χιτοζάνη μέσω ξήρανσης με ψεκασμό παράγοντας οξυανθεκτικές μικροκάψουλες που χρησιμοποιήθηκαν μαζί με ιώδιο για τον εμπλουτισμό αλατιού, έδειξε πως σε θερμοκρασία 130 °C και ταχύτητα ροής 2,3 mL/min ελήφθησαν οι βέλτιστες κάψουλες με διάμετρο 10mm και η απόδοση εγκλεισμού ήταν 72%. Ο εγκλεισμός του σιδήρου απέτρεψε τις αλληλεπιδράσεις του με το ιώδιο και τις απώλειες ιωδίου (Dueik et al., 2017).

Ακόμη, σε μελέτη έχει πραγματοποιηθεί εμπλουτισμός ροφημάτων γιαουρτιού με εγκλεισμένο σίδηρο και ασκορβικό οξύ με μέσο ενθυλάκωσης τη μονοστεατική πολυγλυκερόλη (PGMS). Η αναλογία φορέα : πυρήνα ήταν 5:1 και ο εγκλεισμός πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της ψύξης με ψεκασμό. Το μέγεθος των μικροκαψουλών σύμφωνα με αυτήν τη μελέτη ήταν 2-5 μm και η υψηλότερη απόδοση εγκλεισμού 73% για το σίδηρο και 95% για το ασκορβικό οξύ. Με τη χρήση εγκλεισμένου σιδήρου έναντι ελεύθερου σιδήρου, ο χρόνος ζύμωσης που απαιτείται για να φτάσει το γιαούρτι σε pH 4,2 δεν επηρεάστηκε, ενώ ο εμπλουτισμός του ροφήματος γιαουρτιού με ελεύθερο σίδηρο μείωσε το pH κατά τη διάρκεια αποθήκευσης. Όσον αφορά τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, παρατηρήθηκε πως τα δείγματα γιαουρτιού εμπλουτισμένα με μη

εγκλεισμένο σίδηρο έδειξαν σημαντικά υψηλή βαθμολογία συπτικότητας (Kim et al., 2003).

Σε έρευνα του 2021, για τον εγκλεισμό δύο θρεπτικών συστατικών ταυτόχρονα (σιδήρου και ψευδάργυρου), δοκιμάστηκε η ικανότητα δύο φορέων εγκλεισμού: της πρωτεΐνης ορού γάλακτος και υδατικού φορέα με βάση το άμυλο. Ο εγκλεισμός πραγματοποιήθηκε με ξήρανση με ψεκασμό. Η απόδοση εγκλεισμού για τον σίδηρο ήταν πάνω από 97% και του ψευδάργυρου ήταν 52%. Όσον αφορά τη βιοδιαθεσιμότητα, οι μικροκάψουλες απελευθέρωσαν σχεδόν 100% του σιδήρου και του ψευδάργυρου σε 30 min και pH 2,0, ενώ σε συνθήκες εντερικής πέψης (pH 6,6), απελευθερώθηκε το 100% των εγκλεισμένων θρεπτικών συστατικών σε 45 min. Γενικότερα, ο ταυτόχρονος εγκλεισμός δύο θρεπτικών συστατικών σε πρωτεΐνη ορού γάλακτος έχει πολλά περιθώρια εξέλιξης λόγω της ιδιότητας του σιδήρου να συνδέεται με τις καρβοξυλικές ομάδες των αμινοξέων αυτού του φορέα εγκλεισμού. Αυτό αποδίδεται στην ηλεκτροαρνητικότητα και τη χαμηλή ατομική ακτίνα του σιδήρου. Ως αποτέλεσμα η απόδοση εγκλεισμού του ψευδάργυρου είναι χαμηλή (Pratap-Singh et al., 2021).

2. Πειραματικό Μέρος

2.1. Σκοπός

Σκοπός αυτής της εργασίας είναι ο εμπλουτισμός των προϊόντων ρυζιού με εγκλεισμένο σίδηρο και θειαμίνη. Τα προϊόντα ρυζιού είναι μία εύλογη επιλογή για εμπλουτισμό με θρεπτικά συστατικά, καθώς καταναλώνονται ως βασική τροφή σε πολλές χώρες παγκοσμίως. Εξαιτίας της κατεργασίας του ρυζιού πριν την κατανάλωση, πολλά θρεπτικά συστατικά χάνονται, με αποτέλεσμα να υποβαθμίζεται η ποιότητά του. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος, ενδείκνυται ο εμπλουτισμός των προϊόντων ρυζιού, ούτως ώστε να ανακτηθούν ή και να ενισχυθούν οι αρχικά περιεχόμενες ποσότητες θρεπτικών συστατικών. Με τον εμπλουτισμό όμως των προϊόντων ρυζιού με ελεύθερο σίδηρο και θειαμίνη προκύπτουν περιορισμοί όπως π.χ. ανεπιθύμητες μεταβολές στις οργανοληπτικές ιδιότητες και μειωμένη βιοδιαθεσιμότητα των θρεπτικών στα τελικά προϊόντα. Οι περιορισμοί αυτοί μπορούν να αντιμετωπιστούν επιτυχώς μέσω του εμπλουτισμού με εγκλεισμένο σίδηρο και θειαμίνη έναντι των ελεύθερων μορφών τους, καθώς ο εγκλεισμός θρεπτικών συστατικών αποτελεί μία τεχνική η οποία αποδεδειγμένα αυξάνει τη βιοδιαθεσιμότητα της εγκλεισμένης ουσίας και προστατεύει τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του προϊόντος.

Επομένως, η πειραματική διαδικασία χωρίζεται σε δύο μέρη: 1) εγκλεισμός των θρεπτικών συστατικών και 2) εμπλουτισμός των προϊόντων ρυζιού μέσω εμφάνισης. Στο πρώτο μέρος, ο εγκλεισμός σιδήρου και θειαμίνης πραγματοποιείται με δύο διαφορετικές μεθόδους και με χρήση δύο διαφορετικών εγκλειστικών μέσων. Στη συνέχεια τα προϊόντα εγκλεισμού που προέκυψαν με τη μέγιστη απόδοση εγκλεισμού ενσωματώνονται σε τρία είδη ρυζιού μέσω εμφάνισης. Για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων, η περιεκτικότητα των θρεπτικών συστατικών υπολογίζεται διαδοχικά σε εμπλουτισμένα και μη δείγματα ρυζιού σε αρχική κατάσταση (μη μαγειρεμένα) όπως και σε μαγειρεμένα δείγματα ρυζιού. Έπειτα πραγματοποιείται μία προσομοίωση του βιολογικού συστήματος πέψης, προκειμένου να μελετηθεί η βιοδιαθεσιμότητα των θρεπτικών στα μαγειρεμένα δείγματα εμπλουτισμένου ρυζιού.

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

2.2.Υλικά και Μέθοδοι

2.2.1.Αντιδραστήρια, Πρώτες Ύλες και Όργανα Εργαστηρίου

Για την παρασκευή των προϊόντων εγκλεισμού με δύο μεθόδους, τον εμπλουτισμό και το μαγείρεμα τριών προϊόντων ρυζιού, τον προσδιορισμό των θρεπτικών συστατικών (Θειαμίνη και Σίδηρος), τη μελέτη των ιδιοτήτων του ρυζιού καθώς και την προσομοίωση βιολογικής πέψης χρησιμοποιήθηκαν οι πρώτες ύλες, τα χημικά αντιδραστήρια, τα όργανα και οι συσκευές που παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 11: Αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στο πειραματικό μέρος.

Αντιδραστήριο	Μοριακός Τύπος	Προμηθευτής
Πυρήνας για τον εγκλεισμό Σιδήρου		
Ένυδρος θειικός σίδηρος	FeSO ₄ x 7H ₂ O	Alfa Aesar
Ασκορβικό οξύ 99%	C ₆ H ₈ O ₆	Alfa Aesar
Πυρήνας για τον εγκλεισμό Θειαμίνης		
Μονονιτρική Θειαμίνη	C ₁₂ H ₁₇ N ₅ O ₄ S	Tokyo Chemical Industry
Φορείς εγκλεισμού		
Αραβικό κόμμι	C ₁₂ H ₃₆	Acros Organics
Πηκτίνη	C ₆ H ₁₀ O ₇	CPKelco
Κόμμι Τραγακανθάνης	C ₁₀ H ₃₀	Cakecraft Essentials
Πρόσθετα υλικά για την παραγωγή εγκλειστικού προϊόντος		
Απιονισμένο νερό	H ₂ O	-
Αιθανόλη 96%	C ₂ H ₅ OH	-
Υλικά και Αντιδραστήρια αναλυτικών μεθόδων		
Ορθο-φαινανθρολίνη (1,10-Phenanthroline)	C ₃₆ H ₂₄ FeN ₆ ⁺²	Acros Organics

Υδροξείδιο του νατρίου 4N	NaOH 4N	-
Υδροχλωρικό οξύ 1M	HCl 1M	-
Αντιδραστήρια προσομοίωσης πέψης		
Πεψίνη (Pepsin)	C ₆ H ₆ Cl ₆	Sigma-Aldrich
Παγκρεατίνη (Pancreatin)	C ₂₀ H ₂₈ O ₂	-
Χολικά συστατικά (Bile extract)	C ₂₄ H ₄₀ O ₅	-
Υδροχλωρικό οξύ 0,1 N	HCl 0,1 N	-
Διττανθρακικό Νάτριο	NaHCO ₃ 0,1 M	-

Τα προϊόντα ρυζιού και τα εγκλειστικά μέσα που χρησιμοποιήθηκαν στο πειραματικό μέρος είναι τα εξής:

- **P:** Μακρύκοκκο Ρύζι Parboiled (Alpha Beta)
- **PW:** Λευκό Μακρύκοκκο Ρύζι Parboiled (Alpha Beta έτοιμο σε 10 min)
- **PB:** Καστανό Parboiled ρύζι (Agrino έτοιμο σε 10 min)
- **GA-P:** Αραβικό κόμμα και Πηκτίνη
- **GT:** Κόμμα Τραγακανθάνης

Για το παρόν κεφάλαιο χρησιμοποιούνται οι ανωτέρω συντομογραφίες.

Πίνακας 12: Όργανα και συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν στο πειραματικό μέρος.

Εργαστηριακό όργανο/συσκευή και Μοντέλο
Αναδευτήρας τύπου Vortex
Αναλυτής υφής (Stable Micro Systems/TA-XT2i, UK) με στέλεχος TA-45 Craftknife
Ηλεκτρικό Μίξερ (coffee bean grinder)
Ηλεκτρονικό pH-μετρο (340i, Clarkson Laboratory & Supply Inc., Germany)
Ηλεκτρονικός ζυγός (620C, Precisa Instruments, Switzerland)
Θερμαινόμενες πλάκες ανάδευσης (IKA-WERKE EURO-ST, GmbH & CO.KG, Staufen, Germany)
Λουτρό Υπερήχων (Elmasonic S 30)
Μετρητής ενεργότητας νερού, Pawkit 13 water activity meter (Decagon, Pullman, WA, USA).
Ξηραντήρας
Συσκευή Freeze Drying (Christ/Alpha 1-4DL, UK)
Συσκευή HPLC (Hewlett Packard, 1100 FLD-UV detector, Waldbronn, Germany)
Υδατόλουτρο (KOTTERMANN)
Φασματόμετρο Ορατού φωτός (Hitachi/U-2900, Japan)
Φυγόκεντρος (Thermo scientific, Megaluge 16R)
Χρωματόμετρο (Konica – Minolta/CR-200)
Ψεκαστήρας (οικιακής χρήσης)

Χρησιμοποιήθηκαν επίσης βασικά υαλικά/πορσελάνινα σκεύη του εργαστηρίου (ποτήρια ζέσεως, ογκομετρικές φιάλες, κωνικές φιάλες, ογκομετρικοί κύλινδροι, χωνιά διήθησης, σιφώνια πλήρωσης και μέτρησης, ύαλοι ωρολογίου, χωνευτήρια, χωνί διήθησης υπό κενό Buchner, γουδί, γουδοχέρι) και ειδικός εξοπλισμός/αναλώσιμα (πουάρ τριών βαλβίδων,

πιπέτες, υδροβολείς, τρυβλία, μαγνήτες ανάδευσης, φίλτρα PTFE 0,45 μm, πλαστικές σύριγγες των 5 mL, διηθητικό χαρτί, φύλλα αλουμινίου).

2.3. Πειραματική Διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία διεξήχθη κατά στάδια ως εξής:

A) Εγκλεισμός των θρεπτικών συστατικών (Σιδήρου και Θειαμίνης) με:

- Φορέα εγκλεισμού την υδροπηκτή από Αραβικό Κόμμι - Πηκτίνη με τροποποιημένη μέθοδο εξάτμισης διαλύτη
- Φορέα εγκλεισμού την υδροπηκτή κόμμεος Τραγκακάνθης με τη μέθοδο εξάτμισης διαλύτη.

B) Εμπλουτισμός των προϊόντων ρυζιού με:

- Τα θρεπτικά συστατικά σε ελεύθερη μορφή
- Τα εγκλεισμένα θρεπτικά από τις δύο ανωτέρω μεθόδους

Γ) Μαγείρεμα των εμπλουτισμένων και μη εμπλουτισμένων ρυζιών.

Ο έλεγχος της περιεκτικότητας σε θρεπτικά συστατικά γίνεται σε μη μαγειρεμένα προϊόντα ρυζιού, σε μαγειρεμένα προϊόντα ρυζιού και σε προϊόντα ρυζιού που έχουν υποστεί μία προσομοίωση γαστρεντερικής πέψης του οργανισμού είτε σε εμπλουτισμένα ή μη εμπλουτισμένα δείγματα ρυζιού.

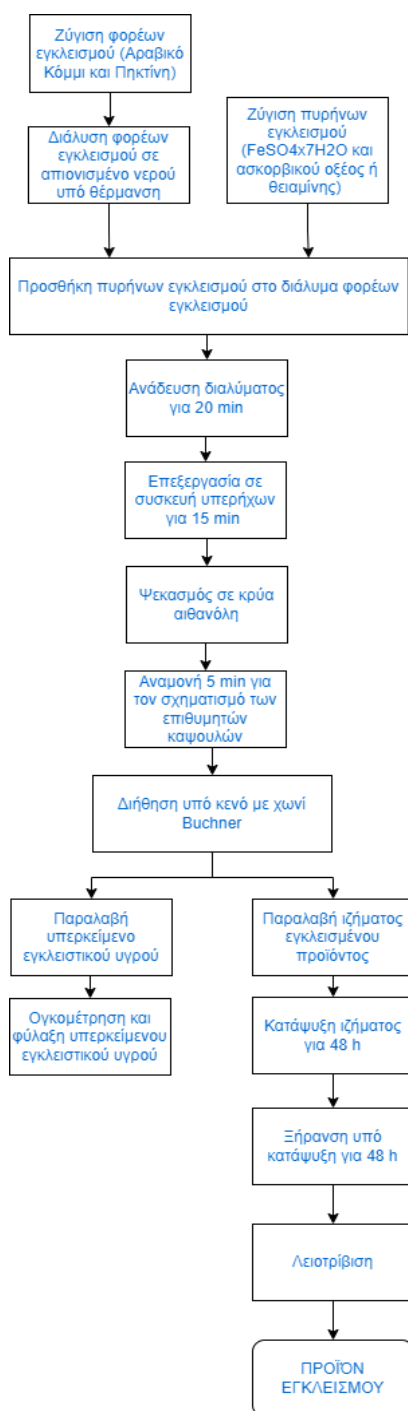
Εν συνεχεία περιγράφονται αναλυτικά οι διαδικασίες και οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν ανά πειραματικό στάδιο.

2.3.1. Πειραματική Διαδικασία Εγκλεισμού

Για τον εγκλεισμό του σιδήρου και της θειαμίνης εφαρμόζεται στην πρώτη περίπτωση η τροποποιημένη μέθοδος εξάτμισης διαλύτη (modified solvent evaporation method) (Gurpta et al., 2014). Στη δεύτερη περίπτωση εφαρμόζεται η μέθοδος εξάτμισης διαλύτη (microencapsulation in gum tragacanth hydrogel using solvent evaporation method) (Asghari-Varzaneh et al., 2017).

Στη συνέχεια απεικονίζονται τα διαγράμματα ροής κάθε μεθόδου. Έπειτα περιγράφεται χωριστά κάθε στάδιο της πειραματικής διαδικασίας εγκλεισμού.

2.3.1.1. Πειραματική Διαδικασία Εγκλεισμού σε Αραβικό κόμμα και Πηκτίνη με τροποποιημένη μέθοδο εξάτμισης διαλύτη



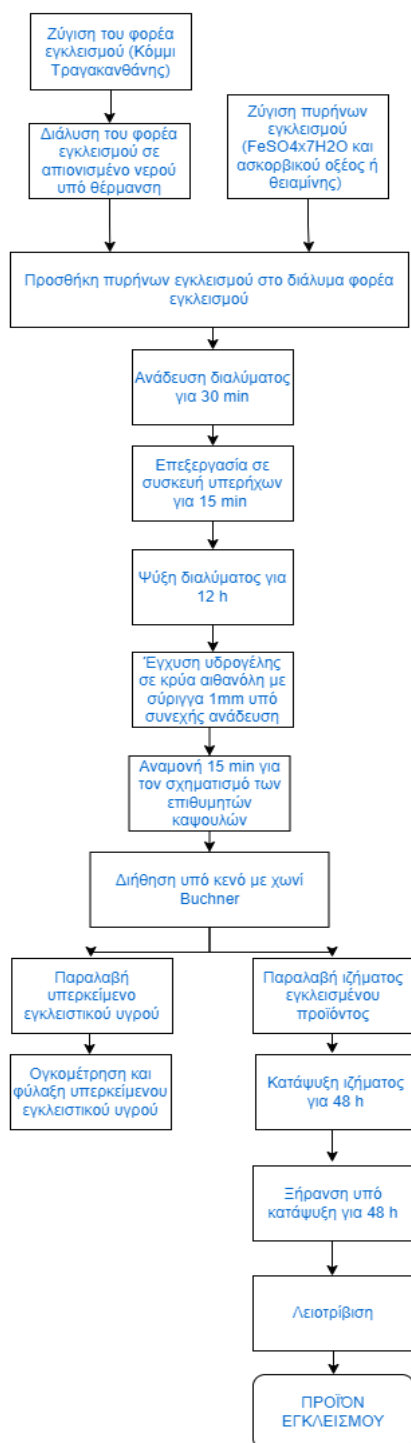
Εικόνα 9 Διάγραμμα Ροής Μεθόδου Εγκλεισμού σε Αραβικό Κόμμα και Πηκτίνη

1. Ζύγιση φορέων εγκλεισμού (Αραβικό Κόμμα και Πηκτίνη): Σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας εντός σκαφιδίου ζυγίζεται το Αραβικό κόμμα και η Πηκτίνη σε αναλογία 2:1. Η αναλογία φορέων εγκλεισμού προς πυρήνα είναι 20:1.
2. Ζύγιση $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ και Ασκορβικού Οξέος ή ζύγιση Θειαμίνης: Σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας εντός σκαφιδίου ζυγίζεται η κατάλληλη ποσότητα Σιδήρου και Ασκορβικού Οξέος ή Θειαμίνης. Στην πρώτη περίπτωση, η αναλογία του σιδήρου προς το Ασκορβικό οξύ είναι 15:1.
3. Διάλυση φορέων εγκλεισμού σε απιονισμένο νερό υπό θέρμανση: Η ποσότητα των φορέων εγκλεισμού που έχει ζυγιστεί μεταφέρεται εντός ποτηριού ζέσεως των 100 mL με επαρκή ποσότητα απιονισμένου νερού, το οποίο θερμαίνεται στους 60 °C. Ακολουθεί ανάδευση με χρήση μαγνήτη μέχρι τελικής διάλυσης των εγκλειστικών μέσων.
4. Ανάδευση διαλύματος για 20 min: Στο διάλυμα των εγκλειστικών φορέων προστίθεται το άλας του σιδήρου και το ασκορβικό οξύ ή η θειαμίνη και αναδεύονται μαζί, με τη χρήση μαγνήτη. Η ανάδευση του διαλύματος γίνεται για 20 min, ώστε να προκύψουν οι επιθυμητοί δεσμοί μεταξύ τους.
5. Επεξεργασία σε συσκευή υπερήχων: Το διάλυμα υφίσταται επεξεργασία σε υπερήχους για 15 min, ώστε να απαλλαγεί από φυσαλίδες αέρα και να συνεχιστεί η ανάπτυξη των επιθυμητών δεσμών ανάμεσα στα μέσα εγκλεισμού και τους πυρήνες εγκλεισμού. Κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας το νερό του λουτρού της συσκευής υπερήχων πρέπει να βρίσκεται στους 5-10 °C, για αυτό πριν τη χρήση της συσκευής τοποθετείται πάγος στο νερό.
6. Ψεκάσμος σε αιθανόλη: Η αιθανόλη χρησιμοποιείται ως μέσο αφυδάτωσης, διότι αφυδατώνει τα υλικά εγκλεισμού, όταν έρχονται σε επαφή, συμβάλλοντας έτσι στο σχηματισμό των επιθυμητών καψουλών. Στο βήμα αυτό, το διάλυμα φορέων και μέσων εγκλεισμού που λαμβάνεται από τη συσκευή υπερήχων, τοποθετείται σε εμπορική συσκευή ψεκάσμου (οικιακής χρήσης) και ψεκάζεται σε ποτήρι ζέσεως που περιέχει αιθανόλη καθαρότητας 96%. Η αιθανόλη έχει προηγουμένως ψυχθεί σε θερμοκρασία 3-4 °C, εντός ψυγείου.

