



ΧΑΡΟΚΟΠΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ

ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΔΙΑΙΤΟΛΟΓΙΑΣ – ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ

Εργαστήριο Χημείας, Φυσικοχημείας και Βιοχημείας Τροφίμων

Διάχυση μικροσυστατικών της διατροφής κατά την
επεξεργασία των τροφίμων. Εφαρμογή κατά τον
εμπλουτισμό των τροφίμων.

Πτυχιακή μελέτη

Ελένης Λέκκα

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: **Βάιος Καραθάνος**, Καθηγητής Χ.Π.

ΜΕΛΗ: **Νικόλαος Καλογερόπουλος**, Επίκουρος καθηγητής Χ.Π.

Βασιλική Ευαγγελίου, Επίκουρη καθηγήτρια Γ.Π.Α.

-ΑΘΗΝΑ 2012-

Ευχαριστίες

Η παρούσα πτυχιακή μελέτη εκπονήθηκε από τη φοιτήτρια του Τμήματος Επιστήμης & Διατροφής του Χαροκολείου Πανεπιστημίου, Λέκκα Ελένη. Το πειραματικό μέρος της μελέτης έλαβε χώρα στο εργαστήριο Χημείας, Φυσικοχημείας & Βιοχημείας Τροφίμων κατά το ακαδημαϊκό έτος 2011 – 2012 υπό την επίβλεψη του κ. Καραθάνου Β., Καθηγητή του Τμήματος.

Ευχαριστώ θερμά τον κ. Καραθάνο για την ανάθεση του θέματος, τις ιδέες, την καθοδήγηση, και γενικότερα τη θετική διάθεση που επέδειξε για αντιμετώπιση οποιασδήποτε δυσκολίας προέκυπτε κατά τη διάρκεια της εκτέλεσης των πειραμάτων, καθώς και για την ηθική υποστήριξη και την εμπιστοσύνη που έδειξε στις ικανότητές μου. Οι πολύτιμες γνώσεις του και η φιλική του στάση με βοήθησαν να ολοκληρώσω με επιτυχία την παρούσα μελέτη.

Τις ευχαριστίες μου θα ήθελα να εκφράσω και στους καθηγητές μου στο Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο, επίκουρο καθηγητή κ. Καλλογερόπουλο Ν., επίκουρη καθηγήτρια κ. Χίου Α. και λέκτορα κ. Καλιώρα Α. για τις χρήσιμες υποδείξεις – προτάσεις τους τόσο για τη βελτίωση των πειραματικών διαδικασιών, όσο και κατά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Επίσης, στην επίκουρη καθηγήτρια του Τεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών κ. Ευαγγελίου Β. για τη βοήθειά της κατά τα αρχικά στάδια του σχεδιασμού της πειραματικής διαδικασίας.

Ιδιαίτερος θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα κ. Ηγουμενίδη Π. για την υλική και ψυχολογική υποστήριξη του καθ' όλη τη διάρκεια της διεξαγωγής των πειραμάτων, αλλά και για την καθοδήγησή του στη συγγραφή της εργασίας και τις χρήσιμες παρατηρήσεις και διορθώσεις του ως προς αυτή.

Δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω τις κυρίες Μ. Χρηστέα και Α. Γιάννη, τους υποψήφιους διδάκτορες Π. Κανέλλο, Α. Κατσαρού, Α. Γκιοξάρη και Δ. Κογιάννου, τη Μ. Παπουτσή και τους φίλους και συμφοιτητές μου Κ. Γιαζιτζή, Γ. Χριστοπούλου, Χ. Κουνδουράκη, Ε. Ταυρίδου και Β. Σβώλο για τη βοήθεια και τη συμπαράστασή τους κατά την εκπόνηση της παρούσας μελέτης, αλλά πάνω απ' όλα για τη συντροφιά τους.

Τέλος, θα ήθελα να αφιερώσω την παρούσα εργασία στους γονείς μου, Χρύσα και Γιώργο, και στον αδερφό μου, Σωτήρη, εκφράζοντας ταυτόχρονα την αγάπη και την ευγνωμοσύνη μου, που είναι δίπλα μου και στηρίζουν τις επιλογές μου. Χωρίς αυτούς δεν θα τα είχα καταφέρει και γι' αυτό τους ευχαριστώ πολύ.

Περιεχόμενα

| | |
|---|----|
| Περίληψη | 9 |
| Abstract | 11 |
| ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ | 13 |
| 1. Το Ρύζι (<i>Oryza sativa</i>) | 15 |
| 1.1 Ιστορικά στοιχεία | 15 |
| 1.2 Ρύζι – Γενικά στοιχεία | 16 |
| 1.2.1 Μορφολογία φυτού | 16 |
| 1.2.2 Καλλιέργεια ρυζιού | 17 |
| 1.3 Η καλλιέργεια ρυζιού στην Ελλάδα | 18 |
| 1.4 Δομή και σύσταση καρπού | 22 |
| 1.5 Τύποι ρυζιού - Ταξινόμηση | 24 |
| 1.5.1 Με βάση το μέγεθος των κόκκων | 24 |
| 1.5.2 Με βάση την επεξεργασία των κόκκων | 24 |
| 1.5.3 Με βάση την αναλογία αμυλόζης και αμυλοπηκτίνης | 25 |
| 1.6 Επεξεργασία ρυζιού | 26 |
| 1.6.1 Μύλωση | 27 |
| 1.6.2 Υγροθερμική επεξεργασία | 28 |
| 1.7 Σύσταση - Διατροφική αξία ρυζιού | 29 |
| 1.7.1 Υδατάνθρακες –Σάκχαρα - Φυτικές Ίνες..... | 30 |
| 1.7.2 Πρωτεΐνες..... | 31 |
| 1.7.3 Λιποειδή..... | 32 |
| 1.7.4 Βιταμίνες – Ανόργανα Άλατα - Τέφρα..... | 33 |
| 2. Εμπλουτισμός τροφίμων | 35 |
| 2.1 Γενικά..... | 35 |
| 2.2 Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα εμπλουτισμού..... | 37 |
| 2.2.1 Πλεονεκτήματα | 37 |
| 2.2.2 Μειονεκτήματα | 39 |
| 2.3 Εμπλουτισμός ρυζιού – Μέθοδοι..... | 41 |
| 2.3.1 Εμπλουτισμός τύπου «ολόκληρου κόκκου»..... | 43 |
| 2.3.1.1 Υγροθερμική επεξεργασία | 43 |
| 2.3.1.2 Μέθοδος Ψεκασμού ή Επικάλυψης | 45 |
| 2.3.2 Εμπλουτισμός «τύπου πούδρας» | 45 |

| | |
|--|----|
| 2.3.2.1 Μέθοδος εκβολής..... | 46 |
| 2.3.2.2 Μέθοδος ανάμιξης | 47 |
| 3. Δυόσμος (<i>Mentha spicata</i> ή Spearmint) | 49 |
| 3.1 Γενικά..... | 49 |
| 3.2 Χημική σύσταση | 50 |
| 3.2.1 Καφεϊκό οξύ..... | 50 |
| 3.2.2 Ροσμαρινικό οξύ | 51 |
| 3.2.3 Εριοκιτρίνη | 52 |
| 3.3 Θεραπευτικές ιδιότητες – Αντιοξειδωτική δράση | 53 |
| 4. Σκοπός..... | 57 |
| ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ | 59 |
| 5. Υλικά και μέθοδοι..... | 61 |
| 5.1 Εμπλουτισμός ρυζιού με συστατικά δυόσμου | 61 |
| 5.1.1 Παραλαβή εκχυλίσματος δυόσμου | 61 |
| 5.1.2 Εμπλουτισμός του ρυζιού | 62 |
| 5.1.3 Ξήρανση δειγμάτων – Κωδικοποίηση δειγμάτων | 63 |
| 5.2 Παραλαβή δειγμάτων αποξηραμένου εκχυλίσματος δυόσμου που έχει υποστεί βρασμό..... | 65 |
| 5.3 Αξιολόγηση χρώματος εμπλουτισμένου ρυζιού σε ξηρή μορφή..... | 67 |
| 5.4 Προετοιμασία δειγμάτων εμπλουτισμένου ρυζιού για χημικές αναλύσεις ... | 68 |
| 5.4.1 Κονιορτοποίηση δειγμάτων ρυζιού | 68 |
| 5.4.2 Εκχύλιση πολυφαινολών από τα δείγματα | 69 |
| 5.4.3 Εκχύλιση Στερεής Φάσης (SPE, Solid Phase Extraction) | 70 |
| 5.4.4 Αντίδραση Σιλυλίωσης | 71 |
| 5.5 Μελέτη ανάκτησης πολυφαινολών μετά από εκχύλιση στερεής φάσης (SPE) | 73 |
| 5.5.1. Παρασκευή προτύπων μιγμάτων πολυφαινολών για την ανάλυση με εκχύλιση στερεής φάσης (SPE) | 73 |
| 5.5.2 Μελέτη της ανάκτησης πολυφαινολών από δείγματα εμπλουτισμένου ρυζιού, έπειτα από εκχύλιση στερεής φάσης (SPE) | 75 |
| 5.6 Αξιολόγηση δειγμάτων εκχυλίσματος δυόσμου κι εμπλουτισμένου ρυζιού ως προς το πολυφαινολικό περιεχόμενο και την αντιοξειδωτική δράση | 76 |
| 5.6.1 Προσδιορισμός του συνολικού πολυφαινολικού περιεχομένου με τη μέθοδο Folin – Ciocalteu | 76 |

| | |
|--|-----|
| 5.6.2 Προσδιορισμός της συνολικής αντιοξειδωτικής ικανότητας, μέσω προσδιορισμού της ικανότητας δέσμευσης της ελεύθερης ρίζας DPPH· | 78 |
| 5.6.3 Προσδιορισμός απλών πολυφαινολών με αέρια χρωματογραφία/φασματομετρία μάζας (GC/MS)..... | 81 |
| 6. Αποτελέσματα – Συζήτηση..... | 83 |
| 6.1 Αξιολόγηση ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου, αντιοξειδωτικής ικανότητας κι επιμέρους πολυφαινολών στο εκχύλισμα του δυόσμου | 83 |
| 6.1.1 Αξιολόγηση του ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου με τη μέθοδο Folin - Ciocalteu | 83 |
| 6.1.2 Αξιολόγηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας με τη μέθοδο DPPH..... | 85 |
| 6.1.3 Αξιολόγηση επιμέρους πολυφαινολών εκχυλίσματος δυόσμου..... | 87 |
| 6.2 Αξιολόγηση ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου, αντιοξειδωτικής ικανότητας κι επιμέρους πολυφαινολών, χρώματος και υγρασίας στο εμπλουτισμένο ρύζι..... | 90 |
| 6.2.1 Προσδιορισμός % υγρασίας βρασμένου ρυζιού..... | 90 |
| 6.2.2 Χρωματομετρία..... | 91 |
| 6.2.3 Προσδιορισμός ολικών πολυφαινολών στο εμπλουτισμένο ρύζι με τη μέθοδο Folin – Ciocalteu | 96 |
| 6.2.4 Προσδιορισμός αντιοξειδωτικής δραστηριότητας στο εμπλουτισμένο ρύζι με τη μέθοδο DPPH | 99 |
| 6.2.5 Προσδιορισμός επιμέρους πολυφαινολών εμπλουτισμένου ρυζιού..... | 101 |
| ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ | 105 |
| 7. Πειραματική ανασκόπηση – Συμπεράσματα..... | 107 |
| BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ | 111 |
| 8. Βιβλιογραφία | 113 |
| 8.1 Ξένη βιβλιογραφία..... | 113 |
| 8.2 Ελληνική Βιβλιογραφία..... | 121 |
| 8.3 Ηλεκτρονική βιβλιογραφία..... | 122 |

Περίληψη

Το ρύζι συγκαταλέγεται στα δημητριακά με τη μεγαλύτερη κατανάλωση παγκοσμίως. Όμως, με τη διαδικασία της μύλευσης, την οποία υφίσταται για να είναι πιο αρεστό στους καταναλωτές, χάνεται το μεγαλύτερο μέρος των θρεπτικών συστατικών του που βρίσκονται στο περικόριο. Σκοπός της παρούσας μελέτης ήταν η αξιολόγηση της δυνατότητας εμπλουτισμού του λευκού μυλεμένου ρυζιού με φυσικά αντιοξειδωτικά από υδατικό εκχύλισμα δυόσμου (*Mentha spicata*), με απώτερο σκοπό την αξιοποίηση της ιδέας για τη δημιουργία καινοτομικού προϊόντος σε βιομηχανικό επίπεδο. Ειδικότερα, να μελετηθεί η προσρόφηση πολυφαινολικών συστατικών στο ρύζι μέσω μεταφοράς μάζας.

Το ρύζι μαγειρεύτηκε και ελήφθησαν δείγματά του σε 7 διαφορετικούς χρόνους βρασμού. Η ξήρανση των δειγμάτων έγινε με 3 διαφορετικούς τρόπους: λυοφιλίωση, φούρνο με αέρα και φούρνο μικροκυμάτων. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε εκχύλιση των πολυφαινολών από τα δείγματα με χρήση μεθανόλης (MeOH). Στη συνέχεια, έγινε προσδιορισμός των ολικών πολυφαινολών με τη μέθοδο Folin – Ciocalteu, επιμέρους πολυφαινολών με αέρια χρωματογραφία και της συνολικής αντιοξειδωτικής ικανότητας με τη μέθοδο DPPH. Οι ίδιες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν και στο αποξηραμένο εκχύλισμα του δυόσμου. Παράλληλα, στους κόκκους του ρυζιού, έγινε μέτρηση του χρώματος και της % περιεκτικότητας σε υγρασία.

Τα αποτελέσματα που της παρούσας μελέτης είναι ιδιαίτερος ενθαρρυντικά για τη συνέχιση της έρευνας με σκοπό τη δημιουργία του συγκεκριμένου προϊόντος, καθώς διαπιστώθηκε ότι:

- Το υδατικό εκχύλισμα του δυόσμου είναι κατάλληλο για τον εμπλουτισμό του ρυζιού, καθώς είναι πλούσιο σε πολυφαινόλες που δε φαίνεται να καταστρέφονται κατά τα 18 λεπτά βρασμού του ρυζιού.
- Η % περιεκτικότητα σε υγρασία αυξάνει συνεχώς κατά τη διάρκεια βρασμού του ρυζιού συμπαρασύροντας μαζί της πολυφαινολικά συστατικά και χρωστικές ουσίες.
- Το ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο, οι επιμέρους πολυφαινόλες και η αντιοξειδωτική ικανότητα του εμπλουτισμένου ρυζιού εμφανίζονται αυξημένα σε σχέση με το λευκό μυλεμένο ωμό ρύζι, με τη λυοφιλίωση να παρουσιάζει τα καλύτερα αποτελέσματα.

- Η φωτεινότητα (L) του ρυζιού φαίνεται να μειώνεται και η ολική διαφορά χρώματος (ΔΕ) να αυξάνεται με το χρόνο βρασμού, με τα αποτελέσματα να είναι εντονότερα κατά την ξήρανση σε φούρνο με αέρα και φούρνο με μικροκύματα, πιθανώς λόγω των προϊόντων που αναπτύσσονται από αντιδράσεις μη ενζυμικής αμαύρωσης (Maillard).
- Ανάμεσα στις τρεις μεθόδους, φαίνεται να πλεονεκτεί αυτή της λυοφιλίωσης. Οι άλλες δύο μέθοδοι έδωσαν παρόμοια αποτελέσματα με την ξήρανση σε φούρνο με αέρα να υπερτερεί ελαφρώς της ξήρανσης σε φούρνο μικροκυμάτων.

Abstract

Rice is one of the most commonly consumed cereals worldwide. However, its processing and handling prior to its consumption, so that it can be better accepted by the consumers, removes a high percentage of the micronutrients along with its kernel. The aim of this study was to assess the potential of rice fortification with natural antioxidants, extracted from the dried leaves of spearmint (*Mentha spicata*), in order to produce a novel food. In particular, the absorption of polyphenols through mass transfer was evaluated.

Rice was cooked for 18 minutes and 7 different samples were obtained at specific time intervals. Afterwards, all samples were divided in three parts and dried using three different methods: lyophilization, oven with hot air and microwave oven. The polyphenols were extracted from the samples using methanol (MeOH). The total polyphenol content (TPC) was evaluated using the Folin – Ciocalteu method, the individual polyphenols using Gas Chromatography/ Mass Spectrometer (GC/MS) and the total antioxidant activity (TAC) using the DPPH method. The same measurements were carried out in the spearmint extract as well. Last but not least, the color and percent moisture of the rice grain were measured.

The results are very encouraging for the continuance of this study, so that a novel food can be produced, since it was found that:

- The spearmint extract is appropriate for rice fortification, as it is rich in polyphenols and they don't seem to be lost after 18 minutes of boiling.
- The percentage of the moisture is constantly raising during rice boiling, drifting polyphenols and pigments with it.
- The TPC, individual polyphenols and TAC seem to be higher compared to the ones of white milled raw rice. Lyophilization exhibited the best results.
- Lightness (L) seems to be decreasing and Difference in color (ΔE) seems to be increasing as the boiling time rises. The effects are more obvious on the samples dried in oven with hot air and microwave oven, possibly because of the non-enzymatic browning (Maillard reaction).
- As far as the three drying methods are concerned, lyophilization seems to bring about the best results. The results of the other two methods seem to be approximately the same, with a slight superiority of the hot air oven method compared to the microwave oven.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Το Ρύζι (*Oryza sativa*)

1.1 Ιστορικά στοιχεία

Το ρύζι ιστορικά έχει θρέψει τους περισσότερους ανθρώπους και για τη μεγαλύτερη χρονική περίοδο από οποιοδήποτε άλλο αγροτικό προϊόν (Luh, 1991). Αρχαιολογικά στοιχεία, από δείγματα φλοιών ρυζιού που έχουν βρεθεί σε αγγεία κατά μήκος του ποταμού Yangtze, δείχνουν πως στην Κίνα υπήρχε σύστημα καλλιέργειας ρυζιού πριν από 11.500 έτη. Από εκεί, η καλλιέργεια του ρυζιού διαδόθηκε στη Σρι Λάνκα, την Κορέα και την Ινδία και από την Περσία στο Δέλτα του Νείλου, τη Μεσοποταμία και το Τουρκεστάν. Στη συνέχεια η καλλιέργεια επεκτάθηκε στην Ιαπωνία, ενώ κατόπιν το ρύζι μεταφέρθηκε στην αρχαία Ελλάδα και σε άλλες περιοχές της Μεσογείου και αργότερα στις άλλες ηπείρους και το δυτικό ημισφαίριο της γης. Από την Πορτογαλία διαδόθηκε στη Βραζιλία και από την Ισπανία στην Κεντρική και Νότια Αμερική, ενώ στην Ευρώπη έφτασε με τους Μακεδόνες του Μ. Αλέξανδρου, αλλά άρχισε να καλλιεργείται συστηματικά μετά το 700 μ.Χ. (Harrington, 1997; Mannion, 1999; Καραμάνος, 1999).

Σύμφωνα με μια άλλη θεωρία, η καλλιέργεια του ρυζιού ξεκίνησε ανεξάρτητα σε τρεις περιοχές, την Ινδία, την Κίνα και την Ινδονησία, από όπου πήραν και τα ονόματά τους οι τρεις βασικές ποικιλίες του: Indica, Sinica ή Japonica και Javanica, οι οποίες διαφέρουν ως προς τα μορφολογικά χαρακτηριστικά τους (Latham, 1998; Zhu *et al.*, 2007; Zohary και Hopf, 2000).

Το ρύζι καλείτο *Ouliz* στη διάλεκτο Ningpro της αρχαίας κινεζικής γλώσσας, ενώ κατόπιν ονομάστηκε *Oruz* στα αραβικά και *Oryza* στα ελληνικά. Στα κλασικά κινεζικά, η γεωργία και η καλλιέργεια ρυζιού είναι έννοιες ταυτόσημες, κάτι που δείχνει πως το ρύζι ήταν ήδη η βασική συγκομιδή καρπού τον καιρό που διαμορφωνόταν η γλώσσα. Ακόμη, σε διάφορες ασιατικές γλώσσες χρησιμοποιούνται οι ίδιες ακριβώς λέξεις για το ρύζι και το τρόφιμο. Κατά τη φύτευση και τη συγκομιδή του ρυζιού λάμβαναν χώρα πολλές τελετές. Άλλωστε ο καρπός και το φυτό του ρυζιού αποτελούν συχνά εμφανιζόμενα παραδοσιακά μοτίβα σε ασιατικές γκραβούρες και πίνακες (Banglapedia, 2006; FAO, 2004; Grist, 1986; IYR, 2004; Meneses 2004).

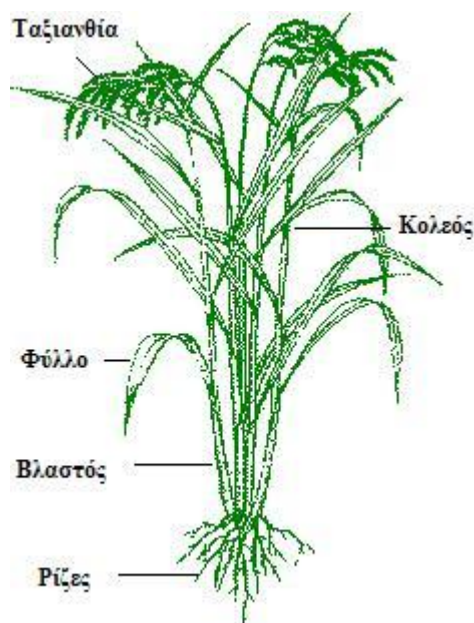
Σήμερα, παρατηρείται συγκομιδή ρυζιού σε κάθε ήπειρο εκτός από την Ανταρκτική, όπου είναι αδύνατη η καλλιέργειά του λόγω των κλιματολογικών συνθηκών που επικρατούν. Η πλειονότητα του παραγόμενου ρυζιού προέρχεται από την Ινδία, την Κίνα, την Ιαπωνία, την Ινδονησία, την Ταϊλάνδη, τη Βιρμανία και το Μπαγκλαντές. Δεν πρόκειται απλώς για ένα τρόφιμο, αλλά για αναπόσπαστο τμήμα της λαογραφίας πολλών πολιτισμών που συνδέεται με κουλτούρες και πόρους ζωής σ' όλο τον κόσμο. Η σχέση του με τον άνθρωπο, ειδικά στις χώρες που καλλιεργείται, έχει αποτελέσει πηγή έμπνευσης για τραγούδια, έργα ζωγραφικής, ιστορίες και μύθους. Κατά την αρχαιότητα το ρύζι θεωρήθηκε ως θεός από πολλούς ασιατές αυτοκράτορες και βασιλείς. Για δισεκατομμύρια ανθρώπους είναι σύμβολο ζωής κι ευημερίας. Στην Ινδία καλείται «grana», που σημαίνει ανάσα της ζωής, ενώ στην Ιαπωνία, ακόμη και σήμερα, αναφέρονται στο ρύζι όπως "στη μητέρα τους" και οι αγρότες ρυζιού θεωρούνται φύλακες του πολιτισμού τους (FAO, 2004; Luh, 1991; Meneses 2004; Shiva, 2001, Κυρίτση, 2009).

1.2 Ρύζι – Γενικά στοιχεία

1.2.1 Μορφολογία φυτού

Το ρύζι ανήκει στο γένος *Oryzae* της οικογένειας των *Gramineae*. Το επιστημονικό του όνομα είναι *Oryza sativa*. Το ρύζι είναι φυτό ετήσιο. Η ρίζα του είναι φουντωτή και ο βλαστός του είναι λεπτό καλάμι που το ύψος του συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 60 και 80 εκατοστών. Ωστόσο, ορισμένες ποικιλίες που καλλιεργούνται σε μερικές ασιατικές χώρες σε κοιλάδες πλημμυρισμένες από βρόχινα νερά, μπορούν να φτάσουν στο ύψος τα 5 μέτρα ή και περισσότερο.

Το φυτό του ρυζιού (Εικόνα 1.1) μοιάζει με το φυτό του σιταριού. Το καλάμι του είναι πιο παχύ και στέρεο από αυτό του σιταριού και έχει αραιότερα τους κόμπους του. Τα φύλλα του είναι μακριά και λογχωτά. Κάθε στέλεχος αποτελείται από 10-20 κόμβους με



Εικόνα 1.1 Το φυτό του ρυζιού
(www.chaiudom.net)

ισάριθμα μεσογονάτια διαστήματα και από κάθε κόμβο φυτρώνει ένα φύλλο. Το φύλλο αποτελείται από ένα μακρύ κολεό (βάση του φύλλου), ο οποίος περιβάλλει τον κάλαμο και από ένα λεπτό και επίμηκες έλασμα (πλατύ μέρος του φύλλου), το οποίο αποτελεί συνέχεια του κολεού.

Τα άνθη φυτρώνουν στην κορυφή του καλάμιού πολλά μαζί, σχηματίζουν ταξιανθίες και φέρονται στην άκρη του στελέχους σε διάταξη φάσης. Ο κεντρικός άξονας της φόβης αποτελεί προέκταση του καλάμου. Από τους κόμβους του φυτρώνουν δευτερεύοντες και από αυτούς τριτεύοντες κλώνοι, από τους οποίους φυτρώνουν τριανθή σταχίδια επάνω σε μικρούς μίσχους. Μόνο το ένα από τα τρία άνθη του σταχιδίου είναι γόνιμο. Τα άνθη του ρυζιού έχουν 6 στήμονες, σε αντίθεση με τα άλλα σιτηρά που έχουν μόνο τρεις. Κάθε άνθος περιβάλλεται από το χιτώνα και τη λεπίδα. Ο χιτώνας και η λεπίδα είναι εντελώς αναπτυγμένοι και όταν ωριμάσει ο σπόρος τον περιβάλλουν στερεά και δεν αποχωρίζονται από αυτόν ούτε κατά τον αλωνισμό.

Το φυτό του ρυζιού αναπαράγεται με αυτογονιμοποίηση. Ο κόκκος του χρειάζεται 40 με 60 ημέρες για να ωριμάσει, από τον καιρό της γονιμοποίησης. Από κάθε μικρό άνθος γίνεται ένας κόκκος και όλη μαζί η ταξιανθία σχηματίζει ένα στάχυ. Ο κόκκος του ρυζιού είναι ο καρπός του φυτού (Γκαλαγκανίδου, 2009). Ένας κλώνος ρυζιού μπορεί να παράγει περισσότερους από 3.000 κόκκους (FAO, 2004; IYR, 2004).

1.2.2 Καλλιέργεια ρυζιού

Το ρύζι θεωρείται ημι-υδρόβιο είδος και καλλιεργείται σε περισσότερες από 100 χώρες μία φορά το έτος. Αναγνωρίζονται περίπου 20 είδη του γένους *Oryza*, ιθαγενή των υγρών περιοχών της Αφρικής, Ν. και Ν.Α. Ασίας, Ν. Κίνας, Ν. και Κ. Αμερικής και Αυστραλίας, αλλά το καλλιεργούμενο ρύζι σήμερα ανήκει σχεδόν εξ ολοκλήρου στο είδος *Oryza sativa* L. (Καραμάνος Α.Ι., 1999; Κυρίτση, 2009)

Διακρίνουμε τρεις βασικές βοτανικές ποικιλίες του είδους *Oryza*: *indica*, *japonica* και *javanica*, ενώ αναφέρεται πως υπάρχουν περισσότερες από 5.000 επιμέρους ποικιλίες του (Hamilton, 2006). Οι μέθοδοι καλλιέργειας ποικίλλουν από πρωτόγονες έως ιδιαίτερα μηχανοποιημένες (Rutger και Grant, 1980). Η συγκομιδή του ρυζιού γίνεται, συνήθως, όταν έχει $\geq 20\%$ υγρασία, περίπου 1 μήνα μετά το μέσο της περιόδου άνθησης του καρπού. Η επί τοις εκατό (%) υγρασία του εξαρτάται από

τη σχετική υγρασία του περιβάλλοντος κατά τη συγκομιδή (Κυρίτση, 2009). Η συγκομιδή πραγματοποιείται με κοπή του μίσχου με ειδικές αλωνιστικές μηχανές και ακολουθεί ξήρανση με διάφορες μεθόδους έως ότου η υγρασία πέσει στο 14% (Bell *et al.*, 2000; Thompson, 2003).

Λόγω της μακροχρόνιας καλλιέργειάς του και σε διαφορετικά μέρη, το ρύζι παρουσιάζει μεγάλη ικανότητα προσαρμογής και αντοχή. Στην Ασία, οι ποικιλίες του εμφανίζουν ανθεκτικότητα σε τοξικότητα του αργιλίου, εμβάπτιση σε νερό, υψηλή αλατότητα και χαμηλές θερμοκρασίες που μπορεί να προκύψουν κατά το στάδιο σποράς ή ωρίμανσης, ενώ στην Αφρική, ανοχή σε τοξικότητα σιδήρου αντίστοιχα (FAO, 2004; <http://banglapedia.search.com.bd>).

Το ρύζι, μαζί με το σιτάρι και τον αραβόσιτο, θεωρούνται οι τρεις σημαντικότερες καλλιέργειες τροφίμων παγκοσμίως (Hohn και Leisinger, 1999). Σύμφωνα με εκτιμήσεις του FAO η παγκόσμια παραγωγή ρυζιού για το 2011 ανήλθε σε 720 εκατομμύρια τόνους αναποφλοιώτου ρυζιού, που αντιστοιχεί σε 480,1 εκατομμύρια τόνους μυλευμένου. Κύριος παραγωγός ρυζιού είναι η Ασία, με ετήσια παραγωγή 651,9 εκατομμυρίων τόνων (434,9 εκατομμύρια τόνοι μυλευμένο), ενώ ακολουθεί η Αφρική (25,3 εκατομμύρια τόνοι), η Ν. Αμερική (24,5 εκατομμύρια τόνοι) κι εν συνεχεία η Κ. Αμερική και Καραϊβική (2,7 εκατομμύρια τόνοι), ενώ συνολικά η Β. Αμερική η Ευρώπη και η Ωκεανία παράγουν 8,4 εκατομμύρια τόνους αναποφλοιώτου ρυζιού. Από τα 480,1 εκατομμύρια τόνους μυλευμένου ρυζιού που παρήχθησαν το 2011, οι 396 εκατομμύρια τόνοι προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση ως φαγητό αμιγώς. Το νούμερο αυτό μεταφράζεται ως κατανάλωση 56,7 kg ετησίως ανά κάτοικο του πλανήτη ή περίπου 155 g την ημέρα. Για το 2012-2013 αναμένεται περαιτέρω αύξηση της παγκόσμιας παραγωγής σε 732,3 εκατομμύρια τόνους αναποφλοιώτου ρυζιού και της παγκόσμιας κατανάλωσης σε 57 kg το χρόνο (FAO, 2012).

1.3 Η καλλιέργεια ρυζιού στην Ελλάδα

Το ρύζι ή «όρυζον» εμφανίζεται ως μέσο διατροφής στον Ηρόδοτο (480-420 π.Χ.) και στο Θεόφραστο (372- περ. 287/5 π.Χ.), ενώ μνημονεύεται επίσης από το Φρύνιχο Αραίο ως «όρνιδα» και από τον Ιούλιο Πολυδεύκη και τον Ησύχιο ως «ορίνδη». Παρόλο που το ρύζι ήταν γνωστό στους αρχαίους Έλληνες, δεν υπάρχουν

μαρτυρίες για το εάν το φυτό καλλιεργήθηκε στην Ελλάδα ή στην Ευρώπη πριν από το 1300 μΧ. Παρόλα αυτά, το ρύζι εισήχθη στην Ευρώπη μέσω της Ελλάδας από τους στρατιώτες του Μ. Αλέξανδρου, οι οποίοι πληροφορήθηκαν για την καλλιέργεια του ρυζιού όταν έφθασαν στον Ινδό ποταμό (<http://www.terresdeau.gr>; Γκαλαγκανίδου Σ., 2009)

Οι Έλληνες συγγραφείς ιατρικών κειμένων συνιστούσαν το ρύζι ως φάρμακο με καταπραϋντικές και στυπτικές ιδιότητες για το γαστρεντερικό σύστημα. Ο αρχαίος βοτανολόγος Θεόφραστος (372- περ.287/5 π.Χ.), ο φυσιοδίφης Διοσκουρίδης (1ος αιώνας μ.Χ.) και ο γιατρός Γαληνός (130-200 μ.Χ.) είχαν μελετήσει αρκετά το ρύζι ως φυτό, προϊόν διατροφής και μέσο θεραπείας ασθενειών του πεπτικού συστήματος. Παρόλα αυτά οι πρόγονοί μας δεν είχαν δείξει γενικά μεγάλο ενδιαφέρον για την καλλιέργεια αυτή, πιθανώς επειδή η διατροφή τους στηριζόταν σε προϊόντα παραγόμενα από άλλα σιτηρά (<http://www.terresdeau.gr>; Ntanos D., 2001).

Στην Ελλάδα, η συστηματική καλλιέργεια ρυζιού πρέπει να είχε αρχίσει τον 8^ο αιώνα και οπωσδήποτε πολύ πριν τον 17^ο αιώνα. Δεν είναι όμως γνωστό το εάν είχε καλλιεργηθεί κατά την περίοδο της Βυζαντινής Αυτοκρατορίας ή το είχαν εισάγει Τούρκοι πασάδες από την Ιταλία το 17^ο αιώνα. Το σίγουρο είναι ότι τον 17^ο αιώνα καταναλώνεται ευρέως στην Τουρκοκρατούμενη Ελλάδα. Η κατανάλωση του ρυζιού στη χώρα μας άρχισε να αυξάνει σιγά-σιγά από τη δεκαετία του 1950. (<http://www.terresdeau.gr>; Ntanos D., 2001).

Πριν το 1931 η έκταση του ρυζιού δεν ξεπερνούσε τα 10.000 στρέμματα ετησίως, την περίοδο 1931-1948 κυμαινόταν μεταξύ 10.000 και 40.000 στρεμμάτων, το 1950 αυξήθηκε σε 100.000 στρέμματα και την περίοδο 1951-2005 κυμάνθηκε μεταξύ 120.000 και 300.000 στρέμματα ετησίως. Ο κυριότερος περιοριστικός παράγοντας για την επέκταση της καλλιέργειας του ρυζιού στην Ελλάδα ήταν η ανεπάρκεια νερού άρδευσης. Η καλλιέργεια του ρυζιού στην Ελλάδα είναι άμεσα συνδεδεμένη με την ύπαρξη του ποταμού Αξιού, του μεγαλύτερου ποταμού της Μακεδονίας. Στο Δέλτα του Αξιού εγκαταστάθηκαν, μετά τη Μικρασιατική καταστροφή, εκατοντάδες χιλιάδες πρόσφυγες που είχαν ανάγκη γεωργικής γης και με το πέρασμα των χρόνων πραγματοποίησαν τα πρώτα εγγειοβελτιωτικά έργα, τα οποία συνέβαλαν στην ανάπτυξη της καλλιέργειας του ρυζιού (Ntanos D., 2001; Γκαλαγκανίδου Σ., 2009).

Σήμερα, η καλλιέργεια του ρυζιού απαντάται κυρίως στους Νομούς Θεσσαλονίκης (51%) και Σερρών (16%), ενώ το υπόλοιπο 33% της έκτασης κατανέμεται στους Νομούς Ημαθίας (7%), Καβάλας (8%), Φθιώτιδας (5%), Αιτωλοακαρνανίας (6%), Πιερίας (6%) και σε έξι ακόμη Νομούς (1%).