7. Αναμονή για 5 min: Το μείγμα αφήνεται σε ηρεμία για 5 min μετά τον ψεκάσμο, ώστε να ολοκληρωθεί ο σχηματισμός των καψουλών και να ληφθεί η μέγιστη δυνατή ποσότητα προϊόντος εγκλεισμού.
8. Διήθηση υπό κενό: Ο διαχωρισμός της στερεής από την υγρή φάση γίνεται με διήθηση υπό κενό με χωνί Buchner. Το χωνί συγκρατείται με λαστιχένιο δακτύλιο στο λαιμό της ειδικής κωνικής φιάλης, διατηρώντας το κενό. Η διακλάδωση στο λαιμό της κωνικής φιάλης συνδέεται με την πηγή του κενού. Το στερεό συγκρατείται στο διηθητικό χαρτί του χωνιού διήθησης καθώς το υπερκείμενο εγκλειστικό υγρό καταλήγει στην κωνική φιάλη της διάταξης.
9. Παραλαβή υπερκείμενου υγρού: Το υπερκείμενο υγρό μεταγγίζεται σε έναν ογκομετρικό κύλινδρο. Στη συνέχεια ογκομετρείται και σημειώνεται η ένδειξη. Φυλάσσεται για φασματοφωτομετρική μέτρηση.
10. Παραλαβή ιζήματος: Η στερεή φάση παραλαμβάνεται προσεχτικά από το διηθητικό χαρτί και τοποθετείται σε προζυγισμένο τρυβλίο.
11. Κατάψυξη για 48 h: Τα τρυβλία τοποθετούνται σε καταψύκτη στους -40 °C για 48 h.
12. Ξήρανση υπό κατάψυξη για 48 h: Τα τρυβλία τοποθετούνται σε συσκευή ξήρανσης υπό κατάψυξη και παραμένουν εκεί για 48 h.
13. Λειοτρίβηση: Τα υλικά που παραλαμβάνονται από τη συσκευή ξήρανσης υπό κατάψυξη λειοτριβούνται χειροκίνητα σε γουδί, έως ότου αποκτήσουν μορφή σκόνης.

Η σκόνη αυτή αποτελεί το τελικό προϊόν εγκλεισμού με Αραβικό κόμμα και Πηκτίνη. Η συντομογραφία που θα χρησιμοποιείται για τα προϊόντα εγκλεισμού στο παρόν κεφάλαιο αντίστοιχα είναι **GA-P Fe** και **GA-P B1**.

2.3.1.2. Πειραματική Διαδικασία Εγκλεισμού σε υδροπηκτική κόμμος Τραγακανθάνης με μέθοδο εξάτμισης διαλύτη.



Εικόνα 10 Διάγραμμα Ροής Μεθόδου Εγκλεισμού σε κόμμι Τραγακανθάνης

Τα βήματα (1-5) για την παρασκευή του διαλύματος πυρήνα/φορέα εγκλεισμού με τη μέθοδο αυτή είναι τα ίδια με την πρώτη μέθοδο εγκλεισμού, εξαιρουμένου του πυρήνα εγκλεισμού ο οποίος σε αυτή την περίπτωση είναι το κόμμα Τραγακανθάνης. Η αναλογία φορέα/πυρήνα είναι 20:1. Επίσης, το διάλυμα αυτό απαιτεί 30 min ανάδευση, ώστε να προκύψουν οι επιθυμητοί δεσμοί. Μετά το πέρας της επεξεργασίας στη συσκευή υπερήχων το διάλυμα τοποθετείται σε ψυγείο για 12 h, ώστε να ενυδατωθεί το κόμμα Τραγακανθάνης. Το επόμενο βήμα το οποίο διαφέρει από την πρώτη μέθοδο είναι η έγχυση του διαλύματος σε αιθανόλη με σύριγγα αντί για ψεκασμό σε αιθανόλη, καθώς η υδροπηκτική Τραγακανθάνης έχει μεγαλύτερο ιξώδες από το διάλυμα της πρώτης μεθόδου. Σε ποτήρι ζέσεως που περιέχει αιθανόλη καθαρότητας 96% και προηγουμένως έχει ψυχθεί σε θερμοκρασία 3-4 °C, εντός ψυγείου, γίνεται έγχυση σταγόνων της υδροπηκτικής φορέων/μέσων εγκλεισμού μέσω σύριγγας διαμέτρου 1 mm υπό συνεχή ανάδευση, ώστε οι μικροκάψουλες να έρθουν σε καλύτερη επαφή με την αιθανόλη. Η αιθανόλη χρησιμοποιείται και σε αυτήν την περίπτωση ως μέσο αφυδάτωσης, καθώς αφυδατώνει τα υλικά εγκλεισμού όταν έρχονται σε επαφή, συμβάλλοντας έτσι στο σχηματισμό των επιθυμητών καψουλών. Το μείγμα αφήνεται σε ηρεμία για 15 min, ώστε να ολοκληρωθεί ο σχηματισμός των καψουλών και να ληφθεί η μέγιστη δυνατή ποσότητα προϊόντος εγκλεισμού.



Εικόνα 11: Έγχυση υδροπηκτικής φορέα/πυρήνα με σύριγγα σε αιθανόλη για σχηματισμό μικροκαψουλών

Τα επόμενα βήματα της μεθόδου (βήματα 8-12) παραμένουν τα ίδια: διήθηση υπό κενό με χωνί Buchner, παραλαβή του υπερκλειμένου υγρού και φύλαξη για αναλυτικές μεθόδους, παραλαβή της στερεής φάσης, κατάψυξη της στερεής φάσης για 48 h σε τρυβλίο, ξήρανση υπό κατάψυξη για 48 h και λειοτρίβιση με γουδί για την παραλαβή του τελικού προϊόντος εγκλεισμού.

Η σκόνη που παραλαμβάνεται μετά την λειοτρίβιση αποτελεί το τελικό προϊόν εγκλεισμού με κόμμι Τραγακανθάνης. Η συντομογραφία που θα χρησιμοποιείται για τα εγκλειστικά προϊόντα στο παρόν κεφάλαιο είναι **GT Fe** και **GT B1**.

2.3.2. Πειραματική Διαδικασία Εμπλουτισμού Ρυζιού

Τα τρία προϊόντα ρυζιού εμπλουτίζονται με τα θρεπτικά συστατικά με τη μέθοδο της εμφάπτισης. Για τη μέθοδο αυτή ζυγίζονται σε ηλεκτρονικό ζυγό κατάλληλες ποσότητες θρεπτικών συστατικών είτε σε ελεύθερη μορφή είτε σε εγκλεισμένη μορφή, τοποθετούνται σε ποτήρια ζέσεως με κατάλληλη ποσότητα απιονισμένου νερού και αναδεύονται σε μαγνητική πλάκα μέχρι να διαλυθούν πλήρως. Η ποσότητα του νερού που χρησιμοποιήθηκε για την εμφάπτιση υπολογίστηκε βάσει δοκιμών, ώστε το ρύζι να απορροφά όλο το νερό με τα θρεπτικά και να μην υπάρχουν απώλειες λόγω απομάκρυνσης εναπομένου υλικού. Σε κάθε ποτήρι ζέσεως με διάλυμα θρεπτικών προστίθεται σταθερή ποσότητα ρυζιού, καλύπτεται με πλαστική μεμβράνη και τοποθετείται σε υδατόλουτρο στους 90 °C για 15 min. Μετά την αφαίρεση των ποτηριών ζέσεως από το υδατόλουτρο διαπιστώθηκε ότι το ρύζι έχει συγκρατήσει όλη την ποσότητα του διαλύματος θρεπτικών. Το ρύζι αυτό αποτελεί το εμπλουτισμένο προϊόν το οποίο οδηγείται σε ξηραντήρα όπου αφήνεται να ξηραθεί σε δύο στάδια. Αρχικά ξηραίνεται στους 50 °C για 2 h και έπειτα στους 70 °C για άλλες 2 h επειδή με την εμφάπτιση το ρύζι έχει αποκτήσει υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία.

Το ξηρό εμπλουτισμένο ρύζι φυλάσσεται για αναλύσεις, όπως ο προσδιορισμός των θρεπτικών συστατικών, και οι μετρήσεις των ιδιοτήτων του ρυζιού, όπως το χρώμα, η υφή και η ενεργότητα του νερού. Μία ποσότητα του εμπλουτισμένου ρυζιού προορίζεται επίσης για μαγείρεμα.

2.3.2.1. Πειραματική Διαδικασία Εμπλουτισμού του ρυζιού με ελεύθερο Σίδηρο/ελεύθερη Θειαμίνη

Και τα τρία ρύζια (P, PW, PB) εμπλουτίστηκαν με ελεύθερο Σίδηρο, ελεύθερη Θειαμίνη καθώς επίσης και με ίση ποσότητα των δύο θρεπτικών συστατικών.

Για τον εμπλουτισμό με ελεύθερα θρεπτικά συστατικά μέσω εμφάνισης ακολουθείται η εξής διαδικασία για κάθε είδος ρυζιού:

- Ζυγίζονται σε ηλεκτρονικό ζυγό ακριβείας σε ποτήρι ζέσεως είτε 0,1244 g άλατος Σιδήρου το οποίο αντιστοιχεί σε 0,025 g Fe, είτε 0,025 g σκόνης Θειαμίνης, είτε και οι δύο ποσότητες αυτές μαζί.
- Προστίθεται σε αυτά απιονισμένο νερό, λιγότερο από 50 mL, και αναδεύεται σε μαγνητική πλάκα με τη χρήση μαγνήτη έως ότου διαλυθεί πλήρως η σκόνη.
- Το διάλυμα μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 50 mL και συμπληρώνεται νερό έως τη χαραγή.
- Σε ποτήρια ζέσεως ζυγίζονται με ηλεκτρονικό ζυγό 100 g από κάθε είδος ρυζιού και προστίθεται το διάλυμα των θρεπτικών συστατικών σε καθένα από αυτά.
- Τα ποτήρια ζέσεως καλύπτονται με πλαστική μεμβράνη και τοποθετούνται σε υδατόλουτρο ρυθμισμένο στους 90 °C για 15 min.
- Μετά το πέρας των 15 min τα δείγματα ρυζιού έχουν απορροφήσει όλο το διάλυμα των θρεπτικών συστατικών και αφαιρούνται προσεχτικά από το υδατόλουτρο. Το ρύζι απλώνεται σε φύλλο αλουμινίου και μεταφέρεται σε ξηραντήρα ρυθμισμένο στους 50 °C όπου ξηραίνεται για 2 h και έπειτα ρυθμίζεται στους 70 °C, ώστε να ξηραθεί για 2 h περαιτέρω.

Το τελικό ρύζι που παραλαμβάνεται από τον ξηραντήρα αποτελεί το εμπλουτισμένο με ελεύθερα θρεπτικά ρύζι.

2.3.2.2. Πειραματική Διαδικασία Εμπλουτισμού του Ρυζιού με Εγκλεισμένα Προϊόντα

Για τον εμπλουτισμό με εγκλεισμένο Σίδηρο ή Θειαμίνη μέσω εμφάνισης ακολουθείται η εξής διαδικασία για κάθε είδος ρυζιού:

- Ζυγίζεται σε ηλεκτρονικό ζυγό ακριβείας κατάλληλη ποσότητα εγκλεισμένου προϊόντος και τοποθετείται σε ποτήρι ζέσεως.

- Προστίθεται σε αυτό απιονισμένο νερό, λιγότερο από 50 mL, και αναδεύεται σε μαγνητική πλάκα υπό θέρμανση έως ότου διαλυθεί πλήρως το προϊόν εγκλεισμού.
 - Το διάλυμα μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 50 mL και συμπληρώνεται νερό έως τη χαραγή.
 - Σε ποτήρια ζέσεως ζυγίζονται με ηλεκτρονικό ζυγό 100 g από κάθε είδος ρυζιού και προστίθεται το διάλυμα των θρεπτικών συστατικών σε καθένα από αυτά.
 - Τα ποτήρια ζέσεως καλύπτονται με πλαστική μεμβράνη και τοποθετούνται σε υδατόλουτρο ρυθμισμένο στους 90 °C για 15 min.
 - Μετά το πέρας των 15 min τα ρύζια έχουν απορροφήσει όλο το διάλυμα των θρεπτικών συστατικών και αφαιρούνται προσεχτικά από το υδατόλουτρο. Το ρύζι απλώνεται σε φύλλο αλουμινίου και μεταφέρεται σε ξηραντήρα ρυθμισμένο στους 50 °C όπου ξηραίνεται για 2 h και έπειτα ρυθμίζεται στους 70 °C, ώστε να ξηραθεί για 2 h περαιτέρω.
- Το τελικό ρύζι που παραλαμβάνεται από τον ξηραντήρα αποτελεί το εμπλουτισμένο με εγκλεισμένα θρεπτικά ρύζι.

2.3.2. Πειραματική Διαδικασία Μαγειρέματος Προϊόντων Ρυζιού

Η πειραματική διαδικασία για το μαγείρεμα των εμπλουτισμένων ρυζιών με ελεύθερα ή εγκλεισμένα θρεπτικά συστατικά είναι η εξής: 80 g από κάθε εμπλουτισμένο ρύζι μαγειρεύεται, χωρίς να προηγηθεί πλύσιμο, με ποσότητα απιονισμένου νερού η οποία υπολογίστηκε βάσει δοκιμών, ώστε να μην υπάρχουν απώλειες θρεπτικών συστατικών από την απομάκρυνση του νερού βρασμού. Οι ποσότητες νερού που χρησιμοποιήθηκαν είναι για το parboiled και λευκό parboiled ρύζι 200 mL και για το καστανό parboiled ρύζι 240 mL. Ο χρόνος βρασμού καθορίζεται από τις οδηγίες της κάθε συσκευασίας προϊόντος ρυζιού. Το μαγείρεμα των ρυζιών εκτελέστηκε σε θερμαινόμενες πλάκες ανάδευσης. Μετά το πέρας του βρασίματος, το ρύζι έχει απορροφήσει όλη την ποσότητα του νερού. Τα μαγειρεμένα ρύζια απλώνονται σε φύλλα αλουμινίου και οδηγούνται σε προθερμασμένο ξηραντήρα στους 50 °C όπου αφήνονται να ξηραθούν για 4 h και στη συνέχεια ο ξηραντήρας ρυθμίζεται στους 70 °C όπου το ρύζι ξηραίνεται για ακόμη 2 h.

Το τελικό προϊόν που προκύπτει είναι το μαγειρεμένο και ξηρό εμπλουτισμένο ρύζι το οποίο χρησιμοποιείται για περαιτέρω αναλύσεις και μετρήσεις.

2.4. Αναλύσεις- Μετρήσεις

2.4.1. Αναλύσεις- Μετρήσεις προϊόντων εγκλεισμού

2.4.1.1. Αναλύσεις-Μετρήσεις εγκλειστικών προϊόντων Σιδήρου μέσω Φασματοφωτομετρίας Ορατού Φωτός

Ο υπολογισμός της απόδοσης του εγκλεισμού του σιδήρου πραγματοποιείται φασματοφωτομετρικά με τη χρήση του Φασματομέτρου Ορατού φωτός (Hitachi/U-2900, Japan). Η μέθοδος αυτή (Rajbhandari et al., 2013) βασίζεται στην απορρόφηση του ορατού φωτός από το σύμπλοκο ερυθρού-πορτοκαλί χρώματος, που δημιουργεί ο σίδηρος όταν έρχεται σε επαφή με το αντιδραστήριο ορθο-φαινανθρολίνη (ortho-phenanthroline). Η απορρόφηση αυτή είναι μέγιστη όταν το μήκος κύματος είναι 505 nm.

Πριν τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας των εγκλεισμένων προϊόντων GA-P Fe και GT Fe σε σίδηρο, με το φασματοφωτόμετρο, κατασκευάζεται κατάλληλη γραμμή βαθμονόμησης. Για τη γραμμή βαθμονόμησης απαιτούνται δύο διαλύματα:

- Διάλυμα ορθο-φαινανθρολίνης 0,3%

Το διάλυμα παρασκευάζεται ως εξής:

- Ζυγίζονται σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας 0,3 g του αντιδραστηρίου ορθο-φαινανθρολίνης το οποίο βρίσκεται σε μορφή σκόνης.
- Η ποσότητα αυτή μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσεως, το οποίο περιέχει επαρκή ποσότητα απιονισμένου νερού μικρότερη από 100 mL
- Τοποθετείται σε πλάκα μαγνητικής ανάδευσης όπου με τη βοήθεια μαγνήτη πραγματοποιείται ανάδευση υπό θέρμανση.
- Όταν το αντιδραστήριο διαλυθεί πλήρως, αφαιρείται από τη μαγνητική πλάκα, μεταγγίζεται με τη βοήθεια χωνιού σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL και πληρώνεται με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή.

- Πρότυπο διάλυμα Fe

Το διάλυμα παρασκευάζεται ως εξής:

- Ζυγίζονται σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας 1,2447 g άλατος $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ που αντιστοιχούν σε 0,25 g Fe.

- Το άλας μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσεως και προστίθεται επαρκής ποσότητα απιονισμένου νερού μικρότερη από 250 mL.
- Το ποτήρι ζέσεως τοποθετείται σε πλάκα μαγνητικής ανάδευσης και με τη βοήθεια μαγνήτη αναδεύεται έως ότου διαλυθεί όλο το άλας σιδήρου.
- Το διάλυμα μεταγγίζεται σε ογκομετρική φιάλη των 250 mL και πληρώνεται ως τη χαραγή με απιονισμένο νερό.

Τα επόμενα βήματα για την αποτύπωση της γραμμής βαθμονόμησης είναι τα εξής:

- Με τη βοήθεια πιπέτας ακριβείας μεταβλητού όγκου, μεταγγίζονται οι ποσότητες 0,4, 0,5, 0,6, 0,65, 0,7, 0,75, 0,8, 0,85, 0,9, 0,95 mL του προτύπου διαλύματος σιδήρου σε ογκομετρικές φιάλες των 25 mL.
- Σε κάθε ογκομετρική φιάλη προστίθενται 15 mL HCl 1M και το pH ρυθμίζεται σε τιμή 3,2-3,3 με μερικές σταγόνες NaOH 4M.
- Με σιφώνιο των 5 mL, μεταφέρονται σε κάθε μία από τις ογκομετρικές φιάλες 2 mL του διαλύματος ορθο-φαινανθρολίνης 0,3%.
- Μετά από 15 min η ένταση του χρώματος είναι μέγιστη και ακολουθεί πλήρωση με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή και ανακίνηση.
- Το φασματοφωτόμετρο μηδενίζεται με τυφλό δείγμα το οποίο παρασκευάζεται σε ογκομετρική φιάλη των 25 mL με τον ίδιο ακριβώς τρόπο όπως και τα υπόλοιπα δείγματα άνευ του πρότυπου διαλύματος σιδήρου. Περίπου 3 mL του τυφλού διαλύματος μεταφέρονται σε κυψελίδα, τοποθετούνται μέσα στο όργανο μέτρησης και η ένδειξη μηδενίζεται.
- Το περιεχόμενο της κυψελίδας απορρίπτεται και ξεπλένεται πολλές φορές με απιονισμένο νερό. Έπειτα 3 mL κάθε διαλύματος μεταφέρονται στην κυψελίδα και μετράται η απορρόφηση σε μήκος κύματος 505 nm σε φασματοφωτόμετρο.

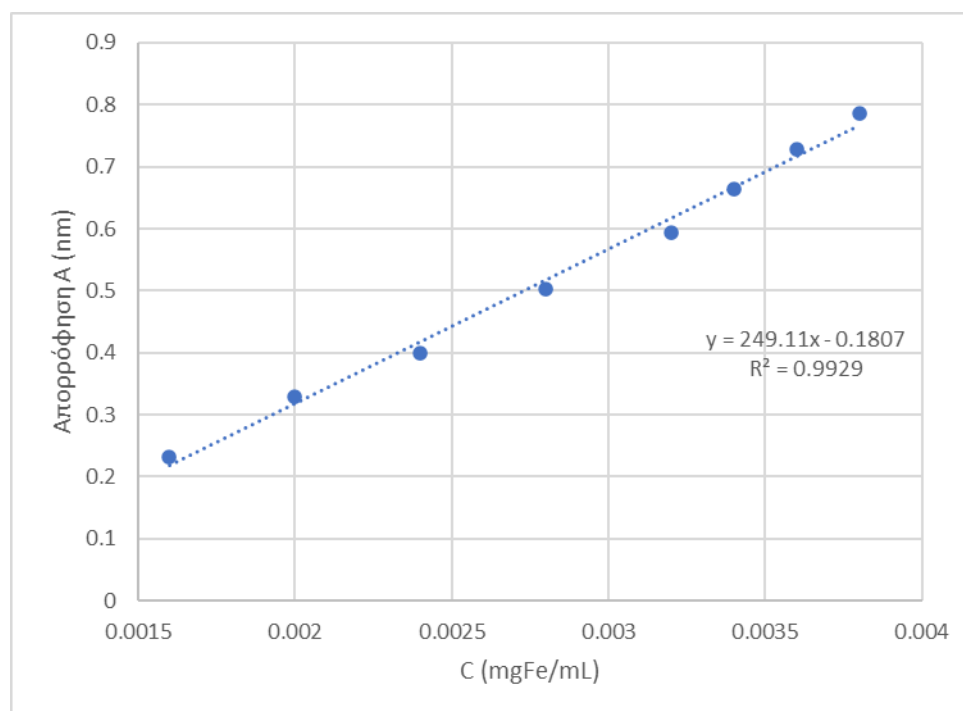


Εικόνα 12: Διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης σε αύξουσα σειρά περιεκτικότητας σε Σίδηρο.

Μετά το πέρας της διαδικασίας λαμβάνονται τα κάτωθι ζεύγη συγκέντρωσης (C) – απορρόφησης (A) και κατασκευάζεται η γραμμή βαθμονόμησης.

Πίνακας 13 Ζεύγη τιμών Συγκέντρωσης Σιδήρου (mg/mL) και Απορρόφησης

Συγκέντρωση Σιδήρου (mg/mL)	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ
0,0016	0,231
0,0020	0,330
0,0024	0,400
0,0028	0,502
0,0032	0,593
0,0034	0,664
0,0036	0,728
0,0038	0,786



Διάγραμμα 1: Γραμμή Βαθμονόμησης Σιδήρου

Σύμφωνα με το νόμο Beer-Lambert, θεωρείται γραμμική σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης και της απορρόφησης. Με την επεξεργασία του γραφήματος προκύπτει η γραμμική συνάρτηση:

$$A = 249,11C - 0,1807$$

Ο υπολογισμός της απόδοσης του εγκλεισμού του σιδήρου πραγματοποιείται έμμεσα με μέτρηση της ποσότητας του σιδήρου η οποία δεν δεσμεύεται από τον φορέα εγκλεισμού. Ακολουθεί η διαδικασία μέτρησης της απορρόφησης των υπερκείμενων εγκλειστικών υγρών GA-P Fe και GT Fe:

- Κατάλληλη ποσότητα του υπερκείμενου υγρού, το οποίο έχει διαχωριστεί μετά τη διαδικασία της διήθησης υπό κενό και έχει ογκομετρηθεί, μεταφέρεται με το κατάλληλο σιφώνιο σε ποτήρι ζέσεως. Προστίθενται 15 mL HCl 1M και το pH ρυθμίζεται σε τιμή 3,2-3,3 με μερικές σταγόνες NaOH 4M.
- Με σιφώνιο των 2 mL προστίθενται στην ογκομετρική φιάλη 2 mL διαλύματος ορθο-φαινανθρολίνης.
- Το διάλυμα ανακινείται για λίγα δευτερόλεπτα και αφήνεται σε ηρεμία. Μετά το πέρας 15 min το χρώμα έχει τη μέγιστη επιθυμητή ένταση και η φιάλη πληρώνεται με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή.
- Το τυφλό δείγμα μεταγγίζεται σε γυάλινη κυψελίδα και εισάγεται στο φασματοφωτόμετρο. Η ένδειξη της μέτρησης σημειώνεται και επιλέγεται ο μηδενισμός του οργάνου.
- Το περιεχόμενο της κυψελίδας απορρίπτεται και ξεπλένεται πολλές φορές με απιονισμένο νερό. Έπειτα, περίπου 3 mL από το δείγμα άγνωστης συγκέντρωσης μεταφέρονται στην κυψελίδα και μετράται η απορρόφηση σε μήκος κύματος 505 nm. Λαμβάνονται υπόψη οι μετρήσεις που κυμαίνονται από 0,2 έως 0,8, διαφορετικά πραγματοποιούνται κατάλληλες αραιώσεις και επαναλαμβάνεται η παραπάνω διαδικασία.

2.4.1.2. Αναλύσεις-Μετρήσεις εγκλεισμένων προϊόντων Θειαμίνης μέσω Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης

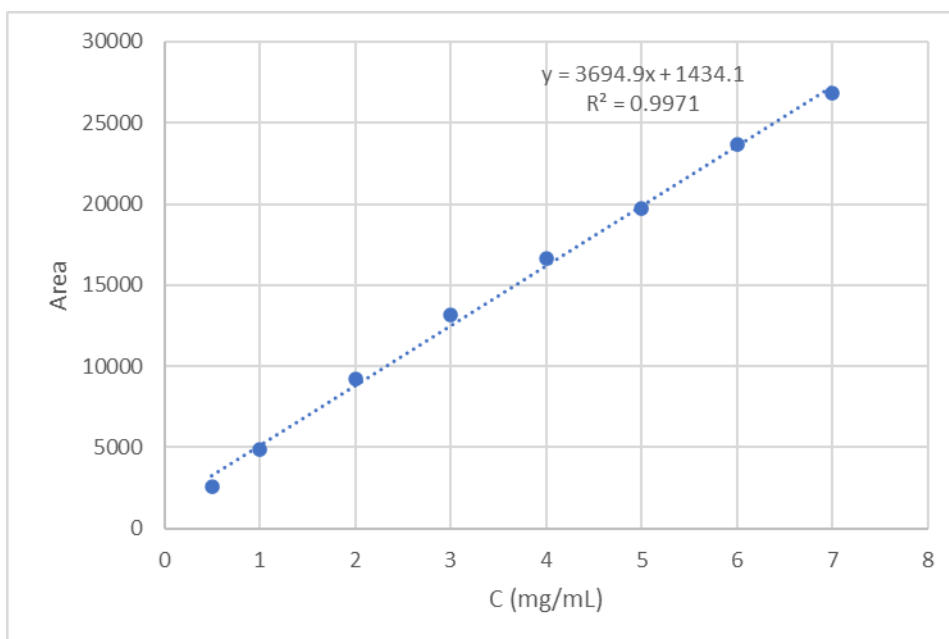
Ο υπολογισμός της απόδοσης του εγκλεισμού της θειαμίνης γίνεται μέσω της συσκευής υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC) (του Εργαστηρίου Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων) που αποτελείτο από αντλία βαθμωτής έκλυσης, HP 1100 και

ανιχνευτή παράταξης φωτοδιόδων (Diode Array Detector, DAD) (Hewlett-Packard, Waldbronn, Germany), συνδεδεμένα με στήλη Hypersil C18 column ODS 5 μm, 250 x 4,6mm (MZ Analysentechnik, Mainz, Germany). Οι παράμετροι ρυθμίζονται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσω του προγράμματος HPLChemStation (Hewlett Packard, Germany) ως εξής:

Πίνακας 14: Χαρακτηριστικά μέτρησης του HPLC

Injection Loop	10-μL
Κινητή φάση	νερό (0,025% TFA) : Ακετονιτρίλιο, 99:1
Ροή	0,7 mL/min
Μήκος κύματος	220 nm

Όπως και στην περίπτωση του σιδήρου, ο υπολογισμός της απόδοσης πραγματοποιείται έμμεσα με μέτρηση της ποσότητας θειαμίνης στο υπερκείμενο εγκλειστικό υγρό η οποία δεν δεσμεύεται από τον φορέα. Επομένως, είναι απαραίτητη η κατασκευή κατάλληλης γραμμής βαθμονόμησης της θειαμίνης. Για το σκοπό αυτό παρασκευάζεται πρότυπο διάλυμα θειαμίνης ζυγίζοντας 25 mg θειαμίνης σε σκόνη και αναδεύοντάς την σε ποτήρι ζέσεως με επαρκή ποσότητα νερού, λιγότερη από 25 mL, έως ότου διαλυθεί πλήρως. Το διάλυμα μεταγγίζεται σε ογκομετρική φιάλη των 25 mL και πληρώνεται ως τη χαραγή με απιονισμένο νερό. Αυτό το διάλυμα αραιώνεται 1:1 με απιονισμένο νερό και στη συνέχεια, παραλαμβάνεται επαρκής ποσότητά του με σύριγγα των 5 mL και διηθείται με χρήση φίλτρου PTFE 0,45 μm. Το διηθημένο διάλυμα μεταγγίζεται σε ειδικό vial του χρωματογράφου και τοποθετείται μέσα στη συσκευή. Η μέτρηση πραγματοποιείται και λαμβάνεται η κάτωθι γραμμή βαθμονόμησης.



Διάγραμμα 2: Γραμμή Βαθμονόμησης Θειαμίνης

Η γραμμική συνάρτηση που προκύπτει μετά την επεξεργασία του γραφήματος είναι η εξής:

$$Area = 3694,9C + 1434,1$$

Ο προσδιορισμός της θειαμίνης στα δείγματα άγνωστης συγκέντρωσης γίνεται ως εξής:

- 20 mL από το υπερκείμενο υγρό του εγκλειστικού διαλύματος, το οποίο έχει διαχωριστεί μετά τη διαδικασία της διήθησης υπό κενό και έχει ογκομετρηθεί, μεταφέρεται με σιφώνιο των 20 mL σε ογκομετρική φιάλη των 25 mL.
- Η ογκομετρική φιάλη πληρώνεται μέχρι τη χαραγή με νερό, αναδεύεται και αφήνεται σε ηρεμία.
- Με σύριγγα των 5 mL συλλέγεται επαρκής ποσότητα του διαλύματος και έπειτα διηθείται με φίλτρο PTFE 0,45 μm το οποίο εφαρμόζεται στη σύριγγα.
- Το διήθημα μεταγγίζεται κατευθείαν σε ειδικό νιάι και τοποθετείται στον ειδικό υποδοχέα της συσκευής για να πραγματοποιηθεί η μέτρηση.

Επίσης, για την επαλήθευση της περιεκτικότητας των εγκλεισμένων προϊόντων σε θειαμίνη γίνεται μία επιπλέον μέτρηση στο ίδιο το εγκλειστικό προϊόν ως εξής:

- Ζυγίζεται κατάλληλη ποσότητα εγκλειστικού προϊόντος GA-P B1 ή GT B1, τοποθετείται σε ποτήρι ζέσεως και αναδεύεται με επαρκή ποσότητα απιονισμένου νερού,

λιγότερη από 25 mL, με τη βοήθεια μαγνήτη σε μαγνητικό αναδευτήρα έως την πλήρη διάλυση.

- Το διάλυμα μεταγγίζεται σε ογκομετρική φιάλη των 25 mL και πληρώνεται ως τη χαραγή με απιονισμένο νερό.
- Με σύριγγα των 5 mL συλλέγεται επαρκής ποσότητα του διαλύματος και έπειτα διηθείται με φίλτρο PTFE 0,45 μm το οποίο εφαρμόζεται στη σύριγγα.
- Το διήθημα μεταγγίζεται κατευθείαν σε ειδικό vial και τοποθετείται στη συσκευή HPLC για μέτρηση.

2.4.1. Αναλύσεις-Μετρήσεις δειγμάτων ρυζιού

2.4.1.1. Μέτρηση Ιδιοτήτων Ρυζιού

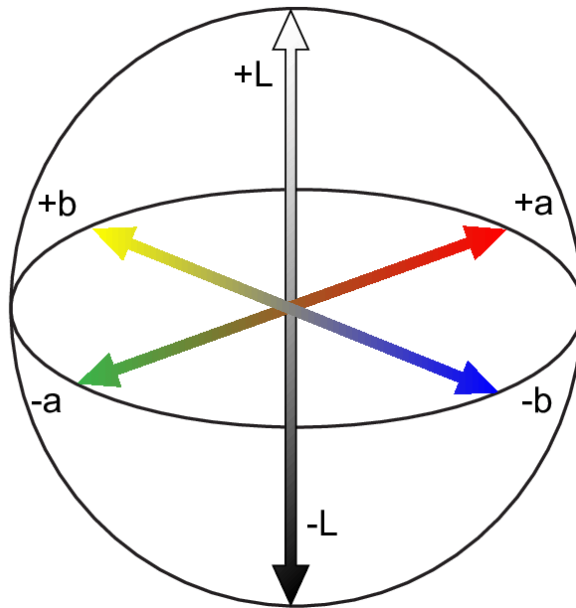
- Χρώμα

Η μέτρηση του χρώματος πραγματοποιήθηκε σε όλα τα αρχικά δείγματα ρυζιού καθώς και στα εμπλουτισμένα μαγειρεμένα και μη δείγματα ρυζιού. Για αυτήν τη μέτρηση χρησιμοποιήθηκε το χρωματόμετρο CR-200 (Konica-Minolta, Japan) το οποίο λειτουργεί με το χρωματικό μοντέλο CIELAB βάσει του οποίου εξετάζονται οι χρωματικές παράμετροι L^* , a^* , b^* που περιγράφουν το μεν L^* τη φωτεινότητα τα δε a^* , b^* το χρώμα.

Σύμφωνα με το σύστημα CIELAB:

- Ο παράγοντας L^* (Lightness) παρέχει ένδειξη της φωτεινότητας του χρώματος του δείγματος παίρνοντας τιμές από 0 (μαύρο) έως 100 (λευκό).
- Οι θετικές τιμές του παράγοντα a^* αντιπροσωπεύουν τις αποχρώσεις του κόκκινου, ενώ αρνητικές τιμές του a^* αντιπροσωπεύουν τις αποχρώσεις του πράσινου.
- Οι θετικές τιμές του b^* αντιπροσωπεύουν τις αποχρώσεις του κίτρινου και αρνητικές τιμές b^* αντιπροσωπεύουν τις αποχρώσεις του μπλε.

Οι τιμές a^* και b^* δεν έχουν αριθμητικά όρια όπως το L^* (Ibraheem et al., 2012).



Εικόνα 13 Μοντέλο CIE Lab Color Space: τρισδιάστατη απεικόνιση της αντίληψης των χρωματικών αλλαγών.

Για τη χρήση του χρωματόμετρου γίνεται αρχικά βαθμονόμηση με πρότυπη λευκή πλάκα. Έπειτα, κατάλληλη ποσότητα ρυζιού τοποθετείται σε τρυβλίο, ώστε να καλύπτει όλη την επιφάνειά του και με το όργανο λαμβάνονται τρεις μετρήσεις των παραγόντων L^* , a^* , b^* για κάθε δείγμα ρυζιού.



Εικόνα 14 Μέτρηση χρώματος σε δείγμα ρυζιού με χρήση χρωματόμετρου CR-200

Ο μέσος όρος των τριών μετρήσεων χρησιμοποιείται για την εύρεση του χρώματος του κάθε δείγματος μέσω των εξισώσεων:

$$E = \sqrt{(L *^2 + a *^2 + b *^2)}$$

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

- Υφή

Η μέτρηση της σκληρότητας των αρχικών δειγμάτων ρυζιού καθώς και όλων των εμπλουτισμένων δειγμάτων, ήτοι: μη μαγειρεμένων, μαγειρεμένων - νωπών και μαγειρεμένων - ξηρών πραγματοποιήθηκε με αναλυτή υφής TA-XT2 (Stable Microsystems, Surrey, UK) με το στέλεχος TA-45 Craftknife.

Ένας κόκκος ρυζιού κάθε φορά τοποθετείται στη βάση του αναλυτή, ώστε να ληφθεί η μέτρηση όπως φαίνεται στην Εικόνα 15. Η μέτρηση επαναλαμβάνεται 3-4 φορές σε κόκκους του ίδιου δείγματος ρυζιού και μέσω του προγράμματος EXPONENT του υπολογιστή, με τον οποίο είναι συνδεδεμένος ο αναλυτής υφής, προκύπτουν τα διαγράμματα Δύναμης (N) – Χρόνου (s) για κάθε μέτρηση από τα οποία υπολογίζεται η σκληρότητα του δείγματος (δύναμη, σε N, στο μέγιστο της καμπύλης). Οι παράμετροι της μέτρησης ήταν οι εξής:

Πίνακας 15: Τιμές των παραμέτρων Αναλυτή Υφής στο πρόγραμμα EXPONENT

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΤΙΜΗ
Test Mode	Compression
Pre-Test Speed	1 mm/s
Test Speed	5 mm/s
Post-Test Speed	10 mm/s
Target Mode	Distance
Distance	5 mm



Εικόνα 15: Ανάλυση υφής δείγματος ρυζιού με στέλεχος TA-45

- Ενεργότητα Νερού

Η ενεργότητα του νερού (a_w) αποτελεί μέτρο της διαθεσιμότητας του νερού ενός τροφίμου. Είναι ένα χρήσιμο μέγεθος που σχετίζεται με τη σταθερότητα του τροφίμου.

Η ενεργότητα νερού των μη μαγειρεμένων και μαγειρεμένων προϊόντων ρυζιού, εμπλουτισμένων και μη, μετρήθηκε με τη συσκευή Decagon technology, σε θερμοκρασία δωματίου. Για τη χρήση της συσκευής το μεταλλικό δοχείο της συσκευής γεμίζεται ως τα 3/4 της χωρητικότητάς του, όπως εμφανίζεται στην παρακάτω εικόνα, καλύπτεται από τον μετρητή και τίθεται σε λειτουργία με το ειδικό κουμπί για 5 min. Έπειτα εμφανίζεται στην οθόνη της συσκευής η θερμοκρασία και η τιμή της ενεργότητας του νερού.



Εικόνα 16: Μέτρηση aw δείγματος ρυζιού με συσκευή Decagon.

2.3.1.2. Προσδιορισμός Σιδήρου στα Δείγματα Ρυζιού

Για τον προσδιορισμό του περιεχομένου Σιδήρου στο ρύζι χρησιμοποιείται η φασματοφωτομετρική μέθοδος των Rajbhandari & Subedi, 2013. Το αντιδραστήριο που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του Σιδήρου ήταν η ορθο-φαινανθρολίνη 0,3%. Το συγκεκριμένο αντιδραστήριο επιλέχθηκε για την ιδιότητα του να αποκτά ερυθρό-πορτοκαλί χρώμα κατά την επαφή του με το Σίδηρο. Η απορρόφηση μετρήθηκε σε μήκος κύματος 505 nm.

Όλα τα δείγματα ρυζιού μαγειρεμένα και μη που έχουν εμπλουτιστεί με ελεύθερο ή εγκλεισμένο σίδηρο καθώς και τα αρχικά δείγματα ρυζιού υφίστανται την ίδια ακριβώς προετοιμασία. Τα βήματα της μεθόδου περιγράφονται παρακάτω:

- Κάθε δείγμα ρυζιού αλέθεται με τη χρήση ηλεκτρικού μίξερ.
- Με αναλυτικό ζυγό, 2 g αλεσμένου ρυζιού ζυγίζονται και μεταφέρονται σε καθαρό και στεγνό χωνευτήριο πορσελάνης.
- Στο αλεσμένο ρύζι προστίθενται 15 mL HCl 1M και το χωνευτήριο καλύπτεται με ύαλο ωρολογίου.
- Το καλυμμένο χωνευτήριο τοποθετείται σε θερμαινόμενη πλάκα για 30 min σε θερμοκρασία 80 °C.

- Μετά το πέρας των 30 min το μείγμα αφήνεται να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου και έπειτα διηθείται με γυάλινο χωνί διήθησης και διηθητικό χαρτί. Στο διηθητικό χαρτί παραμένει το στερεό και στο ποτήρι ζέσεως το διήθημα το οποίο φυλάσσεται για να ρυθμιστεί το pH.
- Για τη ρύθμιση του pH σε τιμή 3,2-3,3 προστίθεται προσεχτικά στάγδην NaOH 4M, ώστε να μην ξεπεραστεί η τιμή. Για το σκοπό αυτό, καθ' όλη τη διάρκεια προσθήκης NaOH 4M, το pH ελέγχεται με ηλεκτρονικό pH-μετρο.
- Το ρυθμισμένο διάλυμα μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 25 mL. Σε αυτό προστίθενται 2 mL αντιδραστηρίου ορθο-φαινανθρολίνης 0,3% με τη χρήση σιφωνίου. Παρατηρείται η αλλαγή του χρώματος από διάφανο σε ερυθρό-πορτοκαλί.
- Το διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία για 15 min τουλάχιστον, ώστε να αποκτήσει τη μέγιστη ένταση χρώματος. Έπειτα το διάλυμα πληρώνεται ως τη χαραγή με απιονισμένο νερό, πωματίζεται και ανακινείται. Το διάλυμα αυτό αποτελεί το έτοιμο δείγμα ρυζιού για μέτρηση στο φασματοφωτόμετρο.

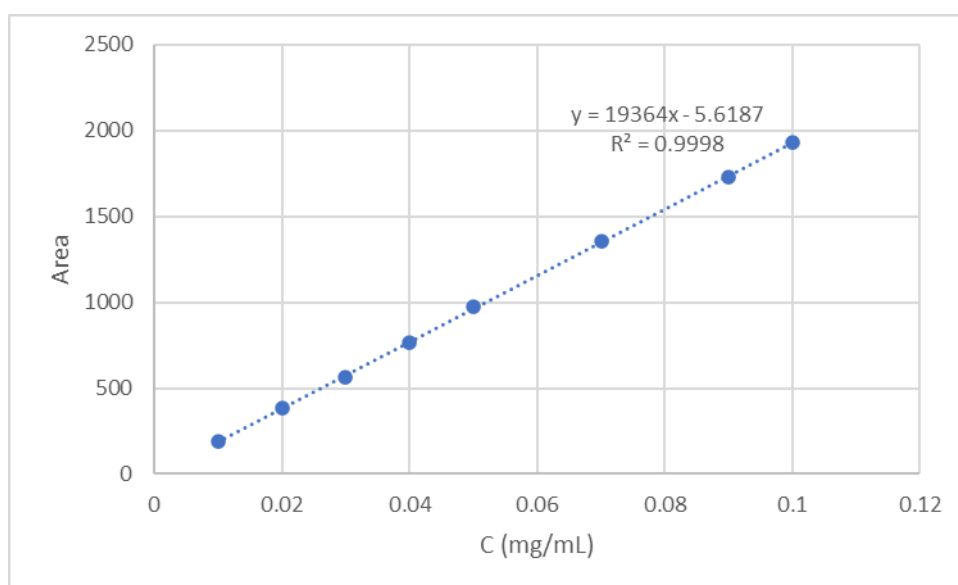
Στο φασματοφωτόμετρο ακολουθείται η εξής διαδικασία:

- Αρχικά, τυφλό δείγμα, το οποίο παρασκευάστηκε με την προαναφερθείσα μέθοδο αλλά χωρίς το αλεσμένο δείγμα ρυζιού, μεταγγίζεται σε υάλινη κυψελίδα και εισάγεται στο φασματοφωτόμετρο. Η ένδειξη της μέτρησης σημειώνεται και ακολουθεί ο μηδενισμός του οργάνου.
- Αφού η κυψελίδα αφαιρεθεί από το φασματοφωτόμετρο και απορριφθεί το τυφλό δείγμα, ξεπλένεται αρκετές φορές με απιονισμένο νερό με τη βοήθεια υδροβολέα και στεγνώνεται με χαρτί.
- Το δείγμα ρυζιού άγνωστης συγκέντρωσης μεταγγίζεται στην κυψελίδα, η οποία εισάγεται στο φασματοφωτόμετρο και καταγράφεται η μέτρηση. Το δείγμα απορρίπτεται και καθαρίζεται η κυψελίδα. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται για όλα τα δείγματα ρυζιού.