Εικόνα 1.2 Εκτάσεις καλλιέργειας ρυζιού (www.terresdeau.gr)

Με την πάροδο του χρόνου η αναλογία των καλλιεργούμενων κατηγοριών-τύπων ρυζιού εμφάνισε σημαντικές αλλαγές. Μέχρι το 1969 καλλιεργούνταν μόνο ο τύπος Japonica. Από το 1969 και μετά άρχισε να καλλιεργείται και ο τύπος Indica, η καλλιέργεια του οποίου τα τελευταία χρόνια ήταν κατά μέσο όρο το 66% της συνολικής καλλιέργειας ρυζιού στην Ελλάδα. Το αρωματικό ρύζι δεν καλλιεργείται ακόμα στην Ελλάδα. Το κυριότερο πρόβλημα είναι ότι χάνει το άρωμά του ύστερα από διασταυρώσεις του με τοπικές ποικιλίες. Προσπάθειες για την καλλιέργεια ξένων αρωματικών ποικιλιών έχουν γίνει στην Ελλάδα, αλλά δείχνουν μικρή προσαρμοστικότητα στις τοπικές κλιματολογικές συνθήκες. Κατά την περίοδο 1958-2007 δημιουργήθηκαν 21 ποικιλίες ρυζιού, 17 τύπου Japonica και 4 τύπου Indica. Το 2007 οι κυριότερες καλλιεργούμενες ποικιλίες στην Ελλάδα ήταν 16 από τις οποίες οι

εννέα (έξι Japonica και μία Indica) ήταν ελληνικές. Οι κυριότερες ποικιλίες από αυτές ήταν: Αξιώς, Ευρώπη, Δίον, Μακεδονία, Ολυμπιάδα, Στρυμόνας, Δήμητρα, Αλέξανδρος, L-202, Cladio, Roma, Graldo και Grezo. Οι Ελληνικές ποικιλίες ρυζιού παρουσιάζουν υψηλές και σταθερές αποδόσεις. Η χώρα μας κατατάσσεται τέταρτη στις χώρες με την υψηλότερη απόδοση στον κόσμο μετά την Αυστραλία, τις Η.Π.Α. και την Αίγυπτο (Ntanos D., 2001).

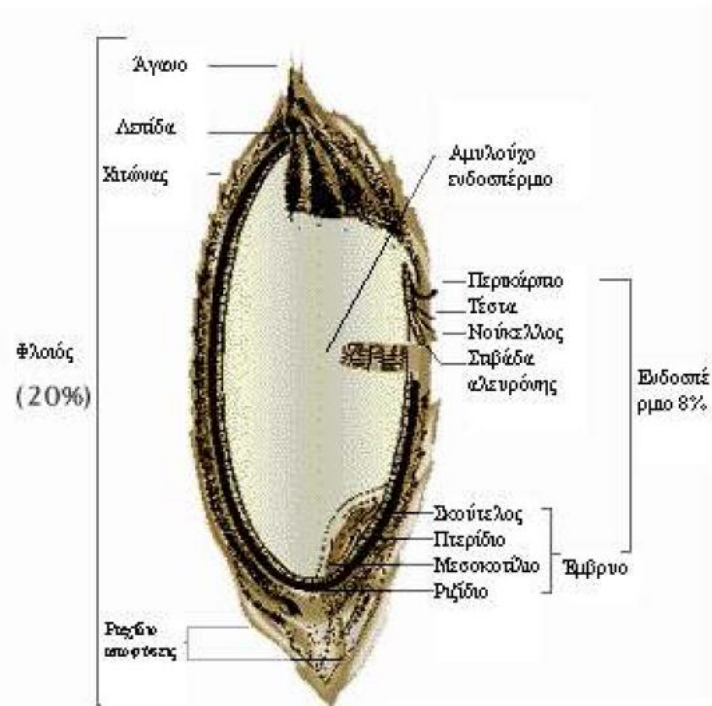
Η απόδοση παρουσίασε μια ετήσια αύξηση κατά μέσο όρο 10,2% και 2,4% στις περιόδους 1931-1950 και 1950-2005, αντίστοιχα. Την πενταετία 2001-2005 η μέση απόδοση σε επίπεδο χώρας ήταν 753 kg ανά στρέμμα, 832 στην περιοχή της Θεσσαλονίκης και 659 στις άλλες περιοχές. Η αύξηση στην απόδοση επιτεύχθηκε με τη χρήση νέων ποικιλιών με υψηλή απόδοση και με την εφαρμογή νέων τεχνολογιών, που βελτίωσαν την τεχνική της καλλιέργειας και έλεγξαν τους περιοριστικούς παράγοντες της παραγωγής (Ntanos D., 2001).

Η κατανάλωση ρυζιού από τους Έλληνες δεν έχει να παρουσιάσει ουσιαστικές μεταβολές, καθώς παραμένει στα ίδια επίπεδα τουλάχιστον τα τελευταία 10 χρόνια (6,5 kg κατά κεφαλή το έτος), αν και έχει αυξηθεί κατά 26% από το 1981. Όμως, υπάρχουν σοβαρές αποδείξεις ότι οι ποιοτικές προτιμήσεις έχουν περάσει από πολύ σημαντικές αλλαγές. Πιο συγκεκριμένα, ο τύπος Japonica φαίνεται ότι προτιμάται περισσότερο από τους Έλληνες καταναλωτές, ενώ ο τύπος Indica αντιπροσωπεύει το 30% της συνολικής εγχώριας κατανάλωσης. Όσον αφορά τον τύπο Japonica οι καταναλωτές δείχνουν μεγαλύτερη προτίμηση στις μακρόσπερμες ποικιλίες σε σχέση με τις μεσόσπερμες και στρογγυλόσπερμες. Η τάση αυτή προβλέπεται να συνεχιστεί και στις επόμενες δεκαετίες. Τέλος, αυξάνεται και η ζήτηση για το αρωματικό ρύζι στην Ελληνική αγορά (Ntanos D., 2001).

Η Ελλάδα εισήγαγε ρύζι μέχρι το 1960. Από τότε και μέχρι το 1983 η ισορροπία εισαγωγών-εξαγωγών ήταν θετική μόνο όταν η έκταση του καλλιεργούμενου ρυζιού ξεπερνούσε τα 200.000 στρέμματα. Την περίοδο αυτή το ρύζι που εισάγονταν στη χώρα μας ήταν τύπου Indica αποφλοιωμένο, ενώ αυτό που εξαγονταν ήταν τύπου Japonica, κυρίως αναποφλοιώτο και σπασμένο. Η Ελλάδα έχει γίνει αυτόνομη σε ρύζι από το 1984 κι έπειτα. Παρόλο που η ισορροπία εισαγωγών-εξαγωγών ήταν θετική την τελευταία περίοδο, η παραγωγή ρυζιού Indica ήταν μικρή και δεν κάλυπτε τις ανάγκες της κατανάλωσης μέχρι το 1993. Από το έτος αυτό και μετά η παραγωγή αυτού του τύπου καλύπτει δύο φορές τις ανάγκες, ενώ υπάρχει ένα έλλειμμα 15-20% σε ρύζι του τύπου Japonica (Ntanos D., 2001).

1.4 Δομή και σύσταση καρπού

Ο καρπός του ρυζιού έχει μήκος 3,5-8 mm, πλάτος 1,7- 3,0 mm και πάχος 1,3-2,3 mm (Εικ. 1.3, FAO). Ο κόκκος του ρυζιού περιβάλλεται εξωτερικά από το φλοιό (ή λέπυρα) ο οποίος είναι μη βρώσιμος. Ο φλοιός αποτελείται από δύο μέρη, το χιτώνας και τη λεπίδα (lemma και palea), τα οποία ταυτόχρονα καλύπτουν και προστατεύουν τον κόκκο. Οι δύο αυτές δομές ενώνονται με μία δομή που μοιάζει με αγκίστρι και συνδέονται με την



Εικόνα 1.3 Δομή ρυζιού (Κυρίτση, 2009)

καρύωση. Ο φλοιός αντιστοιχεί στο 20% περίπου του βάρους του κόκκου, αν και αναφέρονται τιμές από 16 έως 28%. Είναι πλούσιος σε κυτταρίνη (25%), λιγνίνη (30%), πεντοζάνες (15%) και τέφρα (21%). Η τέφρα περιέχει περίπου 95% διοξείδιο του πυριτίου (Rahman *et al.*, 1997). Η στεγανότητα του φλοιού γύρω από τον κόκκο σχετίζεται με την αντίσταση του καρπού στην εισβολή εντόμων. Το ρύζι σε αυτή την κατάσταση είναι γνωστό ως «αναποφλοιώτο» (paddy ή rough rice). Το περικάρπιο είναι αυτό που κατά τη μύλωση δίνει το σκούρο πίτυρο (rice bran).

Αμέσως μετά ακολουθεί η καρύωση ή «φρούτο», η οποία βρίσκεται εσωτερικά του φλοιού και γύρω από το ενδοσπέρμιο του κόκκου και διακρίνεται σε τρεις στιβάδες, το περικάρπιο (10μm), η τέστα ή σπερμόδερμα (0,5μm) και ο νούκελλος (2,5μm). Οι διάφορες χρωστικές περιέχονται στο περικάρπιο ή/και στην τέστα, όπως και το μεγαλύτερο ποσοστό των πρωτεϊνών, λιπών, βιταμινών και μετάλλων. Η εξωτερική επιφάνεια έχει τραχεία εμφάνιση και λεπτή επιδερμίδα. Ο δεσμός μεταξύ της τέστα και του νούκελλου είναι αδύναμος.

Μετά τις τρεις στιβάδες, που αποτελούν την καρύωση, εμφανίζεται το έμβρυο (ή φύτρο). Το έμβρυο είναι πολύ μικρό και εντοπίζεται σε μία κοιλιακή περιοχή στη

βάση του καρπού. Είναι το πιο σημαντικό μέρος, διότι είναι απαραίτητο για την αναπαραγωγή. Αποτελείται από δύο μέρη, το κολεόπτιλο και τα εμβρυακά φύλλα. Εξωτερικά, περιορίζεται από μία απλή στοιβάδα της αλευρόνης, από κύτταρα ενδοσπερμίου και από το προστατευτικό επίστρωμα της καρύωσης. Τα εμβρυακά φύλλα αποτελούνται από το πτερίδιο, το μεσοκοτίλιο και το ριζίδιο.

Το ενδοσπέρμιο αποτελείται από τη στοιβάδα της αλευρόνης και το κυρίως ενδοσπέρμιο. Η στοιβάδα της αλευρόνης περικλείει το κυρίως ενδοσπέρμιο, έχει πάχος από μία έως πέντε κυτταρικές στοιβάδες και διαφέρει μορφολογικά και λειτουργικά από το ενδοσπέρμιο. Είναι πιο λεπτή στη ράχη του κόκκου από ότι στην «κοιλιά» του, και πιο λεπτή στα κοντόσπερμα ρύζια σε σχέση με τα μακρόσπερμα. Η αλευρόνη και το έμβρυο είναι πλούσια σε πρωτεΐνη και λίπος. Το έμβρυο έχει την υψηλότερη συγκέντρωση λιπαρών και λιποδιαλυτών βιταμινών, όχι όμως και υδατοδιαλυτών, ενώ περιέχει την υψηλότερη υγρασία. Η αλευρόνη περιέχει υψηλά ποσοστά πρωτεϊνών, λιπαρών, βιταμινών και ιχνοστοιχείων, όμως το μεγαλύτερο μέρος της απομακρύνεται κατά τη διαδικασία της μύλευσης.

Το κυρίως ενδοσπέρμιο αποτελείται πρωτίστως από άμυλο - πηγή ενέργειας για τη βλάστηση του φυτού - και διαιρείται σε δύο περιοχές, τη στοιβάδα της υποαλευρόνης και το αμυλούχο ή εσωτερικό ενδοσπέρμιο. Το ενδοσπέρμιο έχει χρώμα λευκό και μπορεί να έχει υαλώδη ή θαμπή όψη. Η στοιβάδα της υποαλευρόνης βρίσκεται ακριβώς πιο κάτω από τη στοιβάδα της αλευρόνης και είναι πλούσια σε πρωτεΐνη και λίπος. Τα κύτταρα του ενδοσπερμίου έχουν λεπτά τοιχώματα και στοιβάζονται με αμυλοπλάστες που περιέχουν σύνθετους κόκκους αμύλου, πολυεδρικούς, με διάμετρο 3-9 μm. Τα κρυσταλλικά και μικρά σφαιρικά πρωτεϊνικά συστατικά, διαμέτρου 0,5-4 μm, εντοπίζονται στη στοιβάδα της υποαλευρόνης και σε όλο το ενδοσπέρμιο. Η τυπική κατά βάρος κατανομή είναι: περικάρπιο 1-2%, αλευρόνη - νούκελλος και τέστα 4-6%, έμβρυο 1%, σκούτελος 1.5-2% και ενδοσπέρμιο 90-91%. Το ρύζι είναι το μοναδικό δημητριακό που περιέχει μεγάλη περιεκτικότητα κυτταρίνης (Evers και Millar, 2002; Juliano, 1985a; Bechtel και Pomeranz, 1980; Honesey, 1986; IRRI, 2002; Δημόπουλος, I., 1987; Κυρίτση, 2009).

1.5 Τύποι ρυζιού - Ταξινόμηση

Η ταξινόμηση του ρυζιού μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους, ανάλογα με τα χρησιμοποιούμενα κριτήρια, όπως βάσει των μορφολογικών χαρακτηριστικών (π.χ. μήκος προς πλάτος, ενδεικτικό της φύσης του ενδοσπερμίου και ιδιαίτερα του τύπου του περιεχομένου αμύλου), της αναλογίας αμυλόζης/αμυλοπηκτικής, ή της επεξεργασίας. Έτσι, το ρύζι μπορεί να καταταχθεί ως εξής (Κυρίτση, 2009):

1.5.1 Με βάση το μέγεθος των κόκκων

Μακρόσπερμο: Οι κόκκοι είναι μακριοί και λεπτοί. Το μήκος τους (≥ 6 mm) είναι 3 με 5 φορές μεγαλύτερο του πλάτους τους. Μετά το μαγείρεμα, οι κόκκοι είναι φωτεινοί, αφράτοι και σπυρωτοί.

Μεσόσπερμο: Οι κόκκοι είναι κοντοί και πιο πλατείς. Το μήκος τους (5-6 mm) είναι 2 με 3 φορές μεγαλύτερο του πλάτους τους. Μετά το μαγείρεμα, οι κόκκοι είναι μαλακοί και έχουν τάση να κολλούν μεταξύ τους.

Κοντόσπερμο ή στρογγυλόσπερμο: Οι κόκκοι είναι κοντοί, παχείς και μερικές φορές σχεδόν στρογγυλοί. Το μήκος τους είναι συνήθως 4-5 mm και το πλάτος τους 2.5 mm. Μετά το μαγείρεμα, οι κόκκοι είναι μαλακοί και κολλούν αρκετά μεταξύ τους.

«Γλυκό» ρύζι: Οι κόκκοι είναι κοντοί, παχείς και αδιαφανείς. Μετά το μαγείρεμα, οι κόκκοι χάνουν το σχήμα τους και γίνονται κολλώδεις.

1.5.2 Με βάση την επεξεργασία των κόκκων

Έμφλοιο ή αναποφλοιώτο ρύζι: Είναι το ρύζι με το φλοιό του μετά τη συγκομιδή και την απομάκρυνση των χόρτων.

Καστανό ρύζι (ή κάργκο ή καφέ ή ημικατέργαστο): Προκύπτει μετά την απομάκρυνση του φλοιού, αλλά διατηρεί τη στοιβάδα του περικάρπιου που του προσδίδει το χαρακτηριστικό καφέ χρώμα, το άρωμα ξηρών καρπών και την τραχεία υφή. Το στρώμα πίτυρου παραμένει, διατηρώντας όλα τα θρεπτικά συστατικά, (θειαμίνη, ριβοφλαβίνη, νιασίνη, βιταμίνη E, ασβέστιο, φωσφόρο, κάλιο, πρωτεΐνες, ίνες και λίπη). Ο κόκκος έχει βάρος περίπου 25 mg. Διατηρείται καλύτερα και περισσότερο όταν καταψύχεται, αφού έτσι αποφεύγεται η οξειδωση των λιπαρών του. Απαιτεί αρκετά μεγαλύτερο χρόνο μαγειρέματος σε σχέση με το μυλευμένο (40 min).

Λευκό ρύζι ή μυλευμένο ή επεξεργασμένο: Προκύπτει μετά τη διαδικασία της μύλευσης και την απομάκρυνση των εξωτερικών στοιβάδων του περικάρπιου, της τέστα και του νούκελλου. Η διαδικασία απομακρύνει πολλά από τα θρεπτικά συστατικά και το προκύπτον ρύζι αποκτά λευκό χρώμα. Ανάλογα με την επεξεργασία, μπορεί να επικαλυφθεί με πυριτικό μαγνήσιο ή οξείδιο του τιτανίου ή μίγμα γλυκόζης και πυριτικού μαγνησίου, με στόχο τη βελτίωση της υφής και του χρώματός του. Χρειάζεται 15 min μαγείρεμα.

Parboiled ή κίτρινο ρύζι: Προκύπτει από τη μύλευση έμφλοιου ρυζιού που έχει προηγουμένως υποστεί υγροθερμική επεξεργασία με εμβάπτιση σε ατμό/θερμό νερό, υπό πίεση. Η υγροθερμική αυτή επεξεργασία προκαλεί διάχυση των θρεπτικών συστατικών προς το ενδοσπέρμιο, με αποτέλεσμα το κίτρινο ρύζι να είναι πιο θρεπτικό από το λευκό. Οι κόκκοι του είναι πιο σφιχτοί και σπυρωτοί από κάθε άλλο είδος ρυζιού, λόγω ζελατινοποίησης του αμύλου που περιέχεται σε αυτούς. Έχει χρόνο μαγειρέματος λίγο μεγαλύτερο από το λευκό ρύζι (16-25 min.).

Κόκκινο ρύζι: Το ρύζι αυτό έχει κόκκινο περικάρπιο λόγω ποικιλίας ή εσοδείας. Είναι πέντε φορές πιο πλούσιο σε αντιοξειδωτικά (τοκόλες, ορυζανόλη, φαινολικό οξύ με προανθοκυανιδίνες και πολυμερικές πολυφαινόλες) από ότι το λευκό μυλευμένο ρύζι (Finocchiaro *et al.*, 2004).

Μαύρο ρύζι: Περικλείεται με λεπτή στοιβάδα μαύρου πίτυρου.

Αρωματικό ρύζι: Είναι φυσικά αρωματισμένο από τα συστατικά του εδάφους στο οποίο καλλιεργείται.

Προμαγειρεμένο (precooked): Είναι το μυλευμένο, ημι-μαγειρεμένο και ξηραμένο ρύζι. Το προμαγειρεμένο ρύζι είναι περισσότερο πορώδες και βράζει σε λιγότερο χρόνο από το λευκό, λόγω της μεγαλύτερης ικανότητας απορρόφησης του νερού.

1.5.3 Με βάση την αναλογία αμυλόζης και αμυλοπηκτίνης

Η αναλογία αμυλόζης - αμυλοπηκτίνης επηρεάζει τις οργανοληπτικές ιδιότητες του ρυζιού μετά το βρασμό. Η αμυλόζη είναι η πιο σημαντική παράμετρος, η οποία επηρεάζει το μαγείρεμα του ρυζιού και τη συμπεριφορά του κατά την επεξεργασία. Συνδέεται άμεσα με την απορρόφηση νερού, τη διόγκωση, την αφρατότητα, και το διαχωρισμό των βρασμένων κόκκων. Σχετίζεται αντιστρόφως με τη συνεκτικότητα, τη μαλακότητα (tenderness) και τη λαμπρότητα (glossiness) (Honesey, 1986; Zhou *et al.*, 2002)

Μη κολλώδες ρύζι: Το άμυλό του αποτελείται από 15-35% αμυλόζη και 65-85% αμυλοπηκτίνη.

Κολλώδες ρύζι: Το άμυλό του αποτελείται από 100% αμυλοπηκτίνη.

Σε σχέση με την περιεχόμενη αμυλόζη γίνεται η εξής ταξινόμηση:

Κηρώδες ρύζι με 1-2% αμυλόζη.

Ρύζι πολύ χαμηλής αμυλόζης με 2-9% αμυλόζη.

Ρύζι χαμηλής αμυλόζης με 10-20% αμυλόζη. Οι κόκκοι του κολλούν μεταξύ τους μετά το μαγείρεμα.

Ρύζι μεσαίας αμυλόζης με 20-25% αμυλόζη. Είναι αυτό που προτιμάται στις περισσότερες περιοχές καλλιέργειας ρυζιού.

Ρύζι υψηλής αμυλόζης με 25-33% αμυλόζη. Οι κόκκοι του είναι λιγότερο μαλακοί και σκληραίνουν κατά την ψύξη μετά το μαγείρεμα (Ballesteros *et al.*, 1996; Eggum *et al.*, 1993; Juliano, 2001).

Τα μακρύσπερμα ρύζια περιέχουν συνήθως υψηλό ποσοστό αμυλόζης, τα μεσόσπερμα μεσαίο, και τα κοντόσπερμα χαμηλό ποσοστό αμυλόζης. Συνεπώς, τα μακρύσπερμα ρύζια εμφανίζουν τη μεγαλύτερη σκληρότητα, ακολουθούν τα μεσόσπερμα και κατόπιν τα κοντόσπερμα. Επιπλέον, μεγαλύτερη λασπερότητα παρουσιάζουν τα μεσόσπερμα ρύζια, τα κοντόσπερμα και κατόπιν τα μακρύσπερμα (Singh *et al.*, 2000; Russo, 1994). Στην Κίνα και την Άπω Ανατολή προτιμούν το ρύζι μαλακό και κολλώδες, κι επιλέγουν τύπους ρυζιού με αμυλόζη από 10% έως 18%. Στην Ινδία και το Πακιστάν, επιλέγουν τύπους ρυζιού με αμυλόζη που υπερβαίνει το 25%, καθώς επιθυμούν να τρώνε το ρύζι σκληρό και σπυρωτό, ενώ οι Ευρωπαίοι και οι κάτοικοι των ΗΠΑ προτιμούν ρύζι με ενδιάμεσα χαρακτηριστικά (<http://www.terresdeau.gr>).

1.6 Επεξεργασία ρυζιού

Η επεξεργασία του ρυζιού περιλαμβάνει τη μύλευση ή επιφανειακή κατεργασία, που είναι το βασικό στάδιο διεργασίας και την υγροθερμική κατεργασία. Για βέλτιστη και οικονομικά αποδοτική επεξεργασία του ρυζιού είναι πολύ σημαντική η ομοιόμορφη μορφολογία των κόκκων (Evers και Millar, 2002).

1.6.1 Μύλευση

Το ρύζι υφίσταται μύλευση, ώστε να προκύψει προϊόν με ανοιχτόχρωμη εμφάνιση, επιθυμητή για τους καταναλωτές και να μειωθεί ο χρόνος βρασμού του (15 min για το μυλευμένο ρύζι, έναντι 40 min για το καστανό). Όλα τα είδη ρυζιού μυλεύονται ομοίως. Στην περίπτωση του κίτρινου ρυζιού προηγείται υγροθερμική κατεργασία της μύλευσης. Το ρύζι μπορεί να καταναλωθεί και χωρίς μύλευση, αλλά στους περισσότερους καταναλωτές αρέσει χωρίς το πίτουρό του, δηλαδή ως λευκό ή κίτρινο (Κυρίτση, 2009).

Η τυπική διαδικασία μύλευσης του ρυζιού περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

Καθαρισμός: Από το έμφλοιο ρύζι απομακρύνονται όλες οι ξένες ύλες, με χρήση καθαριστή κοσκίνων και αερισμού. Έτσι αφαιρούνται σανός, άχυρα, μεγάλες πέτρες, μέρη φυτών, μέρη εντόμων, κτλ. Στο τελικό στάδιο του καθαρισμού, το ρύζι διέρχεται από ανιχνευτή μετάλλων για εντοπισμών τυχών μεταλλικών αντικειμένων.

Αποφλοιώση: Το καθαρό πλέον έμφλοιο ρύζι περνά από αποφλοιωτική μηχανή δύο πέτρινων ή πλαστικών κυλίνδρων, ή ζευγών οριζοντίων δίσκων, οι οποίοι κινούνται αντίρροπα με διαφορετική ταχύτητα και η μεταξύ τους απόσταση είναι ελάχιστα μεγαλύτερη από το μέγεθος των επεξεργασμένων κόκκων (Δημόπουλος, Ι., 1987). Ο φλοιός απομακρύνεται από το αλεσμένο προϊόν με χρήση αέρα. Το προϊόν που παραλαμβάνουμε μετά τη διαδικασία της αποφλοιώσης είναι το καφετί ρύζι, με τα στρώματα πίτουρου να περιβάλλουν ακόμη τον κόκκο.

Διαχωριστής μη αποφλοιωμένων κόκκων: Κατά τη διαδικασία της αποφλοιώσης έχουμε μεταφορά μερικών μη αποφλοιωμένων κόκκων στο καστανό ρύζι. Προκειμένου να απομακρύνουμε τους κόκκους αυτούς χρησιμοποιείται διαλογέας ο οποίος λειτουργεί με βάση τη διαφορά του ειδικού βάρους των κόκκων. Έτσι, διαχωρίζεται ο μη αποφλοιωμένος κόκκος από το καστανό ρύζι, ενώ οι μη αποφλοιωμένοι κόκκοι επιστρέφουν στην αποφλοιωτική μηχανή.

Μύλευση ή επιφανειακή επεξεργασία: Η μύλευση είναι μία φυσική διεργασία, κατά την οποία, αφαιρούνται τα εξωτερικά στρώματα των κόκκων ρυζιού (περικάρπιο, μέρος του ενδοσπερμίου και το έμβρυο). Έτσι, παράγεται το λευκό μυλευμένο ρύζι, ενώ παράλληλα προκύπτουν ως υποπροϊόντα αλεσμένο πίτουρο και θραυσμένο ρύζι. Στο στάδιο αυτό λαμβάνει χώρα τριβή των κόκκων ρυζιού μεταξύ τους με χρήση κυλίνδρου και απλής πίεσης αέρα. Η μύλευση επιτυγχάνεται μέσω 2-3 επαναλήψεων σε διαφορετικούς κυλίνδρους και προσαρμόζοντας τις ρυθμίσεις, ανάλογα με τον απαιτούμενο βαθμό μύλευσης. Στα πλαίσια της μύλευσης γίνεται, επίσης, προσθήκη

ελαίου, το οποίο προστατεύει το άρωμα του ρυζιού, καθώς δρα ως διαλύτης πτητικών καρβονυλίων κι έτσι βοηθά στη διατήρησή τους στο προϊόν (Semwal *et al.*, 1995).

Διαχωρισμός: Γίνεται διαλογή των κόκκων του μυλεμένου ρυζιού κατά μέγεθος και διαχωρισμός του από διαφορετικούς σπόρους αλλά ακόμη και από ίδιου μεγέθους ή θραυσμένους κόκκους ρυζιού, με τη βοήθεια σειράς οριζόντιων ή περιστροφικών αυτοκαθαριζόμενων δονούμενων κοσκίνων. Τα προϊόντα διαφορετικού μεγέθους αποθηκεύονται χωριστά.

Στίλβωση: Τα υπολείμματα της μύλευσης απομακρύνονται με τη βοήθεια κυλίνδρου, ο οποίος περιστρέφεται με υψηλή ταχύτητα.

1.6.2 Υγροθερμική επεξεργασία

Η υγροθερμική επεξεργασία είναι μία τεχνική λίγων εκατονταετιών, αλλά αρκετά περίπλοκη. Πρόκειται για ένα προαιρετικό στάδιο, το οποίο τοποθετείται μετά τον καθαρισμό και πριν την αποφλοιώση κι έχει ως σκοπό τη βελτίωση της απόδοσης της μύλευσης και τη βελτίωση των θρεπτικών και οργανοληπτικών ιδιοτήτων του ρυζιού μετά το μαγείρεμα. Εφαρμόζεται στο περίπου 1/4 της παγκόσμιας παραγωγής ρυζιού. Το ρύζι που προκύπτει είναι γνωστό ως *parboiled* (Κυρίτη, 2009).

Η υγροθερμική επεξεργασία περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

1. Εμβάπτιση του ρυζιού σε νερό για περίπου 3-3.5h στους 70° C, έως ότου αυξηθεί η υγρασία σε 25-30%.
2. Βρασμός του ενυδατωμένου ρυζιού σε ατμό υπό πίεση ή μη για 20 min περίπου.
3. Προξήρανση και ξήρανση του έμφλοιου ρυζιού σε ασφαλή επίπεδα υγρασίας (14%). Υπάρχουν βέβαια παραλλαγές των βασικών βημάτων της επεξεργασίας.

Κατά την υγροθερμική επεξεργασία το άμυλο ζελατινοποιείται, διογκώνεται και ανακατανέμεται ομοιογενώς στον κόκκο. Από την υγροθερμική επεξεργασία δεν επηρεάζονται οι πρωτεΐνες του ενδοσπερμίου. Τα πρωτεϊνικά μόρια διαρρηγνύονται και μειώνεται η διαλυτότητά τους, ενώ αυξάνεται η ευπεπτότητά τους (Mujoo *et al.*, 1998), τα δε αμινοξέα παραμένουν αμετάβλητα. Επίσης, παρατηρείται μεταφορά βιταμινών και ανόργανων αλάτων στο αμυλούχο ενδοσπέρμιο από το στρώμα αλευρόνης και την τέστα. Αντιθέτως, τα λιποειδή διαχέονται προς τα έξω. Κατά την υγροθερμική επεξεργασία συμβαίνει, επίσης, αδρανοποίηση ενζύμων, καταστροφή ζυμών, μυκήτων, εντόμων και των αυγών τους. Κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας έχουμε απώλεια θειαμίνης και νικοτινικού οξέος (Dexter, 1998), ενώ οι

συγκεντρώσεις τέφρας, φωσφόρου, ασβεστίου, σιδήρου, μαγγανίου, μολυβδενίου και χρωμίου είναι σίγουρα μεγαλύτερες στο κίτρινο μυλευμένο ρύζι από ότι στο λευκό. Τέλος, δεν παρατηρείται κάποια μεταβολή στις συγκεντρώσεις μαγνησίου, ψευδάργυρου και χαλκού. Το κίτρινο ρύζι, λόγω μεγαλύτερης σκληρότητας απαιτεί λιγότερη μύλευση. (Κυρίτση, 2009)

Συνοψίζοντας, τα πλεονεκτήματα της υγροθερμικής επεξεργασίας είναι:

1. Ευκολότερος διαχωρισμός λεπτουριδίων από τον κόκκο
2. Μείωση των θραυσμένων κόκκων κατά τη μύλευση στο ελάχιστο
3. Αύξηση της περιεκτικότητας σε βιταμίνες και ανόργανα άλατα
4. Εμφάνιση σπυρωτού ρυζιού μετά το μαγείρεμα
5. Δύσκολη προσβολή από έντομα κατά την αποθήκευση λόγω της αυξημένης σκληρότητας των κόκκων.

Τα μειονεκτήματα της υγροθερμικής επεξεργασίας αντίστοιχα είναι: αύξηση του χρόνου μαγειρέματος του ρυζιού (18-20 min αντί 15 min), αύξηση της απαιτούμενης ενέργειας για τη διαδικασία της μύλευσης, και πιθανή αλλοίωση της γεύσης των μυλευμένων κίτρινων κόκκων έπειτα από μακρά αποθήκευση (Κυρίτση, 2009)

1.7 Σύσταση - Διατροφική αξία ρυζιού

Μέσα στους αιώνες, το ρύζι έχει διαμορφώσει τις διατροφικές συνήθειες των καλλιεργητών και των καταναλωτών του. Λόγω των πολυάριθμων ποικιλιών, παρέχει ένα ευρύ φάσμα γεύσεων, ακόμη και όταν είναι απλά βρασμένο ή κατεργασμένο στον ατμό. Έχει τη μεγαλύτερη μεταβλητότητα από οποιοδήποτε άλλο τρόφιμο, μπορεί να συμπεριληφθεί σε οποιοδήποτε γεύμα, σε σούπες, σαλάτες, κύρια πιάτα, ακόμη κι επιδόρπια. Προετοιμάζεται εύκολα και αποτελεί εξαιρετικό συμπλήρωμα ορεκτικών, ή κύριο συστατικό σε πολλά εθνικά πιάτα. Ανάλογα με την περιοχή, μπορεί να συνδυαστεί παραδοσιακά με ψάρι, κρέας ή όσπρια. Σχεδόν κάθε λαός έχει αναπτύξει το δικό του τρόπο μαγειρέματος του ρυζιού και όλες οι διάφορες αυτές συνταγές αποτελούν μέρος της παγκόσμιας πολιτιστικής κληρονομιάς (Bechtel και Pomeranz, 1980; Owens, 2001).

Το ρύζι είναι ένα πολύ θρεπτικό δημητριακό, διότι περιέχει υψηλό ποσοστό υδατανθράκων, πρωτεϊνών και φυτικών ινών, μικρό ποσοστό λιπαρών, καθόλου

χοληστερόλη και ελάχιστο νάτριο, ενώ περιέχει επίσης βιταμίνες του συμπλέγματος Β (θειαμίνη, ριβοφλαβίνη, νιασίνη), κάλιο, φωσφόρο, σίδηρο, μαγνήσιο και ψευδάργυρο (Austin, 1977; Bechtel και Pomeranz, 1980; Schueneman, 1993; Tuley, 1991). Τα περισσότερα θρεπτικά συστατικά είναι συγκεντρωμένα στα εξωτερικά στρώματα του κόκκου (Lamberts *et al.*, 2007). Η σύσταση και θρεπτικότητα του ρυζιού δεν εξαρτάται από γενετικούς παράγοντες, αλλά σχετίζεται με την ποικιλία, τον τρόπο καλλιέργειας και τις περιβαλλοντικές συνθήκες, ενώ στο μυλευμένο ρύζι εξαρτάται και από το βαθμό μύλευσης (Κυρίτση, 2009). Η περιεκτικότητα σε μέταλλα όμως εξαρτάται από εδαφολογικούς παράγοντες (Henry και Chapman, 2002).

1.7.1 Υδατάνθρακες –Σάκχαρα - Φυτικές Ίνες

Οι υδατάνθρακες του ρυζιού απαντώνται κυρίως με τη μορφή του άμυλου. Το άμυλο συγκεντρώνεται κατεξοχήν στο ενδοσπέρμιο. Διακρίνεται σε αμυλόζη και αμυλοπηκτίνη, των οποίων η αναλογία στην πλειονότητα των ρυζιών είναι 25:75 και ζελατινοποιείται στους 50-70°C (Honesey, 1986). Βεβαίως, υπάρχουν και ποικιλίες ρυζιών, των οποίων το ενδοσπέρμιο είναι κηρώδες και το άμυλό τους αποτελείται κυρίως από αμυλοπηκτίνη.

Το αποθηκευμένο άμυλο στο ρύζι αυξάνεται με την περιεχόμενη αμυλόζη. Ο βρασμός ρυζιών υψηλής αμυλόζης στους 120°C αντί στους 100°C, αυξάνει περαιτέρω το εναπομείναν άμυλο (Eggum *et al.*, 1993; Yeh και Li, 1996). Το άμυλο, ανάλογα με το μέγεθος αλυσίδας της αμυλοπηκτίνης, μπορεί να δώσει ενδο- ή εξω-μοριακές αλληλεπιδράσεις με άλλα συστατικά, όπως με πρωτεΐνες, λιπαρά και μη αμυλούχους πολυσακχαρίτες, γεγονός που επηρεάζει τις οργανοληπτικές ιδιότητες του μαγειρεμένου ρυζιού και του ρυζιού υγροθερμικής επεξεργασίας. (Han και Hamaker, 2001; Ong και Blanshard, 1995; Takemoto-Kuno *et al.*, 2006; Tetens *et al.*, 1997)

Το ρύζι αφομοιώνεται και απορροφάται γρήγορα και πλήρως από τον ανθρώπινο οργανισμό, παράγοντας υψηλή γλυκαιμική ανταπόκριση (αύξηση της γλυκόζης του αίματος) και χαμηλή ζύμωση στο παχύ έντερο. Ο γλυκαιμικός δείκτης του λευκού μυλευμένου ρυζιού είναι κατά μέσο όρο 64 (SD 7), ανήκει δηλαδή στα τρόφιμα μετρίου γλυκαιμικού δείκτη (Hu *et al.*, 2012). Το ρύζι υγροθερμικής επεξεργασίας και το ημιαποφλοιωμένο ρύζι εμφανίζουν χαμηλότερο γλυκαιμικό δείκτη από το λευκό μυλευμένο (Wolever *et al.*, 1986; Hu *et al.*, 2012). Η ταχεία

πέψη του αμύλου δεν είναι επιθυμητή, διότι μπορεί μακροπρόθεσμα να οδηγήσει σε διαβήτη τύπου II (μη εξαρτώμενο από ινσουλίνη). Η ποικιλία και ο τρόπος μαγειρέματος μπορεί να μειώσει τη γλυκαιμική ανταπόκριση του μυλευμένου ρυζιού. Αντίθετα, τεχνολογίες όπως η εκβολή και η διόγκωση μπορούν να αυξήσουν την ευπεπτότητα του αμύλου, παρέχοντας προϊόντα με υψηλότερους γλυκαιμικούς δείκτες (Casiraghi *et al.*, 1993; Frei και Becker, 2005). Ρύζια με ίδια επίπεδα αμυλόζης και παρόμοια χημική σύσταση δεν παρουσιάζουν την ίδια ευπεπτότητα αμύλου και γλυκαιμική ανταπόκριση, λόγω διαφοράς των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων (Panlasigui *et al.*, 2007).

Όσον αφορά τα απλά σάκχαρα που περιέχονται στο ρύζι, η σακχαρόζη είναι το κύριο σάκχαρο του εμβρύου και του ενδοσπερμίου, με μικρές ποσότητες ραφινόζης, γλυκόζης και φρουκτόζης. Το είδος και η συγκέντρωση των σακχάρων επηρεάζεται από την ποικιλία του ρυζιού, το βαθμό μύλευσης του και τον τρόπο επεξεργασίας του (Luh, 1991). Το μυλευμένο ρύζι περιέχει περισσότερη γλυκόζη και σε μικρότερες ποσότητες φρουκτόζης. Το υδροθερμικά κατεργασμένο ρύζι περιέχει διπλάσιες ποσότητες ολικών και αναγωγικών σακχάρων σε σχέση με το λευκό μυλευμένο ρύζι, διότι στο πίτουρο περιέχονται σάκχαρα σε δεκαπλάσια ποσότητα, τα οποία κατά την υδροθερμική επεξεργασία διαχέονται (περίπου κατά 50%) στο ενδοσπέρμιο (Κυρίτση, 2009).

Οι φυτικές ίνες απαντώνται στο φλοιό του κόκκου, αποτελούν το 20-25% του βάρους και απαρτίζονται κυρίως από κυτταρίνες και ημικυτταρίνες. Στο φλοιό απαντώνται επίσης υψηλά ποσοστά πεντοζανών. Τα 100 g λευκού ρυζιού παρέχουν περίπου 0.6 g διαιτητικών ινών. Οι ειδικοί συστήνουν την κατανάλωση τουλάχιστον 25 g ινών ημερησίως, για τη μείωση του κινδύνου χρόνιων παθήσεων (Κυρίτση, 2009).

1.7.2 Πρωτεΐνες

Οι πρωτεΐνες, το δεύτερο σε ποσότητα συστατικό του ρυζιού, συνίστανται κυρίως από γλουτελίνες. Η συγκέντρωσή τους στον κόκκο μετά τη συγκομιδή εξαρτάται περισσότερο από το γονότυπο του ρυζιού και λιγότερο από το περιβάλλον και τον τρόπο καλλιέργειας. Μεγάλο ρόλο στη συγκέντρωση των πρωτεϊνών παίζουν η χρήση λιπασμάτων (αυξάνει τις % πρωτεΐνες), η περίοδος ανάπτυξης, η τοποθεσία της καλλιέργειας, η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας (μειώνει τις % πρωτεΐνες) και η θερμοκρασία κατά την περίοδο της ανάπτυξης (Prathepha *et al.*, 2005; Tantawi και

Sa, 2004). Ωστόσο, οι πρωτεΐνες μπορεί να διαφέρουν ανάλογα με την ποικιλία, ακόμη κι αν καλλιεργούνται στο ίδιο μέρος.

Οι πρωτεΐνες του ρυζιού, αν και σε μικρή περιεκτικότητα, θεωρούνται καλύτερες ποιοτικά από τις αντίστοιχες των υπολοίπων δημητριακών, επειδή και τα οκτώ απαραίτητα αμινοξέα για τον άνθρωπο υπάρχουν σε κατάλληλες αναλογίες. Περιέχουν το πιο σημαντικό αμινοξύ, τη λυσίνη (περίπου 4%), υψηλή περιεκτικότητα σε προλαμίνη, τουλάχιστον 80% γλουτελίνη κι έχουν υψηλή βιολογική αξία (Boisen *et al.*, 2001; Ellepola και Ma, 2006). Οι αναλογίες των πρωτεϊνών στο καστανό και λευκό ρύζι διαφέρουν σημαντικά: αλβουμίνη: γλοβουλίνη: προλαμίνη είναι 6:10:3 στο καστανό ρύζι και 5:9:3 στο λευκό, αντίστοιχα. Οι περιεχόμενες πρωτεΐνες σχετίζονται αντιστρόφως με την κολλητικότητα των κόκκων (Κυρίτση, 2009). Τα μακρόσπερμα ρύζια και ρύζια υψηλής αμυλόζης έχουν ελαφρώς υψηλότερα ποσοστά πρωτεΐνης από ότι τα μεσόσπερμα και τα ρύζια χαμηλής αμυλόζης (Singh *et al.*, 2000; Russo, 1994).

Το ρύζι και τα δημητριακά πρέπει γενικά να καταναλώνονται μαζί με άλλες πρωτεϊνικές πηγές τροφίμων, προκειμένου να λαμβάνουμε τα απαραίτητα αμινοξέα σε κατάλληλες για τον ανθρώπινο οργανισμό αναλογίες. Το ρύζι και τα όσπρια είναι συμπληρωματικά από άποψη θρεπτικότητας. Ο βέλτιστος συνδυασμός είναι: 80% ρύζι με 20% όσπρια και η βελτίωση της ποιότητας των πρωτεϊνών οφείλεται στη συνεισφορά λυσίνης και θρεονίνης από τα όσπρια και μεθειονίνης από το ρύζι (Karmas και Harris, 1988).

Το ρύζι, περιέχει επίσης, χαμηλές συγκεντρώσεις καρβονυλίων, κυρίως κορεσμένες αλδεϋδες και κετόνες. Τα καρβονύλια (φορμαλδεϋδη, ακεταλδεϋδη, ακετόνη, βουτανάλη, 2,4-δεκαδιενάλη, εξανάλη) σχηματίζονται, ως επί το πλείστον, από οξειδωση αμινοξέων και λιπαρών οξέων κατά το μαγείρεμα και την ξήρανση κι επηρεάζουν σημαντικά το άρωμα του ρυζιού (Semwal *et al.*, 1995).

1.7.3 Λιποειδή

Τα λιπαρά του ρυζιού είναι ιδιαίτερα χαμηλά (περίπου 3%), όπως άλλωστε και όλων των δημητριακών. Η συγκέντρωσή τους μειώνεται από το εξωτερικό προς το εσωτερικό μέρος του κόκκου και χρησιμοποιείται συχνά ως μέτρο σύγκρισης του βαθμού μύλευσης. Το μυλευμένο ρύζι μπορεί να περιέχει 0.3-0.5% σε λιποειδή. Το καστανό ρύζι περιέχει περισσότερα μη πολικά λιποειδή και λιγότερα γλυκολιπίδια και φωσφολιπίδια σε σχέση με άλλα δημητριακά. Το ρυζέλαιο περιέχει το φαινολικό

αντιοξειδωτικό ορυζανόλη (εστέρα του φερουλικού οξέος) και τριτερπενικές αλκοόλες (Honesey, 1986). Ανάλογα με την καλλιέργεια, η περιεκτικότητα του πίτουρου του ρυζιού σε φαινολικά οξέα κυμαίνεται από 70-90% (Zhou *et al.*, 2004). Τα λιποειδή του ρυζιού κατηγοριοποιούνται σε μη αμυλούχα, τα οποία απαντώνται στη στοιβάδα της αλευρόνης, το έμβρυο και τα πρωτεϊνικά σώματα του ενδοσπερμίου και σε αμυλούχα, τα οποία συνδέονται με τους αμυλούχους κόκκους (Luh, 1991). Τα μεσόσπερμα ρύζια και τα ρύζια χαμηλής αμυλόζης έχουν υψηλότερα λιπαρά σε σχέση με τα μακρόσπερμα και τα υψηλής αμυλόζης (Singh *et al.*, 2000; Russo, 1994).

1.7.4 Βιταμίνες – Ανόργανα Άλατα - Τέφρα

Το ρύζι πλεονεκτεί έναντι των άλλων δημητριακών σε νιασίνη και πυριδοξίνη, υστερεί όμως σε θειαμίνη, ριβοφλαβίνη και βιοτίνη. Επιπλέον, δεν περιέχει καθόλου χολίνη, προβιταμίνη Α και βιταμίνες C και D. Οι βιταμίνες του συμπλέγματος Β συναντώνται στο πίτουρο (44%), την αλευρόνη (35%) και το έμβρυο (12%). Επομένως, η μύλευση συνεπάγεται απώλεια των βιταμινών Β σε ποσοστό 60-80%. Από μελέτες έχει βρεθεί πως σε μερικές έγχρωμες ποικιλίες ρυζιού περιέχονται συγκεντρώσεις β-καροτενίου, οι οποίες είναι υψηλότερες στο μαύρο ρύζι σε σχέση με το κόκκινο (Henry και Chapman, 2002; Zhu *et al.*, 2007). Ακόμη, οι γενετικά τροποποιημένες ποικιλίες, Golden rice, έχουν τροποποιηθεί, ώστε να περιέχουν β-καροτένιο στο ενδοσπέρμιο, που αντιστοιχούν σε 0.3-1.6 mg/kg στο τελικό ρύζι. (Dawe *et al.*, 2002; Frei και Becker, 2005; Fresco, 2005).

Η περιεκτικότητα του ρυζιού σε σίδηρο και ψευδάργυρο είναι χαμηλή, όπως χαμηλή είναι και η βιοδιαθεσιμότητά τους. Η περιεκτικότητα σε ανόργανα άλατα εξαρτάται από τη διαθεσιμότητα των θρεπτικών αυτών ουσιών στο έδαφος κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης και της συγκομιδής. Τα ανόργανα άλατα και ειδικότερα το κάλιο, μαγνήσιο και πυρίτιο, περιέχονται σε υψηλότερα επίπεδα στο καστανό από ότι στο μλυμένο ρύζι. Ο φωσφόρος απαντάται στην καρύωση (Karmas και Harris, 1988; Juliano, 1985a). Η συγκέντρωσή φυτικού οξέος στις εξωτερικές στοιβάδες είναι 23 φορές μεγαλύτερη από ότι στον πυρήνα και απαντάται με τη μορφή αλάτων ασβεστίου και μαγνησίου. Το καστανό ρύζι περιέχει ελαφρώς περισσότερες ίνες, βιταμίνη E, φωσφόρο και ασβέστιο, ενώ το λευκό περιέχει περισσότερη θειαμίνη και σίδηρο (Κυρίτση, 2009).

Τέλος, η τέφρα του ρυζιού εντοπίζεται στα εξωτερικά στρώματα του κόκκου, αλλά και στο έμβρυο, και αποτελείται κυρίως από κάλιο (0,38%), φωσφόρο (0,36%), μαγνήσιο (0,16%), χλώριο (0,10%) και ασβέστιο (0,09%) (Καραμάνος, 1999).

Πίνακας 1.1: Πλήρης σύσταση νωπού και μαγειρεμένου ρυζιού διαφόρων τύπων ανά 100g (USDA Nutrient Data Laboratory, 2011)

| | Λευκό Ρυζάλευρο | Πίτουρο | Ρύζι καστανό μακρόκοκκο ωμό | Ρύζι λευκό μακρόκοκκο ωμό | Ρύζι λευκό, parboiled μακρόκοκκο ωμό | Ρύζι καστανό μακρόκοκκο βρασμένο | Ρύζι λευκό μακρόκοκκο βρασμένο | Ρύζι λευκό, parboiled μακρόκοκκο βρασμένο |
|-------------------------------|--------------------|---------|-----------------------------------|---------------------------------|---|--|--------------------------------------|--|
| ΝΕΡΟ | 11.89 | 6.13 | 10.37 | 11.62 | 9.86 | 73.09 | 68.44 | 70.36 |
| ΕΝΕΡΓΕΙΑ kcal | 266 | 316 | 370 | 365 | 374 | 111 | 130 | 123 |
| ΕΝΕΡΓΕΙΑ kJ | 1531 | 1322 | 1548 | 1527 | 1564 | 464 | 544 | 513 |
| ΠΡΩΤΕΪΝΕΣ, g | 5.95 | 13.35 | 7.92 | 7.13 | 7.51 | 2.58 | 2.69 | 2.91 |
| ΛΙΠΟΕΙΔΗ, g | 1.42 | 20.85 | 2.92 | 0.66 | 1.03 | 0.9 | 0.28 | 0.37 |
| ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΕΣ, g | 80.13 | 46.69 | 77.24 | 79.95 | 80.89 | 22.96 | 28.17 | 26.05 |
| ΣΑΚΧΑΡΑ, g | 0.12 | 0.9 | 0.85 | 0.12 | 0.33 | 0.35 | 0.05 | 0.11 |
| ΦΥΤΙΚΕΣ ΙΝΕΣ, g | 2.4 | 21 | 3.5 | 1.3 | 1.8 | 1.8 | 0.4 | 0.9 |
| ΤΕΦΡΑ, g | 0.61 | 9.98 | 1.53 | 0.64 | 0.71 | 0.46 | 0.41 | 0.3 |
| ΑΣΒΕΣΤΙΟ, mg | 10 | 57 | 23 | 28 | 71 | 10 | 10 | 19 |
| ΣΙΔΗΡΟΣ, mg | 0.35 | 18.54 | 1.47 | 0.8 | 0.74 | 0.42 | 0.2 | 0.24 |
| ΜΑΓΝΗΣΙΟ, mg | 35 | 781 | 143 | 25 | 27 | 43 | 12 | 9 |
| ΦΩΣΦΟΡΟΣ, mg | 98 | 1677 | 333 | 115 | 153 | 83 | 43 | 55 |
| ΚΑΛΙΟ, mg | 76 | 1485 | 223 | 115 | 174 | 43 | 35 | 56 |
| ΝΑΤΡΙΟ, mg | 0 | 5 | 7 | 5 | 2 | 5 | 1 | 2 |
| ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ, mg | 0.8 | 9.04 | 2.02 | 1.09 | 1.02 | 0.63 | 0.49 | 0.37 |
| ΧΑΛΚΟΣ, mg | 0.13 | 0.728 | 0.277 | 0.22 | 0.284 | 0.1 | 0.069 | 0.07 |
| ΜΑΓΓΑΝΙΟ, mg | 1.2 | 14.21 | 3.743 | 1.088 | 1.035 | 0.905 | 0.472 | 0.354 |
| ΣΕΛΗΝΙΟ, µg | 15.1 | 15.6 | 23.4 | 15.1 | 19.9 | 9.8 | 7.5 | 9.3 |
| ΘΕΙΑΜΙΝΗ, mg | 0.138 | 2.753 | 0.401 | 1.07 | 0.224 | 0.096 | 0.02 | 0.074 |
| ΡΙΦΟΦΛΑΒΙΝΗ, mg | 0.021 | 0.284 | 0.093 | 0.049 | 0.05 | 0.025 | 0.013 | 0.019 |
| ΝΙΑΣΙΝΗ, mg | 2.59 | 33.995 | 5.091 | 1.6 | 5.048 | 1.528 | 0.4 | 2.309 |
| ΠΑΝΤΟΘΕΝΙΚΟ ΟΞΥ, mg | 0.819 | 7.39 | 3.743 | 1.014 | 0.672 | 0.285 | 0.39 | 0.323 |
| ΒΙΤΑΜΙΝΗ Β6, mg | 0.436 | 4.07 | 0.509 | 0.164 | 0.452 | 0.145 | 0.093 | 0.156 |
| ΦΥΛΛΙΚΟ ΟΞΥ (DFE), mcg | 4 | 63 | 20 | 8 | 8 | 4 | 3 | 3 |
| ΧΟΛΙΝΗ, mg | 5.8 | 32.2 | 30.7 | 5.8 | - | 9.2 | 2.1 | - |
| ΒΙΤΑΜΙΝΗ Ε, mg | 0.11 | 4.92 | 1.2 | 0.11 | 0.03 | 0.03 | 0.04 | 0.01 |
| ΒΙΤΑΜΙΝΗ Κ, µg | 0 | 1.9 | 1.9 | 0.1 | 0.1 | 0.6 | 0 | 0 |

2. Εμπλουτισμός τροφίμων

2.1 Γενικά

Ως «εμπλουτισμός τροφίμων» ορίζεται η πράξη της ηθελημένης αύξησης του περιεχομένου απαραίτητων μικροσυστατικών – δηλαδή, βιταμινών και μετάλλων (συμπεριλαμβανομένων των ιχνοστοιχείων) – σε ένα τρόφιμο, ώστε να υπάρξει βελτίωση της διατροφικής ποιότητας του τροφίμου και όφελος για τη δημόσια υγεία, με τον ελάχιστο κίνδυνο για την υγεία του καταναλωτή. Τα οφέλη του εμπλουτισμού για τη δημόσια υγεία μπορεί να είναι ευαπόδεικτα ή να υποδεικνύονται ως πιθανά ή εύλογα με βάση την κοινώς αποδεκτή επιστημονική έρευνα (Allen *et al.*, 2006).

Η επιλογή, τόσο των τροφίμων που χρησιμοποιούνται ως υπόστρωμα για τον εμπλουτισμό, όσο και των ουσιών με τις οποίες θα εμπλουτιστούν, δεν είναι τυχαία, αλλά πρέπει να πληρούνται κάποια κριτήρια:

Επιλογή τροφίμου – υποστρώματος:

ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ

- Κατανάλωση από το μεγαλύτερο μέρος του πληθυσμού.
- Συστηματική κατανάλωση σε σχετικά σταθερές ποσότητες.
- Ελάχιστη διακύμανση στο πρότυπο κατανάλωσης μεταξύ των ατόμων.
- Ελάχιστη διακύμανση στα πρότυπα κατανάλωσης μεταξύ των διαφορετικών περιοχών.
- Κατάλληλη καταναλισκόμενη μερίδα, ώστε να καλύπτεται σημαντικό μέρος της απαιτούμενης πρόσληψης του πρόσθετου μικροσυστατικού.
- Κατανάλωση μη σχετιζόμενη με κοινωνικοοικονομική κατάσταση.
- Μικρή πιθανότητα υπερβολικής κατανάλωσης (για αποφυγή πιθανής τοξικότητας).
- Καμία αλλαγή στην αποδεκτότητα του τροφίμου από τον καταναλωτή μετά τον εμπλουτισμό.
- Καμία αλλαγή στην ποιότητα (με την ευρύτερη έννοια) ως αποτέλεσμα της προσθήκης των μικροσυστατικών.

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ/ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ

- Συγκεντρωτική επεξεργασία.
- Απλή, χαμηλού κόστους τεχνολογία.
- Καλή ικανότητα συγκάλυψης (σκούρο χρώμα και δυνατή οσμή του τροφίμου για να καλύψει τις ελαφρές αλλαγές στο αρχικό χρώμα και οσμή).
- Υψηλή σταθερότητα και βιοδιαθεσιμότητα του προστιθέμενου μικροσυστατικού στο τελικό προϊόν.
- Ελάχιστος διαχωρισμός του υποστρώματος και του συστατικού προς εμπλουτισμό.
- Καλή σταθερότητα κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης.
- Όχι αλληλεπίδραση των μικροσυστατικών.

MARKETING

- Κατάλληλη συσκευασία που διασφαλίζει σταθερότητα.
- Ετικέτες σύμφωνα με τα προβλεπόμενα συστατικά.
- Κατάλληλη ημερομηνία λήξης.

Επιλογή ουσιών προς εμπλουτισμό:

- Καλή βιοδιαθεσιμότητα κατά τη συνήθη διάρκεια ζωής του εμπλουτισμένου προϊόντος στο ράφι.
- Καμία αλληλεπίδραση με το άρωμα και το χρώμα του τροφίμου – υποστρώματος.
- Προσιτό κόστος αγοράς.
- Αποδεκτό χρώμα, διαλυτότητα και μέγεθος σωματιδίων.
- Ελεύθερη διακίνηση των συστατικών στο εμπόριο και καταλληλότητά τους για χρήση σε τρόφιμα.
- Διαθέσιμες σε ενθυλακωμένη μορφή, εφ' όσον απαιτείται.
- Δυνατότητα προσθήκης και διασποράς μέσω ξηρής ανάμιξης ή επικάλυψης με ψεκασμό, χρησιμοποιώντας προμίγματα εφ' όσον απαιτείται (Lotfi, 1996).

Ιστορικά, ο εμπλουτισμός των τροφίμων έχει εφαρμογή, στις βιομηχανικές χώρες, σε απλή βέβαια και όχι τόσο εξελιγμένη τεχνολογικά μορφή, για τον επιτυχή έλεγχο των θρεπτικών ανεπαρκειών που προκύπτουν σε πληθυσμούς ή πληθυσμιακές

ομάδες. Οι ανεπάρκειες σε θρεπτικά οφείλονται σε έλλειψη ή ανεπάρκεια, κυρίως σε βιταμίνη Α, βιταμίνη D, βιταμίνες του συμπλέγματος Β (θειαμίνη, ριβοφλαβίνη και νιασίνη), ιώδιο και σίδηρο (Allen *et al.*, 2006). Από το 1910 και μετά, σε διάφορες χώρες, παρατηρείται προσθήκη θρεπτικών ουσιών σε ποικιλία τροφίμων, όπως σε δημητριακά, άλευρα, ψωμί, γάλα, μαργαρίνη, παιδικές τροφές, γάλα σόγιας, χυμός πορτοκαλιού, αλάτι, ζάχαρη, τσάι, διαιτητικά ποτά, ακόμη και σε παρεντερικά και εντερικά διαλύματα. Οι παράγοντες εμπλουτισμού ήταν κατά κύριο λόγο βιταμίνες και ανόργανα άλατα, και σε ορισμένες περιπτώσεις απαραίτητα αμινοξέα και πρωτεΐνες (Κυρίτση, 2009).

2.2 Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα εμπλουτισμού

2.2.1 Πλεονεκτήματα

Όταν τα εμπλουτισμένα τρόφιμα καταναλώνονται σε τακτική βάση, ο οργανισμός μπορεί να διατηρήσει τα θρεπτικά συστατικά αποτελεσματικότερα από ότι μέσω παρεχόμενων συμπληρωμάτων. Επιπλέον, τα εμπλουτισμένα τρόφιμα είναι καλύτερα, όσον αφορά τον κίνδυνο πολλαπλών ανεπαρκειών που μπορεί να οδηγήσουν σε εποχιακές ανεπάρκειες και σε χαμηλής ποιότητας διατροφή. Έτσι, ο εμπλουτισμός μπορεί να αποτελέσει μεγάλο πλεονέκτημα για τα παιδιά, τα οποία χρειάζονται παρατεταμένη λήψη μικροθρεπτικών για την ανάπτυξή τους, όπως επίσης και τις γυναίκες σε αναπαραγωγική ηλικία για πιθανή εγκυμοσύνη και θηλασμό. Ο εμπλουτισμός είναι ο άριστος τρόπος, ώστε το μητρικό γάλα να περιέχει περισσότερες βιταμίνες κι έτσι να μειωθεί η ανάγκη για συμπληρώματα διατροφής.

Τα βασικά πλεονεκτήματα του εμπλουτισμού τροφίμων εστιάζονται στα παρακάτω:

- Ο εμπλουτισμός δεν απαιτεί συνολική αλλαγή των διατροφικών συνηθειών, αλλά ούτε και μεμονωμένες αλλαγές, ενώ βοηθά στη βελτίωση της διατροφικής κατάστασης και της διαιτητικής πρόσληψης που έχει προκύψει στη σημερινή εποχή εξαιτίας της αλλαγής στις διατροφικές συνήθειες και του τρόπου ζωής του ανθρώπου.
- Η υλοποίησή του είναι ταχεία και μπορεί να εφαρμόζεται σε βάθος χρόνου.
- Ο εμπλουτισμός τροφίμων που καταναλώνονται ευρέως μπορεί να βελτιώσει τη θρεπτική κατάσταση ολόκληρου του πληθυσμού.

- Είναι εφικτός ο ταυτόχρονος εμπλουτισμός με περισσότερα από ένα μικροθρεπτικά συστατικά, στις περιπτώσεις που κάποιος πληθυσμός παρουσιάζει πολλαπλές ανεπάρκειες.
- Αποτελεί προληπτική και βοηθητική για την ανθρώπινη υγεία διαδικασία.
- Ο εμπλουτισμός έχει σκοπό να προμηθεύει με μικροθρεπτικά συστατικά σε τέτοιες ποσότητες, ώστε να προάγουν μία καλά ισορροπημένη διατροφή. Σκοπός του είναι να διατηρήσει ή να ενισχύσει τη θρεπτική αξία μερικών βιομηχανικών τροφίμων, καθώς μερικά βασικά θρεπτικά συστατικά χάνονται κατά την επεξεργασία των προϊόντων.
- Βοηθά στη δημιουργία αγοράς νέων σύγχρονων τροφίμων με ικανοποιητικό χρόνο βρασμού και χωρίς απώλειες θρεπτικών.
- Στις περισσότερες περιπτώσεις, το δίκτυο διανομής των εμπλουτισμένων τροφίμων είναι ήδη έτοιμο, ειδικά από τον ιδιωτικό τομέα.
- Όταν ο εμπλουτισμός εφαρμόζεται σύμφωνα με την ισχύουσα νομοθεσία, τότε ο κίνδυνος χρόνιας τοξικότητας είναι ελάχιστος.
- Βοηθά στην ικανοποίηση των αναγκών των καταναλωτών.
- Τα εμπλουτισμένα τρόφιμα αποτελούν προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας και πρόκειται να αποτελέσουν άμεσα μία επικερδή κατεύθυνση του βιομηχανικού μάρκετινγκ στη βιομηχανία.
- Είναι μία οικονομικά αποδοτική διαδικασία (ταυτόχρονα, έρευνες καταναλωτών δείχνουν πως δεν έχουν πρόβλημα να πληρώσουν περισσότερο για ένα προϊόν, το οποίο χαρακτηρίζεται από πρόσθετα θρεπτικά στοιχεία).
- Συχνά, δεν υπάρχει ουσιαστική αύξηση του συνολικού κόστους από την προσθήκη ενός ή περισσότερων μικροθρεπτικών συστατικών.
- Ο εμπλουτισμός αποτελεί μία ευκαιρία για επέμβαση και επένδυση στην ανθρώπινη υγεία, αφού εδώ και καιρό, οι επιστήμονες γνωρίζουν πώς να γίνει πρόληψη:
 - της αναιμίας από την ανεπάρκεια σιδήρου
 - της νυκταλωπίας από την ανεπάρκεια βιταμίνης Α
 - του κρετινισμού από την ανεπάρκεια ιωδίου.

Τρόφιμα, όπως κρέας, ψάρι και κοτόπουλο, τα οποία αποτελούν καλές πηγές βιοδιαθέσιμου σιδήρου, είναι σχετικά ακριβά για τα άτομα που βρίσκονται σε κίνδυνο. Επιπλέον, τέτοια τρόφιμα ζωικής προέλευσης μπορεί να μην είναι αποδεκτά από πολιτιστική άποψη σε μία χώρα, όπου οι περισσότερες δίαιτες βασίζονται στη

χορτοφαγία. Ο εμπλουτισμός λύνει πολλά τέτοια θέματα, επειδή είναι πληθυσμιακο-κεντρικός και γίνεται σε βασικά τρόφιμα της διατροφής (Allen *et al.*, 2006; FAO, 1996; OMNI, 1994; Κυρίτση, 2009).

2.2.2 Μειονεκτήματα

Παρότι τα εμπλουτισμένα τρόφιμα περιέχουν αυξημένα ποσά κάποιων μικροθρεπτικών, δεν είναι υποκατάστατα για μία καλής ποιότητας διατροφή που αποδίδει επαρκείς ποσότητες ενέργειας, πρωτεϊνών, λιπαρών και άλλων συστατικών. Τα μειονεκτήματα του εμπλουτισμού τροφίμων συνοψίζονται παρακάτω (Allen *et al.*, 2006; FAO, 1996; OMNI, 1994):

- Ένα συγκεκριμένο εμπλουτισμένο τρόφιμο δεν μπορεί να καταναλώνεται από όλα τα μέλη ενός πληθυσμού. Αντιστρόφως, καθένας στον πληθυσμό εκτίθεται σε αυξημένα επίπεδα μικροθρεπτικών, άσχετα από τα πλεονεκτήματα.
- Τα βρέφη και τα μικρά παιδιά που καταναλώνουν μικρές ποσότητες τροφίμων, πιθανόν να λαμβάνουν μικρότερες από τις συνιστώμενες δόσεις μικροθρεπτικών συστατικών.
- Συχνά, τα εμπλουτισμένα τρόφιμα αποτυγχάνουν να φθάσουν στον πληθυσμό χαμηλού εισοδήματος, ο οποίος διατρέχει το μέγιστο κίνδυνο ανεπάρκειας μικροθρεπτικών. Αυτό συμβαίνει, επειδή τέτοιες ομάδες έχουν χαμηλή αγοραστική δύναμη και, πιθανόν, μη ικανό δίκτυο διανομής.
- Οι ομάδες πληθυσμού χαμηλού εισοδήματος είναι γνωστό πως συνήθως παρουσιάζουν πολλαπλές θρεπτικές ανεπάρκειες, ως αποτέλεσμα ανεπαρκούς λήψης μικροσυστατικών από την παραδοσιακή διατροφή. Αν και ο πολλαπλός εμπλουτισμός είναι τεχνικά εφικτός, στην πραγματικότητα, οι άνθρωποι αυτοί είναι πρακτικά δύσκολο να αγοράζουν όλα τα απαραίτητα εμπλουτισμένα τρόφιμα ώστε να λαμβάνουν όσα μικροθρεπτικά τους λείπουν.
- Δεν έχουν επιλυθεί ακόμη πλήρως όλα τα σχετικά με τον εμπλουτισμό τροφίμων θέματα, όπως είναι τα κατάλληλα επίπεδα εμπλουτισμού, η σταθερότητα των παραγόντων εμπλουτισμού, οι αλληλεπιδράσεις μικροθρεπτικών, οι φυσικές ιδιότητες, καθώς επίσης και η αποδοχή από την πλευρά του καταναλωτή της επίδρασης του μαγειρέματος και της γεύσης.
- Η φύση του φορέα εμπλουτισμού ή/και του παράγοντα εμπλουτισμού μπορεί να περιορίσει την ποσότητα του παράγοντα εμπλουτισμού που πρόκειται να

προσθεθεί για πλήρη επιτυχία. Για παράδειγμα, μερικές μορφές σιδήρου αλλάζουν το χρώμα και το άρωμα πολλών τροφίμων και μπορούν να καταστρέψουν τη βιταμίνη Α και το ιώδιο. Έχουν αναπτυχθεί τρόποι για τη λύση του προβλήματος αυτού, όπως η μικροενθυλάκωση με προστατευτικά μέσα εγκλεισμού, αλλά παραμένουν δυσκολίες.

- Αν και συχνά ο εμπλουτισμός είναι πιο αποδοτικός οικονομικά, συγκρινόμενος με άλλες στρατηγικές, υπάρχουν σημαντικές δαπάνες που συνδέονται με τη διαδικασία εμπλουτισμού, οι οποίες μπορούν ίσως να περιορίσουν την εφαρμογή και την αποτελεσματικότητα των προγραμμάτων εμπλουτισμού. Περιλαμβάνουν τις αρχικές δαπάνες, τη δαπάνη της υλοποίησης των δοκιμών για τα επίπεδα μικροθρεπτικών, τις φυσικές ιδιότητες και τη γεύση, μία ρεαλιστική ανάλυση της αγοραστικής δύναμης των αναμενόμενων καταναλωτών, των επαναλαμβανόμενων δαπανών για τη δημιουργία και τη διατήρηση της ζήτησης για αυτά τα προϊόντα, καθώς επίσης και του κόστους ενός αποτελεσματικού εθνικού συστήματος επιτήρησης για να εξασφαλίζεται ότι ο εμπλουτισμός είναι και αποτελεσματικός και ασφαλής.
- Εντοπίζονται προβλήματα με απώλειες των προστιθέμενων συστατικών κατά το μαγείρεμα ή/και την αποθήκευση του εμπλουτισμένου προϊόντος.
- Ενώ είναι γενικά δυνατό να προσθεθεί ένα μίγμα βιταμινών σε αδρανή και ξηρά τρόφιμα, όπως τα δημητριακά, μπορούν να συμβούν αλληλεπιδράσεις που να επηρεάσουν τις οργανοληπτικές ιδιότητες του τροφίμου ή τη σταθερότητα του παράγοντα εμπλουτισμού. Ακόμη, δεν είναι γνωστή η ποσοτική επίδραση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των θρεπτικών συστατικών που προστίθενται ως μίγμα, στην απορρόφηση μεμονωμένων θρεπτικών. Αυτό περιπλέκει την εκτίμηση της ποσότητας κάθε θρεπτικής ουσίας που πρέπει να προστεθεί.
- Μερικές φορές, υπάρχουν και αλληλεπιδράσεις μεταξύ των φυσικά υπαρχόντων και των προστιθέμενων θρεπτικών συστατικών.

2.3 Εμπλουτισμός ρυζιού – Μέθοδοι

Παρόλο που το ρύζι αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα τρόφιμα για τον άνθρωπο, εν τούτοις παρουσιάζει έλλειψη σε ορισμένα ουσιαστικά θρεπτικά συστατικά (Solon, 2000). Σε περιοχές, όπου καταναλώνονται μεγάλες κατά κεφαλήν ποσότητες ρυζιού, εμφανίζονται ασθένειες, όπως π.χ. το μπέρι-μπέρι, λόγω έλλειψης βιταμινών του συμπλέγματος Β, και ανεπάρκειες ασβεστίου, βιταμίνης C, σεληνίου, μαγνησίου και ψευδαργύρου (Κυρίτση, 2009).

Κατά τη διαδικασία της μύλευσης ή άλεσης του ρυζιού, παρατηρείται σημαντική απώλεια των θρεπτικών συστατικών στο τελικό προϊόν. Συνεπώς, ο εμπλουτισμός του ρυζιού μπορεί να χαρακτηριστεί ως αναγκαίος για πολλούς λόγους. Ένας κύριος λόγος είναι η αποκατάσταση στο μυλευμένο προϊόν των θρεπτικών συστατικών που έχουν απωλεσθεί κατά τη διάρκεια της διαδικασίας μύλευσης και για την αντιστάθμιση των πιθανών απωλειών κατά την αποθήκευσή του. Ένας άλλος βασικός λόγος είναι η βελτίωση του ποσοστού λαμβανόμενης ημερήσιας ποσότητας των απαραίτητων θρεπτικών συστατικών από τον άνθρωπο, ιδιαιτέρως για τους πληθυσμούς με υψηλή επικινδυνότητα ανεπάρκειας. Ένας τρίτος λόγος είναι η βελτίωση της θρεπτικής κατάστασης του κόκκου ρυζιού, λαμβάνοντας υπόψη τόσο την επεξεργασία, όσο και τις απώλειες κατά την προετοιμασία και το μαγείρεμά του (FAO, 1996; Johnson, 1994; Johnson, 1995; Schuler, 1987).