2.3.1.3. Προσδιορισμός Θειαμίνης στα δείγματα ρυζιού

Ο προσδιορισμός της περιεχόμενης θειαμίνης στο ρύζι γίνεται επίσης με τη συσκευή Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης και απαιτείται η κατασκευή μίας επιπλέον γραμμής βαθμονόμησης, λόγω της μικρότερης απορρόφησης των δειγμάτων ρυζιού σε σχέση με το υπερκείμενο εγκλειστικό υγρό. Για το σκοπό αυτό, παρασκευάζεται πρότυπο διάλυμα θειαμίνης με τη ζύγιση 5 mg θειαμίνης σε σκόνη και ανάδευσή της με τη βοήθεια μαγνήτη

σε ποτήρι ζέσεως το οποίο περιέχει επαρκή ποσότητα απιονισμένου νερού, μικρότερης από 50 mL, έως την πλήρη διάλυσή της. Στη συνέχεια, το διάλυμα μεταγγίζεται σε ογκομετρική φιάλη των 50 mL και ακολουθεί πλήρωση μέχρι τη χαραγή με απιονισμένο νερό. Παραλαμβάνεται επαρκής ποσότητα του με σύριγγα των 5 mL και διηθείται με χρήση φίλτρου PTFE 0,45 μm. Το διηθημένο διάλυμα μεταγγίζεται σε ειδικό vial του χρωματογράφου και τοποθετείται μέσα στη συσκευή. Η μέτρηση πραγματοποιείται και λαμβάνεται η κάτωθι γραμμή βαθμονόμησης.



Διάγραμμα 3: Γραμμή Βαθμονόμησης Θειαμίνης

Η γραμμική συνάρτηση που προκύπτει μετά την επεξεργασία του γραφήματος είναι η εξής:

$$Area = 19364C - 5,6187$$

Τα προϊόντα που μετρήθηκαν στον Χρωματογράφο ήταν τα μαγειρεμένα και μη μαγειρεμένα δείγματα ρυζιού, εμπλουτισμένα και μη (αμφότερα). Η διαδικασία προετοιμασίας και μέτρησης των δειγμάτων είναι η ακόλουθη:

- Επαρκής ποσότητα προϊόντος ρυζιού αλέθεται με τη χρήση ηλεκτρικού μίξερ.
- Σε αναλυτικό ζυγό ζυγίζονται 2 g του αλεσμένου ρυζιού και μεταφέρονται σε δοκιμαστικό σωλήνα.

- Στο ήδη υπάρχον περιεχόμενο του δοκιμαστικού σωλήνα προστίθενται 10 mL απιονισμένου νερού με σιφώνιο των 10 mL και ακολουθεί ανάδευση για 1 min με τη βοήθεια αναδευτήρα τύπου vortex.
- Ακολούθως το μείγμα υφίσταται επεξεργασία σε υπερήχους για 10 min.
- Μετά το πέρας των 10 min, το υπερκείμενο υγρό συλλέγεται και μεταγγίζεται σε ειδικούς δειγματοφορείς της φυγοκέντρου.
- Οι δειγματοφορείς με το περιεχόμενό τους ζυγίζονται και τοποθετούνται κατά τρόπο, ώστε τα διαμετρικά αντίθετα δείγματα να έχουν το ίδιο βάρος.
- Η φυγοκέντρος τίθεται σε λειτουργία για 15 min με ταχύτητα 6000 rpm.
- Μετά το πέρας της φυγοκέντρωσης το υπερκείμενο υγρό συλλέγεται και ογκομετρείται.
- Με σύριγγα των 5 mL συλλέγεται επαρκής ποσότητα του διαλύματος και έπειτα διηθείται με φίλτρο PTFE 0,45 μm το οποίο εφαρμόζεται στη σύριγγα.
- Το διήθημα μεταγγίζεται σε ειδικό vial και τοποθετείται στη συσκευή HPLC για να πραγματοποιηθεί η μέτρηση.

2.3.1.4. Προσδιορισμός Βιοδιαθεσιμότητας Σιδήρου και Θειαμίνης

Η βιοδιαθεσιμότητα του σιδήρου προσδιορίζεται σε όλα τα μαγειρεμένα δείγματα ρυζιού, εμπλουτισμένα είτε με ελεύθερο, είτε με εγκλεισμένο σίδηρο καθώς και στα μη εμπλουτισμένα δείγματα. Ο προσδιορισμός πραγματοποιείται μέσω μίας μεθόδου *in-vitro* πέψης, κατά την οποία προσομοιάζεται η γαστρεντερική πέψη του ανθρώπινου οργανισμού. Έπειτα ακολουθεί η μέτρηση των εναπομεινάντων θρεπτικών συστατικών. Η μέθοδος *in-vitro* πέψης επιτυγχάνεται με κάποια βοηθητικά διαλύματα τα οποία προσομοιώνονται ως γαστρεντερικά υγρά. Τα δύο διαλύματα αυτά είναι το διάλυμα πεψίνης και το διάλυμα παγκρεατίνης. Η παρασκευή των διαλυμάτων αυτών γίνεται ως εξής:

Διάλυμα πεψίνης:

Σε ηλεκτρονικό ζυγό μέσα σε ποτήρι ζέσεως των 100 mL ζυγίζονται 16 g πεψίνης σε μορφή σκόνης.

Σε αυτήν προστίθεται επαρκής ποσότητα διαλύματος HCL 0,1 N, μικρότερη όμως από 100 mL.

Το ποτήρι ζέσεως τοποθετείται σε μαγνητική πλάκα ανάδευσης και με τη βοήθεια μαγνήτη το περιεχόμενο του αναδεύεται έως ότου διαλυθεί πλήρως.

Το διάλυμα μεταγγίζεται σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL και πληρώνεται με διάλυμα HCl 0,1 N έως τη χαραγή.

Διάλυμα παγκρεατίνης – χολικών συστατικών:

Σε ηλεκτρονικό ζυγό ζυγίζονται 4 g παγκρεατίνης σε σκόνη και 25 g χολικών συστατικών επίσης σε μορφή σκόνης.

Τοποθετούνται μαζί σε ποτήρι ζέσεως με επαρκή ποσότητα διαλύματος NaHCO₃ 0,1 M, μικρότερη όμως από 1 L.

Το ποτήρι ζέσεως τοποθετείται σε μαγνητική πλάκα ανάδευσης και με τη βοήθεια μαγνήτη το περιεχόμενό του αναδεύεται έως ότου διαλυθεί πλήρως.

Το διάλυμα μεταγγίζεται σε ογκομετρική φιάλη του 1 L και πληρώνεται με διάλυμα NaHCO₃ 0,1 M έως τη χαραγή.

Ακολουθεί η διαδικασία της προσομοίωσης ανθρώπινης πέψης με τη χρήση των δύο διαλυμάτων που παρασκευάστηκαν προηγουμένως:

- Μία ποσότητα μαγειρεμένου ρυζιού αλέθεται με ηλεκτρικό μίξερ και από αυτό ζυγίζονται 50 g με τη χρήση ηλεκτρονικού ζυγού.
- Το αλεσμένο ρύζι μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσεως και προστίθενται 100 mL απιονισμένου νερού. Έπειτα προστίθεται στάγδην HCl 2 N και το pH ελέγχεται με ηλεκτρονικό pH-μετρο μέχρι η τιμή του pH να φτάσει το 2,0.
- Σε ανακινούμενο υδατόλουτρο ρυθμισμένο στους 37 °C τοποθετείται το ποτήρι ζέσεως καλυμμένο με πλαστική μεμβράνη.
- Στο διάλυμα προστίθενται 3,125 mL από το διαλύματα πεψίνης, ενώ το ποτήρι βρίσκεται εντός του υδατόλουτρου. Τίθεται σε λειτουργία το πρόγραμμα κίνησής του και αφήνεται μέσα για 2 h.
- Μετά το πέρας των 2 h, προστίθενται στο διάλυμα 75 mL απιονισμένου νερού και σταγόνες NaHCO₃ 0,1 M ώστε η τιμή του pH να γίνει 5,0. Το pH ελέγχεται με ηλεκτρονικό pH-μετρο.
- Με σιφόνιο, λαμβάνονται 15 mL του διαλύματος παγκρεατίνης-χολικών συστατικών και προστίθενται στο διάλυμα. Έπειτα αφήνεται στο υδατόλουτρο υπό τις προαναφερθείσες συνθήκες για ακόμη 2 h.
- Το ποτήρι ζέσεως αφαιρείται από το υδατόλουτρο, το διάλυμα μεταγγίζεται σε χωνί Buchner και διηθείται υπό κενό.
- Το υπερκείμενο υγρό παραλαμβάνεται, ογκομετρείται και σημειώνεται ο όγκος του.

- Το στερεό κλάσμα τοποθετείται σε ξηραντήρα και παραμένει για 2 h στους 70 °C και για άλλες 2 h στους 50 °C.

Το ξηραθέν δείγμα μετράται με το φασματοφωτόμετρο όπως περιγράφεται παραπάνω. Μέσω της συγκέντρωσης του εκάστοτε θρεπτικού συστατικού στο στερεό κλάσμα, υπολογίζεται σε κάθε περίπτωση η συνολική ποσότητα του θρεπτικού συστατικού η οποία δεν απελευθερώνεται από το δείγμα ρυζιού.

2.4.3. Υπολογισμοί

2.4.3.1. Υπολογισμός απόδοσης εγκλεισμού Σιδήρου

Η απόδοση του εγκλεισμού (Encapsulation Efficiency, EE%) του σιδήρου υπολογίζεται έμμεσα με χρήση της γραμμής βαθμονόμησης απορρόφησης - συγκέντρωσης σιδήρου η κατασκευή της οποίας περιγράφεται σε προηγούμενη ενότητα. Από τη μέτρηση της απορρόφησης στο υπερκείμενο υγρό, λαμβάνεται η συγκέντρωση του σιδήρου που περιέχεται στα 25 mL της ογκομετρικής φιάλης. Καθώς ήδη έχει σημειωθεί ο όγκος της συνολικής ποσότητας του υπερκείμενου υγρού και των δύο εγκλεισμένων προϊόντων, η ποσότητα του σιδήρου σε όλο το υπερκείμενο υγρό υπολογίζεται αναλογικά. Με την αφαίρεση της ολικής ποσότητας σιδήρου στο υπερκείμενο υγρό από την αρχική ποσότητα σιδήρου που προστέθηκε στο διάλυμα των εγκλειστικών, προκύπτει τελικά η ποσότητα σιδήρου η οποία παγιδεύτηκε από τα εγκλειστικά μέσα, δηλαδή ο δεσμευμένος σίδηρος.

Δεσμευμένος σίδηρος (mg)

$$= \text{Αρχικά προστιθέμενος σίδηρος (mg)} - \text{Ολικός σίδηρος υγρού (mg)}$$

Η απόδοση εγκλεισμού υπολογίζεται ως εξής:

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

Η περιεκτικότητα των προϊόντων εγκλεισμού σε σίδηρο υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{Περιεκτικότητα \% (w/w)} = \frac{\text{Δεσμευμένος σίδηρος (g)}}{\text{Προϊόν εγκλεισμού (g)}} \times 100$$

2.4.3.2. Υπολογισμός Απόδοσης Εγκλεισμού Θειαμίνης

Η απόδοση εγκλεισμού (Encapsulation Efficiency, EE%) της θειαμίνης υπολογίζεται έμμεσα με χρήση της γραμμής βαθμονόμησης του εμβαδού της καμπύλης του χρωματογραφήματος με την αντίστοιχη συγκέντρωση της θειαμίνης. Μετά τη χρωματογραφική ανάλυση στο υπερκείμενο υγρό, όπως περιγράφεται παραπάνω, λαμβάνεται η συγκέντρωση της θειαμίνης που περιέχεται στα 25 mL της ογκομετρικής φιάλης. Καθώς ήδη έχει σημειωθεί ο όγκος της συνολικής ποσότητας του υπερκείμενου υγρού και των δύο εγκλεισμένων προϊόντων, η ποσότητα της θειαμίνης σε όλο το υπερκείμενο υγρό υπολογίζεται αναλογικά. Με την αφαίρεση της ολικής ποσότητας θειαμίνης στο υπερκείμενο υγρό από την αρχική ποσότητα θειαμίνης που προστέθηκε στο διάλυμα των εγκλεισμένων προϊόντων, προκύπτει τελικά η ποσότητα θειαμίνης η οποία παγιδεύτηκε από τα εγκλειστικά μέσα, δηλαδή η δεσμευμένη θειαμίνη.

Δεσμευμένη B1 (mg)

$$\begin{aligned} &= \text{Αρχικά προστιθέμενη B1 (mg)} \\ &- \text{Ολική B1 στο εγκλειστικό υγρό (mg)} \end{aligned}$$

Η απόδοση εγκλεισμού υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{Απόδοση Εγκλεισμού \%} = \frac{\text{Δεσμευμένη θειαμίνη (mg)}}{\text{Αρχικά προστιθέμενη θειαμίνη (mg)}} \times 100$$

Η περιεκτικότητα των προϊόντων εγκλεισμού σε θειαμίνη υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{Περιεκτικότητα \% (w/w)} = \frac{\text{Δεσμευμένη θειαμίνη (g)}}{\text{Προϊόν εγκλεισμού (g)}} \times 100$$

Για επαλήθευση, γίνεται υπολογισμός της απόδοσης εγκλεισμού από τις μετρήσεις των ίδιων των εγκλειστικών προϊόντων, μέσω της αντιστοίχισης, στη γραμμή βαθμονόμησης, του εμβαδού έκαστου μη αραιωμένου διαλύματος εγκλεισμένου προϊόντος με τη συγκέντρωση της θειαμίνης του. Η ποσότητα της ολικής δεσμευμένης θειαμίνης υπολογίζεται αναλογικά, καθότι είναι ήδη γνωστή η διαλυμένη ποσότητα εγκλεισμένου προϊόντος στα 25 mL καθώς και η ολική ποσότητα εγκλεισμένων προϊόντων GA-P B1 και GT B1. Η απόδοση εγκλεισμού και η περιεκτικότητα % (w/w) υπολογίζονται με τις παραπάνω εξισώσεις.

2.4.3.3. Υπολογισμός Βιοδιαθεσιμότητας σιδήρου

Η βιοδιαθεσιμότητα του σιδήρου υπολογίζεται έμμεσα μέσω της απορρόφησης του σιδήρου, ο οποίος συγκρατείται από το ρύζι μετά την προσομοίωση της πέψης και ανιχνεύεται μέσω Φασματόμετρο Ορατού Φωτός. Η συνολική ποσότητα των ευδιάλυτων θρεπτικών συστατικών από τα δείγματα ρυζιού, τα οποία απελευθερώνονται στον υποτιθέμενο οργανισμό κατά την προσομοίωση πέψης, προκύπτει ως η διαφορά του συνολικού περιεχόμενου σιδήρου στο μαγειρεμένο ρύζι, από την ποσότητα σιδήρου αντίστοιχα που συγκρατείται από το ρύζι.

Η βιοδιαθεσιμότητα των θρεπτικών υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{Βιοδιαθεσιμότητα \%} = \frac{\text{Ευδιάλυτο θρεπτικό συστατικό (mg)}}{\text{Συνολική ποσότητα θρεπτικού συστατικού (mg)}} \times 100$$

2.4.4. Σχεδιασμός Πειραμάτων (Design of Experiment, DoE) και Στατιστική Ανάλυση

Όλα τα προϊόντα ρυζιού εμπλουτίστηκαν με 25 mg Fe/ 100 g ρυζιού. Η ποσότητα του εγκλεισμένου προϊόντος που προστέθηκε στο ρύζι υπολογίστηκε, ώστε σε περίπτωση ΕΕ%=100% να εμπλούτιζε με 25 mg Fe τα 100 g ρύζι.

Οι βασικές μεταβλητές στις οποίες στηρίχθηκαν τα πειράματα ήταν το είδος του ρυζιού και το είδος του εμπλουτισμού.

Στον κάτωθι πίνακα φαίνονται συγκεντρωτικά οι μεταβλητές και τα επίπεδα αυτών για τον εμπλουτισμό με σίδηρο με τη μέθοδο της εμβάπτισης. Κάθε μεταβλητή κωδικοποιείται σε διαφορετικά επίπεδα.

Η κωδικοποίηση των μελετούμενων δειγμάτων ρυζιού (μεταβλητή X1) είναι η εξής:

- Parboiled ρύζι (P)
- Parboiled White έτοιμο σε 10 min ρύζι (PW)
- Parboiled Brown έτοιμο σε 10 min ρύζι (PB)

Η κωδικοποίηση των ειδών εμπλουτισμού (μεταβλητή X2) είναι η εξής:

- Κανένας εμπλουτισμός (αρχικό ρύζι)
- Εμπλουτισμός με ελεύθερη θειαμίνη και ελεύθερο σίδηρο
- Εμπλουτισμός με ελεύθερο σίδηρο
- Εμπλουτισμός με εγκλεισμένο σίδηρο με το εγκλεισμένο προϊόν GA-P Fe
- Εμπλουτισμός με εγκλεισμένο σίδηρο με το εγκλεισμένο προϊόν GT Fe

Πίνακας 16: Μεταβλητές και επίπεδα αυτών κατά τον πειραματικό σχεδιασμό εμπλουτισμού με τη μέθοδο εμβάπτισης για το ιχνοστοιχείο σιδήρου.

α/α	Ρύζι (X1)	Εμπλουτισμός (X2)
1	1	1
2	2	1
3	3	1
4	1	2
5	2	2
6	3	2
7	1	3
8	2	3
9	3	3
10	1	4
11	2	4
12	3	4
13	1	5
14	2	5
15	3	5

Η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με τη βοήθεια του προγράμματος STATISTICA 10.0 (StatSoft, Inc., Tulsa, OK, USA). Για την εύρεση των παραγόντων με σημαντική επίδραση σε κάθε ένα από τα παραπάνω εξεταζόμενα χαρακτηριστικά των ρυζιών (χρώμα, υφή ενεργότητα νερού, περιεκτικότητα σε σίδηρο) πραγματοποιούνται αναλύσεις διακύμανσης (ANOVA). Σε κάθε χαρακτηριστικό εξετάζεται η επίδραση των παραγόντων όπως το είδος του εμπλουτισμού και το είδος του ρυζιού. Τέλος, πραγματοποιήθηκε ανάλυση κυρίων συνιστωσών (PCA) για τον προσδιορισμό των παραμέτρων με τη μεγαλύτερη επίδραση στο πείραμα, αλλά και τον έλεγχο για ύπαρξη θετικών ή αρνητικών συσχετίσεων μεταξύ τους.

3. Αποτελέσματα και Συζήτηση

3.1. Ποσοτικά Αποτελέσματα Εγκλεισμού

3.1.1. Ποσοτικά Αποτελέσματα Εγκλεισμού Σιδήρου

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα ποσοστά της απόδοσης εγκλεισμού του σιδήρου και της περιεκτικότητας των προϊόντων εγκλεισμού σε σίδηρο.

Πίνακας 17: Απόδοση εγκλεισμού (%) και περιεκτικότητα σε σίδηρο (% w/w) των προϊόντων εγκλεισμού. (εγκλεισμένων προϊόντων)

Προϊόν Εγκλεισμού	Απόδοση (%)	Περιεκτικότητα (% w/w)
Αραβικό Κόμμα – Πηκτίνη Fe	96,39	5,67
Κόμμα Τραγακανθάνης Fe	97,39	4,43

Τα ποσοστά συγκράτησης που παρατηρούνται και για τα δύο μέσα εγκλεισμού είναι πολύ υψηλά. Το κόμμα τραγακανθάνης εμφανίζει ελαφρώς μεγαλύτερη απόδοση εγκλεισμού (97,39%), ενώ το αραβικό κόμμα σε συνδυασμό με την πηκτίνη έχει τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σιδήρου (κατά βάρος) στο εγκλεισμένο προϊόν.

Τα αποτελέσματα αυτά, επιβεβαιώνονται και βιβλιογραφικά (Gupta et al., 2014) σύμφωνα με έρευνα η οποία έδειξε ότι τα μίγματα εγκλειστικών μέσων, όπως αυτό του αραβικού κόμματος με την πηκτίνη, δίνουν πολύ καλά αποτελέσματα όσον αφορά τον εγκλεισμό του σιδήρου. Επιπλέον, έρευνα (Asghari-Varzaneh et al., 2017) έδειξε πως τα κόμματα φυτικών εκκρίσεων, όπως το κόμμα τραγακανθάνης, είναι ιδανικά για τον εγκλεισμό του σιδήρου λόγω της υψηλής ικανότητας συγκράτησης νερού του φορέα εγκλεισμού. Επιπρόσθετα, η παρούσα εργασία φέρει κοντινά αποτελέσματα, όσον αφορά την απόδοση εγκλεισμού του σιδήρου στο προϊόν εγκλεισμού με αραβικό κόμμα (96,39%), συγκριτικά με άλλες πειραματικές έρευνες στις οποίες η απόδοση εγκλεισμού με τον ίδιο φορέα εγκλεισμού κυμαίνεται από 91,58% (Gupta et al., 2014) σε 98,84% (Συμεωνίδου, 2019).

3.1.2. Ποσοτικά Αποτελέσματα Εγκλεισμού Θειαμίνης

Στον κάτωθι πίνακα φαίνονται τα ποσοστά της απόδοσης εγκλεισμού της θειαμίνης και της περιεκτικότητας των προϊόντων εγκλεισμού σε θειαμίνη.

Πίνακας 18: Απόδοση εγκλεισμού (%) και περιεκτικότητα σε θειαμίνη (% w/w) των προϊόντων εγκλεισμού.

Προϊόν Εγκλεισμού	Απόδοση (%)	Περιεκτικότητα (% w/w)
Αραβικό Κόμμι – Πηκτίνη με B1	25,02	1,84
Κόμμι Τραγακανθάνης με B1	25,76	1,45

Παρατηρείται ότι η απόδοση εγκλεισμού της θειαμίνης είναι αρκετά χαμηλότερη σε σχέση με την απόδοση εγκλεισμού του σιδήρου με τα αντίστοιχα εγκλειστικά μέσα. Η χαμηλή αυτή απόδοση εγκλεισμού, όπως και η χαμηλή περιεκτικότητα του εγκλεισμένου προϊόντος σε θειαμίνη, πιθανόν οφείλεται στο μέσο εγκλεισμού. Για τον εγκλεισμό υδατοδιαλυτών βιταμινών, όπως η θειαμίνη, προτείνεται βιβλιογραφικά η χρήση της αιθυλοκυτταρίνης ως φορέα εγκλεισμού. Η αιθυλοκυτταρίνη είναι αδιάλυτη στο νερό και το παχύ της στρώμα μειώνει την υδατοπερατότητα των μικροκαψουλών, με αποτέλεσμα να περιορίζεται η διαφυγή της θειαμίνης στο εγκλειστικό υγρό (Rahman, 2007).