Το ρύζι αποτελεί έναν κατάλληλο φορέα εμπλουτισμού και αυτό οφείλεται σε πολλούς λόγους. Καλλιεργείται σε πάρα πολλές χώρες (περισσότερες από εκατό), καταναλώνεται από όλες τις ομάδες πληθυσμού – άσχετα από το εισόδημά τους – (Dexter, 1998), σε όλες τις χώρες του κόσμου και αποτελεί βασική τροφή στις αναπτυσσόμενες χώρες. Επιπλέον, επιτρέπεται να καταναλωθεί και από άτομα με οποιοδήποτε ιατρικό πρόβλημα, επειδή είναι μη αλλεργιογόνο κι ελεύθερο γλουτένης (Gallagher *et al.*, 2004). Το ρύζι είναι πολύ σταθερό τρόφιμο με γενικά ομοιόμορφα και αναγνωρίσιμα χαρακτηριστικά κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας, συσκευασίας, αποθήκευσης και γενικά σε όλο το χειρισμό του. Είναι εύκολο να μαγειρευτεί και υπάρχουν παγκόσμιες βάσεις δεδομένων όσον αφορά στην περιεκτικότητά σε θρεπτικά συστατικά για τους περισσότερους τύπους ρυζιού. Τα οργανοληπτικά του χαρακτηριστικά (οσμή, γεύση, χρώμα, υφή και γενική εμφάνιση) προσδιορίζονται με απλό, γνωστό και συγκρίσιμο τρόπο. Ακόμη, η γεύση του είναι ουδέτερη, γεγονός

που το καθιστά αποδεκτό από την πλειοψηφία των καταναλωτών. Η βιομηχανική διαδικασία παραγωγής του ρυζιού δεν είναι ιδιαίτερα δαπανηρή και είναι δυνατό να γίνει ποσοτική και τελικά να υποστηρίξει τη διαδικασία εμπλουτισμού κατά ικανοποιητικό, αποδοτικό και αποτελεσματικό τρόπο, χωρίς την απαίτηση πολλών επενδύσεων για περαιτέρω εγκαταστάσεις. Τέλος, σχετικά με το ρύζι, υπάρχουν διαθέσιμες στη βιβλιογραφία όλες οι διαιτητικές συνήθειες του πληθυσμού – στόχου και μάλιστα για πολλές δεκαετίες (Codex, 1994; Austin, 1977; Henry et al, 1996; Karanidis and Lee, 1996; Nutriview, 2003).

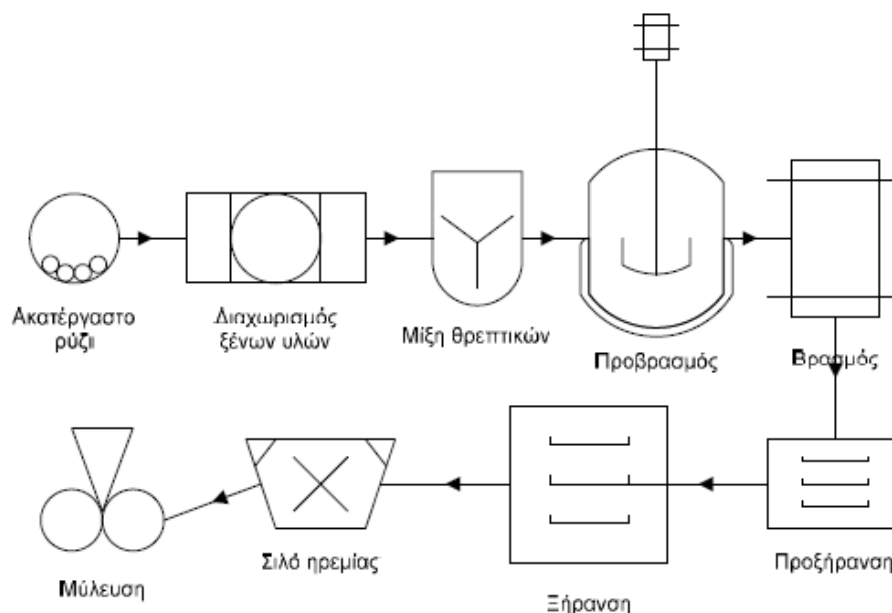
Ωστόσο, το ρύζι παρουσιάζει και ορισμένα προβλήματα κατά τον εμπλουτισμό του. Ο κόκκος του ρυζιού συνηθίζεται να καταναλώνεται ολόκληρος και σε πολλές χώρες παρατηρείται ως πρακτική η έντονη πλύση του ρυζιού πριν από το μαγείρεμα, οπότε ουσιαστικά απομακρύνονται εύκολα και τα προστιθέμενα θρεπτικά συστατικά, ανάλογα τη μέθοδο. Επίσης, αφού ο κόκκος καταναλώνεται ολόκληρος, ο στόχος διατήρησης των χαρακτηριστικών του είναι σχεδόν απόλυτος, γεγονός που περιορίζει την επιλογή της ποσότητας του παράγοντα εμπλουτισμού. Τέλος, πρόβλημα αποτελεί η ανάγκη για πολύ καλή εκπαίδευση και επιτήρηση του εμπλεκόμενου προσωπικού, διότι ειδικά στην εφαρμογή «ολόκληρου κόκκου» ακόμη και μικρή αστοχία διεργασίας, θα προκαλέσει μεγάλη απόκλιση από το στόχο (FAO, 1996; FAO, 1997; Dexter, 1998; Codex, 1987, 1994; Juliano, 1985b; Nutriview 2003; OMNI 1994).

Ο εμπλουτισμός του ρυζιού λαμβάνει χώρα σε διάφορες εγκαταστάσεις ορυζόμυλων και συνήθως η μέθοδος εφαρμογής αναπτύσσεται και κατοχυρώνεται επιστημονικά από τις εταιρείες επεξεργασίας με διπλώματα ευρεσιτεχνίας (πατέντες). Έτσι, καθίσταται δύσκολη η μεταφορά τεχνολογίας του εμπλουτισμού ρυζιού, και συνεπώς και η ανάπτυξη και εφαρμογή ποιοτικού ελέγχου στο εμπλουτισμένο προϊόν. Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι εμπλουτισμού του ρυζιού. Αναφέρονται η μέθοδος ψεκασμού ή επικάλυψης, η υγροθερμική επεξεργασία, η εκβολή και η ανάμιξη. Οι τεχνικές ή μέθοδοι εμπλουτισμού ταξινομούνται σε δύο κύριες ομάδες, οι οποίες είναι: η «τύπου πούδρας» και η «ολόκληρου κόκκου», που σημαίνει προσθήκη των επιθυμητών θρεπτικών συστατικών στην πούδρα ρυζιού (ρυζάλευρο) ή στην επιφάνεια των κόκκων.

2.3.1 Εμπλουτισμός τύπου «ολόκληρου κόκκου»

2.3.1.1 Υγροθερμική επεξεργασία

Στο Σχήμα 2.1 απεικονίζεται η βασική διεργασία εμπλουτισμού ρυζιού με υγροθερμική επεξεργασία και στη συνέχεια αναλύεται κάθε μέθοδος χωριστά.



Σχήμα 2.1: Εμπλουτισμός με υγροθερμική επεξεργασία (Κυρίτση, 2009)

- Συμβατικό ρύζι υγροθερμικής επεξεργασίας

Η πρώτη τεχνολογία εμπλουτισμού ρυζιού που αναπτύχθηκε είναι η απλή μέθοδος υγροθερμικής επεξεργασίας του συμβατικού ρυζιού. Είναι η απλούστερη μέθοδος εμπλουτισμού του ρυζιού και χρησιμοποιείται εδώ και πολλά έτη σε αρκετές χώρες όπως η Ινδία, η Βιρμανία και οι ΗΠΑ. Με την υγροθερμική επεξεργασία, τα περιεχόμενα βασικά θρεπτικά συστατικά του κόκκου μεταφέρονται από το εξωτερικό στρώμα πίτουρου (περικάρπιο) στο ενδοσπέρμιο του πυρήνα των κόκκων.

- Τροποποιημένο ρύζι υγροθερμικής επεξεργασίας

Η μέθοδος αυτή αποτελεί μικρή τροποποίηση της εφαρμογής της συμβατικής υγροθερμικής επεξεργασίας. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, ο αέρας που υπάρχει στο ακατέργαστο ή καστανό ρύζι αφαιρείται με εφαρμογή υποπίεσης. Στη συνέχεια, το ρύζι εμβαπτίζεται σε ζέον νερό με ταυτόχρονη εφαρμογή πίεσης. Έπειτα, βράζει σε ατμό, ψύχεται, ξηραίνεται, αποφλοιώνεται και μυλεύεται. Με τον τρόπο αυτό, σχηματίζεται μία σκληρή ζελατινούχος ταινία στην επιφάνεια κάθε κόκκου, η οποία

βοηθά στη μείωση των απωλειών των βιταμινών κατά την πλύση πριν το μαγείρεμα. Μία άλλη έκδοση της παραπάνω μεθόδου είναι η ενυδάτωση του ρυζιού σε θερμό νερό έως ότου αποκτήσει υγρασία 15-30%, και κατόπιν η διατήρηση και ψύξη του στους -40°C για 5-10 min και η ξήρανση. Το πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι εξασφαλίζει ανθεκτικότητα στο κατεργασμένο ρύζι έναντι παρασίτων και καλή διατηρησιμότητα κατά την αποθήκευση. Στα μειονεκτήματα της μεθόδου συγκαταλέγονται ο αποχρωματισμός κόκκων ρυζιού σε υψηλό ποσοστό και η ανεπιθύμητη οσμή κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας.

Τέλος, μία τρίτη έκδοση της μεθόδου υγροθερμικής επεξεργασίας προς εμπλουτισμό του ρυζιού είναι, η προσθήκη των επιθυμητών θρεπτικών συστατικών στο νερό κατά την εμβάπτιση ή/και το βρασμό. Με χρήση αυτής της μεθόδου μπορεί να εμπλουτιστεί το καστανό ρύζι, το λευκό καθώς και το κίτρινο ρύζι (FAO, 1997; Juliano, 1985b).

- Ρύζι όξινης υγροθερμικής επεξεργασίας

Έχει διαπιστωθεί ότι η προσθήκη οξέος, ειδικά οξικού, στο νερό κατά τη διάρκεια της εμβάπτισης στην υγροθερμική επεξεργασία, προάγει τη μετακίνηση βιταμινών και ανόργανων αλάτων προς το έμβρυο και το ενδοσπέρμιο. Επίσης, παρατηρήθηκε πως η μέθοδος προσδίδει καλή γεύση στο εμπλουτισμένο ρύζι.

Η όξινη υγροθερμική μέθοδος χρησιμοποιείται, για την παραγωγή ρυζιού εμπλουτισμένου με θειαμίνη. Η εμβάπτιση μπορεί να γίνει σε οξικό οξύ 0.2, 1 ή 5% ή σε HCl, για 30 min και ακολουθεί ξήρανση και μύλευση του ρυζιού. Το εμπλουτισμένο προϊόν έχει πολύ καλή γεύση, και είναι εύπεπτο και αποδεκτό. Το μόνο μειονέκτημα που παρατηρείται είναι το σκούρο κίτρινο χρώμα και η κολλώδης υφή του ρυζιού. Το εμπλουτισμένο με αυτή τη μέθοδο ρύζι μπορεί να αναμιχθεί με συμβατικό μυλευμένο ρύζι σε αναλογία 1:100, για να δώσει ένα τελικό προϊόν εντός των ορίων της νομοθεσίας.

Υπάρχουν διάφορες τροποποιήσεις της παραπάνω μεθόδου. Για παράδειγμα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί μειωμένη πίεση, προκειμένου να διευκολυνθεί η μεταφορά των θρεπτικών συστατικών στο ενδοσπέρμιο, ή να γίνει ταυτόχρονη χρήση οξικού οξέος στην εμβάπτιση και το βρασμό του ρυζιού.

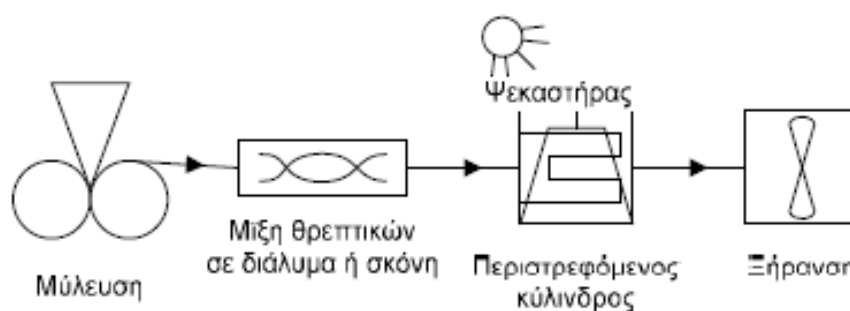
Επίσης, μπορεί να λάβει χώρα συνδυασμός των μεθόδων της υγροθερμικής επεξεργασίας και του ψεκασμού ή της επικάλυψης που ακολουθούν (FAO, 1997; Κυρίτη, 2009).

2.3.1.2 Μέθοδος Ψεκασμού ή Επικάλυψης

Στο Σχήμα 2.2 απεικονίζεται η βασική διεργασία εμπλουτισμού του ρυζιού με τη μέθοδο ψεκασμού ή επικάλυψης.

Μία άλλη μέθοδος εμπλουτισμού «ολόκληρου κόκκου» μπορεί να πραγματοποιηθεί με ψεκασμό του κονιορτοποιημένου θρεπτικού συστατικού, σε υδατικό ή μη διάλυμα, κατευθείαν πάνω στο μυλευμένο κόκκο ρυζιού (λευκό ή κίτρινο ή καστανό). Συνηθίζεται και εδώ το τελευταίο βήμα να είναι η προσθήκη ενός επιστρώματος με μία μη υδατοδιαλυτή ουσία (Cort *et al.*, 1976; FAO, 1997; Hoffrauer, 1992). Με τη μέθοδο αυτή μπορεί να παραχθεί ρύζι υψηλής περιεκτικότητας σε θρεπτικά συστατικά, τα οποία είναι περισσότερο συγκεντρωμένα στην επιφάνεια.

Σύμφωνα με τη μέθοδο του ψεκασμού, το ρύζι εισάγεται σε περιστροφικό κύλινδρο, μέσα στον οποίο ψεκάζεται με το υδατικό διάλυμα των θρεπτικών συστατικών. Ακολουθεί ξήρανση με αέρα κι έπειτα ψεκασμός με ένα μη υδατοδιαλυτό επίστρωμα (Bauernfeind και deRitter, 1991; Cort *et al.* 1976).



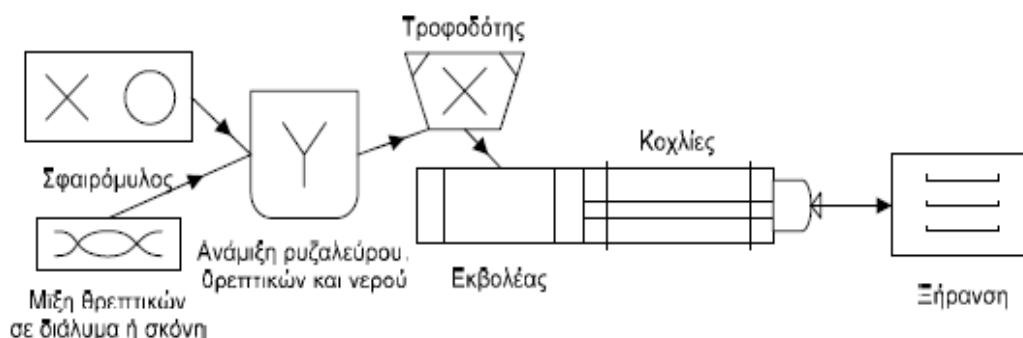
Σχήμα 2.2: Εμπλουτισμός ρυζιού με ψεκασμό (Κυρίτση, 2009)

2.3.2 Εμπλουτισμός «τύπου πούδρας»

Ο εμπλουτισμός «τύπου πούδρας» αφορά στην προσθήκη των σημαντικών θρεπτικών συστατικών σε ρυζάλευρο, που προέρχεται από το καστανό ή το μυλευμένο ρύζι (λευκό ή κίτρινο).

2.3.2.1 Μέθοδος εκβολής

Στο Σχήμα 2.3 απεικονίζεται η βασική διεργασία εμπλουτισμού ρυζιού με τη μέθοδο της εκβολής.



Σχήμα 2.3: Εμπλουτισμός ρυζιού με εκβολή (Κυρίτση, 2009)

Η εκβολή είναι μία τεχνική που χρησιμοποιείται για να προσδώσει σχήμα σε ένα υλικό, αναγκάζοντάς το να περάσει μέσα από μία περιοχή υψηλής θερμοκρασίας (συνήθως $>100^{\circ}\text{C}$) ή/και πίεσης, και κατόπιν μέσω μίας κατάλληλης μήτρας να διαμορφώσει την επιθυμητή τελική μορφή του. Το αποτέλεσμα της εκβολής, εξαρτάται κυρίως από τα χαρακτηριστικά της ζύμης τροφοδοσίας, την περιεκτικότητα σε νερό, τη θερμοκρασία και την πίεση (Schaaf, 1995). Η μορφή του κόκκου ρυζιού που προκύπτει από την εκβολή κατάλληλα κονιορτοποιημένου ρυζάλευρου ονομάζεται συνθετική ή τεχνητή.

Γενικά, οι αναφορές στη βιβλιογραφία, σχετικά με την εκβολή του ρυζιού, είναι περιορισμένες έως ασήμαντες. Στις αναπτυσσόμενες χώρες, η εκβολή χρησιμοποιείται για τον εμπλουτισμό του ρυζιού, παράγοντας συνθετικούς κόκκους ρυζιού, ίδιου σχήματος και μεγέθους με τους κανονικούς, με χρήση κατάλληλης μήτρας εξόδου του εμπλουτισμένου υλικού από τον εκβολέα. Το ρυζάλευρο αναμιγνύεται αρχικά με τα επιθυμητά θρεπτικά συστατικά και, στη συνέχεια, προστίθεται νερό, μέχρι να αποκτηθεί κατάλληλη υγρασία, η οποία να δίνει τελικό προϊόν με επιθυμητά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, αλλά και να επιτρέπει την ανάμιξη στον εκβολέα. Το μίγμα τροφοδοτείται στον εκβολέα με συγκεκριμένη παροχή, και με εφαρμογή πίεσης εξωθείται, σχηματίζεται, τεμαχίζεται και ξηραίνεται. Οι κόκκοι που παράγονται είναι δυνατόν να περιέχουν έως και 200 φορές την ποσότητα των θρεπτικών του καστανού ρυζιού. Το εμπλουτισμένο ρύζι

αναμιγνύεται με κατάλληλη ποσότητα μυλευμένου συμβατικού ρυζιού, ώστε να προκύψει το τελικό εμπλουτισμένο προϊόν.

Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι η σύνθεση του αρχικού μίγματος μπορεί να αλλάξει ανάλογα με τις ανάγκες της αγοράς και των καταναλωτών, όπως και η ποσότητα και το είδος των θρεπτικών συστατικών που ενσωματώνονται. Και εδώ, με την πλύση και το μαγείρεμα, ενδέχεται να έχουμε απώλεια μέρους των προστιθέμενων θρεπτικών συστατικών. Το συνθετικό εμπλουτισμένο ρύζι διαφέρει στη γεύση από το συμβατικό μυλευμένο ρύζι ή ακόμη μερικές φορές παρουσιάζει τάση για αλλοίωση.

Τα μειονεκτήματα της μεθόδου εκβολής είναι η διαφορά στην εμφάνιση των κόκκων ρυζιού (διαφορετική υφή και χρώμα, ενώ συνήθως οι κόκκοι είναι διαφανέστεροι και πιο λαμπεροί), οι διαφορετικές οργανοληπτικές ιδιότητες μετά το μαγείρεμα (η γεύση και η υφή μοιάζουν περισσότερο με ζυμαρικού) και η πιθανή μεταβολική αδράνειά τους (είναι δυνατό να περάσουν αμετάβλητοι στο έντερο) (Κυρίτση, 2009).

2.3.2.2 Μέθοδος ανάμιξης

- Ανάμιξη των θρεπτικών συστατικών κατά την διάρκεια του μαγειρέματος

Σύμφωνα με την απλούστατη αυτή μέθοδο, μίγμα θρεπτικών συστατικών κονιορτοποιημένο ή σε μορφή δισκίου (ταμπλέτας) διαλύεται στο νερό κατά τη διάρκεια του μαγειρέματος. Η εφαρμογή της εν λόγω μεθόδου συστήνεται σε σχολεία και παιδικούς σταθμούς για τη γρήγορη παρασκευή σχολικού μεσημεριανού γεύματος, σε εργοστάσια και χώρους πολλών ατόμων σίτισης. Αποτελεί μία οικονομική μέθοδο εμπλουτισμού κι επιτρέπει την εύκολη ρύθμιση της περιεκτικότητας σε θρεπτικά συστατικά.

Σε αυτή την κατηγορία μεθόδων μπορεί να ανήκει σε δεύτερο στάδιο ή για οικιακή χρήση και η ανάμιξη συνθετικού εμπλουτισμένου ρυζιού με συμβατικό μυλευμένο ρύζι (Juliano, 1985b; Wiese, 2000).

- Θρεπτικό μίγμα πούδρας-ρυζιού

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, ένα κονιορτοποιημένο μίγμα θρεπτικών συστατικών προστίθεται στο μυλευμένο ρύζι (λευκό ή κίτρινο) με αναλογία 0.5-1 μέρη μίγματος θρεπτικών προς 16000 μέρη ρυζιού. Ο συνήθης τρόπος χειρισμού του ρυζιού δεν

προκαλεί το διαχωρισμό της πούδρας από τους κόκκους. Το βασικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι με την πλύση αφαιρούνται πολλές από τις θρεπτικές ουσίες. Για το λόγο αυτό, συνιστάται το μαγείρεμα του ρυζιού χωρίς πλύσιμο και με την ακριβώς απαιτούμενη ποσότητα νερού (Juliano, 1985b; Wiese, 2000).

Εναλλακτικά, γίνεται επικάλυψη των αναμεμιγμένων με τα θρεπτικά συστατικά κόκκων με μη υδατοδιαλυτό συστατικό, για προστασία των θρεπτικών. Στην παρούσα περίπτωση, συνηθίζεται η προσθήκη υψηλής συγκέντρωσης μικροθρεπτικών, οπότε ακολουθεί μίξη των εμπλουτισμένων κόκκων με συμβατικό ρύζι, σε αναλογία 0.5% (FAO, 1997).

3. Δυόσμος (*Mentha spicata* ή Spearmint)

3.1 Γενικά

Το γένος *Mentha* ανήκει στην οικογένεια των *Lamiaceae* (ή *Labiatae*) και περιλαμβάνει περίπου 25 – 30 είδη που ευδοκούν σε εύκρατες περιοχές της Ευρασίας, Αυστραλίας και Νότιας Αφρικής. Οι κύριοι εκπρόσωποι του γένους είναι η *Mentha piperita Lamiaceae* (μέντα) και η *Mentha spicata Lamiaceae* (δυόσμος) (Dorman *et al.* 2003). Ο δυόσμος (*Mentha spicata L.*) είναι φυτό ποώδες, πολυετές, που μοιάζει με τη μέντα, αλλά διαφέρει λόγω της δυνατής, χαρακτηριστικής οσμής του. Τα φύλλα του είναι άμισχα, μακρόστενα, οδοντωτά και λίγο ρυτιδωμένα. Τα άνθη του έχουν χρώμα ρόδινο ή μωβ και συγκεντρώνονται στην κορυφή του βλαστού. Συλλέγεται καθ' όλη τη διάρκεια του έτους (Μαρία & Νίκος Ψιλάκης, 2002; G.Stein – Β. Κόρνη).

Τόσο τα φύλλα του φυτού όσο και το αιθέριο έλαιό του έχουν σήμερα ποικίλες εφαρμογές. Πέραν της συνηθισμένης χρήσης των φύλλων του στη μαγειρική, όπου χρησιμοποιείται για να προσδώσει γεύση και άρωμα, το αιθέριο έλαιο του δυόσμου χρησιμοποιείται στη βιομηχανία τροφίμων, ποτών/ηδύποτων και τη ζαχαροπλαστική (Kanatt *et al.*, 2007; Akdogan *et al.*, 2007; Telci *et al.*, 2010). Έχει φανεί ότι, στη βιομηχανία κρεατοσκευασμάτων, το μαρινάρισμα αρνίσου κρέατος με δυόσμο πριν από την ακτινοβόλησή του μειώνει σημαντικά την οξειδωση των λιποειδών του κρέατος, λόγω της αντιοξειδωτικής δραστηριότητας του δυόσμου (Kanatt *et al.*, 2007). Επιπλέον, το έλαιο του δυόσμου είναι συνηθισμένο συστατικό τόσο σε φαρμακευτικά προϊόντα, όσο και σε προϊόντα υγιεινής και κοσμετολογίας, καθώς επίσης χρησιμοποιείται ως πρόσθετο ενισχυτικό γεύσης κι αρώματος σε προϊόντα όπως τσίγλες και οδοντόκρεμες. Για το λόγο αυτό σε πολλές χώρες καλλιεργείται σε ευρεία κλίμακα προκειμένου να καλύπτονται και οι ανάγκες της βιομηχανίας (Kanatt *et al.*, 2007; Akdogan *et al.*, 2007; Telci *et al.*, 2010). Ειδικά, στην Ινδία παράγονται κάθε χρόνο 16.000 τόνοι ελαίου δυόσμου, καλύπτοντας το 80% της παγκόσμιας ζήτησης (Chauhan *et al.*, 2009).

3.2 Χημική σύσταση

Η σύσταση των αιθέριων ελαίων των αρωματικών φυτών εξαρτάται από το γενετικό τους υπόβαθρο, το μικροκλίμα της περιοχής που φύονται και τις γεωργικές πρακτικές που ασκούνται κατά την καλλιέργειά τους. Η *Mentha spicata* έχει βρεθεί ότι περιέχει περίπου 0,21 – 21% κ.β. πτητικά έλαια, 29 – 74% κ.β. S - καρβόνη, 4 – 24% κ.β. συστατικά λιμονένιου και 3 – 18% κ.β. 1,8 - κινεόλη (ευκαλυπτόλη). Η καρβόνη, το κύριο συστατικό του ελαίου του φυτού είναι ένα οξυγονωμένο τριτερπένιο. (Telci *et al.* 2010; Akdogan *et al.* 2007)

Στο εκχύλισμα των φύλλων του δυόσμου έχει βρεθεί ότι περιέχεται και πληθώρα πολυφαινολικών συστατικών. Τα περισσότερα από αυτά ανήκουν στα υδρόξυκινναμικά οξέα, όπως είναι το καφεϊκό οξύ και εστέρες του (π.χ. ροσμαρινικό οξύ, γλωρογενικό οξύ), το π-κουμαρικό και το φερουλικό οξύ. Στη *Mentha spicata* υπάρχουν επίσης τριϋδροξυβενζοϊκά οξέα (γαλλικό οξύ, συριγγικό οξύ), διϋδροξυβενζοϊκά οξέα (βανιλλικό οξύ), καθώς και αρκετά φλαβονοειδή (εριοκιτρίνη, γλυκοζίτης της λουτεολίνης, λουτεολίνη, απιγενίνη, κατεχίνη, επικατεχίνη, ναριγκενίνη, ρουτίνη, μυρικετίνη). Από τα παραπάνω πολυφαινολικά οξέα, στο δυόσμο, φαίνεται να υπερτερούν το καφεϊκό και το ροσμαρινικό, ενώ από τα φλαβονοειδή η εριοκιτρίνη. (Dorman *et al.*, 2003; Pearson *et al.*, 2010; Kivimpolo *et al.*, 2007; Bimakr *et al.*, 2011)

3.2.1 Καφεϊκό οξύ

Το καφεϊκό οξύ (σχήμα 3.1.α) δε βρίσκεται μόνο στον καφέ αλλά και σε αρκετά φυτικά τρόφιμα, κυρίως φρούτα (αχλάδια, ελιές, σταφύλια) και βότανα (ρίγανη, θυμάρι, βασιλικός, δυόσμος). Παρουσιάζει αντιοξειδωτική, αντιβακτηριακή και αντιμυκητιακή δράση όπως έχει αποδειχθεί με πειράματα· σε ένα από αυτά διαπιστώθηκε ότι καταστέλλει την παραγωγή αφλατοξινών από το μύκητα *Aspergillus flavus* σε ποσοστό 95%. Το καφεϊκό οξύ αρχικά θεωρήθηκε ως πιθανό καρκινογόνο, από κάποιες μελέτες σε πειραματόζωα, όμως αργότερα αποδείχθηκε ότι στον άνθρωπο δεν παρουσιάζει ανάλογη δράση. Σήμερα θεωρείται από τις πλέον αξιολογές αντικαρκινικές ουσίες που απαντούν στις τροφές, καθώς έχει διαπιστωθεί ότι παρεμποδίζει ισχυρά την ηπατική μετάσταση. Σε μοριακό επίπεδο, έχει αποδειχτεί ότι περιορίζει *in vitro* τη μεθυλίωση του DNA, μια αντίδραση που συμβάλλει στην

άυξηση των καρκινικών όγκων, ρυθμίζοντας την επιγενετική συμπεριφορά των κυττάρων. Επίσης διαθέτει αξιόλογη αντιφλεγμονώδη δράση, η οποία, σε συνδυασμό με την αντικαρκινική, το κάνει κατάλληλο για την προστασία του δέρματος από την υπερϊώδη ηλιακή ακτινοβολία (Βάρβογλης Α., 2008). Επιπλέον, το καφεϊκό οξύ παρουσιάζει κυτοπροστατευτικό αποτέλεσμα σε κύτταρα του ενδοθηλίου ενάντια στην οξειδωμένη λιποπρωτεΐνη χαμηλής πυκνότητας (ox-LDL), αναστέλλει την οξείδωση της λιποπρωτεΐνης που έχει εκτεθεί σε σίδηρο-μυοσφαιρίνη και ανακυκλώνει α-τοκοφερόλη από ρίζες α-τοκοφερόλης (Birosova *et al.*, 2005).

Τέλος, φαίνεται πως το καφεϊκό οξύ παρουσιάζει αντιδιαβητική δράση, καθώς σε έρευνα που έγινε σε ποντίκια παρατηρήθηκε σημαντική μείωση των επιπέδων γλυκόζης αίματος και γλυκοζυλιωμένης αιμοσφαιρίνης στην ομάδα που λάμβανε καφεϊκό οξύ σε σχέση με την ομάδα ελέγχου. Τα επίπεδα ινσουλίνης πλάσματος, C-πεπτιδίου και λεπτίνης στην ομάδα του καφεϊκού οξέος ήταν σημαντικά υψηλότερα από αυτά την ομάδας ελέγχου, ενώ αντιθέτως τα επίπεδα γλυκογόνου πλάσματος ήταν χαμηλότερα. Από την ίδια έρευνα φάνηκε πως η χορήγηση καφεϊκού οξέος αύξησε σημαντικά τη δράση της δισμουτάσης του υπεροξειδίου, της καταλάσης και της υπεροξειδάσης της γλουταθειόνης στα ποντίκια, τόσο στα ερυθροκύτταρα όσο και στο ήπαρ, γεγονός που υπογραμμίζει την αντιοξειδωτική του δράση (Jung *et al.*, 2006).

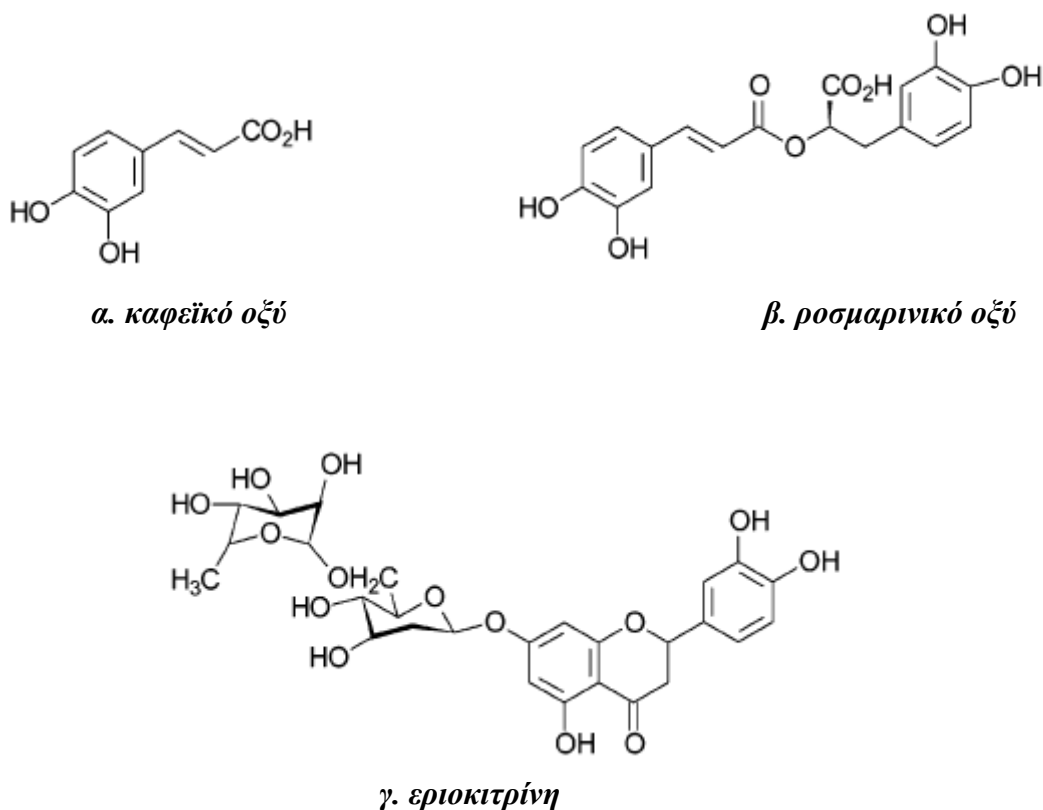
3.2.2 Ροσμαρινικό οξύ

Το ροσμαρινικό οξύ (σχήμα 3.1.β) είναι ένα πολυφαινολικό καρβοξυλικό οξύ, εστέρας του καφεϊκού οξέος, που απαντάται σε πολλά βότανα όπως το δεντρολίβανο (*Rosmarinus officinalis*), η ρίγανη (*Origanum vulgare*), ο δυόσμος και η μέντα. Για το ροσμαρινικό οξύ έχουν αναφερθεί πολυάριθμες βιολογικές δράσεις σε θηλαστικά και κύτταρα θηλαστικών, όπως π.χ. αντιοξειδωτική, αντιφλεγμονώδης, αντικαρκινική, αντιμεταλλαξιογόνος, αντιαλλεργική, ανοσορρυθμιστική, αντιβακτηριακή και αντϊική. Όσον αφορά τη δράση ενάντια σε ιούς, το ροσμαρινικό οξύ έχει τη δυνατότητα να αντιδρά ταχύτατα με τις πρωτεΐνες που βρίσκονται στο εξωτερικό περίβλημα των ιών και να τους αδρανοποιεί. (Pearson *et al.*, 2010; Ηγουμενίδης Π., 2011; Hamaguchi *et al.*, 2009). Από μελέτες σε ποντίκια, φάνηκε ότι η από του στόματος κατανάλωση ροσμαρινικού οξέος μπορεί να αποτελέσει μια πολλά υποσχόμενη στρατηγική για τη θεραπεία αλλά και την πρόληψη της νόσου Alzheimer (Hamaguchi *et al.*, 2009). Ο δυόσμος είναι συνήθης φυσική πηγή

ροσμαρινικού οξέος. Όπως και το καθαρό ροσμαρινικό οξύ, έτσι και το έλαιο του δυόσμου έχει βρεθεί ότι αναστέλλει τις φλεγμονώδεις συνέπειες του λιποπολυσακχαρίδιου (LPS) (Pearson *et al.*, 2010)

3.2.3 Εριοκιτρίνη

Η εριοκιτρίνη (σχήμα 3.1.γ) είναι μια φλαβόνη που απαντάται στο λεμόνι και το μοσχολέμονο, όχι όμως σε όλα τα εσπεριδοειδή. Είναι το κύριο φλαβονοειδές του λεμονιού και παρουσιάζει τη μεγαλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα μεταξύ των φλαβονοειδών που απαντώνται στα εσπεριδοειδή. Βρίσκεται στη φλούδα του λεμονιού και έχει φανεί ότι η συγκέντρωσή της αυξάνεται κατά την ωρίμανση του φρούτου. Η μεγάλη σταθερότητα αυτού του αντιοξειδωτικού παράγοντα κατά την επεξεργασία και αποθήκευση των χυμών δείχνει ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολλά προϊόντα διατροφής. Η εριοκιτρίνη έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως σε πολυβιταμινούχα σκευάσματα όπου, λόγω της αντιοξειδωτικής της ικανότητας, βοηθάει στη διατήρηση της ακεραιότητας των τριχοειδών αγγείων και της περιφερικής κυκλοφορίας. (Del Rio *et al.*, 2004) Σε μελέτες που έγιναν σε επίμυες με διαβήτη, φάνηκε ότι η χορήγηση εριοκιτρίνης, σε συνδυασμό με τη ναριγκενίνη, για 28 εβδομάδες μείωσε σημαντικά τη συγκέντρωση αντιδραστικών ουσιών θεοβαρβιτουρικού οξέος (TBARS) στον ορό, το ήπαρ και τους νεφρούς των διαβητικών επίμυων – και τα επίπεδα ουσιών, που παράγονται ως αποτέλεσμα του οξειδωτικού στρες, στα ούρα των επίμυων. (Miyake *et al.*, 1998) Σε άλλη μελέτη, πάλι με επίμυες, βρέθηκε ότι η χορήγηση εριοκιτρίνης πριν την άσκηση μείωσε σημαντικά τα επίπεδα ουσιών – δεικτών οξειδωτικού στρες στο ήπαρ των επίμυων (Minato *et al.*, 2002). Τέλος, σε μια πιο πρόσφατη μελέτη με επίμυες σε δίαιτα υψηλή σε λίπος και υψηλή σε χοληστερόλη, φάνηκε ότι η χορήγηση συμπληρώματος εριοκιτρίνης μείωσε τα επίπεδα ολικής χοληστερόλης, VLDL, LDL, τριγλυκεριδίων και φωσφολιπιδίων στον ορό χωρίς μεταβολή της HDL, ενώ παράλληλα παρατηρήθηκε αύξηση της απέκκρισης χολικών οξέων στα κόπρανα των επίμυων (Miyake *et al.*, 2006).