3.2. Αποτελέσματα Εμπλουτισμού των Προϊόντων Ρυζιού με Προϊόντα Εγκλεισμού

Τα εγκλεισμένα προϊόντα που επιλέχθηκαν για τον εμπλουτισμό των προϊόντων ρυζιού ήταν αυτά με τη μεγαλύτερη απόδοση εγκλεισμού. Συγκεκριμένα:

Πίνακας 19: Προϊόντα ρυζιού και Προϊόντα Εγκλεισμού με τα οποία εμπλουτίστηκαν

Προϊόν Ρυζιού	Προϊόν Εγκλεισμού
Parboiled ρύζι	<ul style="list-style-type: none">• GAP Fe• GT Fe
Parboiled White ρύζι (έτοιμο σε 10 min)	<ul style="list-style-type: none">• GA Fe• GT Fe
Parboiled Brown ρύζι (έτοιμο σε 10 min)	<ul style="list-style-type: none">• GAP Fe• GT Fe

3.2.1. Μελέτη Επίδρασης των Προϊόντων Ρυζιού και του Είδους Εμπλουτισμού (με ελεύθερο ή εγκλεισμένο σίδηρο) στην επιτυγχανόμενη Περιεκτικότητα Σιδήρου των ρυζιών

Η περιεκτικότητα του σιδήρου μετρήθηκε σε όλα τα δείγματα ρυζιού, τόσο στα ξηρά εμπλουτισμένα δείγματα όσο και στα μαγειρεμένα. Επίσης, βρέθηκε ο περιεχόμενος σίδηρος και στα αρχικά προϊόντα ρυζιού τα οποία δεν εμπλουτίστηκαν με σίδηρο. Ακολουθούν πίνακες με τις περιεκτικότητες σιδήρου (mg) ανά 100 g κάθε δείγματος ρυζιού καθώς και η καθαρή ποσότητα εμπλουτισμού.

Πίνακας 20: Περιεκτικότητα Σιδήρου (mg Fe/100g ρυζιού) για κάθε είδος εμπλουτισμού σε μη μαγειρεμένα προϊόντα ρυζιού.

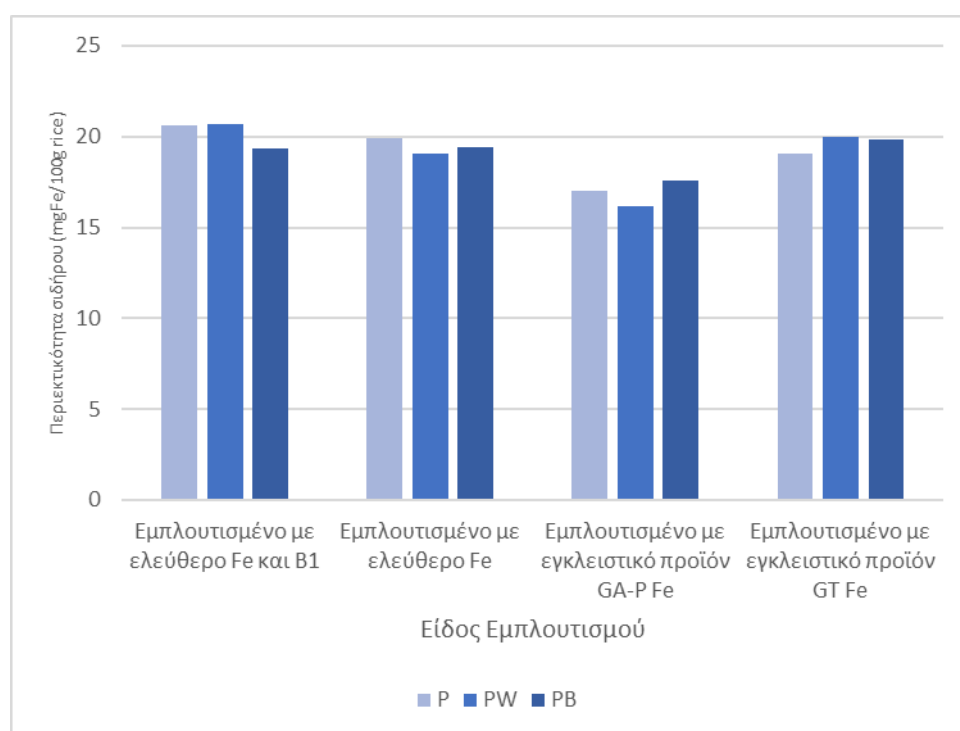
Προϊόν Ρυζιού	Μη Εμπλουτισμένο	Εμπλουτισμένο με ελεύθερο Fe και B1	Εμπλουτισμένο με ελεύθερο Fe	Εμπλουτισμένο με προϊόν εγκλεισμού GA-P Fe	Εμπλουτισμένο με προϊόν εγκλεισμού GT Fe
<i>P</i>	0,59	21,20	20,51	17,59	19,62
<i>PW</i>	0,68	21,38	19,76	16,85	20,66
<i>PB</i>	0,72	20,05	20,11	18,27	20,57

Παρατηρείται ότι από τα δύο δείγματα ρυζιού που εμπλουτίστηκαν με εγκλεισμένο σίδηρο, το εμπλουτισμένο με εγκλεισμένο προϊόν GT Fe είχε τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε σίδηρο. Επιπλέον, μέσω της ανάλυσης διακύμανσης επιβεβαιώνεται ότι η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε σίδηρο επηρεάζεται σημαντικά από το είδος του εμπλουτισμού (με ελεύθερο ή εγκλεισμένο σίδηρο), καθώς και ότι το ρύζι εμπλουτισμένο με εγκλειστικό προϊόν GT Fe έδειξε παρόμοια χαρακτηριστικά με τα δείγματα ρυζιού εμπλουτισμένα με ελεύθερο σίδηρο (Παράρτημα 1, Εικόνα 21).

Η καθαρή ποσότητα εμπλουτισμού με προστιθέμενο σίδηρο, είτε ελεύθερο, είτε εγκλεισμένο, υπολογίστηκε από την αφαίρεση της ποσότητας του αρχικού μη εμπλουτισμένου ρυζιού από τη συνολική ποσότητα που ανιχνεύτηκε στους ανωτέρω πίνακες. Οι περιεκτικότητες είναι πολύ ικανοποιητικές και κυμαίνονται από 16,17 έως 20,70 mg Fe/100 g ρυζιού. Καθώς ο εγκλεισμός ήταν επιτυχής παρατηρούνται για το ρύζι εμπλουτισμένο με εγκλεισμένο σίδηρο σε τραγакανθικό κόμμα, παρόμοια αποτελέσματα με τα προϊόντα ρυζιού εμπλουτισμένα με ελεύθερο σίδηρο.

Πίνακας 21: Καθαρή ποσότητα εμπλουτισμού από ελεύθερο ή εγκλεισμένο σίδηρο (mg Fe/100 g ρυζιού)

Προϊόν Ρυζιού	Εμπλουτισμένο με ελεύθερο Fe και B1	Εμπλουτισμένο με ελεύθερο Fe	Εμπλουτισμένο με εγκλεισμένο προϊόν GA-P Fe	Εμπλουτισμένο με εγκλεισμένο προϊόν GT Fe
P	20,62	19,93	17,00	19,03
PW	20,70	19,08	16,17	19,98
PB	19,33	19,39	17,55	19,85



Διάγραμμα 4: Καθαρή περιεκτικότητα σε σίδηρο των προϊόντων ρυζιού εμπλουτισμένων με 25mg Fe/100g ρυζιού.

Επιπλέον, η περιεκτικότητα του σιδήρου μετρήθηκε μετά το μαγείρεμα σε κάθε δείγμα ρυζιού, εμπλουτισμένου και μη. Τα αποτελέσματα αυτών των μετρήσεων παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα. Παρατηρείται ότι το ρύζι εμπλουτισμένο με το εγκλεισμένο προϊόν με κόμμα τραγακανθάνης είχε τις λιγότερες απώλειες σιδήρου ως αποτέλεσμα του μαγειρέματος, και συγκεκριμένα το καστανό parboiled ρύζι (έτοιμο σε 10 min) διατήρησε τη μέγιστη ποσότητα των 19,03 mg Fe/100 g ρυζιού. Γενικά, μεγαλύτερες απώλειες παρατηρήθηκαν στα μαγειρεμένα δείγματα ρυζιού τα οποία εμπλουτίστηκαν με ελεύθερο

σίδηρο. Τη μικρότερη περιεκτικότητα σε σίδηρο είχε το parboiled ρύζι που εμπλουτίστηκε με συνδυασμό ελεύθερης θειαμίνης και σιδήρου και ήταν 13,08 mg Fe/100 g ρυζιού. Οι απώλειες σιδήρου κατά το μαγείρεμα ήταν αναμενόμενες και οφείλονται στην εξάτμιση κάποιου μέρους του νερού που χρησιμοποιήθηκε για το βράσιμο του ρυζιού, στο οποίο ο σίδηρος είναι διαλυτός. Σύμφωνα με έρευνα η μέθοδος μαγειρέματος του ρυζιού έχει άμεση επίδραση στην περιεκτικότητα του σιδήρου καθώς το μαγείρεμα μέσω βρασμάτος διατηρεί περίπου 80% του περιεχόμενου σιδήρου ενώ το μαγείρεμα σε περίσσεια νερού αποτελεί στην διατήρηση 50% του σιδήρου (Losso et al., 2017).

Πίνακας 22: Περιεκτικότητα Σιδήρου (mg Fe/100g ρυζιού) για κάθε είδος εμπλουτισμού (με ελεύθερο ή εγκλεισμένο σίδηρο) σε μαγειρεμένα προϊόντα ρυζιού.

Προϊόν Ρυζιού	Μη Εμπλουτισμένο	Εμπλουτισμένο με ελεύθερο Fe και B1	Εμπλουτισμένο με ελεύθερο Fe	Εμπλουτισμένο με εγκλεισμένο προϊόν GA-P Fe	Εμπλουτισμένο με εγκλεισμένο προϊόν GT Fe
<i>P</i>	0,10	13,08	15,67	16,15	17,22
<i>PW</i>	0,12	18,08	14,04	14,39	17,98
<i>PB</i>	0,13	15,40	17,03	15,61	19,03

Στη συνέχεια τα αποτελέσματα αυτά συγκρίθηκαν με τη Συνιστώμενη Ημερήσια Δόση Διατροφής (ΣΗΔ, Recommended Dietary Allowance – RDA), η οποία θεωρείται παγκοσμίως αποδεκτή ως εγκεκριμένη πηγή πληροφόρησης καθώς βασίζεται σε επιστημονικές γνώσεις και έχει παρουσιαστεί από την Επιτροπή Τροφίμων και Διατροφής της Εθνικής Ακαδημίας Επιστημών. Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Νομοθεσία (2008/100/ΕΚ) η ΣΗΔ για τον σίδηρο είναι 14 mg. Όλα τα δείγματα μαγειρεμένου ρυζιού που έχουν εμπλουτιστεί με τον εγκλεισμένο σίδηρο (είτε με προϊόν εγκλεισμού GA-P Fe είτε με προϊόν εγκλεισμού GT Fe) ξεπερνούν την τιμή αυτή. Συνυπολογίζοντας το ποσοστό συγκράτησης του σιδήρου από τον ανθρώπινο οργανισμό αρκεί μία μερίδα εμπλουτισμένου με εγκλεισμένο σίδηρο ρυζιού των 150g για να λάβει την ημερήσια συνιστώμενη θρεπτική ουσία.

Πίνακας 23: Συγκράτηση σιδήρου (%) σε κάθε πειραματικό στάδιο ανά δείγμα εμπλουτισμένου ρυζιού.

Είδους Εμπλουτισμού	Προϊόν Ρυζιού	Απόδοση στον εμπλουτισμό (%)	Συγκράτηση σιδήρου μετά το μαγείρεμα (%)	Συγκράτηση σιδήρου από τον οργανισμό (%)
Δείγματα εμπλουτισμένα με ελεύθερη θειαμίνη και σίδηρο	P	82,87	52,12	29,25
	PW	83,27	71,99	48,61
	PB	77,94	61,29	31,97
Δείγματα εμπλουτισμένα με ελεύθεροι σίδηρο	P	80,17	62,42	50,45
	PW	76,96	55,90	41,58
	PB	78,18	67,79	44,55
Δείγματα εμπλουτισμένα με προϊόν εγκλεισμένου σιδήρου GA-P	P	71,25	66,76	57,68
	PW	67,99	59,43	52,89
	PB	73,63	64,42	54,81
Δείγματα εμπλουτισμένα με προϊόν εγκλεισμένου σιδήρου GT	P	78,67	70,42	63,46
	PW	82,55	73,50	64,36
	PB	82,05	77,73	67,62

Υπολογίστηκαν επίσης για κάθε δείγμα εμπλουτισμένου ρυζιού: το ποσοστό συγκράτησης του σιδήρου στο ρύζι που δεν έχει μαγειρευτεί ή αλλιώς η απόδοση του εμπλουτισμού (%), το ποσοστό της συγκράτησης του σιδήρου μετά το μαγείρεμα καθώς επίσης το ποσοστό συγκράτησης του σιδήρου από τον οργανισμό, όπως παρουσιάζονται στον παραπάνω πίνακα. Τα ποσοστά συγκράτησης πριν και μετά το μαγείρεμα υπολογίστηκαν διαιρώντας την καθαρή ποσότητα σιδήρου που μετρήθηκε στα αντίστοιχα δείγματα ρυζιού ως προς την αρχική ποσότητα εμπλουτισμού, που ήταν για όλα τα δείγματα 25mg Fe/100g ρυζιού επί τους εκατό. Για το ποσοστό συγκράτησης σιδήρου από τον οργανισμό διαιρείται η

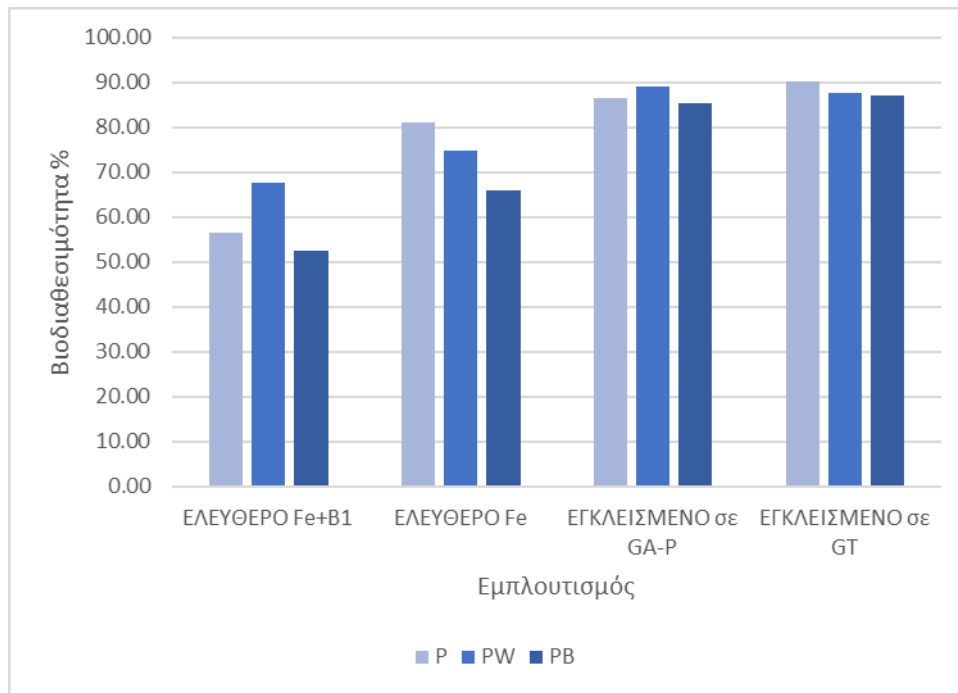
ευδιάλυτη ποσότητα σιδήρου (mg) η οποία είναι η διαφορά του συνολικού περιεχόμενου σιδήρου στο μαγειρεμένο ρύζι, από την ποσότητα σιδήρου αντίστοιχα που συγκρατείται από το ρύζι, ως προς την αρχική ποσότητα εμπλουτισμού επί τοις εκατό.

Τα αποτελέσματα της συγκράτησης σιδήρου πριν το μαγείρεμα κυμαίνονται από 67,99% έως 83,27% για τα εμπλουτισμένα ρύζια, ενώ τα ποσοστά μετά το μαγείρεμα κυμαίνονται από 52,12% έως 77,73%. Οι τιμές αυτές είναι αποδεκτές και συγκρίσιμες με εκείνες από παρεμφερή πειραματική έρευνα στην οποία δείγματα ρυζιού εμπλουτίστηκαν με ιχνοστοιχεία όπως τον σίδηρο και είχαν συγκρατήσεις που γενικά υπέρβαιναν το 60% και συγκεκριμένα κυμαίνονταν από 37,2% μέχρι 85,9% (Κυρίτση, 2009).

Σύμφωνα με τα δεδομένα του πίνακα τη μεγαλύτερη απόδοση στον εμπλουτισμό είχε το δείγμα εμπλουτισμένου ρυζιού με ελεύθερο σίδηρο και θειαμίνη (83,27%) ωστόσο, τη μεγαλύτερη συγκράτηση του σιδήρου μετά το μαγείρεμα είχε το δείγμα καστανού parboiled ρυζιού (έτοιμο σε 10 min) το οποίο είχε εμπλουτιστεί με εγκλεισμένο σίδηρο σε κόμμα τραγακανθάνης με ποσοστό συγκράτησης 77,73%. Τη μικρότερη συγκράτηση σιδήρου είχε το parboiled ρύζι εμπλουτισμένο με ελεύθερη θειαμίνη και σίδηρο. Η αυξημένη συγκράτηση του σιδήρου μετά το μαγείρεμα που παρατηρήθηκε στα δείγματα ρυζιού εμπλουτισμένα με εγκλεισμένο προϊόν σε κόμμα τραγακανθάνης πιθανόν οφείλεται στην καλύτερα ελεγχόμενη απελευθέρωση του υλικού πυρήνα, η οποία είναι μία από τις πιο σημαντικές ιδιότητες των μητρών που φέρουν ωφέλιμο φορτίο (Shahidi et al., 1993). Ο εγκλεισμός του σιδήρου βελτιώνει τη σταθερότητα της δραστικής ουσίας στο τελικό προϊόν ρυζιού καθώς το προστατεύει κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας του και περιορίζει την εξάτμιση πτητικών δραστικών παραγόντων και την επίδραση άλλων συστατικών όπως το οξυγόνο και το νερό.

3.2.2. Μελέτη Επίδρασης των Προϊόντων Ρυζιού και του Είδους Εμπλουτισμού (με ελεύθερο ή εγκλεισμένο σίδηρο) στη Βιοδιαθεσιμότητα Σιδήρου

Ο παράγοντας εμπλουτισμού, που στην προκειμένη περίπτωση είναι ο σίδηρος πρέπει να απορροφάται ικανοποιητικά από το φορέα και να μπορεί να βελτιώνει την κατάσταση του καταναλωτή. Θα πρέπει δηλαδή να έχει καλή βιοδιαθεσιμότητα στον άνθρωπο. Τα αποτελέσματα της μελέτης της βιοδιαθεσιμότητας του σιδήρου παρατίθενται στο εξής διάγραμμα:



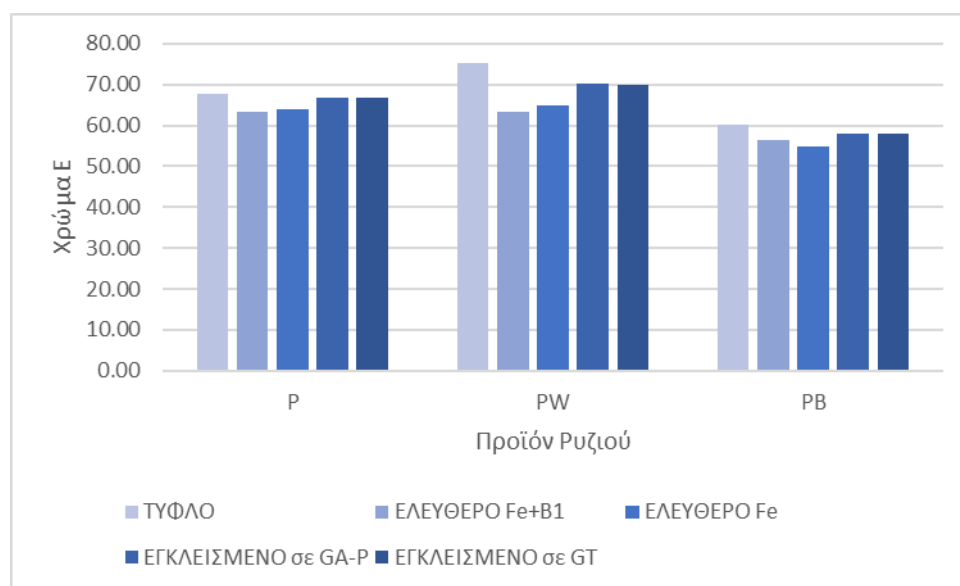
Διάγραμμα 5: Βιοδιαθεσιμότητα % Σιδήρου ανά είδος εμπλουτισμού(με ελεύθερο ή εγκλεισμένο σίδηρο) σε κάθε προϊόν ρυζιού

Σύμφωνα με το διάγραμμα της βιοδιαθεσιμότητας του σιδήρου για κάθε είδος εμπλουτισμού (με ελεύθερο ή εγκλεισμένο σίδηρο), παρατηρείται ότι τα δείγματα ρυζιού με τα μεγαλύτερα ποσοστά βιοδιαθεσιμότητας ήταν αυτά που εμπλουτίστηκαν με εγκλεισμένο σίδηρο. Αυτό επιβεβαιώνεται και με την ανάλυση διακύμανσης που έδειξε πως το είδος του εμπλουτισμού έχει στατιστικά σημαντική επίδραση στο ποσοστό της βιοδιαθεσιμότητας (Παράρτημα 1, Εικόνα 26).