Σχήμα 3.1 Δομή κυριότερων συστατικών δυόσμου (Dorman *et al.*, 2003)

3.3 Θεραπευτικές ιδιότητες – Αντιοξειδωτική δράση

Εδώ και πολλούς αιώνες ο δυόσμος έχει χρησιμοποιηθεί για τη θεραπεία πολυάριθμων ασθενειών που αφορούν τον ανθρώπινο οργανισμό. Ήδη από την αρχαιότητα χορηγούταν ως φάρμακο ενάντια στη χολέρα, ως αντιεμετικό, ενώ ο χυμός του θεωρούταν ότι θεράπευε τον πόνο των αυτιών και λειτουργούσε ως αντισυλληπτικό. Επίσης, ο Διοσκουρίδης συνιστούσε τη χρήση δυόσμου ως κατάπλασμα, σε περίπτωση πονοκεφάλων (Μαρία & Νίκος Ψιλάκης, 2002). Γενικά, το τσάι του δυόσμου θεωρείται ασφαλές ρόφημα για συστηματική κατανάλωση. Στην παραδοσιακή ιατρική έχει χρησιμοποιηθεί κυρίως για αντιμετώπιση νοσημάτων και ενοχλήσεων του γαστρεντερικού, όπως τη δυσπεψία, το μετεωρισμό, τη ναυτία, τους εμέτους, τον κολικό εντέρου και την ανορεξία (Kiselova *et al.*, 2006; Padmini *et al.*, 2008; Akdogan *et al.*, 2007). Η χρήση του συστήνεται και σε περιπτώσεις ίκτερου, ηπατοπάθειας, κοινού κρυολογήματος, βήχα, ιγμορίτιδας, πυρετού, βρογχίτιδας, δερματοπαθειών, ρευματισμών και τετάνου (Kiselova *et al.*, 2006; Akodgan *et al.*, 2007; G.Stein – Β. Κόρνη). Στο δυόσμο έχουν αποδοθεί ιδιότητες τονωτικές,

ηρεμιστικές, σπασμολυτικές, αναλγητικές, εφιδρωτικές, διουρητικές, αντιφλεγμονώδεις, αντιοξειδωτικές, αντιγενοτοξικές, αντιβακτηριακές και ανθελμινθικές (Dorman *et al.*, 2003; Kieselova *et al.*, 2006; Guimaraes *et al.*, 2011). Τέλος, σε μελέτες που έγιναν σε επίμυες σχετικά με την επίδραση αφεψήματος *Mentha spicata* στη λειτουργία των όρχεων παρατηρήθηκε μείωση των επιπέδων τεστοστερόνης (Akdogan *et al.*, 2004). Τα πειράματα επαναλήφθηκαν σε γυναίκες που έπασχαν από υπερτρίχωση, στις οποίες χορηγήθηκε ρόφημα δυόσμου δύο φορές την ημέρα για διάστημα 5 ημερών (Akdogan *et al.*, 2007) και για διάστημα τριάντα ημερών (Grant P., 2010). Τα αποτελέσματα επέδειξαν μείωση τόσο της ελεύθερης όσο και της ολικής τεστοστερόνης στις γυναίκες αυτές, χωρίς όμως παράλληλη υποχώρηση των συμπτωμάτων υπερτρίχωσης σύμφωνα με την κλίμακα Ferriman – Galwey.

Ειδικότερα, μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η αντιοξειδωτική δράση του δυόσμου στη μείωση του οξειδωτικού στρες. Το οξειδωτικό στρες παίζει σημαντικό ρόλο στην παθογένεση ασθενειών όπως η αθηρωματική νόσος, η αλκοολική κίρρωση του ήπατος, ο καρκίνος και η προεκλαμψία. Η κατάσταση του οξειδωτικού στρες ξεκινάει από τις δραστικές ενώσεις οξυγόνου (reactive oxygen species - ROS), που μπορούν να ενεργοποιήσουν την υπεροξειδωση των λιπιδίων της κυτταρικής μεμβράνης, όπως φωσφολιπίδια και λιποπρωτεΐνες, διαδίδοντας μια αλυσιδωτή αντίδραση και, κατά συνέπεια, προκαλώντας βλάβες στην κυτταρική μεμβράνη. (Padmini *et al.*, 2008). Η διατροφή παίζει σημαντικό ρόλο στον έλεγχο του οξειδωτικού στρες μέσω της κατανάλωσης τροφίμων όπως φρούτα, λαχανικά, κόκκινο κρασί, βότανα και μπαχαρικά. Στα βότανα, η αντιοξειδωτική δράση αποδίδεται κυρίως στα φαινολικά οξέα και τα флаβονοειδή που περιέχουν. Η αντιοξειδωτική δράση των φυτοχημικών, οφείλεται στην ικανότητά τους να δεσμεύουν ελεύθερες ρίζες, να είναι δότες ατόμων υδρογόνου ή ηλεκτρονίων, να δημιουργούν χηλικά σύμπλοκα με μεταλλικά κατιόντα, να αναστέλλουν τη δράση οξειδωτικών ενζύμων (π.χ. NADH οξειδάση, οξειδάση της ξανθίνης), να επάγουν τη δράση ενδογενών αντιοξειδωτικών ενζύμων και να προστατεύουν ενδογενή αντιοξειδωτικά όπως οι βιταμίνες C και E, το λυκοπένιο, το β-καροτένιο κ.ά. (Κογιάννου Δ., 2011).

Τα υψηλά επίπεδα αντιοξειδωτικής ικανότητας του δυόσμου μπορούν να αποδοθούν στη συνεργιστική δράση των φαινολικών οξέων, των флаβονοειδών και του ασκορβικού οξέος που υπάρχουν σε αυτόν. (Guimaraes *et al.*, 2011) Σε πρόσφατη

μελέτη που έγινε σχετικά με την αντιοξειδωτική ικανότητα του δυόσμου, βρέθηκε ότι ο τρόπος ξήρανσης του έχει επίδραση στο πολυφαινολικό του περιεχόμενο, με την ξήρανση σε αέρα να υπερτερεί της λυοφυλίωσης. (Parageorgiou et al., 2008). Επιπλέον, βρέθηκε ότι ο χρόνος αποθήκευσης έχει σημαντικό αντίκτυπο τόσο στο αντιοξειδωτικό περιεχόμενο όσο και στην αντιοξειδωτική δραστηριότητα, καθότι, ενώ η φύλαξη γίνεται σε σκοτεινό μέρος, όπου τα βότανα προστατεύονται από το φως, είναι εκτεθειμένο σε κανονική ατμόσφαιρα κι έτσι κάποια από τα αντιοξειδωτικά συστατικά του μπορεί να οξειδώνονται. Τέλος, η εκχύλιση των φύλλων του δυόσμου με νερό φάνηκε να υπερτερεί της εκχύλισης του με μεθανόλη ή αιθανόλη, ενώ η εμφύσηση των φύλλων σε νερό που έχει βράσει και αποσυρθεί από την πηγή θερμότητας έδειξε καλύτερα αποτελέσματα, αναφορικά με το αντιοξειδωτικό περιεχόμενο, σε σχέση με το βρασμό των φύλλων μες στο νερό. (Guimaraes et al., 2011)

Παρά τις θεραπευτικές του ιδιότητες, ο δυόσμος παρουσιάζει επίσης και κάποιες τοξικές και ανεπιθύμητες παρενέργειες. Έχουν αναφερθεί περιπτώσεις αλλεργίας από *Mentha spicata* λόγω επαφής με τα φύλλα, και έχουν περιγραφεί περιπτώσεις χειλίτιδας λόγω επαφής με το αιθέριο έλαιό της, ως αρωματικό σε οδοντόκρεμες. Τα κύρια αλλεργιογόνα φαίνεται να είναι η καρβόνη και το λιμονένιο. Τέλος, το τσάι δυόσμου και μέντας μπορεί να προκαλέσει σιδηροπενική αναιμία, γεγονός που οφείλεται πιθανόν στα πολυφαινολικά συστατικά που απαντώνται στα φυτά αυτά και δρουν ως αναστολείς της απορρόφησης του μη-αιμικού σιδήρου (Akdogan et al., 2007).

4. Σκοπός

Το ρύζι είναι ένα από τα πιο ευρέως καταναλισκόμενα τρόφιμα ανά τον κόσμο. Το καστανό ρύζι είναι πλούσιο σε βιταμίνες, ανόργανα άλατα και αντιοξειδωτικές ουσίες. Παρόλα αυτά, το μεγαλύτερο μέρος των συστατικών αυτών απομακρύνονται κατά τη διάρκεια της μύλευσης. Έτσι, κρίνεται αναγκαία η αποκατάσταση της απώλειας των συστατικών αυτών.

Μελέτες έχουν δείξει τη σημασία των αντιοξειδωτικών για την προαγωγή της υγείας του ανθρώπου και την πρόληψη νοσημάτων. Τα σύνθετα αντιοξειδωτικά τείνουν να αντικατασταθούν από αντιοξειδωτικά που προέρχονται από φυσικές πηγές. Για το λόγο αυτό, θεωρήθηκε σκόπιμο να χρησιμοποιηθούν φυσικά αντιοξειδωτικά προερχόμενα από υδατικό εκχύλισμα δυόσμου. Ο δυόσμος επιλέχθηκε, ως πηγή αντιοξειδωτικών, πρωτίστως λόγω του υψηλού περιεχομένου του σε πολυφαινόλες, καθώς επίσης κι εξαιτίας της αποδεκτότητάς του από το ελληνικό καταναλωτικό κοινό και της ευκολίας ανεύρεσής του.

Στόχος της παρούσας μελέτης είναι η αξιολόγηση της δυνατότητας εμπλουτισμού ρυζιού με φυσικά αντιοξειδωτικά προερχόμενα από το δυόσμο, με απώτερο σκοπό την αξιοποίηση της ιδέας για τη δημιουργία καινοτομικού προϊόντος σε βιομηχανικό επίπεδο. Ειδικότερα, να μελετηθεί η προσρόφηση πολυφαινολικών συστατικών στο ρύζι μέσω μεταφοράς μάζας. Αποφασίστηκε το ρύζι να μαγειρευτεί σε 7 διαφορετικούς χρόνους και να ξηραθεί με 3 τρόπους: με λυοφιλίωση, σε φούρνο με αέρα και σε φούρνο μικροκυμάτων.

Οι παράμετροι που επιλέξαμε, προκειμένου να αξιολογήσουμε το μαγειρεμένο ρύζι, είναι οι εξής:

- Μελέτη ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου του εμπλουτισμένου ρυζιού μετά την ξήρανση με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu.
- Μελέτη αντιοξειδωτικής ικανότητας του εμπλουτισμένου ρυζιού με τη μέθοδο DPPH.
- Αναγνώριση των επιμέρους πολυφαινολών που εισέρχονται στο τρόφιμο και ποσοτικός προσδιορισμός τους με τη μέθοδο αέριας χρωματογραφίας/φασματομετρίας μάζας (GC/MS).
- Μελέτη του χρώματος του εμπλουτισμένου αποξηραμένου ρυζιού.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5. Υλικά και μέθοδοι

5.1 Εμπλουτισμός ρυζιού με συστατικά δυόσμου

5.1.1 Παραλαβή εκχυλίσματος δυόσμου

Σκοπός

Η εκχύλιση των συστατικών της *Mentha spicata* και η παραλαβή του εκχυλίσματος. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν απιονισμένο νερό.

Υλικά – Αντιδραστήρια

- Φύλλα *Mentha spicata*
- Απιονισμένο νερό

Όργανα

- Ζυγός ακριβείας OHAUS
- Ογκομετρικός κύλινδρος 1 L
- Ηλεκτρική κουζίνα PITSOS, Uniflam POP, 7680 PK
- Κατσαρόλα
- Ξύλινη κουτάλα
- Σουρωτήρι με σίτα
- Τούλι
- Δηθητικό χαρτί
- Χωνί
- Γυάλινο δοχείο

Αναλυτική διαδικασία

Ογκομετρούνται 3 L απιονισμένου νερού και προστίθενται στην κατσαρόλα. Η κατσαρόλα τοποθετείται στην εστία της ηλεκτρικής κουζίνας μέχρι να βράσει το νερό κι εν συνεχεία αποσύρεται από την εστία. Τη στιγμή που αποσύρεται, προστίθενται στην κατσαρόλα 30,0 g φύλλων δυόσμου και αφήνονται για 5 min, προκειμένου να εκχυλιστούν τα συστατικά του. Το μείγμα αναδεύεται περιοδικά. Μετά το πέρας των 5 min ο ζωμός διηθείται με τη χρήση σουρωτηριού με σίτα μέσα

στο οποίο έχει τοποθετηθεί και διπλωμένο τούλι, ώστε να απομακρυνθούν τα φύλλα του δυόσμου. Στη συνέχεια, ακολουθεί δεύτερη διήθηση του ζωμού. Ο ζωμός περνάει από χωνί στο οποίο έχει τοποθετηθεί φίλτρο από διηθητικό χαρτί, για απομάκρυνση των πολύ λεπτών σωματιδίων δυόσμου και συλλέγεται σε γυάλινο δοχείο. Μετά το πέρας της δεύτερης διήθησης η μάζα του ζωμού είναι 2840 g.

5.1.2 Εμπλουτισμός του ρυζιού

Σκοπός

Το τρόφιμο που επιλέχθηκε είναι ρύζι τύπου «νυχάκι», κατάλληλο για πλάφι. Το ρύζι αυτό, επιλέχθηκε διότι είναι μυλευμένο – λευκού χρώματος – έτσι ώστε να μπορέσουμε να διακρίνουμε χρωματικές αλλαγές που οφείλονται στον εμπλουτισμό του με το εκχύλισμα δυόσμου. Επιπλέον, το συγκεκριμένο ρύζι διατηρεί σπυρωτή υφή μετά το βρασμό του (δε «λασπώνει»).

Υλικά – Αντιδραστήρια

- Εκχύλισμα δυόσμου
- Ρύζι τύπου «νυχάκι»

Όργανα

- Ζυγός ακριβείας OHAUS
- Ηλεκτρική κουζίνα (PITSOS, Uniflam POP, 7680 PK)
- Κατσαρόλα
- Μεταλλική τρυπητή κουτάλα
- Πλαστικά πιάτα (x7)

Αναλυτική διαδικασία

Ζυγίζονται 500 g ρυζιού. Το εκχύλισμα του δυόσμου που παραλάβαμε εισάγεται σε κατσαρόλα και τοποθετείται στην εστία της ηλεκτρικής κουζίνας. Μόλις το εκχύλισμα έρθει σε κατάσταση βρασμού, προστίθεται σε αυτό το ρύζι και αφήνεται να βράσει ενώ αναδεύεται περιοδικά. Με μεταλλική τρυπητή κουτάλα, λαμβάνουμε δείγματα ρυζιού (περίπου 40 – 50 g) σε χρόνους t_1 , t_3 , t_5 , t_8 , t_{11} , t_{14} και t_{18} min, που τοποθετούνται σε πλαστικά πιάτα.

5.1.3 Ξήρανση δειγμάτων – Κωδικοποίηση δειγμάτων

Σκοπός

Τα δείγματα του εμπλουτισμένου ρυζιού, αφού παραληφθούν, ξηραίνονται ώστε να διευκολυνθεί η συντήρησή τους, καθώς και η κονιορτοποίησή τους προκειμένου να εκχυλίσουμε τα πολυφαινολικά συστατικά.

Υλικά – Αντιδραστήρια

- Μαγειρεμένο εμπλουτισμένο ρύζι

Όργανα

- Φιάλες λυοφιλίωσης
- Πλαστικά πιάτα
- Διηθητικό χαρτί
- Θερμόμετρο οινοπνεύματος
- Συσκευή λυοφιλίωσης (Telstar Cryodos, Terrassa, Spain)
- Ηλεκτρική κουζίνα (PITSOS, Uniflam POP, 7680 PK)
- Φούρνος μικροκυμάτων (Rohnson)
- Ουροσυλλέκτες
- ParaFilm

Αναλυτική διαδικασία

Τα δείγματα ρυζιού (περίπου 40 – 50 g), που παραλάβαμε σε χρόνους t_1 , t_3 , t_5 , t_8 , t_{11} , t_{14} και t_{18} min, χωρίζονται σε 3 ίσα μέρη. Για κάθε δείγμα:

A) Το $\frac{1}{3}$ της ποσότητας (περίπου 13-18 g) τοποθετείται σε ειδικές γυάλινες φιάλες που συνοδεύουν τη συσκευή του λυοφιλιωτή και καταψύχεται στους -40°C για 1 ημέρα. Στη συνέχεια απομακρύνεται το νερό στη διάταξη της λυοφιλίωσης, έπειτα από την πάροδο τουλάχιστον μιας ημέρας, οπότε παραλαμβάνεται το ρύζι στην ξηρή του μορφή.

B) Το δεύτερο $\frac{1}{3}$ απλώνεται σε διηθητικό χαρτί, το οποίο έχει κοπεί σε σχήμα τέτοιο ώστε να εφάπτεται στο πιάτο του φούρνου μικροκυμάτων, τοποθετείται στο φούρνο μικροκυμάτων σε ισχύ 280 Watt, έως ότου ξηρανθεί (15 min – 55 min

ανάλογα με το πόσα λεπτά έχει βράσει το δείγμα μέσα στο εκχύλισμα του δυόσμου και κατ' επέκταση πόση υγρασία έχει απορροφήσει).

Γ) Το τελευταίο μέρος απλώνεται σε πλαστικό πιάτο και τοποθετείται σε φούρνο με αέρα, σε θερμοκρασία 45°C κατά μέσο όρο, έως ότου ξηραθεί (20 min – 65 min ανάλογα με το χρόνο βρασμού του δείγματος μέσα στο εκχύλισμα του δυόσμου). Η θερμοκρασία καταμετράται συνεχώς με θερμόμετρο οιοπνεύματος προκειμένου να μην ξεπεράσει τους 48°C.

Τα αποξηραμένα πλέον δείγματα συλλέγονται σε αποστειρωμένους ουροσυλλέκτες, σφραγίζονται με ParaFilm και κωδικοποιούνται ως εξής:

- P₀: Ωμό ρύζι
- 1Λ: ρύζι βρασμένο 1 min και ξηραμένο σε λυοφιλιωτή
- 1Φ: ρύζι βρασμένο 1 min και ξηραμένο σε φούρνο με αέρα
- 1Μ: ρύζι βρασμένο 1 min και ξηραμένο σε φούρνο μικροκυμάτων
- 3Λ: ρύζι βρασμένο 3 min και ξηραμένο σε λυοφιλιωτή
- 3Φ: ρύζι βρασμένο 3 min και ξηραμένο σε φούρνο με αέρα
- 3Μ: ρύζι βρασμένο 3 min και ξηραμένο σε φούρνο μικροκυμάτων
- 5Λ: ρύζι βρασμένο 5 min και ξηραμένο σε λυοφιλιωτή
- 5Φ: ρύζι βρασμένο 5 min και ξηραμένο σε φούρνο με αέρα
- 5Μ: ρύζι βρασμένο 5 min και ξηραμένο σε φούρνο μικροκυμάτων
- 8Λ: ρύζι βρασμένο 8 min και ξηραμένο σε λυοφιλιωτή
- 8Φ: ρύζι βρασμένο 8 min και ξηραμένο σε φούρνο με αέρα
- 8Μ: ρύζι βρασμένο 8 min και ξηραμένο σε φούρνο μικροκυμάτων
- 11Λ: ρύζι βρασμένο 11 min και ξηραμένο σε λυοφιλιωτή
- 11Φ: ρύζι βρασμένο 11 min και ξηραμένο σε φούρνο με αέρα
- 11Μ: ρύζι βρασμένο 11 min και ξηραμένο σε φούρνο μικροκυμάτων
- 14Λ: ρύζι βρασμένο 14 min και ξηραμένο σε λυοφιλιωτή
- 14Φ: ρύζι βρασμένο 14 min και ξηραμένο σε φούρνο με αέρα
- 14Μ: ρύζι βρασμένο 14 min και ξηραμένο σε φούρνο μικροκυμάτων
- 18Λ: ρύζι βρασμένο 18 min και ξηραμένο σε λυοφιλιωτή
- 18Φ: ρύζι βρασμένο 18 min και ξηραμένο σε φούρνο με αέρα
- 18Μ: ρύζι βρασμένο 18 min και ξηραμένο σε φούρνο μικροκυμάτων

5.2 Παραλαβή δειγμάτων αποξηραμένου εκχυλίσματος δυόσμου που έχει υποστεί βρασμό

Σκοπός

Ο προσδιορισμός της ποσότητας πολυφαινόλων που υπάρχει στο εκχύλισμα του δυόσμου και η θερμική υποβάθμισή του σε σχέση με το χρόνο.

Υλικά – Αντιδραστήρια

- Φύλλα *Mentha spicata*
- Απιονισμένο νερό

Όργανα

- Ζυγός ακριβείας OHAUS
- Ζυγός Mettler Toledo SB16000 (έως 16 kg)
- Ογκομετρικός κύλινδρος 1 L
- Ηλεκτρική κουζίνα (PITSOS, Uniflam POP, 7680 PK)
- Κατσαρόλα
- Ξύλινη κουτάλα
- Σουρωτήρι με σίτα
- Τούλι
- Δηθητικό χαρτί
- Χωνί
- Γυάλινο δοχείο
- Σιφόνιο 10 mL
- Πουάρ πλήρωσης πιπετών
- Δοκιμαστικοί σωλήνες των 10 mL με μπλε βιδωτό πώμα
- Φιάλες λυοφιλίωσης
- Συσκευή λυοφιλίωσης (Telstar Cryodos, Terrassa, Spain)
- Vortex (VELP Scientifica)
- Αυτόματη πιπέτα 100-1000 μ L (Eppendorf Reference)
- Tips μπλε
- Συσκευή υπερήχων (S₆₀ Elmasonic, ELMA)

Αναλυτική διαδικασία

Ογκομετρούνται 3 L απιονισμένου νερού και προστίθενται στην κατσαρόλα. Η κατσαρόλα τοποθετείται στην εστία της ηλεκτρικής κουζίνας μέχρι να βράσει το νερό κι εν συνεχεία αποσύρεται από την εστία. Τη στιγμή που αποσύρεται, προστίθενται στην κατσαρόλα 30,0 g φύλλων δυόσμου και αφήνονται για 5 min, προκειμένου να εκχυλιστούν τα συστατικά του. Το όλον αναδεύεται περιοδικά. Μετά το πέρας των 5 min ο ζωμός διηθείται όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 5.1.1. Μετά το πέρας η μάζα του ζωμού είναι 2836 g.

Από το ζωμό παραλαμβάνονται με γυάλινη πιπέτα 10 mL και τοποθετούνται σε γυάλινο σωληνάκι με πώμα από το οποίο έχουμε πάρει απόβαρο (χρόνος t_x). Το υπόλοιπο του εκχυλίσματος εισάγεται, εκ νέου, στην κατσαρόλα και τοποθετείται στην εστία της ηλεκτρικής κουζίνας και αφήνεται να βράσει. Λαμβάνονται δείγματα σε γυάλινα σωληνάκια με πώμα με την πιπέτα μόλις αρχίσει να βράζει ο ζωμός (χρόνος t_0) καθώς επίσης και σε χρόνους t_1 , t_3 , t_5 , t_8 , t_{11} , t_{14} και t_{18} min.

Μετά το πέρας της διαδικασίας, τα σωληνάκια ζυγίζονται σε ζυγό ακριβείας και κωδικοποιούνται. Στη συνέχεια, καταψύχονται στους -80°C για 1 ημέρα. Τα δείγματα τοποθετούνται μαζί με τα σωληνάκια μέσα στις φιάλες λυοφιλίωσης και απομακρύνεται το νερό στη διάταξη της λυοφιλίωσης, έπειτα από την πάροδο τουλάχιστον 3 ημερών, οπότε παραλαμβάνεται το αποξηραμένο εκχύλισμα σε σκόνη. Μετά το πέρας της λυοφιλίωσης, τα σωληνάκια ζυγίζονται εκ νέου.

Από κάθε δείγμα παραλαμβάνονται περίπου 10 mg, εισάγονται σε νέο καθαρό σωληνάκι και σε αυτό προστίθεται με αυτόματη πιπέτα 1mL μεθανόλης (MeOH). Τα σωληνάκια πωματίζονται και αναδεύονται με vortex. Στη συνέχεια, τοποθετούνται για 5 min στη συσκευή υπερήχων. Τέλος, στεγανοποιούνται με Parafilm, κωδικοποιούνται και αποθηκεύονται.

Κωδικοποίηση: Δ_x = δείγμα εκχυλίσματος δυόσμου μετά τη διήθηση

Δ_0 = δείγμα εκχυλίσματος δυόσμου μόλις αρχίσει ο επαναβρασμός

Δ_1 = δείγμα εκχυλίσματος δυόσμου μετά από 1 min βρασμού

Δ_3 = δείγμα εκχυλίσματος δυόσμου μετά από 3 min βρασμού

Δ_5 = δείγμα εκχυλίσματος δυόσμου μετά από 5 min βρασμού

Δ_8 = δείγμα εκχυλίσματος δυόσμου μετά από 8 min βρασμού

Δ_{11} = δείγμα εκχυλίσματος δυόσμου μετά από 11 min βρασμού

Δ_{14} = δείγμα εκχυλίσματος δυόσμου μετά από 14 min βρασμού

Δ_{18} = δείγμα εκχυλίσματος δυόσμου μετά από 18 min βρασμού

5.3 Αξιολόγηση χρώματος εμπλουτισμένου ρυζιού σε ξηρή μορφή

Σκοπός

Ο προσδιορισμό της διαφοράς χρώματος μεταξύ του αρχικού (control) ρυζιού και των υπολοίπων δειγμάτων, καθώς και προσδιορισμός της μεταβολής του χρώματος σε σχέση με τον χρόνο βρασμού, αλλά και ανάλογα με τη μέθοδο ξήρανσης.

Ειδικότερα, μετρώνται οι χρωματικές παράμετροι L, a και b, οι οποίες σχηματίζουν το χρωματικό μοντέλο Lab (Lab color space). Το μοντέλο αυτό αναλύει το χρώμα κάθε εικονοστοιχείου σε τρεις παραμέτρους:

L: ένταση φωτεινότητας που δείχνει τη διαφορά μαύρου - άσπρου (κλίμακα 0-100)

a: χρωματική θέση ανάμεσα στο κόκκινο και στο συμπληρωματικό του πράσινο (κλίμακα -100 έως +100)

b: χρωματική θέση ανάμεσα στο μπλε και στο συμπληρωματικό του κίτρινο (κλίμακα -100 έως +100)

Υλικά – Αντιδραστήρια

- Δείγματα εμπλουτισμένου αποξηραμένου ρυζιού

Όργανα

- Χρωματόμετρο (Minolta CR-200)
- Φύλλα λευκού χαρτιού

Αναλυτική διαδικασία

Ποσότητα από το δείγμα (10 g) τοποθετείται πάνω σε λευκή επιφάνεια (φύλλο χαρτιού), με τέτοιο τρόπο, ώστε όσο είναι δυνατό να μην υπάρχουν κενά μεταξύ των κόκκων του ρυζιού. Τοποθετούμε το χρωματόμετρο πάνω από το δείγμα, έτσι ώστε να εφάπτεται και λαμβάνουμε τις χρωματικές μετρήσεις για τα δείγματα. Η μέτρηση επαναλαμβάνεται πέντε φορές για κάθε δείγμα. Για όλα τα δείγματα καταγράφουμε τις χρωματικές παραμέτρους L, a και b και στη συνέχεια, από τις μέσες τιμές των L, a, b που προκύπτουν για κάθε δείγμα, υπολογίζουμε και δύο νέες συγκεντρωτικές

παραμέτρους, τις ΔΕ (Ολική διαφορά χρώματος) και Chroma (C) με βάση τους παρακάτω τύπους:

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$$

$$C = (a^2 + b^2)^{1/2}$$

5.4 Προετοιμασία δειγμάτων εμπλουτισμένου ρυζιού για χημικές αναλύσεις

5.4.1 Κονιορτοποίηση δειγμάτων ρυζιού

Σκοπός

Η μετατροπή των κόκκων του ρυζιού σε σκόνη, μέσης διαμέτρου $1 \cdot 10^{-4}$ (διάμετρος κόκκου αλατιού) ή μικρότερη. Με τον τρόπο αυτό, μπορούμε να εκχυλίσουμε ικανοποιητικότερα της πολυφαινόλες, λόγω αύξησης της διαθέσιμης επιφάνειας του ρυζιού που θα έρθει σε επαφή με τη μεθανόλη (MeOH).

Υλικά – Αντιδραστήρια

- Δείγματα εμπλουτισμένου ρυζιού σε ξηρή μορφή

Όργανα

- Πορσελάνινο γουδί
- Πορσελάνινο γουδοχέρι
- Μίξερ Multi (Izzy)

Αναλυτική διαδικασία

Αρχικά, το δείγμα εισάγεται στο μίξερ, όπου οι κόκκοι του ρυζιού τεμαχίζονται, χωρίς όμως να είναι δυνατό να αποκτήσουν την επιθυμητή διάμετρο. Στη συνέχεια, το δείγμα τοποθετείται σε γουδί, όπου συνεχίζει περαιτέρω η κατάτμηση των κόκκων, έως ότου αποκτήσουν την επιθυμητή διάμετρο.

5.4.2 Εκχύλιση πολυφαινολών από τα δείγματα

Σκοπός

Η εκχύλιση των απλών πολυφαινολών, από τα κονιορτοποιημένα δείγματα ρυζιού. Ο διαλύτης που επιλέχθηκε ήταν η μεθανόλη (MeOH), λόγω μεγαλύτερης εκχυλιστικής ικανότητας σε σχέση με άλλους διαλύτες που δοκιμάστηκαν.

Υλικά – Αντιδραστήρια

- Μεθανόλη (MeOH) εργαστηρίου αναλυτικής καθαρότητας (Merck, Darmstadt, Germany)
- Κονιορτοποιημένα δείγματα ρυζιού

Όργανα

- Ζυγός ακριβείας OHAUS
- Δοκιμαστικοί σωλήνες των 10 mL με μπλε βιδωτό πώμα
- Σιφόνιο 5 mL
- Πουάρ πλήρωσης πιπετών
- Πιπέτες Pasteur
- Vortex
- Φυγόκεντρος (Hermle Z320)
- Speedvac (CentriVap Concentrator LABCONCO)
- Αυτόματη πιπέτα 100-1000μL (Eppendorf Reference)
- Tips μπλε

Αναλυτική διαδικασία

Από κάθε δείγμα ζυγίζεται 1 g (ακρίβεια τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων) και τοποθετείται σε γυάλινο δοκιμαστικό σωλήνα. Στο σωλήνα προστίθενται με γυάλινη πιπέτα 5 mL μεθανόλης, ο σωλήνας πωματίζεται και το όλον αναδεύεται σε vortex για τουλάχιστον 30 sec. Στη συνέχεια, τα δείγματα τοποθετούνται στη φυγόκεντρο για 6 min στις 2000 rpm. Το υπερκείμενο της φυγοκέντρωσης συλλέγεται με πιπέτα Pasteur και εισάγεται σε νέο καθαρό δοκιμαστικό σωλήνα. Οι δοκιμαστικοί σωλήνες με τα υπερκείμενα τοποθετούνται στο Speedvac σε θερμοκρασία 37° C για εξάτμιση του διαλύτη.

Η διαδικασία επαναλαμβάνεται άλλες τρεις φορές (συνολικά 4 εκχυλίσεις) και, κάθε φορά, το υπερκείμενο τοποθετείται στον ίδιο δοκιμαστικό σωλήνα. Μετά το πέρας και της τέταρτης φυγοκέντρωσης τα υπερκείμενα αφήνονται στο Speedvac μέχρι πλήρους εξάτμισης, οπότε παραλαμβάνουμε το καθαρό εκχύλισμα σε ξηρή μορφή. Το εκχύλισμα αυτό αναδιαλύεται σε 1 mL μεθανόλης.

Στα δείγματα ρυζιού που προορίζονταν για ανάλυση με αέρια χρωματογραφία/ φασματοσκοπία μάζας (GC/MS) πραγματοποιήθηκαν και οι παρακάτω δύο διαδικασίες: Εκχύλιση Στερεής Φάσης (SPE) και Αντίδραση Σιλυλίωσης. (Η διαδικασία της σιλυλίωσης ακολουθείται σε όλα τα δείγματα που πρόκειται να αναλυθούν στον αέριο χρωματογράφο/φασματογράφο μάζας (GC/MS)).

5.4.3 Εκχύλιση Στερεής Φάσης (SPE, Solid Phase Extraction)

Σκοπός

Η απομάκρυνση από το εκχυλισθέν δείγμα των σακχάρων και σύνθετων υδατανθράκων που περιέχονται σε αυτό και ενδέχεται στη συνέχεια να βλάψουν τη στήλη του αέριου χρωματογράφου. Η εκχύλιση, κατόπιν δοκιμών, αποφασίστηκε να γίνει με 6 mL οξικού αιθυλεστέρα, καθώς βρέθηκε ότι υπερτερεί της χρήσης άλλων διαλυτών ή ποσοτήτων.