Τα ποσοστά της βιοδιαθεσιμότητας σε σίδηρο των εμπλουτισμένων δειγμάτων ρυζιού κυμαίνονται από 52,65% σε 90,25%. Ως παράγοντας εμπλουτισμού, ο θειικός σίδηρος έχει 100% βιοδιαθεσιμότητα (Κυρίτση, 2009), οπότε τα αποτελέσματα της μελέτης της βιοδιαθεσιμότητας του σιδήρου είναι αποδεκτά. Συγκριτικά με τα ποσοστά της βιοδιαθεσιμότητας των μη εμπλουτισμένων ρυζιών παρατηρείται εμφανής ενίσχυση της βιοδιαθεσιμότητας καθώς τα ποσοστά τους κυμαίνονταν από 8,75% έως 18,10%.

3.2.3. Μελέτη Επίδρασης του Είδους Εμπλουτισμού και των Προϊόντων Ρυζιού στο Χρώμα των Δειγμάτων Ρυζιού

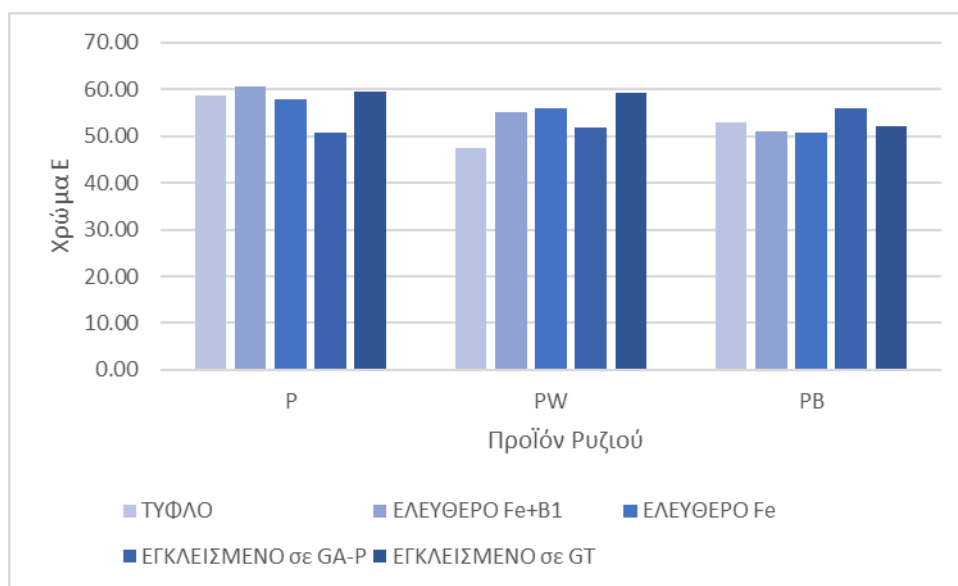
Στη συγκεκριμένη εργασία μελετήθηκε η επίδραση τόσο του τύπου ρυζιού όσο και του είδους εμπλουτισμού (με ελεύθερο ή εγκλεισμένο) στο χρώμα των δειγμάτων ρυζιού. Στη συνέχεια παρατίθενται τα αντίστοιχα αποτελέσματα.



Διάγραμμα 6: Χρώμα (E) ανά προϊόν μη μαγειρεμένου ρυζιού για κάθε είδος εμπλουτισμού(ελεύθερο ή εγκλεισμένο) με σίδηρο.

Παρατηρείται, σύμφωνα με την ανάλυση διακύμανσης, ότι το χρώμα των δειγμάτων ρυζιού επηρεάζεται σημαντικά και από τους δύο παράγοντες (είδος ρυζιού και είδος εμπλουτισμού) (Παράρτημα 1, Εικόνα 19). Φυσικά, το προϊόν ρυζιού με τις χαμηλότερες τιμές χρώματος (E) ήταν το καστανό Parboiled ρύζι έτοιμο σε 10 min που ήταν και το πιο σκουρόχρωμο ρύζι, ακολουθούμενο από το parboiled ρύζι. Τέλος, το προϊόν ρυζιού με τις υψηλότερες τιμές χρώματος ήταν το λευκό parboiled ρύζι έτοιμο σε 10 min. Όσον αφορά την επίδραση του είδους του εμπλουτισμού, τα δείγματα με τις μεγαλύτερες τιμές χρώματος (πιο ανοιχτόχρωμα), ήταν τα αρχικά και έπειτα εκείνα που είχαν εμπλουτιστεί με τα εγκλεισμένα προϊόντα GA-P Fe και GT Fe. Τα δείγματα ρυζιού με τις μικρότερες τιμές χρώματος (πιο σκουρόχρωμα), ήταν αυτά που εμπλουτίστηκαν με ελεύθερο σίδηρο και συνδυασμό ελεύθερου σιδήρου και θειαμίνης. Το ίδιο παρατηρήθηκε και οπτικά, καθώς τα δείγματα που είχαν εμπλουτιστεί με ελεύθερο σίδηρο αποκτούσαν μία γκρίζα απόχρωση ενώ τα προϊόντα ρυζιού εμπλουτισμένα με εγκλεισμένο σίδηρο είχαν παρόμοιο χρώμα με

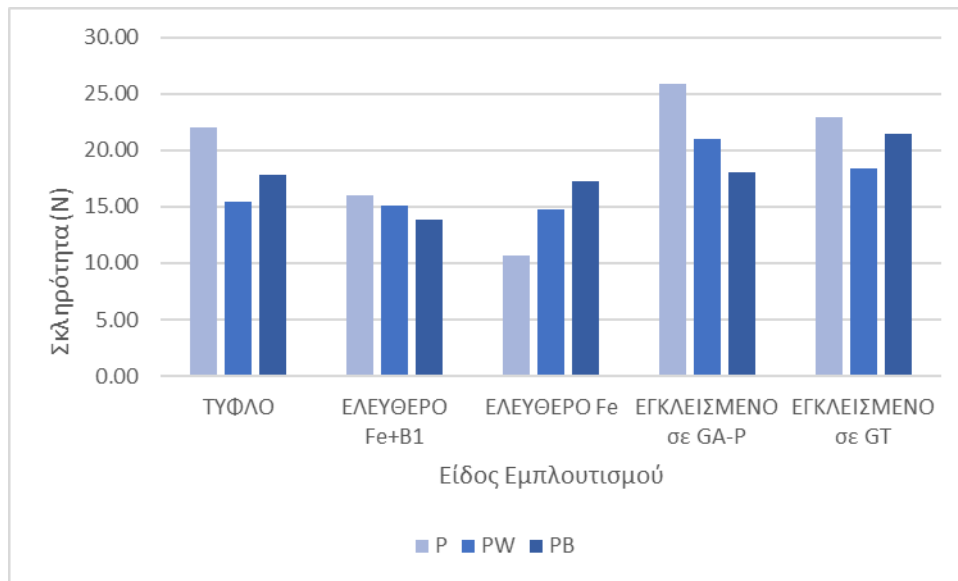
το αρχικό ρύζι. Αυτό οφείλεται στην ιδιότητα του θειικού σιδήρου να χρωματίζει με γκρίζα ή πράσινη απόχρωση ανοιχτόχρωμα τρόφιμα (Steiger et al., 2014). Ο εγκλεισμός του σιδήρου απέτρεψε την αλλαγή του χρώματος στα προϊόντα ρυζιού καθώς το αραβικό κόμμι με την πηκτίνη, όπως και το κόμμι τραγακανθάνης λειτούργησαν ως προστατευτική επιστρωση ανάμεσα στο ρύζι και τον πυρήνα εγκλεισμού που στην ελεύθερη μορφή του έχει γκρίζο-πράσινο χρώμα.



Διάγραμμα 7: Χρώμα (E) ανά προϊόν μαγειρεμένου ρυζιού για κάθε είδος εμπλουτισμού με σίδηρο.

3.2.4. Μελέτη Επίδρασης του Είδους Εμπλουτισμού και των Προϊόντων Ρυζιού στην Υφή των Δειγμάτων Ρυζιού

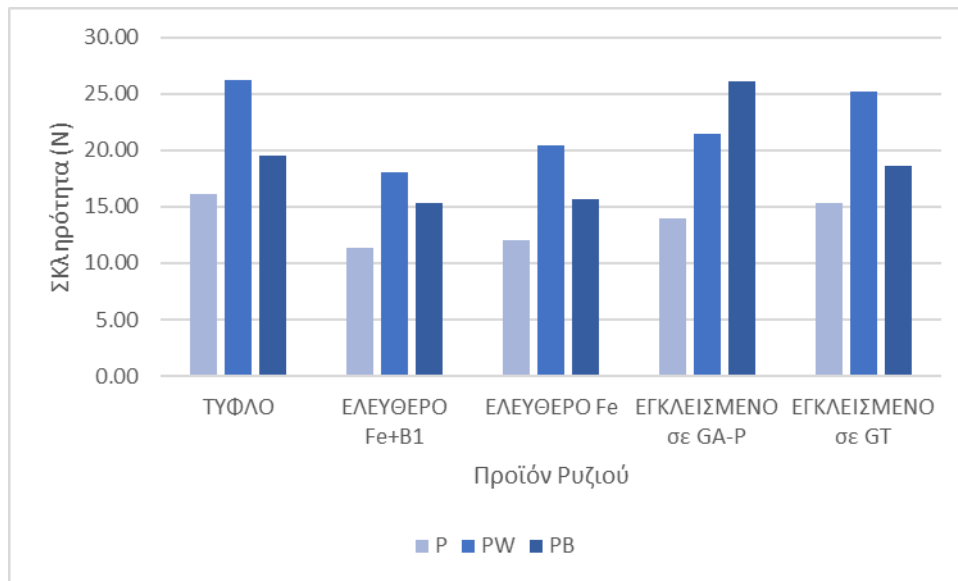
Τα αποτελέσματα της μελέτης της σκληρότητας των δειγμάτων ρυζιού παρατίθενται στα εξής διαγράμματα:



Διάγραμμα 8: Σκληρότητα προϊόντων μη μαγειρεμένου ρυζιού για κάθε είδος εμπλουτισμού με σίδηρο.

Από τα διαγράμματα της σκληρότητας παρατηρείται πως τα δείγματα ρυζιού με τις μεγαλύτερες τιμές σκληρότητας και άρα τη μεγαλύτερη ακεραιότητα κόκκων είναι αυτά που έχουν εμπλουτιστεί με εγκλεισμένο σίδηρο. Τα δείγματα ρυζιού εμπλουτισμένα με ελεύθερο σίδηρο ή ελεύθερο σίδηρο και θειαμίνη είχαν τις χαμηλότερες τιμές σκληρότητας. Ωστόσο από την ανάλυση διακύμανσης συμπεραίνεται ότι η σκληρότητα των μη μαγειρεμένων δειγμάτων ρυζιού δεν επηρεάζεται σημαντικά ούτε από το είδος του εμπλουτισμού ούτε από το είδος του ρυζιού.

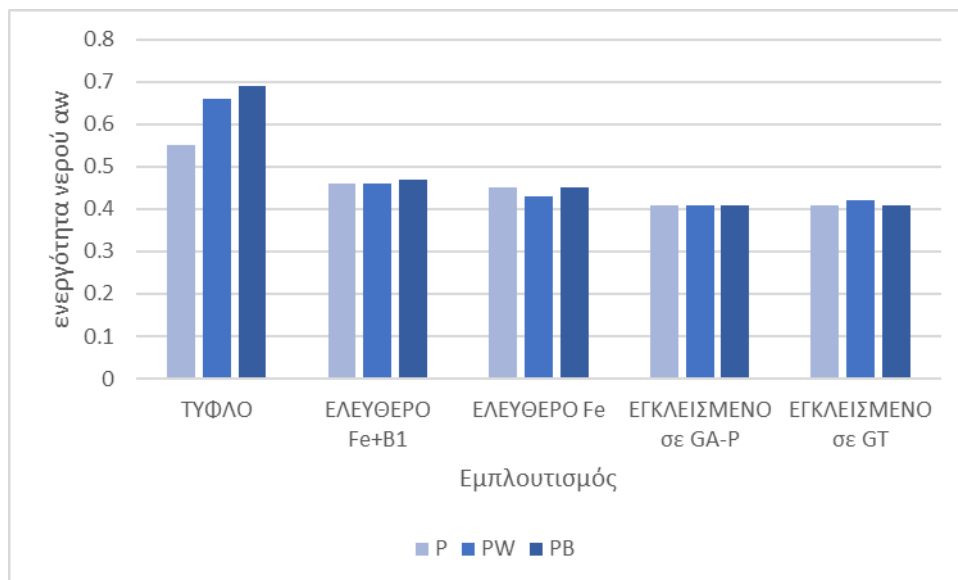
Στα μαγειρεμένα δείγματα, η τιμή της σκληρότητας στα δύο προϊόντα ρυζιού "έτοιμα σε 10 min" είναι μεγαλύτερη από εκείνη του απλού parboiled ρυζιού. Αυτό επιβεβαιώνεται και με τη στατιστική ανάλυση που έδειξε στατιστικά σημαντική επιρροή του είδους του προϊόντος ρυζιού στη σκληρότητα (Παράρτημα 2, Εικόνα 22). Αυτό πιθανώς να οφείλεται στον μικρότερο χρόνο βρασίματος των δύο αυτών προϊόντων.



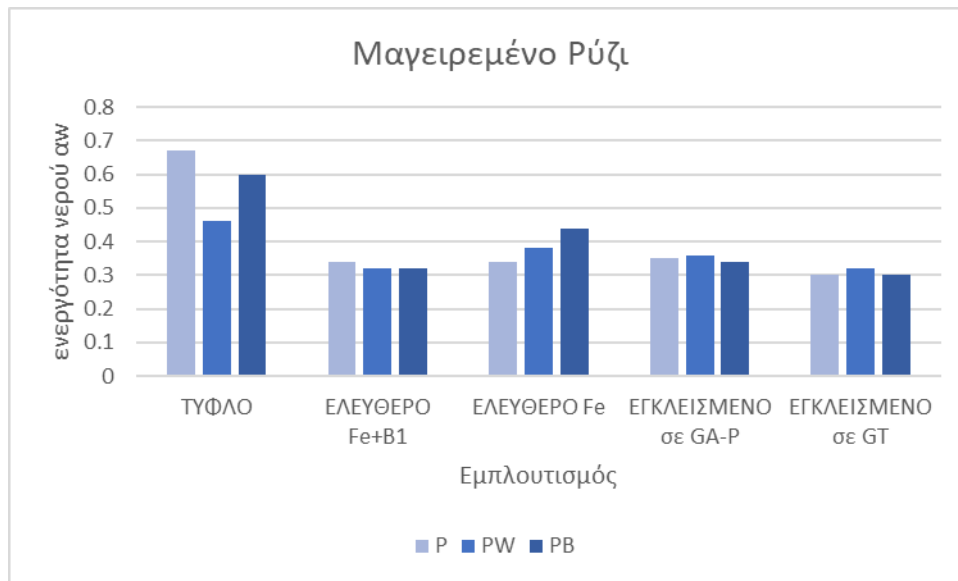
Διάγραμμα 9: Σκληρότητα μαγειρεμένων προϊόντων ρυζιού για κάθε είδος εμπλουτισμού με σίδηρο.

3.2.5. Μελέτη Επίδρασης των Προϊόντων Εγκλεισμού στην Ενεργότητα Νερού των Προϊόντων Ρυζιού

Μελετάται η επίδραση που έχουν τα διαφορετικά προϊόντα εγκλεισμού και τα διαφορετικά είδη εμπλουτισμού στην ενεργότητα νερού (a_w). Για αυτό το σκοπό κατασκευάζονται τα παρακάτω διαγράμματα:



Διάγραμμα 10: Ενεργότητα νερού προϊόντων μη μαγειρεμένου ρυζιού για κάθε είδος εμπλουτισμού(ελεύθερο ή εγκλεισμένο) με σίδηρο.

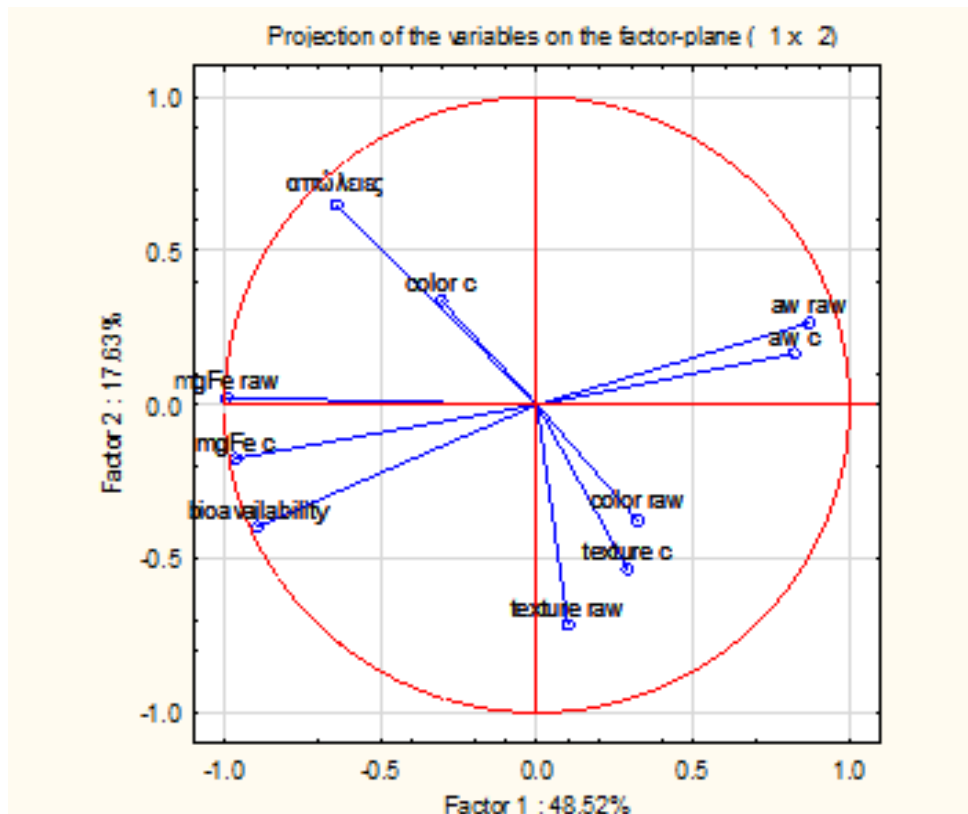


Διάγραμμα 11: Ενεργότητα νερού προϊόντων μαγειρεμένου ρυζιού για κάθε είδος εμπλουτισμού με σίδηρο.

Η ενεργότητα του νερού σύμφωνα με τη στατιστική ανάλυση ANOVA επηρεάζεται σημαντικά από το είδος του εμπλουτισμού (με ελεύθερο ή εγκλεισμένο σίδηρο) (Παράρτημα 1, Εικόνα 20). Συγκεκριμένα, διαπιστώθηκε πως τη μικρότερη ενεργότητα νερού την είχαν τα δείγματα ρυζιού τα οποία εμπλουτίστηκαν με εγκλεισμένο σίδηρο. Σύμφωνα με τον οργανισμό τροφίμων και φαρμάκων (FDA) τα περισσότερα τρόφιμα που έχουν ενεργότητα νερού πάνω από 0,95 αναπτύσσουν βακτήρια, ζυμομύκητες και μούχλες. Η ενεργότητα του νερού επηρεάζει τη σταθερότητα των τροφίμων, ως εκ τούτου πρέπει να φτάσει σε κατάλληλο επίπεδο στο τέλος της ξήρανσης και να διατηρηθεί σε ένα αποδεκτό εύρος τιμών ενεργότητας κατά την αποθήκευση. Με τη μείωση της ποσότητας της διαθέσιμης υγρασίας, εμποδίζεται η ανάπτυξη των μικροοργανισμών (Affairs, 2018).

Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών (PCA)

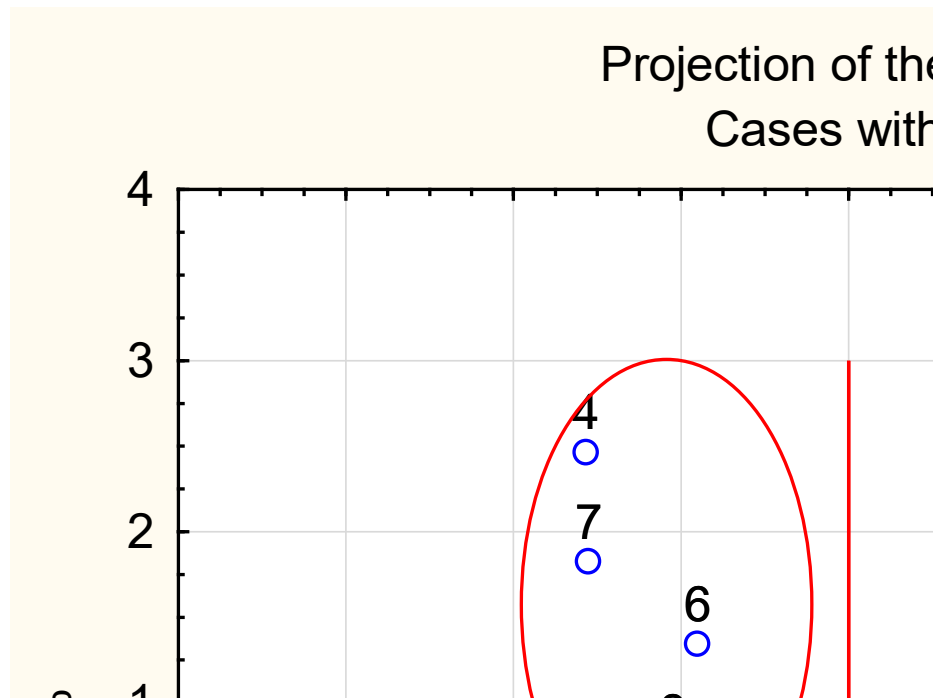
Από τα άνωθι δεδομένα για τη βιοδιαθεσιμότητα και την περιεκτικότητα του σιδήρου, το χρώμα, την υφή και την ενεργότητα του νερού τόσο πριν όσο και μετά το μαγείρεμα, πραγματοποιείται Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών (PCA).



Εικόνα 17: Διάγραμμα συσχετίσεων μεταβλητών πειράματος

Οι ιδιότητες που βρίσκονται πλησιέστερα στον οριζόντιο άξονα και έχουν ακτίνα που πλησιάζει στο 1 σχετίζονται ισχυρά με την 1^η Κύρια Συνιστώσα, ενώ αυτές που βρίσκονται πλησιέστερα στον κάθετο άξονα με ακτίνα που πλησιάζει το 1 σχετίζονται ισχυρά με τη 2^η Κύρια Συνιστώσα φαίνονται στην Εικόνα 17. Η συσχέτιση μίας ιδιότητας θεωρείται ισχυρή όταν η τιμή της είναι μικρότερη από -0,9 ή μεγαλύτερη από 0,9. Παρατηρώντας το διάγραμμα είναι δυνατόν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η ενεργότητα νερού (a_w) στα μη μαγειρεμένα δείγματα ρυζιού έχει σημαντική θετική συνεισφορά στην πρώτη κύρια συνιστώσα.
- Η περιεκτικότητα του σιδήρου τόσο στα δείγματα μη μαγειρεμένου ρυζιού όσο και στα μαγειρεμένα δείγματα έχει σημαντική αρνητική συνεισφορά στην πρώτη συνιστώσα.
- Η βιοδιαθεσιμότητα του σιδήρου έχει σημαντική αρνητική συνεισφορά στην πρώτη συνιστώσα.



Εικόνα 18: Διάγραμμα δειγμάτων

Από την ομαδοποίηση των δειγμάτων, με βάση το παραπάνω διάγραμμα, προκύπτουν τρεις ομάδες. Τα δείγματα της ομάδας Α (1, 2, 3) αφορούν τα μη εμπλουτισμένα δείγματα. Η ομάδα Β (4, 5, 6, 7, 8, 9) αποτελείται από δείγματα εμπλουτισμένα με ελεύθερο σίδηρο, ενώ η ομάδα Γ (10, 11, 12, 13, 14, 15) από δείγματα με εγκλεισμένο σίδηρο. Τα δείγματα της ομάδας Α χαρακτηρίζονται από υψηλές τιμές ενεργότητας νερού και, όπως ήταν αναμενόμενο, από χαμηλές τιμές περιεκτικότητας σε σίδηρο και βιοδιαθεσιμότητας αυτού. Τα δείγματα της ομάδας Β χαρακτηρίζονται από τις υψηλότερες απώλειες σε σίδηρο και το πιο σκούρο χρώμα. Τέλος, τα δείγματα της ομάδας Γ διαθέτουν τις υψηλότερες τιμές βιοδιαθεσιμότητας σιδήρου και τις χαμηλότερες τιμές ενεργότητας νερού.

4. Συμπεράσματα και Προτάσεις για το μέλλον

4.1. Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε ο εγκλεισμός του σιδήρου και της θειαμίνης και η ενσωμάτωση των προϊόντων εγκλεισμού σε τρία προϊόντα ρυζιού. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε εγκλεισμός θεικού σιδήρου ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$) και θειαμίνης σε δύο μέσα εγκλεισμού και με δύο μεθόδους εγκλεισμού (με ελεύθερα ή εγκλεισμένα θρεπτικά). Οι δύο μέθοδοι εγκλεισμού που χρησιμοποιήθηκαν είναι η τροποποιημένη μέθοδος εξάτμισης διαλύτη (Gurta C. &, 2015), κατά την οποία τα θρεπτικά συστατικά εγκλείστηκαν σε μείγμα αραβικού κόμμεος και πηκτίνης και η δεύτερη είναι η μέθοδος εξάτμισης διαλύτη (Asghari-Varzaneh, 2017) κατά την οποία τα θρεπτικά συστατικά εγκλείστηκαν σε κόμμα τραγακανθάνης. Από τα τέσσερα προϊόντα εγκλεισμού που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιήθηκαν τα δύο με το μεγαλύτερο ποσοστό απόδοσης εγκλεισμού, τα οποία ήταν τα εγκλεισμένα προϊόντα (προϊόντα εγκλεισμού) του σιδήρου, προς τον εμπλουτισμό των προϊόντων ρυζιού. Τα προϊόντα εγκλεισμού του σιδήρου ενσωματώθηκαν με τη μέθοδο της εμφάπτισης σε ρύζι Parboiled, ρύζι Parboiled λευκό (έτοιμο σε 10 min) και ρύζι Parboiled καστανό (έτοιμο σε 10 min) σε κατάλληλες ποσότητες, ώστε να εμπλουτιστούν με 25 mg ανά 100 g ρυζιού. Παράλληλα εμπλουτίστηκαν δείγματα με την ίδια ποσότητα ελεύθερου σιδήρου χρησιμοποιώντας επίσης τη μέθοδο της εμφάπτισης. Ακολούθως, μαγειρεύτηκαν τόσο τα εμπλουτισμένα με εγκλεισμένο σίδηρο όσο με ελεύθερο σίδηρο προϊόντα ρυζιού όσο και τα μη εμπλουτισμένα, ώστε να χρησιμοποιηθούν ως τυφλά δείγματα. Επίσης, μελετήθηκε η βιοδιαθεσιμότητα των θρεπτικών με μία μέθοδο *in vitro* πέψης.

Στόχος της διπλωματικής εργασίας ήταν η αξιολόγηση και η σύγκριση των προϊόντων εγκλεισμού ως προς την απόδοση εγκλεισμού των θρεπτικών (σιδήρου και θειαμίνης). Επίσης, εξετάστηκε η καταλληλότητά της μεθόδου εμπλουτισμού του ρυζιού με εγκλεισμένο σίδηρο, με σκοπό την παραγωγή ποιοτικά αναβαθμισμένων προϊόντων τα οποία διατηρούν τα οργανοληπτικά και ποιοτικά τους χαρακτηριστικά.

Σύμφωνα με τον αρχικό στόχο της παρούσας εργασίας, επετεύχθη ο εγκλεισμός του σιδήρου καθώς το αραβικό κόμμα σε συνδυασμό με την πηκτίνη (GA-P) όσο και το κόμμα τραγακανθάνης (GT) αποδείχθηκαν ικανοποιητικά μέσα εγκλεισμού του ιχνοστοιχείου του σιδήρου με αποδόσεις εγκλεισμού 96,39% για το προϊόν εγκλεισμού GA-P Fe και 97,39% για το προϊόν εγκλεισμού GT Fe. Οι περιεκτικότητες σε σίδηρο που υπολογίστηκαν στα ίδια

προϊόντα εγκλεισμού ήταν 5,67% w/w και 4,43% w/w, αντίστοιχα. Όσον αφορά τη θειαμίνη, χρησιμοποιήθηκαν επίσης οι φορείς εγκλεισμού αραβικό κόμμι με πηκτίνη (GA-P) και κόμμι τραγακανθάνης (GT) που παρείχαν απόδοση εγκλεισμού 25,02% και 25,76% και περιεκτικότητες θειαμίνης 1,84% w/w και 1,45% w/w, αντίστοιχα. Η απόδοση αυτή, αν και δεν ήταν αρκετά ικανοποιητική, πιθανόν να οφείλεται στο μέσο εγκλεισμού. Βιβλιογραφικά συνιστάται η χρήση της αιθυλοκυτταρίνης ως φορέα εγκλεισμού η οποία είναι αδιάλυτη στο νερό και το παχύ της στρώμα μειώνει την υδατοπερατότητα των μικροκαψουλών, με αποτέλεσμα να περιορίζει τη διαφυγή της θειαμίνης στο εγκλειστικό υγρό.

Τα πειράματα εμπλουτισμού των προϊόντων ρυζιού οδηγούν στα εξής συμπεράσματα. Η καθαρή περιεκτικότητα σε σίδηρο είναι πολύ ικανοποιητική στα αρχικά (μη εμπλουτισμένα) μη μαγειρεμένα προϊόντα ρυζιού και κυμαίνεται από 16,17 έως 20,70 mg Fe/100 g ρυζιού. Μάλιστα, τα δείγματα εμπλουτισμένα με το προϊόν GT-Fe σε σύγκριση με τα δείγματα εμπλουτισμένα με το προϊόν GA-P Fe έχουν τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε σίδηρο (...). Μέσω της ανάλυσης διακύμανσης επιβεβαιώνεται ότι η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε σίδηρο επηρεάζεται σημαντικά από το είδος του εμπλουτισμού (με ελεύθερο ή εγκλεισμένο σίδηρο), καθώς και ότι το ρύζι εμπλουτισμένο με εγκλεισμένο προϊόν GT-Fe έδειξε παρόμοια αποτελέσματα με τα δείγματα ρυζιού εμπλουτισμένα με ελεύθερο σίδηρο.

Άλλος ένας στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η μείωση των απωλειών του σιδήρου που είναι επακόλουθο του μαγειρέματος. Με το μαγείρεμα των δειγμάτων ρυζιού ήταν αναμενόμενο να υπάρξουν απώλειες σιδήρου και με τις μετρήσεις της περιεκτικότητας σιδήρου στα μαγειρεμένα δείγματα αυτό επιβεβαιώνεται. Ωστόσο τα δείγματα εμπλουτισμένα με το προϊόν εγκλεισμού GT Fe είχαν τις λιγότερες απώλειες σιδήρου ως αποτέλεσμα του μαγειρέματος. Συγκεκριμένα, το καστανό parboiled ρύζι (έτοιμο σε 10 min) εμπλουτισμένο με το προϊόν εγκλεισμού GT Fe διατήρησε τη μέγιστη ποσότητα σιδήρου μετά το μαγείρεμα (19,03 mg Fe/100 g ρυζιού), ενώ τη μικρότερη περιεκτικότητα σε σίδηρο την είχε το parboiled ρύζι που εμπλουτίστηκε με συνδυασμό ελεύθερης θειαμίνης και σιδήρου (13,08 mg Fe/100 g ρυζιού). Γενικότερα οι μεγαλύτερες απώλειες παρατηρήθηκαν στα μαγειρεμένα δείγματα ρυζιού τα οποία εμπλουτίστηκαν με ελεύθερο σίδηρο. Το αυξημένο ποσοστό συγκράτησης του σιδήρου μετά το μαγείρεμα που παρατηρήθηκε στα δείγματα ρυζιού εμπλουτισμένα με προϊόν εγκλεισμού GT Fe πιθανόν οφείλεται στην καλύτερα ελεγχόμενη απελευθέρωση του υλικού πυρήνα από τη μήτρα εγκλεισμού καθώς και τη βελτίωση της σταθερότητας του πυρήνα στο τελικό προϊόν εμπλουτισμένου ρυζιού

καθώς το προστατεύει από την αντίδρασή του με άλλα συστατικά όπως το οξυγόνο και το νερό κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας του.

Τα πειράματα που αφορούν τη βιοδιαθεσιμότητα των θρεπτικών οδηγούν στο συμπέρασμα ότι με τον εμπλουτισμό εγκλεισμένων θρεπτικών ενισχύεται σημαντικά η βιοδιαθεσιμότητά τους. Τα ποσοστά της βιοδιαθεσιμότητας σε σίδηρο των μη εμπλουτισμένων δειγμάτων ρυζιού κυμαίνονται από 8,75% έως 18,10%, ενώ των εμπλουτισμένων κυμαίνονται από 52,65% σε 90,25% αντίστοιχα, αποδεικνύοντας την ενίσχυση της βιοδιαθεσιμότητας. Τα δείγματα ρυζιού με τα μεγαλύτερα ποσοστά βιοδιαθεσιμότητας ήταν αυτά που εμπλουτίστηκαν με εγκλεισμένο σίδηρο. Αυτό επιβεβαιώνεται και από την ανάλυση διακύμανσης που έδειξε πως το είδος του εμπλουτισμού (με ελεύθερο ή εγκλεισμένο σίδηρο) έχει στατιστικά σημαντική επίδραση στο ποσοστό της βιοδιαθεσιμότητας.

Τα πειράματα που αφορούν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων ρυζιού είχαν τα εξής αποτελέσματα. Όσον αφορά τις μετρήσεις του χρώματος (E) των δειγμάτων ρυζιού, οι μεγαλύτερες τιμές χρώματος (πιο ανοιχτόχρωμα) παρατηρήθηκαν στα αρχικά ρύζια και στα ρύζια που είχαν εμπλουτιστεί με τα προϊόντα εγκλεισμού GA-P Fe και GT Fe, ενώ τα δείγματα ρυζιού με τις μικρότερες τιμές χρώματος (πιο σκουρόχρωμα), ήταν αυτά που εμπλουτίστηκαν με ελεύθερο σίδηρο και συνδυασμό ελεύθερου σιδήρου και θειαμίνης. Αυτό επιβεβαιώθηκε με το στατιστικό έλεγχο που έδειξε σημαντική επιρροή του είδους του εμπλουτισμού στο χρώμα, καθώς και με οπτικό έλεγχο, αφού παρατηρήθηκε πως τα δείγματα που είχαν εμπλουτιστεί με ελεύθερο σίδηρο απέκτησαν μία γκρίζα απόχρωση η οποία δεν είναι επιθυμητή από τον καταναλωτή, ενώ τα προϊόντα ρυζιού εμπλουτισμένα με εγκλεισμένο σίδηρο είχαν παρόμοιο χρώμα με το αρχικό ρύζι, πράγμα που τα καθιστά πιο κατάλληλα προς κατανάλωση. Όσον αφορά τις μετρήσεις της σκληρότητας των κόκκων κάθε δείγματος εμπλουτισμένου και μη εμπλουτισμένου ρυζιού, τα δείγματα με τις μεγαλύτερες τιμές σκληρότητας και άρα τη μεγαλύτερη ακεραιότητα κόκκων είναι αυτά που έχουν εμπλουτιστεί με εγκλεισμένο σίδηρο. Τα δείγματα ρυζιού εμπλουτισμένα με ελεύθερο σίδηρο ή ελεύθερο σίδηρο και θειαμίνη είχαν τις χαμηλότερες τιμές σκληρότητας. Ωστόσο οι διαφορές των μετρήσεων της σκληρότητας στα δείγματα ρυζιών, εμπλουτισμένων και μη, δεν κρίθηκαν στατιστικά σημαντικές. Όσον αφορά την ενεργότητα του νερού (a_w) διαπιστώθηκε πως τις μικρότερες τιμές τις είχαν τα δείγματα ρυζιού τα οποία εμπλουτίστηκαν με εγκλεισμένο σίδηρο. Όλα τα δείγματα έχουν αποδεκτές τιμές ενεργότητας νερού, παρά ταύτα τα προϊόντα ρυζιού εμπλουτισμένα με εγκλεισμένο σίδηρο έχουν μικρότερη πιθανότητα να αναπτύξουν βακτήρια, ζυμομύκητες και μούχλες καθώς με

τη μείωση της ποσότητας της διαθέσιμης υγρασίας, εμποδίζεται η ανάπτυξη των μικροοργανισμών.

Τέλος πραγματοποιήθηκε στατιστική επεξεργασία ανάλυσης κύριων συνιστωσών (PCA) των αποτελεσμάτων των πειραμάτων η οποία επιβεβαιώνει τα ευρήματα του πειράματος. Τα μη εμπλουτισμένα δείγματα χαρακτηρίζονται από υψηλές τιμές ενεργότητας νερού και χαμηλές τιμές περιεκτικότητας σε σίδηρο και βιοδιαθεσιμότητας αυτού. Τα δείγματα εμπλουτισμένα με ελεύθερο σίδηρο χαρακτηρίζονται από τις υψηλότερες απώλειες σε σίδηρο και το πιο σκούρο χρώμα και τα δείγματα εμπλουτισμένα με εγκλεισμένο σίδηρο διαθέτουν τις υψηλότερες τιμές βιοδιαθεσιμότητας σιδήρου και τις χαμηλότερες τιμές ενεργότητας νερού.

4.2. Προτάσεις

Στην παρούσα διπλωματική εργασία αποδείχθηκε ότι ο εμπλουτισμός των προϊόντων ρυζιού με εγκλεισμένο σίδηρο αποτελεί μία πολλά υποσχόμενη πρωτοποριακή μέθοδο πρόληψης και αντιμετώπισης της έλλειψης σιδήρου που πλήττει μεγάλο μέρος του πληθυσμού παγκοσμίως. 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.

Ειδικότερα, μπορεί στο μέλλον να γίνει επιπλέον διερεύνηση προς τη βελτιστοποίηση της μεθόδου εξάτμισης διαλύτη που χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία για τον εγκλεισμό του σιδήρου, όσον αφορά τις συνθήκες εγκλεισμού όπως τις αναλογίες πυρήνα : φορέα εγκλεισμού και τις αναλογίες διαλύματος εγκλεισμού : αιθανόλης. Επίσης, υπάρχει η δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν και διαφορετικοί φορείς εγκλεισμού εκτός του αραβικού κόμμεος και του κόμμεος τραγακανθάνης, όπως και συνδυασμών τους, ώστε να βρεθεί η βέλτιστη απόδοση εγκλεισμού, κυρίως στην περίπτωση εγκλεισμού της θειαμίνης. Επιπρόσθετα, μπορεί να εξεταστεί η χρήση διαφορετικών μεθόδων εγκλεισμού, όπως η ξήρανση με ψεκασμό ή ξήρανση με κατάψυξη, η επικάλυψη ρευστοποιημένης κλίνης και η γαλακτωματοποίηση καθώς επίσης να διερευνηθεί η βελτιστοποίηση των μεθόδων αυτών και των συνθηκών εμπλουτισμού, με σκοπό την αύξηση του ποσοστού συγκράτησης των θρεπτικών στα προϊόντα ρυζιού. Ομοίως, μπορούν να διερευνηθούν και άλλες μέθοδοι εμπλουτισμού του ρυζιού με σίδηρο και θειαμίνη όπως ο ψεκασμός και η εκβολή. Περαιτέρω διερεύνηση μπορεί να γίνει προς τη βελτιστοποίηση των συνθηκών εμπλουτισμού, ώστε να αυξηθεί το ποσοστό συγκράτησης θρεπτικών συστατικών στον

κόκκο του ρυζιού, με ταυτόχρονη διατήρηση των βασικών χαρακτηριστικών του. Παράλληλα μπορεί να μελετηθεί η χρήση προστατευτικών μέσων που είναι δυνατό να βελτιώσει ακόμη περισσότερο τη συγκράτηση των θρεπτικών. Ενδιαφέρον θα έχει και η επιχείρηση εμπλουτισμού του ρυζιού με περισσότερα ιχνοστοιχεία και βιταμίνες ή μίγμα αυτών, ώστε να διασαφηνιστεί η αρνητική ή η θετική επιρροή κάποιας βιταμίνης ή ιχνοστοιχείου στη συγκράτηση κάποιου άλλου. Άξιο έρευνας είναι και το αποτέλεσμα της συγκράτησης της θειαμίνης ή του σιδήρου χρησιμοποιώντας άλλες μορφές παραγόντων εμπλουτισμού τους, στις ίδιες συνθήκες. Μπορούν παράλληλα να επιχειρηθούν διαφορετικά επίπεδα εμπλουτισμού, με στόχο την εύρεση της μέγιστης δυνατής συγκράτησης των θρεπτικών και της βιοδιαθεσιμότητάς τους, χωρίς, βέβαια, να επηρεάζονται τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των προϊόντων. Συνέχεια της παρούσας διπλωματικής εργασίας μπορεί να είναι η παρακολούθηση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών και της συγκράτησης του σιδήρου των εμπλουτισμένων ρυζιών κατά την αποθήκευση. Πρέπει επίσης να δοθεί έμφαση στη μελέτη βιοδιαθεσιμότητας του σιδήρου στο εμπλουτισμένο ρύζι καθώς είναι ένα πεδίο όχι πλήρως διερευνημένο.

Ταυτόχρονα μαζί με όλα τα παραπάνω, θα πρέπει να συνεκτιμηθεί το κόστος για κάθε προτεινόμενο φορέα εγκλεισμού ή μέθοδο εγκλεισμού καθώς και για κάθε μέθοδο εμπλουτισμού, ώστε να βρεθεί η καλύτερη λύση που να συνδυάζει την υψηλή απόδοση και τη συγκράτηση των θρεπτικών με τη χαμηλότερη δυνατή οικονομική επιβάρυνση.

5. Παράρτημα

Παράρτημα 1: Μελέτη επίδρασης του προϊόντος ρυζιού και του είδους εμπλουτισμού στο χρώμα, τη σκληρότητα, την ενεργότητα του νερού και την περιεκτικότητα του ρυζιού σε σίδηρο για μη μαγειρεμένα δείγματα ρυζιού.

Univariate Tests of Significance for COLOR (Spreadsheet2) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	61365.11	1	61365.11	19823.68	0.000000
RICE	340.46	2	170.23	54.99	0.000021
FORTIFICATION	93.20	4	23.30	7.53	0.008080
Error	24.76	8	3.10		

Duncan test; variable color (Spreadsheet81) Homogenous Groups, alpha = .05000 Error: Between MS = 3.0955, df = 8.0000				
Cell No.	fortification	color Mean	1	2
2	2	61.04508		****
3	3	61.28172		****
5	5	64.84863	****	
4	4	64.98849	****	
1	1	67.64100	****	

Duncan test; variable color (Spreadsheet81) Homogenous Groups, alpha = .05000 Error: Between MS = 3.0955, df = 8.0000					
Cell No.	rice	color Mean	1	2	3
3	3	57.45995	****		
1	1	65.67918		****	
2	2	68.74383			****

Εικόνα 19: Ανάλυση επίδρασης των δύο παραγόντων (προϊόν ρυζιού και είδους εμπλουτισμού) στο χρώμα μη μαγειρεμένων δειγμάτων ρυζιού.