Υλικά – Αντιδραστήρια

- Μεθανόλη (MeOH) εργαστηρίου αναλυτικής καθαρότητας (Merck, Darmstadt, Germany)
- Οξικός αιθυλεστέρας (Ethyl Acetate) εργαστηρίου αναλυτικής καθαρότητας (Merck, Darmstadt, Germany)
- Δις απεσταγμένο νερό EASYPURE - RF
- Εκχυλισθέντα δείγματα

Όργανα

- Συσκευή Vac master πολλαπλών δειγμάτων για εκχύλιση στερεής φάσης
- Συσκευή εφαρμογής κενού MILLIPORE, XX55 22050
- Σιφόνια των 5 mL

- Ποτήρια ζέσεως των 100 mL
- Γυάλινα λεπτά σωληνάκια χωρίς πώμα
- Πιπέτες Pasteur
- Στηλάκια (UPTI-CLEAN C8-S-500MG/3ML SPE COLUMNS, INTERCHIM)
- Speedvac (CentriVac Concentrator, LABCONCO)
- Αυτόματη πιπέτα 100-1000μL (Eppendorf Reference)
- Tips μπλε
- Vortex

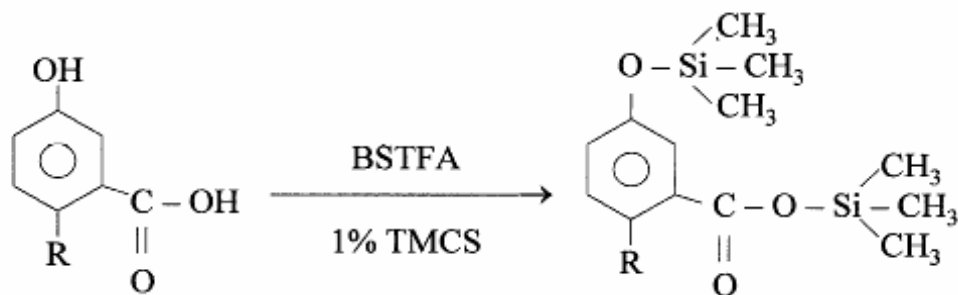
Αναλυτική διαδικασία

Αρχικά γίνεται ενεργοποίηση (conditioning) των στηλών με: 3 mL οξικού αιθυλεστέρα, 3 mL μεθανόλης και 5 mL δις απεσταγμένου νερού. Στη συνέχεια, γίνεται έκλουση της στήλης με το 1 mL του δείγματος, το οποίο διέρχεται από τη στήλη με την επίδραση της βαρύτητας. Μόλις ολοκληρωθεί η διέλευση των δειγμάτων από τα στηλάκια εφαρμόζεται κενό στη συσκευή για τουλάχιστον 10 min. Μετά την ξήρανση των στηλών γίνεται ανακατανομή των δοκιμαστικών σωλήνων στους οποίους συλλέγονται τα διερχόμενα από τη στήλη υγρά, έτσι ώστε κάτω από κάθε στήλη να υπάρχει καθαρό σωληνάκι και ακολουθεί έκλουση με 6 mL οξικό αιθυλεστέρα. Το συλλεχθέν δείγμα τοποθετείται σε όργανο ταχείας εξάτμισης υπό κενό για εξάτμιση του διαλύτη μέχρι ξηρού. Στους σωλήνες με το στερεό ίζημα προστίθεται 1 mL μεθανόλης και το όλον αναδεύεται με vortex.

5.4.4 Αντίδραση Σιλυλίωσης

Σκοπός

Η σιλυλίωση αποτελεί αντίδραση μετατροπής ουσιών στα πτητικά τους παράγωγα, καθώς οι πολυφαινόλες είναι πολικές και χαμηλής πτητικότητας ενώσεις, που κατακρατούνται από τα υλικά της αέριας χρωματογραφίας. Η αντίδραση σιλυλίωσης περιλαμβάνει τη μετατροπή των –OH σε αιθερομάδες και τη μετατροπή των –COOH σε εστέρομάδες σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Εικόνα 5.1: Αντίδραση σιλυλίωσης

Υλικά – Αντιδραστήρια

- Εσωτερικό πρότυπο πολυφαινολών (3-(4-υδροξύ-φαινυλο)-1-προπανόλη) συγκέντρωσης 2μg/mL
- Δι (τριμεθυλοσιλυλο)-τριφθοροακεταμίδιο (BSTFA)
- Μεθανολικά διαλύματα δειγμάτων

Όργανα

- Αυτόματη πιπέτα 100-1000μL (Eppendorf Reference)
- Tips μπλε
- Vials – Πώματα για vials
- Speedvac (CentriVap Concentrator, LABCONCO)
- Απαγωγός
- Δοκιμαστικοί σωλήνες χωρίς πώμα
- Υδατόλουτρο (Mettmert)

Αναλυτική διαδικασία

Με αυτόματη πιπέτα, παραλαμβάνουμε 500 μL από το δείγμα και τα τοποθετούμε στο vial. Στη συνέχεια, προσθέτουμε 50 μL εσωτερικού προτύπου πολυφαινολών και το vial τοποθετείται στο όργανο SpeedVac για εξάτμιση του διαλύτη. Μετά την ξήρανση, τα vials τοποθετούνται στον απαγωγό, προστίθενται σε αυτά 250 μL BSTFA και πωματίζονται. Ακολουθεί ανάδευση σε vortex. Στη συνέχεια τα vials τοποθετούνται μέσα σε δοκιμαστικούς σωλήνες χωρίς πώμα και τα

δείγματα αφήνονται να επωαστούν σε υδατόλουτρο στους 70°C για 20 min. Μετά από αυτή τη διαδικασία τα δείγματα είναι έτοιμα να τοποθετηθούν στις θέσεις του αυτόματου δειγματολήπτη της συσκευής αέριας χρωματογραφίας (GC/MS).

5.5 Μελέτη ανάκτησης πολυφαινολών μετά από εκχύλιση στερεής φάσης (SPE)

5.5.1. Παρασκευή προτύπων μιγμάτων πολυφαινολών για την ανάλυση με εκχύλιση στερεής φάσης (SPE)

Σκοπός

Η δημιουργία ενός πολυπρότυπου μίγματος πολυφαινολών γνωστής συγκέντρωσης.

Υλικά – Αντιδραστήρια

- Μεθανόλη (MeOH) εργαστηρίου αναλυτικής καθαρότητας (Merck, Darmstadt, Germany)
- Βανιλίνη (Alfa Aesar)
- π – Υδροξύ βενζοϊκό οξύ (Sigma)
- Βαννιλικό οξύ (Extrasynthese)
- ο – Κουμαρικό οξύ (Fluka)
- Πρωτοκατεχικό οξύ (Fluka)
- 3,4 Διυδροξύ – φαινυλοξικό οξύ (Fluka)
- Συριγγικό οξύ (Sigma)
- π – Κουμαρικό οξύ (Sigma)
- Φερουλικό οξύ (Sigma)
- Καφεϊκό οξύ (Fluka)
- Χρυσίνη (Alfa Aesar)
- Ναριγκενίνη (Extrasynthese)
- Χλωρογενικό οξύ (Aldrich)

Όργανα

- Ζυγός ακριβείας OHAUS
- Δοκιμαστικοί σωλήνες των 10 mL με μπλε βιδωτό πώμα
- Vortex
- Αυτόματη πιπέτα 100-1000μL (Eppendorf Reference)
- Tips μπλε

Αναλυτική διαδικασία

Ζυγίζονται επακριβώς 10 mg της κάθε πολυφαινόλης και εισάγονται σε ξεχωριστούς δοκιμαστικούς σωλήνες. Σε κάθε σωλήνα προστίθενται 10 mL μεθανόλης, έτσι ώστε το τελικό διάλυμα κάθε πολυφαινόλης να έχει συγκέντρωση 1 mg/mL. Λαμβάνονται με αυτόματη πιπέτα 750 μL από το κάθε διάλυμα πολυφαινόλης και εισάγονται σε κοινό δοκιμαστικό σωλήνα. Στο δοκιμαστικό σωλήνα προστίθενται, επίσης, 250 μL μεθανόλης, ώστε ο τελικός όγκος του προτύπου πολυφαινολών να είναι 10 mL. Η συγκέντρωση κάθε πολυφαινόλης στο μητρικό πρότυπο διάλυμα είναι 75 μg/mL. Με κατάλληλες αραιώσεις παρασκευάζουμε διαλύματα με αραιώσεις 1/20, 1/50, 1/100 και 1/200 σε σχέση με το μητρικό.

***Πίνακας 5.1:** Συγκεντρώσεις για κάθε πολυφαινόλη που περιέχεται στο μητρικό πολυπρότυπο και τις αραιώσεις του*

| Αραιώση | Συγκέντρωση |
|----------------|--------------------|
| Μητρικό | 75 μg/mL |
| 1/20 | 3,75 μg/mL |
| 1/50 | 1,5 μg/mL |
| 1/100 | 750 ng/mL |
| 1/200 | 375 ng/mL |

5.5.2 Μελέτη της ανάκτησης πολυφαινολών από δείγματα εμπλουτισμένου ρυζιού, έπειτα από εκχύλιση στερεής φάσης (SPE)

Σκοπός

Ο εμπλουτισμός των δειγμάτων ρυζιού με τα πολυπρότυπα διαλύματα πολυφαινολών που παρασκευάστηκαν στην παραπάνω παράγραφο και η εκχύλιση των συνολικών πολυφαινολών από τα δείγματα για ανάλυση με αέρια χρωματογραφία, προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα για την ανακτησιμότητα των πολυφαινολών από συγκεκριμένο υπόστρωμα (μαγειρεμένου ρυζιού), έπειτα από εφαρμογή εκχύλισης στερεής φάσης.

Υλικά – Αντιδραστήρια

- Κονιορτοποιημένα δείγματα ρυζιού (δείγμα 8Λ)
- Πολυπρότυπα πολυφαινολών συγκεντρώσεων 3,75 µg/mL, 1,5 µg/mL, 750 ng/mL και 375 ng/mL

Όργανα

- Ζυγός ακριβείας OHAUS
- Δοκιμαστικοί σωλήνες των 10 mL με μπλε βιδωτό πώμα
- Vortex
- Speedvac (CentriVap Concentrator LABCONCO)
- Αυτόματη πιπέτα 100-1000µL (Eppendorf Reference)
- Tips μπλε

Αναλυτική διαδικασία

Ζυγίζονται σε δοκιμαστικό σωλήνα 0,5 mL κονιορτοποιημένου ρυζιού. Στο δοκιμαστικό σωλήνα προστίθεται 1 mL του επιθυμητού πολυπρότυπου πολυφαινολών και ακολουθεί ανάδευση με vortex. Για καθένα από τα 4 πολυπρότυπα διαφορετικών συγκεντρώσεων παρασκευάζονται δύο δείγματα. Τα δείγματα τοποθετούνται στη συσκευή SpeedVac, έως ότου εξατμιστεί ο διαλύτης. Στη συνέχεια, ακολουθεί η διαδικασία που περιγράφηκε στην παράγραφο 5.4.2 για να πετύχουμε εκχύλιση των πολυφαινολών και το εκχύλισμα αναδιαλύεται σε 1 mL

μεθανόλης. Έπεται εκχύλιση στερεής φάσης σύμφωνα με τα βήματα της παραγράφου 5.4.3. Τέλος, τα δείγματα συλιώνονται, με βάση τη διαδικασία που περιγράφηκε στην παράγραφο 5.4.4 και τοποθετούνται στο όργανο GC/MS για ανάλυση.

5.6 Αξιολόγηση δειγμάτων εκχυλίσματος δυόσμου κι εμπλουτισμένου ρυζιού ως προς το πολυφαινολικό περιεχόμενο και την αντιοξειδωτική δράση

5.6.1 Προσδιορισμός του συνολικού πολυφαινολικού περιεχομένου με τη μέθοδο Folin – Ciocalteu

Σκοπός

Ως Folin – Ciocalteu ορίζεται το μείγμα των μεταλλικών αλάτων που αντιδρούν με έναν ενεργοποιημένο βενζολικό δακτύλιο (πυρήνα). Η ενεργοποίηση του δακτυλίου ορίζεται από την ύπαρξη ομάδων υδροξυλίου. Ενεργοποιημένους δακτυλίους αποτελούν οι πολυφαινόλες, ενώ τους συναντάμε και στα αμινοξέα που συνθέτουν τις πρωτεΐνες.

Υλικά – Αντιδραστήρια

- Αντιδραστήριο Folin – Ciocalteu (FC) (Merck, Darmstadt, Germany)
- Κορεσμένο διάλυμα αναθρακικού νατρίου (Na_2CO_3 , 20% w/v)
- Μεθανόλη εργαστηρίου αναλυτικής καθαρότητας (Merck, Darmstadt, Germany)
- Δις – απεσταγμένο νερό
- Γαλλικό οξύ ως πρότυπη ουσία (Gallic acid, GA) (Sigma Aldrich)
- Μεθανολικά εκχυλίσματα δειγμάτων

Όργανα

- Ζυγός ακριβείας OHAUS
- Vortex VELD Scientifica
- Φωτόμετρο Analyticjena Specord 200
- Πιπέτα 100-1000 μL (Eppendorf Reference)

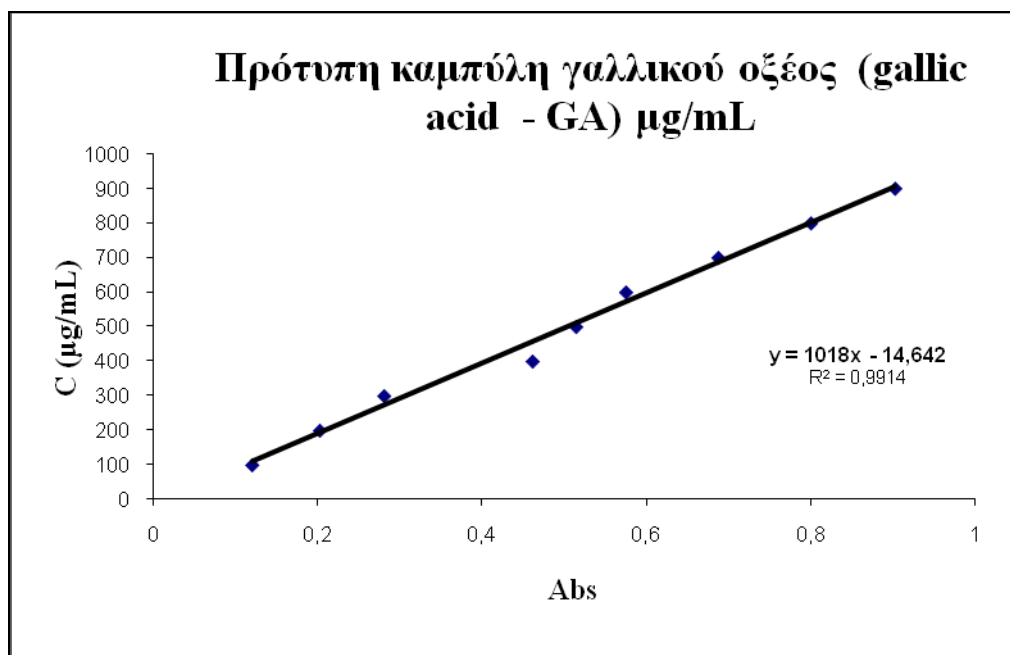
- Tips μπλε
- Πιπέτα 10-100 μL (Hirschmann Laborgerate)
- Tips κίτρινα
- Eppendorfs των 1,5 mL
- Ογκομετρικές φιάλες με καπάκι 100 mL
- Κυψελίδες

Αναλυτική διαδικασία

Σε σωλήνες Eppendorf προστίθεται δις- απεσταγμένο νερό όγκου 790 μL κι έπειτα 10 μL δείγματος (στα δύο δείγματα ελέγχου που παρασκευάζουμε (blank) προστίθενται 10 μL μεθανόλης, αντί του δείγματος). Στη συνέχεια ακολουθεί προσθήκη 50 μL αντιδραστηρίου Folin-Ciocalteu. Το μίγμα αναδεύεται σε συσκευή vortex και αφήνεται για 1 min σε ηρεμία. Κατόπιν, προστίθενται 150 μL κορεσμένου διαλύματος Na_2CO_3 και το μίγμα ανακινείται ξανά. Ακολουθεί παραμονή στο σκοτάδι για 2 ώρες (120 min). Το προϊόν της αντίδρασης φωτομετρείται στα 750 nm ως προς το δείγμα ελέγχου (blank). Για την αξιολόγηση των μετρήσεων της απορρόφησης κατασκευάζεται πρότυπη καμπύλη αναφοράς με το γαλλικό οξύ και τα αποτελέσματα εκφράζονται ως ισοδύναμα γαλλικού οξέος (GAE).

Κατασκευή πρότυπης καμπύλης αναφοράς για τον προσδιορισμό ολικών πολυφαινολών

Από μητρικό διάλυμα γαλλικού οξέος παρασκευάζεται, με αραιώση, διάλυμα εργασίας συγκέντρωσης 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (1mg/mL). Από το διάλυμα εργασίας παρασκευάζονται διαλύματα συγκέντρωσης 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800 και 900 $\mu\text{g}/\text{mL}$. Ακολουθεί η αναλυτική πορεία που περιγράφηκε παραπάνω για τον προσδιορισμό του πολυφαινολικού περιεχομένου των δειγμάτων. Οι μετρήσεις της απορρόφησης στα 750 nm χρησιμοποιούνται για το σχεδιασμό πρότυπης καμπύλης αναφοράς (σχήμα 5.)

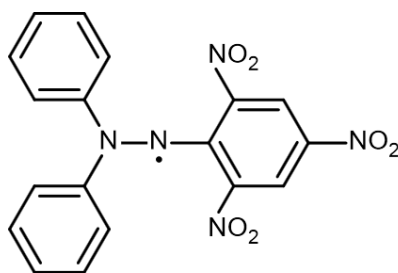


Σχήμα 5.1: Πρότυπη καμπύλη γαλλικού οξέος (gallic acid - GA) $\mu\text{g/mL}$

5.6.2 Προσδιορισμός της συνολικής αντιοξειδωτικής ικανότητας, μέσω προσδιορισμού της ικανότητας δέσμευσης της ελεύθερης ρίζας DPPH·

Σκοπός

Για την εκτίμηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας όλων των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος DPPH. Στη μέθοδο αυτή οι αντιοξειδωτικές ουσίες των δειγμάτων δεσμεύουν την ελεύθερη ρίζα DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) (Εικόνα 5.). Όσο περισσότερες ελεύθερες ρίζες δεσμεύονται, δηλαδή αντιδρά μεγαλύτερο ποσοστό του αντιδραστηρίου με το δείγμα, το χρώμα του διαλύματος αλλάζει από μωβ σε κίτρινο. Σκοπός είναι ο υπολογισμός της αντιοξειδωτικής δραστηριότητας των δειγμάτων του σκέτου ρυζιού, του εμπλουτισμένου ρυζιού και του εκχυλίσματος δυόσμου που βασίζεται σε καμπύλη αναφοράς, για την κατασκευή της οποίας χρησιμοποιούνται πρότυπα διαλύματα Trolox (ανάλογο της Βιταμίνης E με ικανότητα δέσμευσης της ελεύθερης ρίζας DPPH) και τα αποτελέσματα εκφράζονται ως ισοδύναμα Trolox.



Εικόνα 5.2: Η ρίζα του DPPH

Υλικά – Αντιδραστήρια

- Trolox (Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Germany)
- DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) (Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Germany)
- MeOH εργαστηρίου αναλυτικής καθαρότητας (Merck, Darmstadt, Germany)

Όργανα

- Ζυγός ακριβείας OHAUS
- Vortex VELD Scientifica
- Φωτόμετρο Analyticjena Specord 200
- Πιπέτα 100-1000μL (Eppendorf Reference)
- Tips μπλε
- Πιπέτα 10-100 μL (Hirschmann Laborgerate)
- Tips κίτρινα
- Eppendorfs των 1,5 mL
- Falcons των 50 mL
- Ογκομετρική φιάλη με καπάκι 250 mL
- Κυψελίδες

Αναλυτική διαδικασία

Πριν την έναρξη της διαδικασίας, παρασκευάζεται διάλυμα DPPH σε MeOH (100 μM), ζυγίζοντας 0,0099 g σκόνης DPPH και διαλύοντάς τη σε 250 ml MeOH. Το διάλυμα χωρίζεται σε falcons των 50 mL και αποθηκεύεται στην κατάψυξη.

Για την παρασκευή των διαλυμάτων, αρχικά, παραλαμβάνονται με αυτόματη πιπέτα 25 μL δείγματος και προστίθενται μαζί με 975 μL διαλύματος DPPH σε εppendorfs των 1,5 mL. Κάθε τέτοιο μίγμα παρασκευάζεται 3 φορές για επανάληψη της φωτομέτρησης και εξαγωγή του μέσου όρου των μετρήσεων. Η διαδικασία αυτή γίνεται σε ξεχωριστές τριάδες εppendorfs για κάθε διαφορετικό δείγμα. Στη συνέχεια, τα εppendorfs με τα μίγματα που έχουν τοποθετηθεί σε ειδική βάση, αναδεύονται με Vortex για 10 δευτερόλεπτα και τοποθετούνται στο σκοτάδι για τουλάχιστον μισή ώρα, ώστε να γίνει η αντίδραση δέσμευσης της ρίζας DPPH. Μετά το πέρας της μισής ώρας, τα εppendorfs επανέρχονται στο φως για τη φωτομέτρηση. Αξίζει να σημειωθεί, ότι στην περίπτωση των δειγμάτων του δυόσμου, χρειάστηκε να γίνει αραιώση των δειγμάτων (1/10), καθώς κατά την αρχική αντίδραση των συγκεκριμένων δειγμάτων με τη ρίζα DPPH· το χρώμα των διαλυμάτων που προέκυψε μετά το μισάωρο ήταν πολύ ανοιχτόχρωμο κίτρινο.

Το φασματοφωτόμετρο ρυθμίζεται στα 515 nm. Για το σταντάρισμα των μετρήσεων του οργάνου χρησιμοποιείται διαλύτης MeOH, και το πρώτο δείγμα που φωτομετρείται είναι αυτό του σκέτου DPPH, του οποίου η απορρόφηση χρησιμεύει ως τυφλό δείγμα στην ανάλυση αποτελεσμάτων. Στη συνέχεια, όλα τα δείγματα μεταφέρονται σε κυψελίδες και φωτομετρούνται από το πιο σκούρο δείγμα στο πιο ανοιχτόχρωμο.

Οι τιμές της απορρόφησης των δειγμάτων προσαρμόζονται στον παρακάτω τύπο και προκύπτει η % μείωση των ριζών DPPH, δηλαδή το ποσοστό των ριζών που δεσμεύτηκαν (ανάλογο της Βιταμίνης E):

$$\% \text{ DPPH}_{\text{ΜΕΙΩΣΗ}} = \% \Delta A_{515} = [(A_{\text{DPPH}} - A_{\text{ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ}}) / A_{\text{DPPH}}] * 100$$

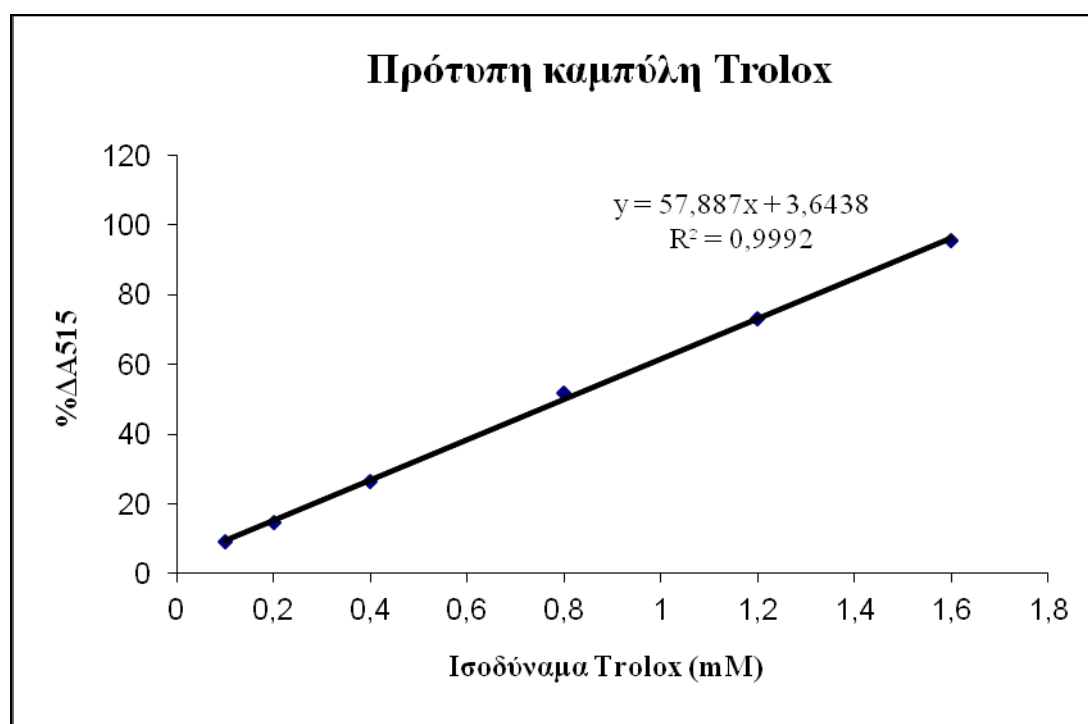
Για την αξιολόγηση των μετρήσεων της απορρόφησης κατασκευάζεται πρότυπη καμπύλη αναφοράς με Trolox (ανάλογο της Βιταμίνης E) και τα αποτελέσματα εκφράζονται ως ισοδύναμα Trolox

Κατασκευή πρότυπης καμπύλης αναφοράς για τον προσδιορισμό συνολικής αντιοξειδωτικής ικανότητας

Για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς παρασκευάζονται τα πρότυπα διαλύματα Trolox σε MeOH (μεθανόλη), ξεκινώντας από συγκέντρωση 1.6 mM και

πηγαίνοντας διαδοχικά, με κατάλληλες αραιώσεις, στις υπόλοιπες συγκεντρώσεις (1.2 mM, 0.8 mM, 0.4 mM, 0.2 mM, και 0.1 mM)

Ακολουθεί η αναλυτική πορεία που περιγράφηκε παραπάνω για τον προσδιορισμό της συνολικής αντιοξειδωτικής ικανότητας των δειγμάτων. Για τις μετρήσεις της απορρόφησης στα 515 nm υπολογίζεται η % ΔA_{515} σύμφωνα με τον τύπο παραπάνω. Οι τιμές % ΔA_{515} και οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις των προτύπων διαλυμάτων Trolox χρησιμοποιούνται για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς (Σχήμα 5.).



Σχήμα 5.2: Καμπύλη αναφοράς της απορρόφησης σε συνάρτηση με τα ισοδύναμα Trolox (mM)

5.6.3 Προσδιορισμός απλών πολυφαινόλων με αέρια χρωματογραφία/φασματομετρία μάζας (GC/MS)

Σκοπός

Η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων εκχυλίσματος δυόσμου και μαγειρεμένου ρυζιού εμπλουτισμένου με δυόσμο. Ειδικότερα προσδιορίζεται το περιεχόμενο σε πολυφαινόλες.

Υλικά – Αντιδραστήρια

- Vials με σιλυλιωμένα δείγματα

Όργανα

- Συσκευή αέριας χρωματογραφίας (GC) (6890N Agilent Technologies εφοδιασμένος με 5973 Mass Selective Detector & 7683 Series Injector)

Αναλυτική διαδικασία

Ο διαχωρισμός των πολυφαινολικών συστατικών έγινε με αέρια χρωματογραφία, ενώ η ανίχνευση και ο ποσοτικός προσδιορισμός τους έγινε με φασματογράφο μάζας με την τεχνική της εκλεκτικής παρακολούθησης ιόντων (Selective Ion Monitoring - SIM). Οι συνθήκες αέριας χρωματογραφίας ήταν:

- Θερμοκρασία εισαγωγέα: 250°C
- Θερμοκρασία γραμμής μεταφοράς του δείγματος από την αεριοχρωματογραφική στήλη στον ανιχνευτή MSD (MSD transfer line): 300°C
- Όγκος δείγματος: 1μL
- Φέρον αέριο: υψηλής καθαρότητας He με ροή 0,6 mL/min
- Αναλογία αραίωσης δείγματος με φέρον αέριο (split ratio): 20:1
- Στήλη: τριχοειδής στήλη HS-5 MS με επικάλυψη 5% plenyl-95% methyl siloxane, μήκους 30 m, με εσωτερική διάμετρο 0,25 mm και πάχος εσωτερικής επίστρωσης 0,25 μm.
- Θερμοκρασιακό πρόγραμμα φούρνου του αεριοχρωματογράφου: (α) 70°C για 5 min, (β) 70 – 130°C με ρυθμό ανόδου 15°C/min, (γ) 130 – 160°C με ρυθμό ανόδου 4°C/min και παραμονή για 15 min, (δ) άνοδος από 160 – 300°C με ρυθμό 10°C/min και (ε) παραμονή στην τελική θερμοκρασία για 15 min.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με τη μέθοδο του εσωτερικού προτύπου. Ως τέτοιο, επιλέγη η 3-(4-υδροξύ-φαίνυλο)-1-προπανόλη. Η ανίχνευση των πολυφαινολών και των τερπενικών οξέων βασίσθηκε στην παρουσία των επιλεγμένων προς σάρωση ιόντων με ανοχή $\pm 0,05$ RT, όπου RT = χρόνος κατακράτησης. Οι ποσοτικοί υπολογισμοί έγιναν βάσει των ιόντων στόχων (target ions), ενώ χρησιμοποιήθηκαν και 1-2 ιόντα επιβεβαίωσης (qualifier ions), των οποίων η αναλογία σημάτων επιβεβαιώνει ή απορρίπτει την υπόθεση ταυτοποίησης του κάθε συστατικού.

6. Αποτελέσματα – Συζήτηση

6.1 Αξιολόγηση ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου, αντιοξειδωτικής ικανότητας κι επιμέρους πολυφαινολών στο εκχύλισμα του δυόσμου

Το φυτό που επιλέχθηκε ως πηγή φυσικών αντιοξειδωτικών για τον εμπλουτισμό του ρυζιού είναι ο δυόσμος. Ο δυόσμος (*Mentha spicata*) είναι ένα βότανο πλούσιο σε φαινολικά συστατικά, φλαβονοειδή και ασκορβικό οξύ, συστατικά στα οποία αποδίδεται ισχυρή αντιοξειδωτική δράση (Guimaraes *et al.*, 2010). Λόγω της ευρείας χρήσης του τόσο στην ελληνική κουζίνα όσο και σε άλλα προϊόντα (π.χ. τσίγλες, οδοντόκρεμες) (Akdogan *et al.*, 2007), η γεύση του δυόσμου είναι γνώριμη και αποδεκτή από το καταναλωτικό κοινό. Παράλληλα είναι ένα φυτό που καλλιεργείται ευρέως στον ελλαδικό χώρο, γεγονός που τον καθιστά εύκολα προσπελάσιμο.

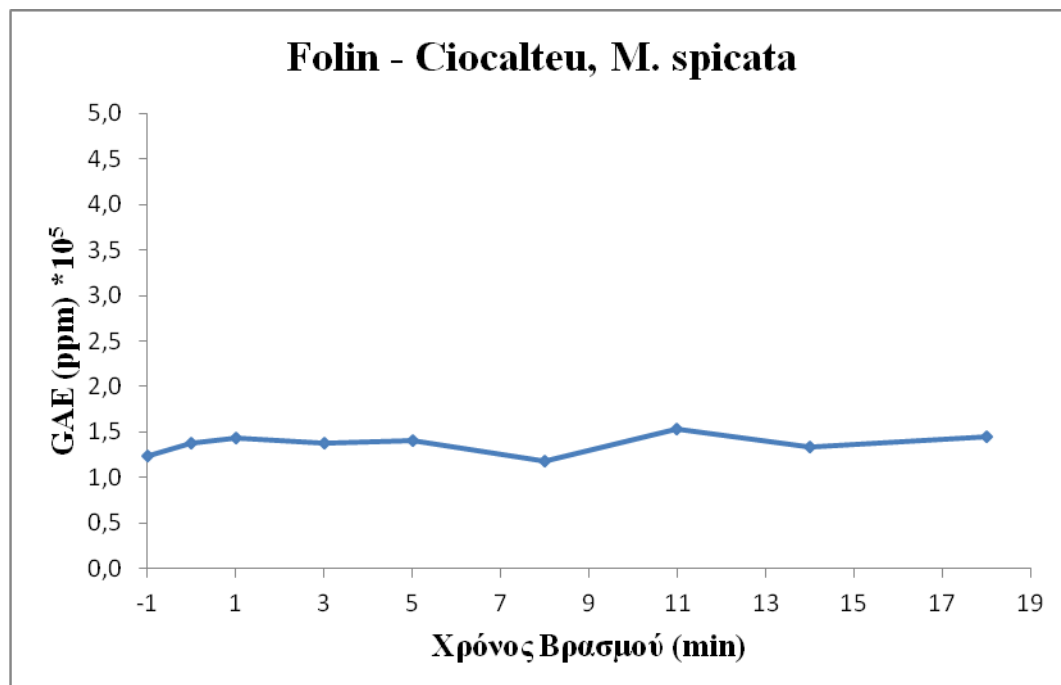
Πριν χρησιμοποιηθεί το υδατικό εκχύλισμα του δυόσμου για τον εμπλουτισμό του ρυζιού, κρίθηκε σκόπιμο να μελετηθεί η περιεκτικότητά του σε πολυφαινόλες, σε συνθήκες όμοιες με αυτές που επικρατούν κατά τον εμπλουτισμό, ώστε να προσδιοριστεί πιθανή θερμική υποβάθμιση του πολυφαινολικού περιεχομένου σε σχέση με το χρόνο βρασμού. Τέλος, επιδιώχθηκε να προσδιοριστούν οι επιμέρους πολυφαινόλες που περιέχονται στο υδατικό εκχύλισμα του δυόσμου με Αέρια Χρωματογραφία/ Φασματομετρία Μάζας, προκειμένου να εξαχθούν ασφαλέστερα συμπεράσματα για τις περιεκτικότητες.

6.1.1 Αξιολόγηση του ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου με τη μέθοδο Folin - Ciocalteu

Στον παρακάτω Πίνακα 6.1 εμφανίζονται οι μετρήσεις των ολικών πολυφαινολών για τα δείγματα που εξετάστηκαν σε διαφορετικούς χρόνους βρασμού. Τα δεδομένα του πίνακα αποτυπώνονται και σε μορφή διαγράμματος (Σχήμα 6.1).

Πίνακας 6.1: Ολικές πολυφαινόλες εκφρασμένες ως ισοδύναμα γαλλικού οξέος ($\mu\text{g/g}$ (ppm) $\cdot 10^5$) για τα εξετασθέντα δείγματα εκχυλίσματος δυόσμου σε διαφορετικούς χρόνους βρασμού. Η τιμή που αντιστοιχεί σε χρόνο βρασμού -1 αφορά το δείγμα υδατικού εκχυλίσματος δυόσμου (*M. spicata*) προτού υποστεί βρασμό, ενώ σε χρόνο 0 αντιστοιχεί το ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο του δείγματος τη στιγμή εκκίνησης του βρασμού.

| Χρόνος Βρασμού (min) | Ισοδύναμα γαλλικού οξέος (GAE) $\mu\text{g/g}$ (ppm) $\cdot 10^5$ |
|----------------------|---|
| -1 | 1,237 |
| 0 | 1,380 |
| 1 | 1,433 |
| 3 | 1,379 |
| 5 | 1,401 |
| 8 | 1,176 |
| 11 | 1,538 |
| 14 | 1,341 |
| 18 | 1,454 |



Σχήμα 6.1: Μεταβολή ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου ($\mu\text{g/g} \cdot 10^5$ ισοδυνάμων γαλλικού οξέος - GAE) των εξετασθέντων δειγμάτων λυοφιλιωμένου εκχυλίσματος δυόσμου (*M. spicata*) σε σχέση με το χρόνο βρασμού.