Univariate Tests of Significance for AW (Spreadsheet2) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	3.484860	1	3.484860	884.4822	0.000000
RICE	0.008680	2	0.004340	1.1015	0.377955
FORTIFICATION	0.152840	4	0.038210	9.6980	0.003688
Error	0.031520	8	0.003940		

Duncan test; variable aw (Spreadsheet81) Homogenous Groups, alpha = .05000 Error: Between MS = .00394, df = 8.0000				
Cell No.	fortification	aw Mean	1	2
4	4	0.410000	****	
5	5	0.413333	****	
3	3	0.443333	****	
2	2	0.463333	****	
1	1	0.680000		****

Εικόνα 20: Ανάλυση επίδρασης του είδους εμπλουτισμού στην ενεργότητα νερού (a_w) μη μαγειρεμένων δειγμάτων ρυζιού.

Univariate Tests of Significance for mgFe/100grice (Spreadsheet2) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	3794.073	1	3794.073	10081.75	0.000000
RICE	0.015	2	0.008	0.02	0.979795
FORTIFICATION	890.510	4	222.627	591.57	0.000000
Error	3.011	8	0.376		

Duncan test; variable mg Fe (Spreadsheet81) Homogenous Groups, alpha = .05000 Error: Between MS = .37368, df = 8.0000					
Cell No.	fortification	mg Fe Mean	1	2	3
1	1	0.66333		****	
4	4	17.57000			****
3	3	20.12667	****		
5	5	20.28333	****		
2	2	20.87667	****		

Εικόνα 21: Ανάλυση επίδρασης του είδους εμπλουτισμού στην περιεκτικότητα σιδήρου (mg Fe/100 g ρυζιού) μη μαγειρεμένων δειγμάτων ρυζιού

Παράρτημα 2: Μελέτη επίδρασης του προϊόντος ρυζιού και του είδους εμπλουτισμού στο χρώμα, τη σκληρότητα, την ενεργότητα του νερού και την περιεκτικότητα του ρυζιού σε σίδηρο για μαγειρεμένα δείγματα ρυζιού.

Univariate Tests of Significance for texture (Spreadsheet20) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	5067.770	1	5067.770	784.1274	0.000000
rice	184.709	2	92.354	14.2898	0.002288
fortification	86.505	4	21.626	3.3462	0.068621
Error	51.704	8	6.463		

Duncan test; variable texture (Spreadsheet20) Homogenous Groups, alpha = .05000 Error: Between MS = 6.4629, df = 8.0000				
Cell No.	rice	texture Mean	1	2
1	1	13.77560		***
3	3	19.08160	***	
2	2	22.28500	***	

Εικόνα 22: Ανάλυση επίδρασης του προϊόντος ρυζιού στη σκληρότητα μαγειρεμένων δειγμάτων ρυζιού.

Univariate Tests of Significance for aw (Spreadsheet20) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	2.432107	1	2.432107	244.2692	0.000000
rice	0.013013	2	0.006507	0.6535	0.545911
fortification	0.227827	4	0.056957	5.7205	0.017851
Error	0.079653	8	0.009957		

Duncan test, variable aw (Spreadsheet20) Homogenous Groups, alpha = .05000 Error: Between MS = .00996, df = 8.0000					
Cell No.	fortification	aw Mean	1	2	
5	5	0.306667	****		
2	2	0.326667	****		
4	4	0.350000	****		
3	3	0.386667	****		
1	1	0.643333		****	

Εικόνα 23: Ανάλυση επίδρασης του είδους εμπλουτισμού στην ενεργότητα νερού (a_w) μαγειρεμένων δειγμάτων ρυζιού.

Univariate Tests of Significance for mgFe/100grice (Spreadsheet20) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	2509.751	1	2509.751	1127.029	0.000000
rice	2.470	2	1.235	0.555	0.594846
fortification	631.367	4	157.842	70.880	0.000003
Error	17.815	8	2.227		

Duncan test, variable mg Fe/100 g rice (Spreadsheet101) Homogenous Groups, alpha = .05000 Error: Between MS = 2.2269, df = 8.0000					
Cell No.	fortification	mg Fe/100 g rice Mean	1	2	
1	1	0.11495		****	
4	4	15.38296	****		
2	2	15.52226	****		
3	3	15.58063	****		
5	5	18.07468	****		

Εικόνα 24: Ανάλυση επίδρασης του είδους εμπλουτισμού στην περιεκτικότητα σιδήρου (mg Fe/100 g ρυζιού) μαγειρεμένων δειγμάτων ρυζιού.

Univariate Tests of Significance for Var7 (Spreadsheet20) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	132.2186	1	132.2186	69.07092	0.000033
rice	2.2586	2	1.1293	0.58994	0.576781
fortification	45.7380	4	11.4345	5.97337	0.015822
Error	15.3140	8	1.9142		

Tukey HSD test; variable Var7 (Spreadsheet20) Homogenous Groups, alpha = .05000 Error: Between MS = 1.9142, df = 8.0000				
Cell No.	fortification	Var7 Mean	1	2
1	1	0.547442		****
4	4	2.185781	****	****
5	5	2.207860	****	****
3	3	4.547857	****	
2	2	5.355733	****	

Εικόνα 25: Ανάλυση επίδρασης του είδους εμπλουτισμού στις απώλειες σιδήρου (mg Fe/100 g ρυζιού) κατά το μαγείρεμα.

Univariate Tests of Significance for bioavailability (Spreadsheet20) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	62162.71	1	62162.71	3538.074	0.000000
rice	151.99	2	76.00	4.325	0.053285
fortification	11393.09	4	2848.27	162.113	0.000000
Error	140.56	8	17.57		

Duncan test; variable bioavailability (Spreadsheet81); Homogenous Groups, alpha = .05000 Error: Between MS = 17.564, df = 8.0000						
Cell No.	fortification	bioavailability Mean	1	2	3	4
1	1	13.51667		****		
2	2	58.98000			****	
3	3	73.95000				****
4	4	87.07000	****			
5	5	88.36000	****			

Εικόνα 26: Ανάλυση επίδρασης του είδους εμπλουτισμού στο ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας σιδήρου.

6. Βιβλιογραφία

- Abaide, E. R., Tres, M. V., Zobot, G. L., & Mazutti, M. A. (2019). *Reasons for processing of rice coproducts: Reality and expectations. Biomass and Bioenergy, 120*, pp.240–256. doi:10.1016/j.biombioe.2018.11.03
- Abbaspour, N. Hurrell, R. Kelishadi, R., (2014), *Review on iron and its importance for human health. Journal of Research in Medical Sciences, 19(2):164-174*. PMID: 24778671; PMCID: PMC3999603.
- Affairs, O. of R. (2018). *Water Activity (aw) in Foods. FDA*. retrieved from <https://www.fda.gov/inspections-compliance-enforcement-and-criminal-investigations/inspection-technical-guides/water-activity-aw-foods>
- Allen, L. (2006). Food Fortification: basic principles. In *Guidelines on food fortification with micronutrients* (pp. 24-37). Geneva: World Health Organization and Food and Agriculture Organization of the United Nations <http://www.jstor.org/stable/resrep35660>
- Asghari-Varzaneh, E., Shahedi, M., & Shekarchizadeh, H. (2017). *Iron microencapsulation in gum tragacanth using solvent evaporation method. International Journal of Biological Macromolecules, 103*, 640–647. doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.05.047
- Bodie, A. R., Micciche, A. C., Atungulu, G. G., Rothrock, M. J., & Ricke, S. C. (2019). *Current Trends of Rice Milling Byproducts for Agricultural Applications and Alternative Food Production Systems. Frontiers in Sustainable Food Systems, 3*. doi:10.3389/fsufs.2019.00047
- Bubber, P., Ke, Z.-J., & Gibson, G. E. (2004). *Tricarboxylic acid cycle enzymes following thiamine deficiency. Neurochemistry International, 45(7)*, 1021–1028. doi:10.1016/j.neuint.2004.05.007
- Cozic, C., Picton, L., Garda, M.-R., Marlhoux, F., & Le Cerf, D. (2009). *Analysis of arabic gum: Study of degradation and water desorption processes. Food Hydrocolloids, 23(7)*, 1930–1934. doi:10.1016/j.foodhyd.2009.02.009
- Dueik, V., & Diosady, L. L. (2017). *Microencapsulation of iron in a reversed enteric coating using spray drying technology for double fortification of salt with iodine and iron. Journal of Food Process Engineering, 40(2)*, e12376. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.02.021>

- FAO. (2020), Retrieved from <https://www.fao.org/statistics/data-collection/en/>
- Fathi, M., Martín, Á., & McClements, D. J. (2014). *Nanoencapsulation of food ingredients using carbohydrate based delivery systems. Trends in Food Science & Technology, 39(1), 18–39.* doi:10.1016/j.tifs.2014.06.007
- Fattal-Valevski, A. (2011). Thiamine (Vitamin B1). *Journal of Evidence-Based Complementary & Alternative Medicine, 16(1), 12–20.* doi:10.1177/1533210110392941
- Ghayempour, S., Montazer, M., & Mahmoudi Rad, M. (2015). *Tragacanth gum as a natural polymeric wall for producing antimicrobial nanocapsules loaded with plant extract. International Journal of Biological Macromolecules, 81, 514–520.* <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.08.041>
- Gupta, C., Chawla, P., Arora, S., Tomar, S. K., & Singh, A. K. (2015). *Iron microencapsulation with blend of gum arabic, maltodextrin and modified starch using modified solvent evaporation method – Milk fortification. Food Hydrocolloids, 43, 622–628.* <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.07.021>
- Hurrell R. (2004). *Phytic Acid Degradation as a Means of Improving Iron Absorption. International Journal for Vitamin and Nutrition Research, 74(6), 445–452.* <https://doi.org/10.1024/0300-9831.74.6.445>
- Hurrell, R., & Egli, I. (2010). Iron bioavailability and dietary reference values. *The American Journal of Clinical Nutrition, 91(5), 1461S–1467S.* <https://doi.org/10.3945/ajcn.2010.28674F>
- Ibraheem, N. A., Hasan, M. M., Khan, R. Z., & Mishra, P. K. (2012). Understanding Color Models: A Review. *ARPN Journal of Science and Technology, 265–275.* http://www.researchgate.net/publication/266462481_Understanding_Color_Models_A_Review
- Idakiev, V. V., Lazarova, P. V., Bück, A., Tsotsas, E., & Mörl, L. (2017). *Inductive heating of fluidized beds: Drying of particulate solids. Powder Technology, 306, 26–33.* <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.11.011>
- Juliano, B. O. (1985). *Factors Affecting Nutritional Properties of Rice Protein, National Academy of Science and Technology, (NAST), Philippines,* Retrieved from <https://nast.dost.gov.ph/images/pdf%20files/Publications/NAST%20Transactions/NAST%201985%20Transactions%20Volume%207/MPS%204%20.%20Factors%20Affecting%20Nutritional%20Properties%20of%20Rice%20Protein%20%20Bienvenido%20O.%20Juliano.pdf>

- Juliano, B. O. (1993). *AO Food and Nutrition Series No. 26 RICE in human nutrition Prepared in collaboration with FAO by*. Retrieved from http://books.irri.org/9251031495_content.pdf
- Juliano, B. O., & Hicks, P. A. (1996). *Rice functional properties and rice food products*. *Food Reviews International*, *12(1)*, 71–103. <https://doi.org/10.1080/87559129609541068>
- Juliano, B. O., & Tuaño, A. P. P. (2019). *Gross structure and composition of the rice grain*. *Rice*, 31–53. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811508-4.00002-2>
- Kim, M. H. (2013). *Review on Rice Flour Manufacturing and Utilization*. *Journal of Biosystems Engineering*, *38(2)*, 103–112. <https://doi.org/10.5307/JBE.2013.38.2.103>
- Kim, S. J., Ahn, J., Seok, J. S., & Kwak, H. S. (2003). *Microencapsulated iron for drink yogurt fortification*. *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences*, *16(4)*, 581–587. <https://doi.org/10.5713/ajas.2003.581>
- Kumar, S., Anukiruthika, T., Dutta, S., Kashyap, A. V., Moses, J. A., & Anandharamakrishnan, C. (2020). Iron deficiency anemia: A comprehensive review on iron absorption, bioavailability and emerging food fortification approaches. *Trends in Food Science & Technology*. doi:10.1016/j.tifs.2020.02.021
- Lieu, P. T., Heiskala, M., Peterson, P. A., & Yang, Y. (2001). *The roles of iron in health and disease*. *Molecular Aspects of Medicine*, *22(1-2)*, 1–87. [https://doi.org/10.1016/S0098-2997\(00\)00006-6](https://doi.org/10.1016/S0098-2997(00)00006-6)
- Losso, J. N., Karki, N., Muyonga, J., Wu, Y., Fusilier, K., Jacob, G., Yu, Y., Rood, J. C., Finley, J. W., & Greenway, F. L. (2017). *Iron retention in iron-fortified rice and use of iron-fortified rice to treat women with iron deficiency: A pilot study*. *BBA clinical*, *8*, 78–83. <https://doi.org/10.1016/j.bbacli.2017.09.001>
- Mannar, V., & Gallego, E. B. (2002). *Iron Fortification: Country Level Experiences and Lessons Learned*. *The Journal of Nutrition*, *132(4)*, 856S–858S. <https://doi.org/10.1093/jn/132.4.856S>
- Mano, Y., Kawaminami, K., Kokima, M., Ohnishi, M., & Ito, S. (1999). *Comparative Composition of Brown Rice Lipids (Lipid Fractions) of Indica and Japonica Rices*. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, *63(4)*, 619–626. <https://doi.org/10.1271/bbb.63.619>
- Martins, A. J., Vicente, A. A., Pastrana, L. M., & Cerqueira, M. A. (2019). *Oleogels for development of health-promoting food products*. *Food Science and Human Wellness*. <https://doi.org/10.1016/j.fshw.2019.12.001>

- Mehansho, H. (2006). *Iron Fortification Technology Development: New Approaches*. *The Journal of Nutrition*, 136(4), 1059–1063. <https://doi.org/10.1093/jn/136.4.1059>
- Meng, F., Wei, Y., & Yang, X. (2005). *Iron content and bioavailability in rice*. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 18(4), 333–338. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2005.02.008>
- Müller A., Nunes M.T., Maldaner V., Coradi P.C., Santos de Moraes R., Martens S., Fernandes Leal A., Fogliato Pereira V., König Marin C., Rice Drying, Storage and Processing: *Effects of Post-Harvest Operations on Grain Quality*, *Rice Science*, Volume 29, Issue 1, 2022, Pages 16-30, ISSN 1672-6308, <https://doi.org/10.1016/j.rsci.2021.12.002>
- Muñoz, M., Villar, I., & García-Erce, J. A. (2009). *An update on iron physiology*. *World Journal of Gastroenterology*, 15(37), 4617. doi:10.3748/wjg.15.4617
- Naktinienė, M., Eisinaitė, V., Keršienė, M., Jasutienė, I., & Leskauskaitė, D. (2021). *Emulsification and gelation as a tool for iron encapsulation in food-grade systems*. *LWT*, 149, 111895. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111895>
- Nanda, K., Taniguchi, M., Ujike, S., Ishihara, N., Mori, H., Ono, H., & Murooka, Y. (2001). *Characterization of Acetic Acid Bacteria in Traditional Acetic Acid Fermentation of Rice Vinegar (Komesu) and Unpolished Rice Vinegar (Kurosu) Produced in Japan*. *Applied and Environmental Microbiology*, 67(2), 986–990. <https://doi.org/10.1128/AEM.67.2.986-990.2001>
- Nedović, V., Kalušević, A., Manojlović, V., Petrović, T., Bugarski, B. (2013). *Encapsulation Systems in the Food Industry*. In: Yanniotis, S., Taoukis, P., Stoforos, N., Karathanos, V. (eds) *Advances in Food Process Engineering Research and Applications*. *Food Engineering Series*. Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-7906-2_13
- Olson, R., Gavin-Smith, B., Ferraboschi, C., & Kraemer, K. (2021). *Food Fortification: The Advantages, Disadvantages and Lessons from Sight and Life Programs*. *Nutrients*, 13(4), 1118. <https://doi.org/10.3390/nu13041118>
- Pratap-Singh, A., & Leiva, A. (2021). *Double fortified (iron and zinc) spray-dried microencapsulated premix for food fortification*. *LWT*, 151, 112189. doi:10.1016/j.lwt.2021.112189
- Prentice, A. M., Mendoza, Y. A., Pereira, D., Cerami, C., Wegmuller, R., Constable, A., & Spieldenner, J. (2016). *Dietary strategies for improving iron status: balancing safety and efficacy*. *Nutrition Reviews*, 75(1), 49–60. <https://doi.org/10.1093/nutrit/nuw055>

- Rahman, S. (Ed.). (2007). *Handbook of food preservation* (2nd ed). CRC Press, p.549
<https://doi.org/10.1201/9781420017373>
- Rajbhandari, A., & Subedi, T. (2013). Spectrophotometric Determination of Total Iron in Rice and Maize Samples. *Scientific World*, 11(11), 101–104.
<https://doi.org/10.3126/sw.v11i11.8562>
- Rodríguez-Arzuaga, M., Cho, S., Billiris, M. A., Siebenmorgen, T., & Seo, H.-S. (2016). *Impacts of degree of milling on the appearance and aroma characteristics of raw rice*. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 96(9), 3017–3022.
<https://doi.org/10.1002/jsfa.7471>
- Ryan, E. P. (2011). *Bioactive food components and health properties of rice bran*. *Journal of the American Veterinary Medical Association*, 238(5), 593–600.
<https://doi.org/10.2460/javma.238.5.593>
- Schenker, S. (2012). *An overview of the role of rice in the UK diet*. *Nutrition Bulletin*, 37(4), 309–323. <https://doi.org/10.1111/j.1467-3010.2012.02002.x>
- Schuchmann, H. P. (2008). *Extrusion zur Gestaltung von Lebensmittelstrukturen*. *Chemie Ingenieur Technik*, 80(8), 1097–1106. <https://doi.org/10.1002/cite.200800065>
- Shahidi, F., & Han, X. (1993). *Encapsulation of food ingredients*. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 33(6), 501–547. <https://doi.org/10.1080/10408399309527645>
- Singleton., C., & Martin, P. (2001). *Molecular Mechanisms of Thiamine Utilization*. *Current Molecular Medicine*, 1(2), 197–207. <https://doi.org/10.2174/1566524013363870>
- Steiger, G., Müller-Fischer, N., Cori, H., & Conde-Petit, B. (2014). *Fortification of rice: technologies and nutrients*. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1324(1), 29–39. <https://doi.org/10.1111/nyas.12418>
- Theil, E. C. (2004). *IRON, FERRITIN, AND NUTRITION*. *Annual Review of Nutrition*, 24(1), 327–343. doi:10.1146/annurev.nutr.24.012003.132212
- Trindade M. A., Grosso C. R. F. (2000). *The stability of ascorbic acid microencapsulated in granules of rice starch and in gum arabic*. *Journal of Microencapsulation*, 17(2), 169–176. <https://doi.org/10.1080/026520400288409>
- Trojanowska, A., Nogalska, A., Valls, R. G., Giamberini, M., & Tylkowski, B. (2017). *Technological solutions for encapsulation*. *Physical Sciences Reviews*, 2(9). <https://doi.org/10.1515/psr-2017-0020>
- Vergara, B. S. (1991). *Rice Plant Growth and Development*. *Rice*, 13–22. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-3754-4_2

- Wang, X., Tian, R., Yang, H., Shen, C., & Han, X. (2021). *Effect of baking technique for rice wine production and the characteristics of baked rice wine*. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. <https://doi.org/10.1002/jsfa.11484>
- Wieringa, F. T., Laillou, A., Guyonnet, C., Jallier, V., Moench-Pfanner, R., & Berger, J. (2014). *Stability and retention of micronutrients in fortified rice prepared using different cooking methods*. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1324(1), 40–47. <https://doi.org/10.1111/nyas.12497>
- Wopereis, M. (2019), *Rice Hub*. Retrieved from <http://www.ricehub.org/RT/crop-establishment/-the-rice-plant/>
- World Health Organization. (1999). *Thiamine Deficiency and Its Prevention and Control in Major Emergencies*. Geneva: Department of Nutrition for Health and Development, World Health Organization. Retrieved from https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/66139/WHO_NHD_99.13.pdf
- World Health Organization. (2015). *The global prevalence of anaemia in 2011*. Retrieved from <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/177094/9?sequence=1>
- ΕΦΕΤ. (2010). *Ενιαίος Φορέας Ελέγχου Τροφίμου. Ισχυρισμοί Διατροφής και Υγείας. Κείμενο κατευθυντήριων γραμμών για την εφαρμογή του κανονισμού 1924/2006*. Αθήνα: Διεύθυνση Αξιολόγησης & Εγκρίσεων.
- Κυρίτση, Α. (2009). *Διδακτορική διατριβή: Μελέτη μεθόδων εμπλουτισμού ρυζιού*, Retrieved from <https://thesis.ekt.gr/thesisBookReader/id/18351?lang=el#page/418/mode/2up>
- Κώδικας Τροφίμων και Ποτών. (2020). Retrieved from <https://www.ministryofjustice.gr/wp-content/uploads/2019/10/%CE%9A%CF%8E%CE%B4%CE%B9%CE%BA%CE%B1%CF%82-%CE%A4%CF%81%CE%BF%CF%86%CE%AF%CE%BC%CF%89%CE%BD-%CE%BA%CE%B1%CE%B9-%CE%A0%CE%BF%CF%84%CF%8E%CE%BD.pdf>
- Μποτάνης, Π. (2017). *Αγροκομική Συμπεριφορά Προϊόντων ρυζιού στην περιοχή Φερρών στο Νομό Έβρου. Μεταπτυχιακή Εργασία Ειδίκευσης*. Ορεστιάδα: Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης.
- Χρανιώτη, Χ. (2014). *Διδακτορική διατριβή: Μικροεγκλεισμός αρωματικών, χρωστικών και γευστικών παραγόντων τροφίμων σε δομές πολυμερών*. Αθήνα: Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ. Retrieved from <https://thesis.ekt.gr/thesisBookReader/id/42246?lang=el#page/1/mode/2up>