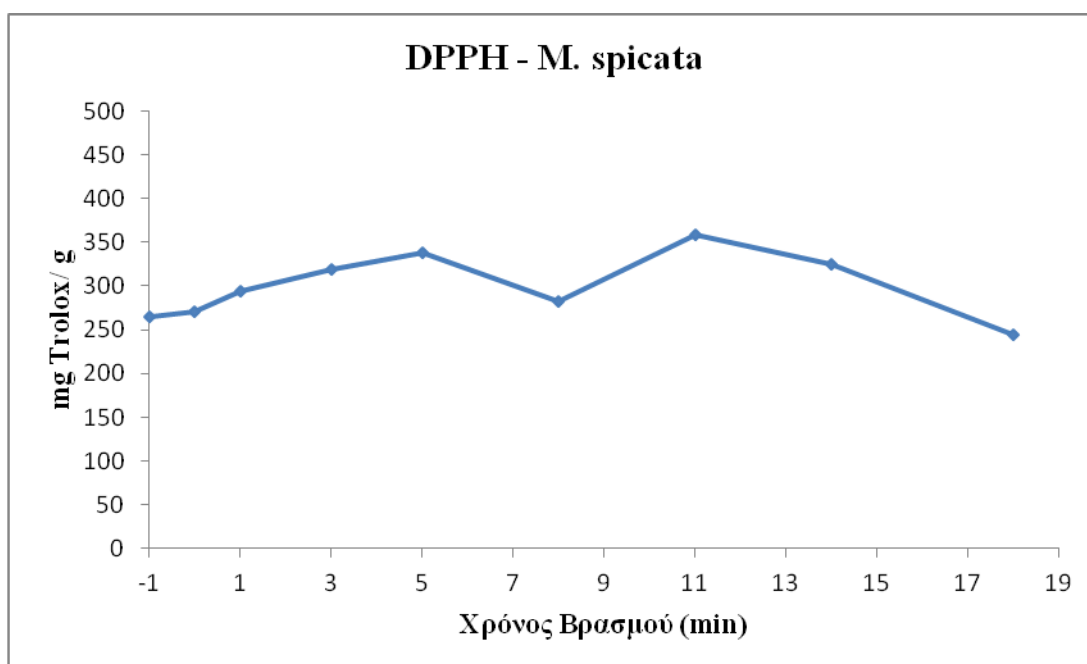
Από τις αναλύσεις με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu φάνηκε ότι η ποσότητα των ολικών πολυφαινολών, εκφρασμένη σε ισοδύναμα γαλλικού οξέος (GAE), παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια του βρασμού του εκχυλίσματος του δυόσμου για 18 min, παρουσιάζοντας μάλιστα μια ελαφρά τάση αύξησης. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται σε δύο φαινόμενα που συμβαίνουν ταυτόχρονα στο εκχύλισμα κατά τη θερμική του επεξεργασία. Λόγω των σχετικά υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια του βρασμού (τουλάχιστον 100°C) και εξαιτίας του γεγονότος ότι οι πολυφαινόλες είναι θερμοευαίσθητες ουσίες υπάρχει ενδεχόμενο να υφίστανται θερμική υποβάθμιση κατά την έκθεσή τους στις θερμοκρασίες του βρασμού. Ωστόσο, βάσει μελετών που έχουν γίνει σε φυτικά εκχυλίσματα έχει φανεί ότι ένα μεγάλο μέρος των πολυφαινολών βρίσκεται σε συζευγμένη μορφή (π.χ. γλυκοζυλιωμένες πολυφαινόλες) (Triantafyllou *et al.*, 2001). Έτσι, είναι πιθανό, λόγω αύξησης της διαλυτότητας που προκαλείται από τις υψηλές θερμοκρασίες, να έχουμε απελευθέρωση των δεσμευμένων πολυφαινολών στο ζωμό, η οποία συνεισφέρει σε αύξηση του πολυφαινολικού περιεχομένου του εκχυλίσματος. Επίσης, ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει την ποσότητα των ολικών πολυφαινολών είναι και τυχόν σχηματισμός φαινολικών παραγώγων από τις ήδη υπάρχουσες πολυφαινόλες (λ.χ. μετατροπή της βανιλίνης σε βανιλικό οξύ) (Moutzinos *et al.*, 2009). Έτσι, τελικά, το αποτέλεσμα των δύο αυτών ανταγωνιστικών διεργασιών (θερμική υποβάθμιση και απελευθέρωση/σχηματισμός) μοιάζει να εξισορροπείται διατηρώντας την συνολική ποσότητα των πολυφαινολών επί της ουσίας αμετάβλητη σε σχέση με τη διάρκεια του βρασμού, ενώ φαίνεται να υπάρχει μια μικρή υπεροχή της παραγωγής/απελευθέρωσης πολυφαινολών, έναντι της θερμικής υποβάθμισης.

6.1.2 Αξιολόγηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας με τη μέθοδο DPPH

Στον Πίνακα 6.2 εμφανίζονται όλες οι μετρήσεις αντιοξειδωτικής δράσης για τα δείγματα εκχυλίσματος *M. spicata* που εξετάστηκαν σε διαφορετικούς χρόνους βρασμού, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο DPPH. Οι μετρήσεις αυτές παρουσιάζονται παρακάτω και σε μορφή διαγράμματος (Σχήμα 6.2).

Πίνακας 6.2: Αντιοξειδωτική ικανότητα εκφρασμένη σε ισοδύναμα Trolox (mg/g) για τα εξετασθέντα δείγματα εκχυλίσματος δυόσμου σε διαφορετικούς χρόνους βρασμού. Η τιμή που αντιστοιχεί σε χρόνο βρασμού -1 αφορά το δείγμα υδατικού εκχυλίσματος δυόσμου (*M. spicata*) προτού υποστεί βρασμό, ενώ σε χρόνο 0 αντιστοιχεί η αντιοξειδωτική δράση του δείγματος τη στιγμή εκκίνησης του βρασμού.

| Χρόνος Βρασμού (min) | Ισοδύναμα Trolox mg/g |
|----------------------|-----------------------|
| -1 | 264,62 |
| 0 | 270,34 |
| 1 | 294,14 |
| 3 | 318,33 |
| 5 | 338,36 |
| 8 | 281,68 |
| 11 | 358,24 |
| 14 | 324,13 |
| 18 | 244,71 |

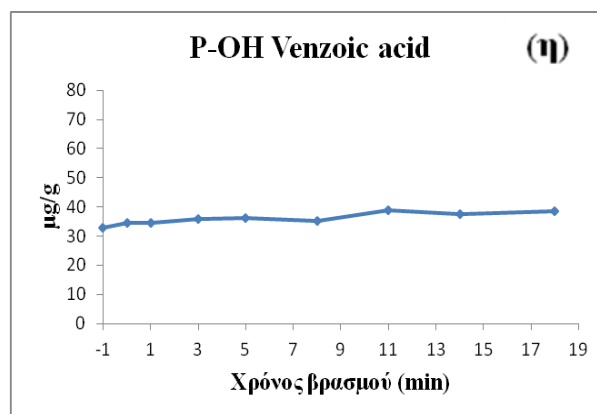
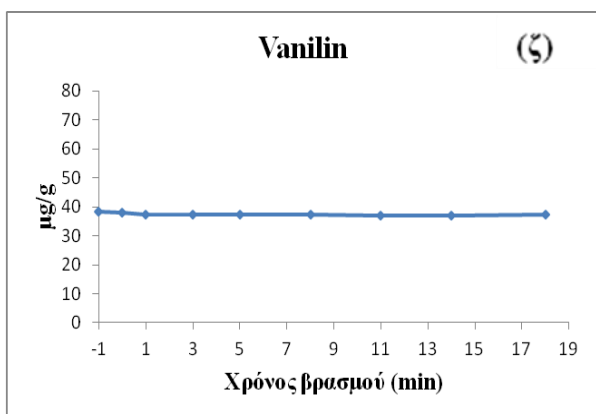
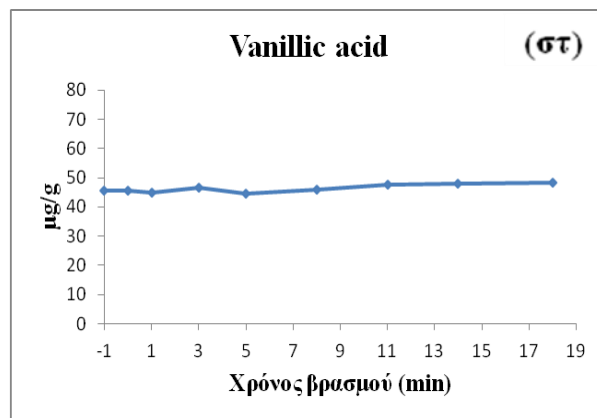
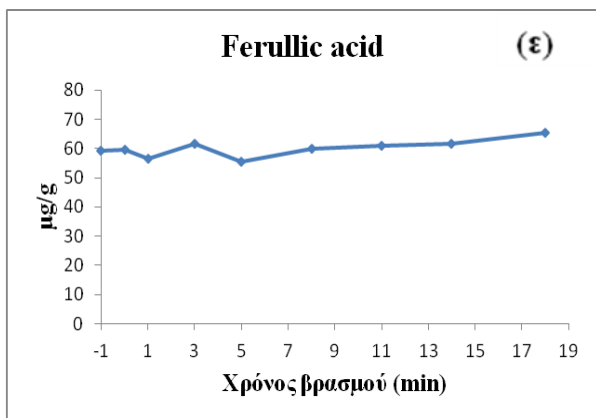
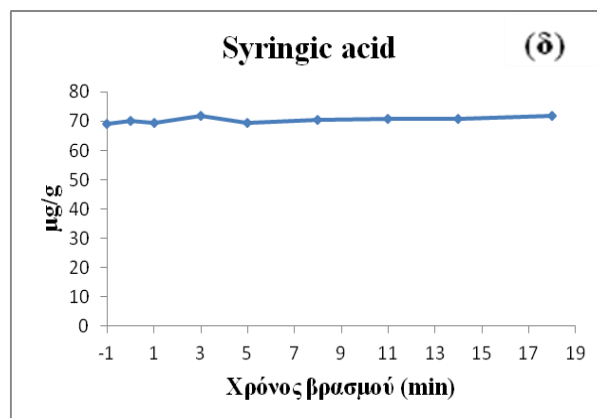
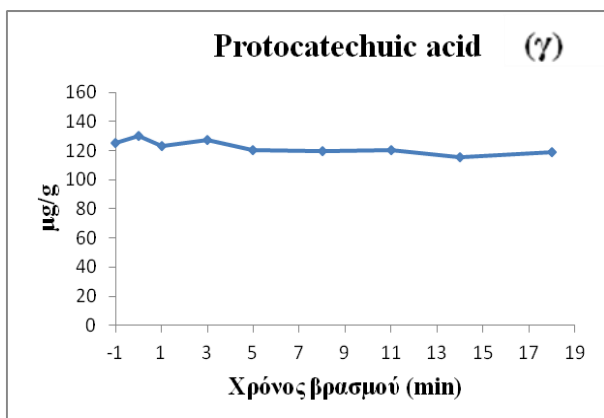
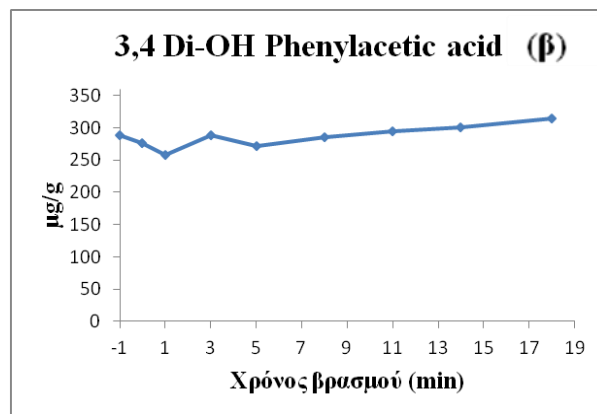
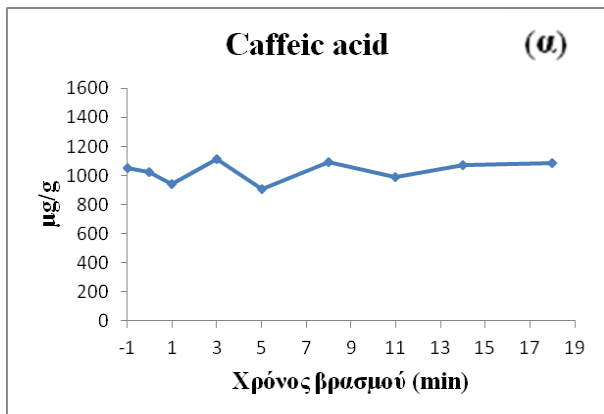


Σχήμα 6.2: Μεταβολή αντιοξειδωτικής ικανότητας (σε mM ισοδυνάμων Trolox) των εξετασθέντων δειγμάτων λυοφιλιωμένου εκχυλίσματος δυόσμου (*M.spicata*) σε σχέση με το χρόνο βρασμού.

Από τα δεδομένα του Σχήματος 6.2 παρατηρούμε μια αύξηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας του εκχυλίσματος έως το 11^ο λεπτό, η οποία ακολουθείται από μείωση στα επόμενα λεπτά. Η αρχική αύξηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας, δεδομένου ότι σύμφωνα με τη μέθοδο Folin - Ciocalteu οι ολικές πολυφαινόλες μένουν πρακτικά σταθερές, θα μπορούσε να εξηγηθεί από τη δημιουργία προϊόντων αντιδράσεων τύπου Maillard (π.χ. μελανοϊδίνες), οι οποίες ευνοούνται λόγω της θέρμανσης και εξαιτίας της παρουσίας σακχάρων και πρωτεϊνικών μορίων εντός του εκχυλίσματος. Πολλά από τα προϊόντα των αντιδράσεων τύπου Maillard εμφανίζουν αντιοξειδωτική συμπεριφορά η οποία μπορεί να εξισορροπεί ή και να υπερκαλύπτει τη συνεχώς μειούμενη αντιοξειδωτικότητα των φυσικών συστατικών του εκχυλίσματος (Anese *et al.*, 1999; Nicoli *et al.*, 1997). Ακολούθως, η μείωση μετά το 11^ο λεπτό πιθανόν να οφείλεται τόσο στην καταστροφή, λόγω της παρατεταμένης θέρμανσης, των προϊόντων από τις αντιδράσεις τύπου Maillard που δημιουργήθηκαν, όσο και τη δημιουργία παραγώγων πολυφαινολών, οι οποίες έχουν μικρότερη αντιοξειδωτική ικανότητα σε σχέση με αυτές από τις οποίες προήλθαν. Η παρατηρούμενη μείωση της αντιοξειδωτικής δράσης του δείγματος που αντιστοιχεί στο 8^ο λεπτό βρασμού πιθανότατα οφείλεται σε πειραματικό σφάλμα.

6.1.3 Αξιολόγηση επιμέρους πολυφαινολών εκχυλίσματος δυόσμου

Στη συνέχεια εξετάστηκε η ποιοτική και ποσοτική σύσταση του δυόσμου σε συγκεκριμένες πολυφαινόλες από τις οποίες επιλέχθηκαν να παρουσιαστούν οι μετρήσεις για τις επικρατέστερες από ποσοτική άποψη. Πιο συγκεκριμένα, εμφανίζονται σε διαγράμματα το καφεϊκό οξύ, το 3,4 δι- υδρόξυ φαινυλοξικό οξύ, το πρωτοκατεχικό οξύ, το συριγγικό οξύ, το φερουλλικό οξύ, το βανιλικό οξύ, η βανιλίνη και το π- υδρόξυ- βενζοϊκό οξύ και απεικονίζεται η μεταβολή των ποσοτήτων τους ανά γραμμάριο λυοφιλιωμένου εκχυλίσματος σε συνάρτηση με το χρόνο (Σχήμα 6.3). Όλες οι αναλύσεις έγιναν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο GC/MS.



Σχήμα 6.3: Μεταβολή της ποσότητας επιμέρους πολυφαινολών που περιέχονται στα εξετασθέντα δείγματα εκχυλίσματος δυόσμου σε σχέση με το χρόνο βρασμού. (α) καφεϊκό οξύ, (β) 3,4 δι- υδροξύ φαινυλοξικό οξύ, (γ) πρωτοκατεχικό οξύ, (δ) συριγγικό οξύ, (ε) φερουλλικό οξύ, (στ) βανιλικό οξύ, (ζ) βανιλίνη και (η) π- υδροξύ- βενζοϊκό οξύ (αριστερή σελίδα).

Από τα διαγράμματα του Σχήματος 6.3, φαίνεται πως οι επιμέρους πολυφαινόλες που μελετήθηκαν με τη μέθοδο αέριας χρωματογραφίας/φασματομετρίας μάζας (GC/MS) παραμένουν πρακτικά αμετάβλητες σε ποσότητα κατά τη διάρκεια των 18 λεπτών του βρασμού, με τις περισσότερες εξ αυτών να εμφανίζουν μια ελαφρώς ανοδική τάση, ενώ κάποιες άλλες μια ελαφρώς πτωτική. Η αυξητική τάση που παρατηρείται (πιο έντονη στο καφεϊκό, το π- υδροξύ βενζοϊκό και το 3,4-δι-υδροξύ-φαινυλοξικό οξύ) μπορεί να οφείλεται σε απελευθέρωση, κατά το βρασμό, ποσότητας της πολυφαινόλης η οποία βρίσκεται σε συζευγμένη μορφή. Αντίθετα, η φθίνουσα τάση του πρωτοκατεχικού μπορεί να οφείλεται καταστροφή της πολυφαινόλης λόγω θέρμανσης. Γενικότερα, πάντως, φαίνεται πως τα 18 λεπτά δεν είναι αρκετά ώστε να υπάρξει σημαντική καταστροφή του πολυφαινολικού περιεχομένου του εκχυλίσματος. Η παρατήρηση αυτή είναι πολύ χρήσιμη, σε περίπτωση που αποφασιστεί να χρησιμοποιηθεί υδατικό εκχύλισμα δυόσμου για τον εμπλουτισμό ρυζιού στη βιομηχανία, καθώς θα είναι δυνατή η επαναχρησιμοποίησή του για περισσότερες από 1 παρτίδες (batches) ρυζιού. Επίσης, τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις των συγκεκριμένων πολυφαινολών στο όργανο GC/MS φαίνεται να βρίσκονται σε συμφωνία με αυτά που παρουσιάστηκαν προηγουμένως και αφορούσαν την ελαφρά τάση αύξησης του ολικού πολυφαινολικού φορτίου στο εκχύλισμα του δυόσμου, με την πάροδο του χρόνου βρασμού, που παρατηρήθηκε από το διάγραμμα της μεθόδου Folin – Ciocalteu (Σχήμα 6.1).

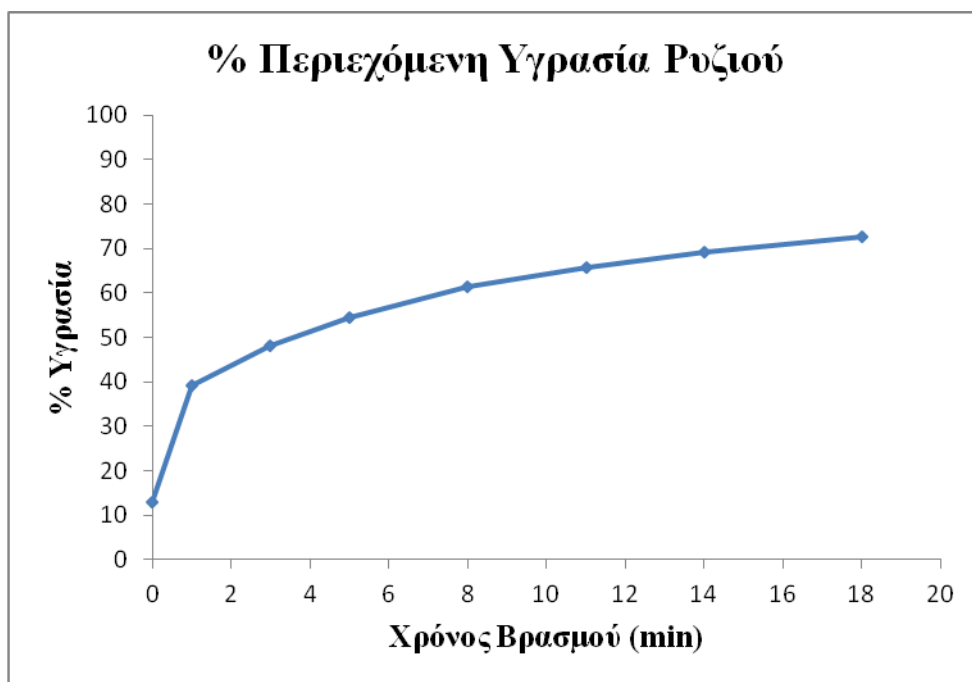
6.2 Αξιολόγηση ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου, αντιοξειδωτικής ικανότητας κι επιμέρους πολυφαινολών, χρώματος και υγρασίας στο εμπλουτισμένο ρύζι

6.2.1 Προσδιορισμός % υγρασίας βρασμένου ρυζιού

Λόγω του ότι το νερό αποτελεί ένα από τα κυριότερα συστατικά του ρυζιού, τόσο προτού ξεκινήσει ο βρασμός όσο και κατά τη διάρκειά του, μελετήθηκε ο ρυθμός προσρόφησης υγρασίας του εμπλουτιζόμενου ρυζιού κατά τη διάρκεια του βρασμού. Αυτό έγινε, επίσης, προκειμένου να προκύψουν τυχόν συσχετισμοί μεταξύ της μεταφοράς μάζας από το εκχύλισμα στο ρύζι και της προσρόφησης υγρασίας που αποτελεί ουσιαστικά το μέσο μεταφοράς των συστατικών. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν σχετικά με την περιεχόμενη υγρασία παρουσιάζονται τόσο στον Πίνακα 6.3, όσο και σε διάγραμμα σε συνάρτηση με το χρόνο βρασμού (Σχήμα 6.4). Από τη βιομηχανία, αλλά και τη βιβλιογραφία, είναι γνωστό ότι η αρχική περιεκτικότητα υγρασίας του ρυζιού (χρόνος 0) προ βρασμού κυμαίνεται στα επίπεδα του 13 – 14%.

Πίνακας 6.3: % Περιεκτικότητα σε υγρασία των δειγμάτων εμπλουτισμένου ρυζιού σε διαφορετικούς χρόνους βρασμού.

| Χρόνος Βρασμού (min) | Περιεχόμενη % Υγρασία |
|----------------------|-----------------------|
| 0 | 13 |
| 1 | 39,34 |
| 3 | 48,27 |
| 5 | 54,43 |
| 8 | 61,34 |
| 11 | 65,67 |
| 14 | 69,24 |
| 18 | 72,69 |



Σχήμα 6.4: Μεταβολή % περιεκτικότητας σε υγρασία των δειγμάτων εμπλουτισμένου ρυζιού σε σχέση με το χρόνο βρασμού.

Σύμφωνα με το παραπάνω σχήμα (Σχήμα 6.4) κατά τα πρώτα λεπτά του βρασμού ο ρυθμός προσρόφησης υγρασίας είναι μεγαλύτερος, όπως υποδηλώνεται από τη μεγαλύτερη κλίση της καμπύλης. Από το 8^ο λεπτό και μετά η % υγρασία συνεχίζει να αυξάνεται με πιο αργούς ρυθμούς.

6.2.2 Χρωματομετρία

Στα δείγματα του εμπλουτισμένου ρυζιού έγιναν και μετρήσεις που αφορούσαν τις χρωματικές τους παραμέτρους προκειμένου να προκύψουν πληροφορίες σχετικά με τη μεταβολή του χρώματός τους σε συνάρτηση με το χρόνο βρασμού και τον τρόπο ξήρανσης. Σε αντίθεση με τις περισσότερες μελέτες, όπου το χρώμα μετράται σε σκόνη ρυζιού, προτιμήθηκε να μετρηθούν οι κόκκοι ακέραιοι, καθότι το χρώμα της επιφάνειας είναι αυτό που τελικά επηρεάζει τις προτιμήσεις των καταναλωτών.

Γενικά, το χρώμα του ρυζιού επηρεάζεται από το βαθμό της μύλευσης και από τη διαδικασία της υγροθερμικής επεξεργασίας (parboiled). Κατά τη μύλευση, αρχικά, παρατηρείται αύξηση της φωτεινότητας (L^*), με παράλληλη μείωση του κόκκινου (a^*) και του κίτρινου (b^*) χρώματος, έως ότου αφαιρεθεί ο φλοιός και η εξωτερική στοιβάδα της καρύουνης (βαθμός μύλευσης 15%). Περαιτέρω μύλευση δεν επηρεάζει

τη φωτεινότητα (L^*) του κόκκου, όμως οι τιμές a^* και b^* συνεχίζουν να μειώνονται μέχρι να αποκαλυφθεί το κυρίως ενδοσπέρμιο (Bett-Garber *et al.*, 2011).

Στην περίπτωση του parboiled ρυζιού, το χρώμα του κόκκου είναι πιο σκούρο και πιο κίτρινο από αυτό του μυλευμένου ρυζιού. Ο βαθμός της αλλαγής του χρώματος επηρεάζεται από τις συνθήκες που επικρατούν κατά τη διάρκεια της υγροθερμικής επεξεργασίας και συγκεκριμένα, από τη θερμοκρασία και τη διάρκεια της εμβάπτισης των κόκκων, από τη θερμοκρασία και τη διάρκεια του βρασμού σε ατμό υπό πίεση και από τις μεθόδους ξήρανσης. Οι αλλαγές στο χρώμα έχουν αποδοθεί: (α) στη μεταφορά χρωστικών ουσιών από το φλοιό και το περικάρπιο, (β) σε αντιδράσεις μη ενζυμικής καστανώσης τύπου Maillard και (γ) σε ενζυμική αμαύρωση που συμβαίνει κατά το στάδιο της εμβάπτισης (Lv *et al.*, 2009)

Στην παρούσα μελέτη, το ρύζι μαγειρεύτηκε σε υδατικό εκχύλισμα δυόσμου. Είναι εύλογο ότι κατά τη διάρκεια του μαγειρέματος, εκτός από την προσρόφηση υγρασίας από το διάλυμα, στους κόκκους του ρυζιού εισέρχονται και συστατικά του εκχυλίσματος δυόσμου μεταξύ των οποίων και χρωστικές ουσίες που προσδίδουν το χαρακτηριστικό χρώμα στο βότανο. Οι κατεξοχήν ουσίες που έχουν βρεθεί στη *Mentha spicata* είναι οι χλωροφύλλες a και b , καροτενοειδή και ανθοκυανίνες (Asrar *et al.*, 2010). Επιπλέον, για τις ανάγκες της εργασίας επιλέχθηκε ρύζι που δεν είχε υποστεί υγροθερμική επεξεργασία, ώστε οποιαδήποτε μεταβολή στο χρώμα να οφείλεται στην παρέμβασή μας.

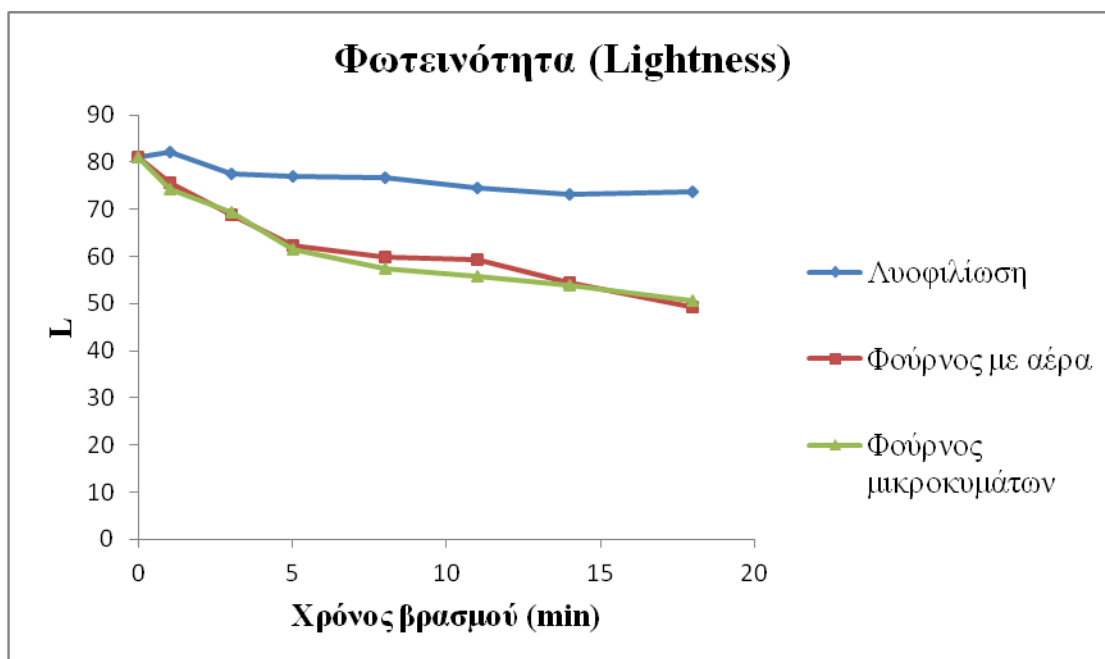
Οι αρχικές χρωματικές παράμετροι που μετρήθηκαν σε όλα τα δείγματα είναι οι L , a και b . Στη συνέχεια υπολογίστηκαν οι συγκεντρωτικές χρωματικές παράμετροι ΔE και C , οι οποίες εμπεριέχουν συνδυασμούς των παραπάνω αρχικών παραμέτρων.

Στον παρακάτω Πίνακα 6.4 παρατίθενται οι τιμές όλων των χρωματικών παραμέτρων για το αρχικό δείγμα ρυζιού (ωμό ρύζι, blank) και για τα δείγματα του εμπλουτισμένου ρυζιού που προέκυψαν από τους τρεις τρόπους ξήρανσης (λυοφιλίωση, φούρνος με αέρα, φούρνος μικροκυμάτων). Για τον υπολογισμό των ΔE χρησιμοποιήθηκαν οι διαφορές ΔL , Δa , Δb μεταξύ των τιμών του εκάστοτε δείγματος και των τιμών L , a , b για το αρχικό μη βρασμένο δείγμα ρυζιού (blank).

Πίνακας 6.4: Χρωματικές παράμετροι αρχικού δείγματος ρυζιού (blank) και εμπλουτισμένων δειγμάτων ρυζιού μετά την ξήρανση.

| | Χρωματικές Παράμετροι | | | | |
|--------------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|
| | L | a | b | ΔΕ | C |
| blanc | 81,11 | -0,47 | 13,84 | | |
| | | | | | |
| 1Λ | 82,12 | 0,38 | 24,93 | 11,17 | 24,93 |
| 3Λ | 77,54 | 1,33 | 27,41 | 14,15 | 27,44 |
| 5Λ | 77,03 | 2,86 | 28,76 | 15,82 | 28,90 |
| 8Λ | 76,76 | 1,65 | 28,24 | 15,19 | 28,29 |
| 11Λ | 74,54 | 1,98 | 27,76 | 15,59 | 27,83 |
| 14Λ | 73,27 | 2,18 | 26,84 | 15,41 | 26,93 |
| 18Λ | 73,8 | 1,87 | 27,21 | 15,42 | 27,27 |
| | | | | | |
| 1Φ | 75,52 | 1,89 | 27,13 | 14,61 | 27,20 |
| 3Φ | 68,74 | 3,55 | 30,53 | 21,16 | 30,74 |
| 5Φ | 62,27 | 5,06 | 33,1 | 27,50 | 33,48 |
| 8Φ | 59,92 | 5,68 | 32,92 | 29,17 | 33,41 |
| 11Φ | 59,33 | 5,53 | 33,38 | 29,87 | 33,83 |
| 14Φ | 54,5 | 6,29 | 33,44 | 33,73 | 34,03 |
| 18Φ | 49,15 | 6,74 | 31,69 | 37,31 | 32,40 |
| | | | | | |
| 1M | 74,18 | 2,03 | 27,78 | 15,77 | 27,85 |
| 3M | 69,52 | 3,26 | 31,07 | 21,10 | 31,24 |
| 5M | 61,57 | 4,42 | 31,45 | 26,76 | 31,76 |
| 8M | 57,49 | 5,81 | 32,84 | 30,96 | 33,35 |
| 11M | 55,72 | 5,35 | 32,53 | 32,06 | 32,97 |
| 14M | 53,95 | 6,68 | 33,91 | 34,52 | 34,56 |
| 18M | 50,69 | 6,46 | 31,84 | 36,02 | 32,49 |

Με βάση τα αποτελέσματα του Πίνακα 6.4 κατασκευάστηκαν 2 διαφορετικά συγκεντρωτικά - συγκριτικά διαγράμματα. Το πρώτο απεικονίζει τη μεταβολή της φωτεινότητας των δειγμάτων (L) σε σχέση με το χρόνο βρασμού (Σχήμα 6.5) και το δεύτερο τη μεταβολή της χρωματικής παραμέτρου ΔΕ σε σχέση με το χρόνο βρασμού (Σχήμα 6.6). Τα διαγράμματα αυτά διευκολύνουν τη σύγκριση μεταξύ των διαφορετικών μεθόδων ξήρανσης ως προς την επίδραση στις χρωματικές παραμέτρους L και ΔΕ σε συνάρτηση με το χρόνο βρασμού.

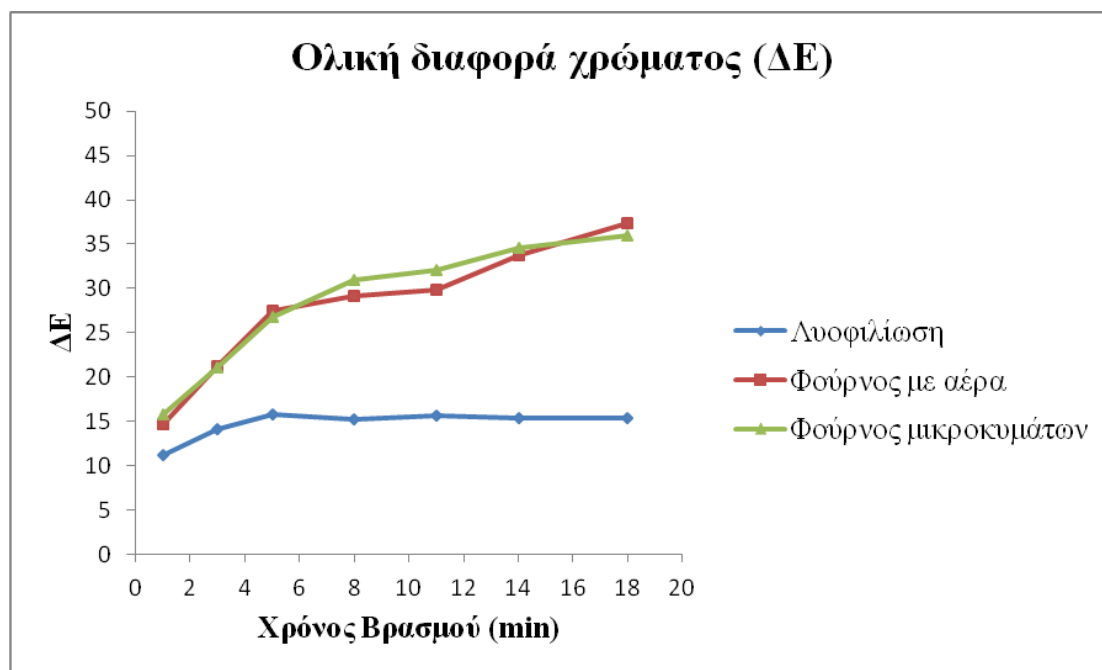


Σχήμα 6.5: Μεταβολή της χρωματικής παραμέτρου L σε συνάρτηση με το χρόνο βρασμού για κάθε μια από τις μεθόδους ξήρανσης: (α) λυοφιλίωση, (β) φούρνος με αέρα και (γ) φούρνος μικροκυμάτων.

Από το γράφημα του σχήματος 6.5 διαπιστώνεται μεγαλύτερη φωτεινότητα στα δείγματα που ξηράνθηκαν με λυοφιλίωση, σε σύγκριση με τις άλλες μεθόδους ξήρανσης, για όλους τους χρόνους βρασμού. Αυτό μπορεί να αποδοθεί ενδεχομένως στην αμαύρωση (κυρίως μη ενζυμική – π.χ. αντιδράσεις τύπου Maillard), που υφίσταται το μαγειρεμένο ρύζι κατά την ξήρανσή του σε φούρνο με αέρα ή με μικροκύματα λόγω των θερμοκρασιών στις οποίες εκτίθεται.

Επίσης, και στις τρεις μεθόδους παρατηρείται μείωση της φωτεινότητας στα δείγματα μαγειρεμένου ρυζιού με δύσμο όσο αυξάνεται ο χρόνος βρασμού. Όσον αφορά τη λυοφιλίωση, που αποτελεί και τη λιγότερο καταστρεπτική μέθοδο αναφορικά με το χρώμα, το φαινόμενο αυτό μπορεί να ερμηνευθεί από την αυξανόμενη προσρόφηση των συστατικών του δύσμου, συμπεριλαμβανομένων και των χρωστικών του, κατά τη διάρκεια του βρασμού. Στην ξήρανση σε φούρνο με αέρα ή με μικροκύματα το τελικό προϊόν φαίνεται να σκουραίνει ακόμη περισσότερο όσο αυξάνονται οι χρόνοι βρασμού. Με την αύξηση του χρόνου βρασμού, αυξάνεται και η προσρόφηση, άρα και η % περιεκτικότητα σε υγρασία. Για το λόγο αυτό, απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος ξήρανσης, έως ότου απομακρυνθεί η προσροφημένη υγρασία. Έτσι, πέρα από το χρώμα που οφείλεται στις χρωστικές του δύσμου, το ρύζι φαίνεται να σκουραίνει περαιτέρω λόγω των αντιδράσεων αμαύρωσης, που

ευνοούνται από την ανάπτυξη θερμοκρασιών στους φούρνους, αλλά και τον αυξημένο χρόνο παραμονής για την απομάκρυνση των ποσοτήτων υγρασίας στους κόκκους ρυζιού.



Σχήμα 6.6: Μεταβολή της χρωματικής παραμέτρου ΔΕ σε συνάρτηση με το χρόνο βρασμού για κάθε μια από τις μεθόδους ξήρανσης: (α) λυοφιλίωση, (β) φούρνος με αέρα και (γ) φούρνος μικροκυμάτων.

Στο γράφημα του σχήματος 6.6 παρατηρούμε μια απότομη αύξηση της ολικής διαφοράς χρώματος (ΔΕ) στα 5 πρώτα λεπτά βρασμού των δειγμάτων της λυοφιλίωσης, γεγονός που προδίδει, ενδεχομένως, ότι οι χρωστικές του δυόσμου εισέρχονται στο ρύζι, κατά κύριο λόγο, εντός αυτού του χρονικού διαστήματος. Το γεγονός αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στον υψηλό ρυθμό προσρόφησης υγρασίας κατά τα πρώτα λεπτά του βρασμού, όπως φάνηκε και από το σχήμα 6.4 που απεικόνιζε το ρυθμό προσρόφησης υγρασίας του ρυζιού σε σχέση με το χρόνο. Ειδικότερα, καθώς το νερό εισέρχεται στους κόκκους του ρυζιού φαίνεται να συμπαρασύρει και τις χρωστικές ουσίες που περιέχονται στο εκχύλισμα του δυόσμου. Από το 5^ο λεπτό και μετά η μεταβολή που παρατηρείται στο ΔΕ μπορεί να χαρακτηριστεί από μικρή έως αμελητέα. Ανάλογα απότομη μεταβολή του ΔΕ συμβαίνει και στις άλλες δύο μεθόδους έως και το 5^ο λεπτό. Αντίθετα, όμως με τη λυοφιλίωση οι τιμές του ΔΕ συνεχίζουν να αυξάνονται, όσο αυξάνεται ο χρόνος

βρασμού. Η αύξηση αυτή πιθανόν να οφείλεται στις μελανοϊδίνες – προϊόντα αντιδράσεων τύπου Maillard.

Μια άλλη παρατήρηση που μπορούμε να κάνουμε σχετικά και με τα δύο διαγράμματα (Σχήμα 6.5, Σχήμα 6.6) είναι ότι υπάρχει μια ελαφρά υπεροχή της μεθόδου ξήρανσης σε φούρνο με αέρα, έναντι των μικροκυμάτων, στη διατήρηση τόσο της φωτεινότητας (L) όσο και του ολικού χρώματος (ΔΕ) των δειγμάτων μαγειρεμένου ρυζιού, χωρίς όμως να γνωρίζουμε αν είναι στατιστικά σημαντική.

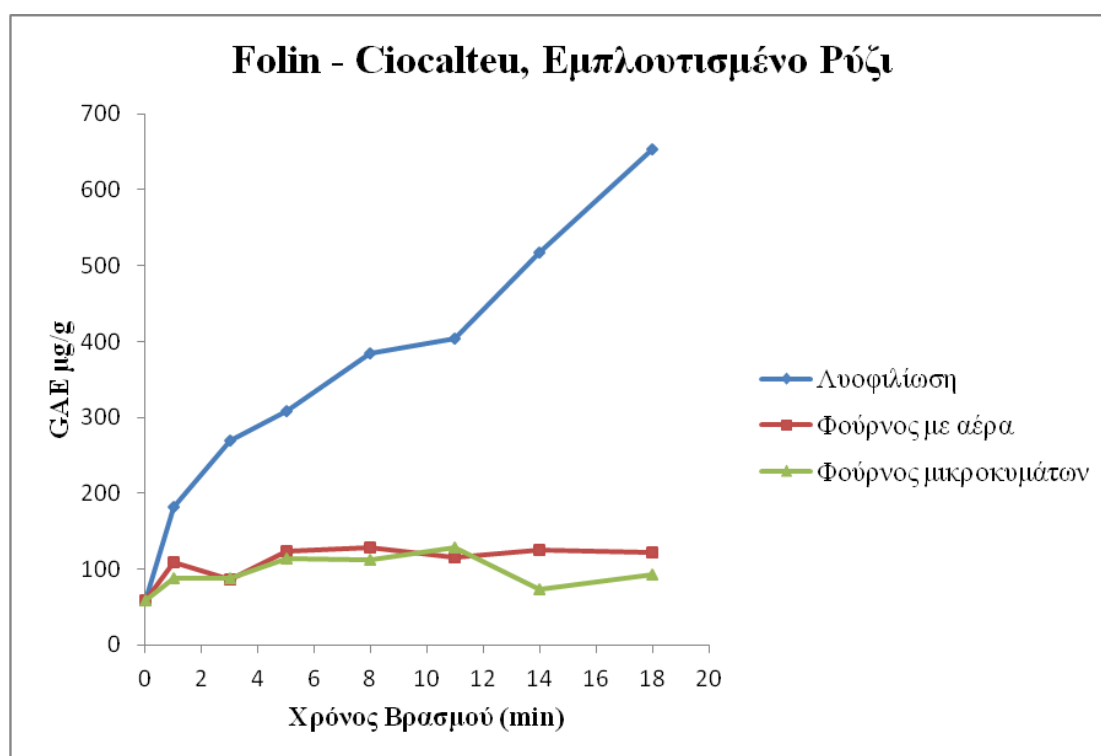
Τέλος, με βάση τον Πίνακα 6.4 παρατηρούμε αύξηση των τιμών a και b για όλες τις μεθόδους ξήρανσης σε σχέση με το ωμό ρύζι (blank). Η αύξηση αυτή είναι μεγαλύτερη στις περιπτώσεις ξήρανσης σε φούρνο με αέρα ή μικροκυμάτων, δηλαδή οι μέθοδοι αυτές επιφέρουν μεγαλύτερο «κοκκίνισμα» (αύξηση τιμής a) και «κιτρίνισμα» (αύξηση τιμής b) σε σχέση με την ξήρανση με λυοφιλίωση.

6.2.3 Προσδιορισμός ολικών πολυφαινολών στο εμπλουτισμένο ρύζι με τη μέθοδο Folin – Ciocalteu

Εκτός από τις χρωματικές παραμέτρους των δειγμάτων εμπλουτισμένου ρυζιού, πραγματοποιήθηκαν και έμμεσες μετρήσεις του ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου του ρυζιού χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Folin – Ciocalteu, όπως είχε γίνει και στα δείγματα του σκέτου εκχυλίσματος δυόσμου κατά τη διάρκεια του βρασμού (βλ. ενότητα 6.1.3). τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.5 κι έχουν εκφραστεί σε ισοδύναμα γαλλικού οξέος (GAE), ενώ απεικονίζονται και σε διάγραμμα (Σχήμα 6.7) για καλύτερη σύγκριση μεταξύ των τριών μεθόδων ξήρανσης.

Πίνακας 6.5: Μεταβολή των ολικών πολυφαινολών (ισοδύναμα GAE $\mu\text{g/g}$ ρυζιού) σε συνάρτηση με το χρόνο βρασμού για κάθε μια από τις μεθόδους ξήρανσης: (α) λυοφιλίωση, (β) φούρνος με αέρα και (γ) φούρνος μικροκυμάτων.

| Χρόνος Βρασμού (min) | Ισοδύναμα Γαλλικού οξέος ($\mu\text{g/g}$ ρυζιού) | | |
|----------------------|--|-----------------|----------------------|
| | Λυοφιλίωση | Φούρνος με αέρα | Φούρνος μικροκυμάτων |
| 0 | 59,28 | 59,28 | 59,28 |
| 1 | 182,70 | 109,34 | 87,63 |
| 3 | 269,76 | 87,13 | 88,30 |
| 5 | 308,53 | 123,12 | 113,75 |
| 8 | 384,758 | 127,74 | 112,54 |
| 11 | 403,86 | 116,15 | 128,57 |
| 14 | 517,67 | 124,70 | 73,74 |
| 18 | 653,17 | 122,52 | 93,18 |



Σχήμα 6.7: Συγκριτική μεταβολή ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου ($\mu\text{g/g}$ ισοδυνάμων γαλλικού οξέος - GAE) των εξετασθέντων δειγμάτων εμπλουτισμένου ρυζιού σε σχέση με το χρόνο βρασμού και τη μέθοδο ξήρανσης.

Από την καμπύλη που αντιστοιχεί στη λυοφιλίωση στο Σχήμα 6.7 φαίνεται πως υπάρχει σαφής αυξητική τάση των ολικών πολυφαινολών στο εμπλουτισμένο ρύζι σε συνάρτηση με το χρόνο βρασμού. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στη

συνεχή αύξηση της περιεκτικότητας των κόκκων του ρυζιού σε νερό, το οποίο συμπαρασύρει και φαινολικά συστατικά από το δυόσιμο.

Στις άλλες δύο μεθόδους (ξηράνση σε φούρνο με αέρα και ξηράνση σε φούρνο μικροκυμάτων) από τις καμπύλες παρατηρούμε πως η ολική ποσότητα πολυφαινολών στα δείγματα παραμένει πρακτικά σταθερή για όλους τους χρόνους βρασμού. Ωστόσο, και πάλι φαίνεται να υπάρχει σαφής πρόσληψη πολυφαινολών στο ρύζι, καθώς το περιεχόμενό τους από το πρώτο κιόλας λεπτό είναι σαφώς υψηλότερο από το αντίστοιχο του χρόνου 0 (στο ωμό ρύζι). Μια εξήγηση για τη σταθερότητα που παρουσιάζει το ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο στο εμπλουτισμένο ρύζι σε σχέση με το χρόνο μπορεί να δοθεί από το γεγονός ότι παρόλο που οι ολικές πολυφαινόλες αυξάνονται συνεχώς μέχρι το 18^ο λεπτό, ανάλογα αυξάνεται και ο χρόνος που απαιτείται για την ξηράνση των δειγμάτων, λόγω μεγαλύτερης % περιεκτικότητάς τους σε υγρασία. Έτσι, φαίνεται να εξισορροπούνται οι δράσεις της προσρόφησης φαινολικών και της καταστροφής τους κατά την ξηράνση λόγω θερμοκρασίας και διάρκειας ξηράνσης του εμπλουτισμένου ρυζιού. Πάντως, συνεισφορά στη φαινομενική διατήρηση του ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου, παρά την καταπόνηση των δειγμάτων που ξηράνθηκαν σε φούρνο με αέρα και μικροκύματα, ίσως να έχει και το γεγονός ότι η παρουσία του αμύλου στο ρύζι μπορεί να επιφέρει και μιας μορφής μικροενθυλάκωση των πολυφαινολικών συστατικών στη μάζα του ρυζιού. Το φαινόμενο αυτό ασφαλώς αυξάνει την προστασία τους από υποβάθμιση λόγω έκθεσης στη θερμότητα ξηράνσης.

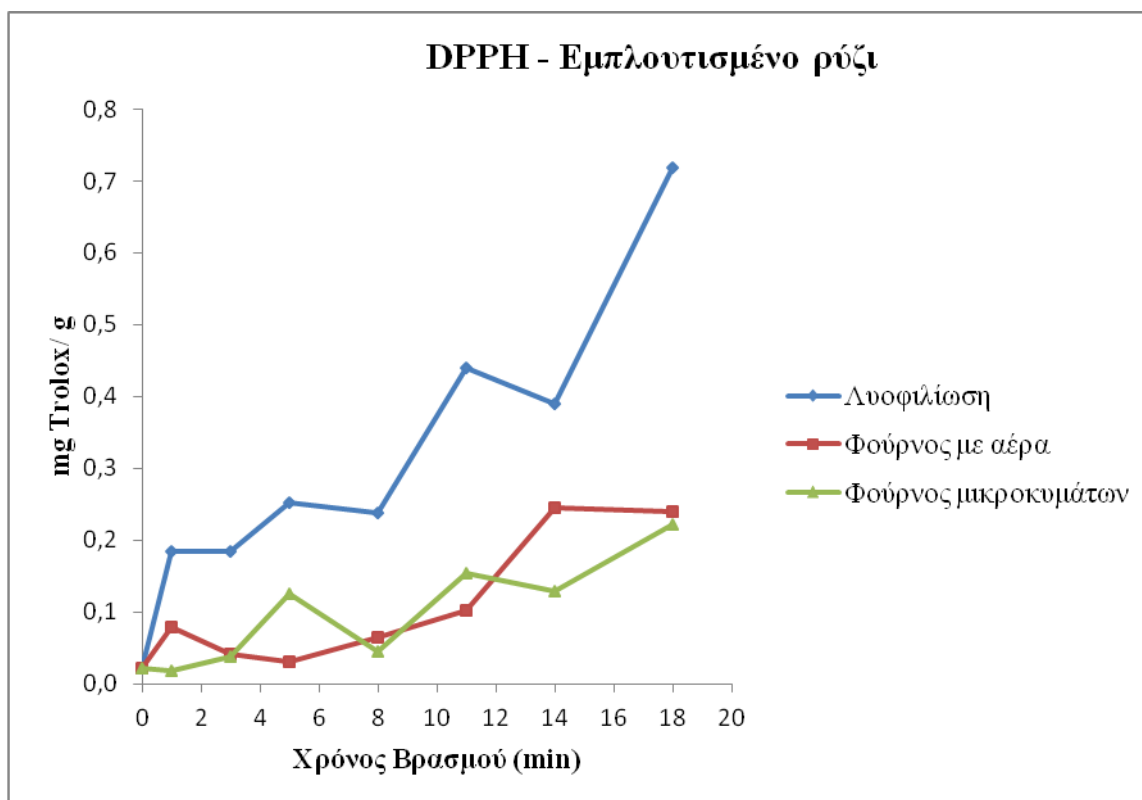
Ανάμεσα στις δύο μεθόδους ξηράνσης σε φούρνο, η ξηράνση στο φούρνο με αέρα εμφανίζει, σύμφωνα με τα διαγράμματα, ελαφρώς καλύτερη συμπεριφορά ως προς τη διατήρηση των ολικών πολυφαινολών σε σχέση με τα μικροκύματα. Τέλος, αν θεωρηθεί ότι η λυοφιλίωση αποτελεί μη καταστρεπτική μέθοδο για τις πολυφαινόλες τότε η διαφορά μεταξύ των καμπυλών της λυοφιλίωσης και των άλλων 2 μεθόδων δείχνει ουσιαστικά την απώλεια πολυφαινολών λόγω ξηράνσης.

6.2.4 Προσδιορισμός αντιοξειδωτικής δραστηριότητας στο εμπλουτισμένο ρύζι με τη μέθοδο DPPH

Στη συνέχεια, όπως έγινε και κατά το βρασμό του σκέτου εκχυλίσματος δυόσμου, μετρήθηκε η αντιοξειδωτική ικανότητα των κόκκων του εμπλουτισμένου ρυζιού καθ' όλη τη διάρκεια του βρασμού χρησιμοποιώντας τη μέθοδο DPPH. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν και για τις τρεις μεθόδους ξήρανσης παρουσιάζονται στον ακόλουθο Πίνακα 6.6, ενώ απεικονίζονται και στο διάγραμμα του Σχήματος 6.8, προκειμένου να διευκολυνθεί και συγκριτική αξιολόγηση των μεθόδων

Πίνακας 6.6: Μεταβολή αντιοξειδωτικής ικανότητας (ισοδύναμα Trolox mg/g ρυζιού) σε συνάρτηση με το χρόνο βρασμού για κάθε μια από τις μεθόδους ξήρανσης: (α) λυοφιλίωση, (β) φούρνος με αέρα και (γ) φούρνος μικροκυμάτων.

| Χρόνος Βρασμού (min) | mg Trolox/ g ρυζιού | | |
|-------------------------|---------------------|--------------------|-------------------------|
| | Λυοφιλίωση | Φούρνος με αέρα | Φούρνος μικροκυμάτων |
| 0 | 0,022 | 0,022 | 0,022 |
| 1 | 0,184 | 0,079 | 0,019 |
| 3 | 0,184 | 0,041 | 0,038 |
| 5 | 0,253 | 0,030 | 0,126 |
| 8 | 0,238 | 0,064 | 0,045 |
| 11 | 0,439 | 0,103 | 0,153 |
| 14 | 0,389 | 0,245 | 0,129 |
| 18 | 0,719 | 0,239 | 0,222 |



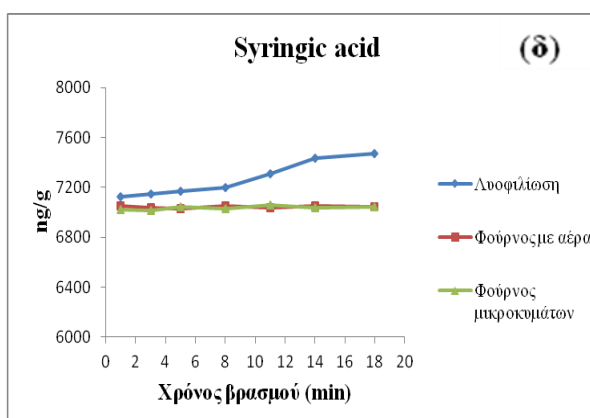
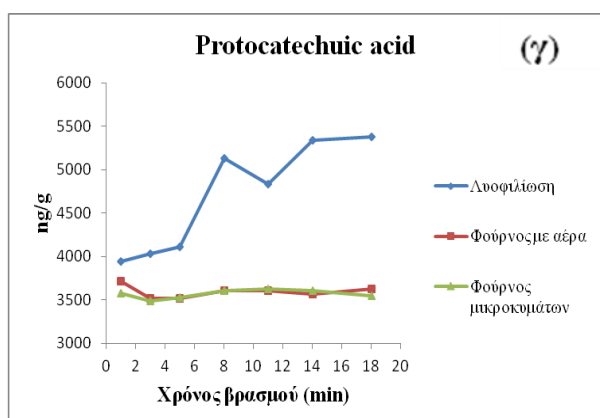
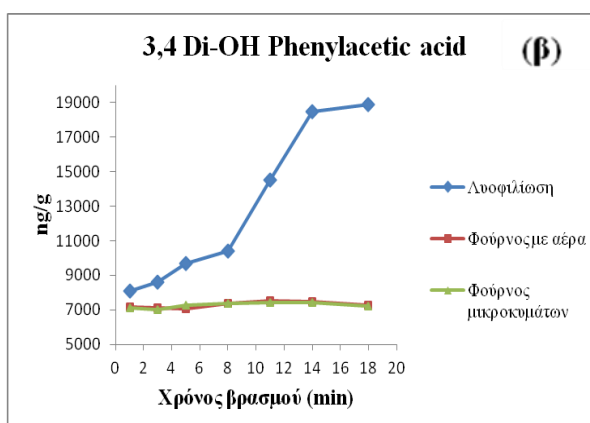
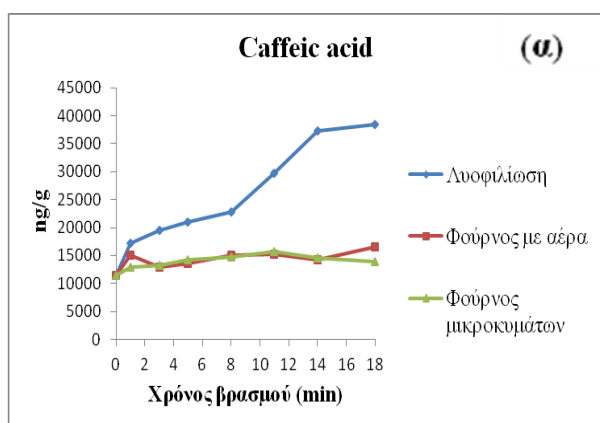
Σχήμα 6.8: Συγκριτική μεταβολή αντιοξειδωτικής ικανότητας (σε mM ισοδυνάμων Trolox) των εξετασθέντων δειγμάτων εμπλουτισμένου ρυζιού σε σχέση με το χρόνο βρασμού και τη μέθοδο ξήρανσης.

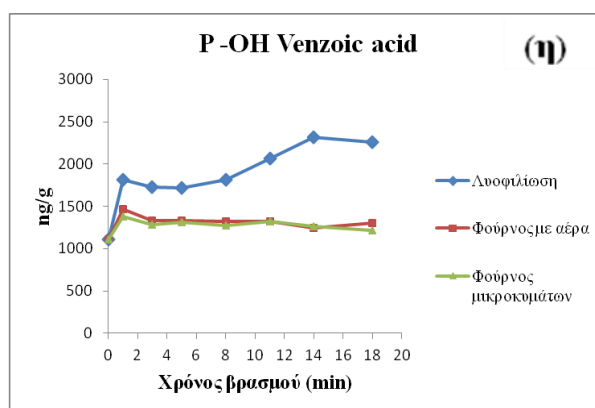
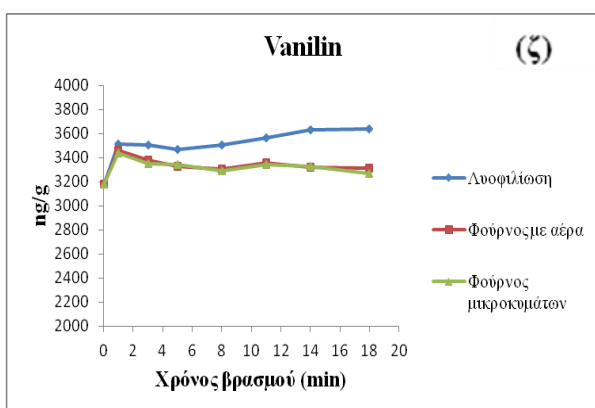
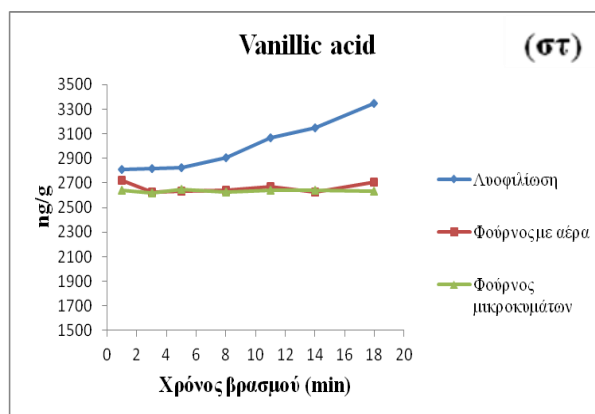
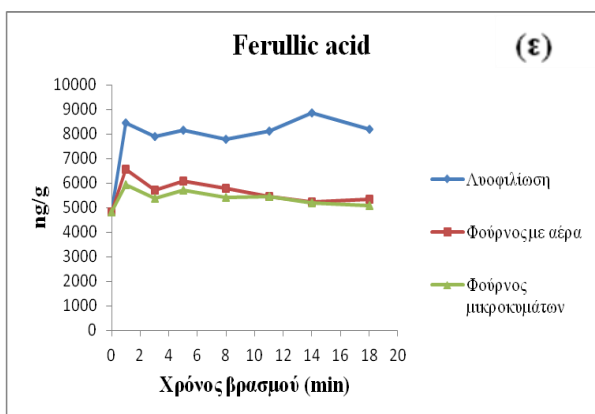
Από το Σχήμα 6.8 παρατηρούμε πως η αντιοξειδωτική ικανότητα του εμπλουτισμένου ρυζιού αυξάνεται όσο αυξάνεται ο χρόνος βρασμού για όλες τις μεθόδους ξήρανσης. Κι εδώ εμφανίζεται ως βέλτιστη μέθοδος ξήρανσης η λυοφιλίωση κι, επιπλέον, ανάμεσα στις υπόλοιπες 2 μεθόδους φαίνεται και πάλι ο φούρνος με αέρα να υπερτερεί ελαφρώς έναντι των μικροκυμάτων. Η συνεχής αύξηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας κατά την ξήρανση με λυοφιλίωση εξηγείται από την αντίστοιχη αύξηση των ολικών πολυφαινολών που φάνηκε και από τη μέθοδο Folin – Ciocalteu (Σχήμα 6.7). Με την ίδια λογική, και πάλι με βάση το Σχήμα 6.7 θα περιμέναμε η αντιοξειδωτική ικανότητα των δειγμάτων ρυζιού που προήλθαν από τις 2 μεθόδους ξήρανσης σε φούρνο να μην μεταβάλλεται σημαντικά, καθώς το πολυφαινολικό τους περιεχόμενο παραμένει σχετικά σταθερό. Κάτι τέτοιο όμως, δε φαίνεται να συμβαίνει. Μια πιθανή ερμηνεία είναι ότι κατά τη διάρκεια της ξήρανσης αναπτύσσονται στα δείγματα θερμοκρασίες της τάξης των 40-50°C. Έτσι, λόγω της θέρμανσης καθώς και της παρουσίας σακχάρων και πρωτεϊνικών μορίων τόσο στο ρύζι όσο και στο δυόσμο, ενδέχεται να εμφανίζονται και φαινόμενα μη

ενζυμικών αντιδράσεων πχ. Maillard, οι οποίες μπορεί να έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή παραπροϊόντων (μελανοϊδίνες) με αυξημένη αντιοξειδωτική δράση (Sharma *et al.*, 2011).

6.2.5 Προσδιορισμός επιμέρους πολυφαινολών εμπλουτισμένου ρυζιού

Τέλος, εξετάστηκε η ποιοτική και ποσοτική σύσταση τόσο του ωμού ρυζιού, όσο και των εμπλουτισμένων δειγμάτων και επιλέχθηκαν να παρουσιαστούν οι μετρήσεις για τις επικρατέστερες από ποσοτική άποψη. Τα αποτελέσματα για το καφεϊκό οξύ, το 3,4 δι- υδρόξυ φαινυλοξικό οξύ, το πρωτοκατεχικό οξύ, το συριγγικό οξύ, το φερουλλικό οξύ, το βανιλικό οξύ, η βανιλίνη και το π- υδρόξυ- βενζοϊκό οξύ παρουσιάζονται σε διαγράμματα στο Σχήμα 6.9., όπου εμφανίζεται η μεταβολή των ποσοτήτων τους ανά γραμμάριο εμπλουτισμένου ρυζιού. Όλες οι αναλύσεις έγιναν με τη μέθοδο GC/MS.





Σχήμα 6.9: Μεταβολή της ποσότητας επιμέρους πολυφαινόλων που περιέχονται στα εξετασθέντα δείγματα εμπλουτισμένου ρυζιού σε σχέση με το χρόνο βρασμού. (α) καφεϊκό οξύ, (β) 3,4 δι- υδρόξυ φαινυλοξικό οξύ, (γ) πρωτοκατεχικό οξύ, (δ) συριγγικό οξύ, (ε) φερουλλικό οξύ, (στ) βανιλλικό οξύ, (ζ) βανιλίνη κι (η) π- υδρόξυ- βενζοϊκό οξύ.

Από τις καμπύλες που αντιστοιχούν στη λυοφιλίωση φαίνεται, απ' όλα τα επιμέρους διαγράμματα του Σχήματος 6.9, πως υπάρχει σαφής αυξητική τάση για τις πολυφαινόλες που εξετάζουμε. Συγκεκριμένα, το καφεϊκό, το φερουλλικό, το συριγγικό και το βανιλλικό οξύ φαίνεται να προϋπάρχουν στον κόκκο του μυλευμένου ρυζιού, γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες (Zhou *et al.*, 2004) και ο εμπλουτισμός να ενισχύει περαιτέρω το περιεχόμενο του ρυζιού για τις πολυφαινόλες αυτές. Αντίθετα, οι υπόλοιπες τέσσερις πολυφαινόλες (3,4 δι- υδρόξυ φαινυλοξικό οξύ, πρωτοκατεχικό οξύ, βανιλίνη και π- υδρόξυ- βενζοϊκό οξύ) φαίνεται να μην υπάρχουν (ή να υπάρχουν σε τόσο μικρές ποσότητες που δεν είναι δυνατό να ανιχνευθούν με τη μέθοδο του GC/MS) και να αποδίδονται πλήρως στον εμπλουτισμό του ρυζιού με το πλούσιο σε πολυφαινόλες υδατικό

εκχύλισμα του δυόσμου. Στις άλλες δύο μεθόδους, παρατηρούμε ότι η ξήρανση εξουδετερώνει την επίδραση του εμπλουτισμού κι έτσι το περιεχόμενο στις συγκεκριμένες πολυφαινόλες δεν φαίνεται να μεταβάλλεται σημαντικά για τους διαφορετικούς χρόνους βρασμού. Ωστόσο, και πάλι ο εμπλουτισμός μπορεί να θεωρηθεί επιτυχής, καθώς το περιεχόμενό τους από το πρώτο κιόλας λεπτό είναι αυξημένο σε σχέση με το αντίστοιχο στο χρόνο μηδέν (0). Η σταθερότητα που παρατηρείται στην ποσότητα των πολυφαινολών μπορεί να εξηγηθεί καθώς παρόλο που, όπως φαίνεται από την καμπύλη της λυοφιλίωσης, υπάρχει αύξηση των συγκεκριμένων πολυφαινολών, όσο αυξάνεται ο χρόνος βρασμού απαιτείται και μεγαλύτερος χρόνος ξήρανσης, για απομάκρυνση της υγρασίας. Έτσι, ουσιαστικά, η διαφορά των ποσοτήτων μεταξύ της ξήρανσης με λυοφιλίωση και των άλλων δύο μεθόδων μας δείχνει την υποβάθμιση λόγω της επίδρασης της θερμοκρασίας κατά την ξήρανση. Τέλος, και με αυτή τη μέθοδο φαίνεται να υπερτερεί η ξήρανση σε φούρνο με αέρα έναντι της ξήρανσης σε μικροκύματα, ως προς τη διατήρηση της ποσότητας των πολυφαινολών.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

7. Πειραματική ανασκόπηση – Συμπεράσματα

Το πειραματικό σκέλος της παρούσας μελέτης χωρίστηκε σε δύο κύρια μέρη καθένα από τα οποία οδήγησε στην εξαγωγή συγκεκριμένων συμπερασμάτων. Το πρώτο μέρος αφορούσε την ανάλυση του υδατικού εκχυλίσματος δυόσμου ως προς το ολικό πολυφαινολικό του περιεχόμενο, την αντιοξειδωτική του ικανότητα και την ποιοτική και ποσοτική περιεκτικότητά του σε απλές πολυφαινόλες σε σχέση με το χρόνο βρασμού.

Στο δεύτερο μέρος μετρήθηκαν δείγματα εμπλουτισμένου ρυζιού για επτά (7) διαφορετικούς χρόνους βρασμού και αποξηραμένα με τρεις (3) διαφορετικές μεθόδους (λυοφιλίωση, φούρνος με αέρα, φούρνος μικροκυμάτων). Οι παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν και πάλι το ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο, η αντιοξειδωτική του ικανότητα και η ποιοτική και ποσοτική περιεκτικότητά σε απλές πολυφαινόλες, καθώς επίσης και το χρώμα σε σχέση με το χρόνο βρασμού και τη μέθοδο ξήρανσης. Επιπλέον, μετρήθηκε η περιεκτικότητα του ρυζιού σε υγρασία σε σχέση με το χρόνο βρασμού.

Συνοπτικά τα συμπεράσματα που προέκυψαν από το σύνολο των πειραμάτων είναι τα εξής:

- ✓ Το υδατικό εκχύλισμα του δυόσμου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον εμπλουτισμό του ρυζιού με φυσικές πολυφαινόλες. Το εκχύλισμα φάνηκε να είναι πλούσιο σε πολυφαινολικά συστατικά, ενώ κατά τα 18 λεπτά βρασμού παρατηρήθηκε διατήρηση του ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου με ελαφρά τάση ανόδου, η οποία επιβεβαιώθηκε και από την ποσοτική ανάλυση επιμέρους πολυφαινολών. Επιπλέον, περίπου σταθερά παρέμειναν και τα επίπεδα της συνολικής αντιοξειδωτικής ικανότητας. Οι κύριες πολυφαινόλες που βρέθηκαν στο εκχύλισμα του δυόσμου είναι το καφεϊκό οξύ, το 3,4 δι-υδρόξυ φαινυλοξικό οξύ, το πρωτοκατεχικό οξύ, το συριγγικό οξύ, το φερουλλικό οξύ, το βανιλικό οξύ, η βανιλίνη και το π- υδρόξυ- βενζοϊκό οξύ.
- ✓ Κατά τα πρώτα λεπτά του βρασμού για τον εμπλουτισμό του ρυζιού παρατηρήθηκε απότομη αύξηση της % περιεκτικότητας σε υγρασία, η οποία συσχετίστηκε με ανάλογα απότομη μείωση της φωτεινότητας (L), αύξηση της ολικής διαφοράς χρώματος (ΔΕ) των κόκκων του ρυζιού και υψηλό ρυθμό αύξησης του πολυφαινολικού τους περιεχομένου. Όλα αυτά υποδηλώνουν ότι

το φαινόμενο της προσρόφησης λαμβάνει χώρα σε έντονο βαθμό κατά τα αρχικά στάδια του βρασμού, ενώ στη συνέχεια φαίνεται να εξασθενεί.

- ✓ Η διαφορά χρώματος κατά τον εμπλουτισμό του ρυζιού είναι αντιληπτή από τα πρώτα κίολας λεπτά βρασμού και για τις 3 μεθόδους ξήρανσης. Παρόλα αυτά, στη μέθοδο της λυοφιλίωσης, τόσο η μείωση της φωτεινότητας (L), όσο και η αύξηση της ολικής διαφοράς χρώματος (ΔE), σταθεροποιείται μετά το 5^ο λεπτό, σε αντίθεση με τις δύο άλλες μεθόδους, όπου η μείωση και η αύξηση, αντίστοιχα, συνεχίζονται μέχρι το 18^ο λεπτό. Η διαφορά αυτή θα μπορούσε να αποδοθεί σε προϊόντα μη ενζυμικής αμαύρωσης (μελανοΐδινες) που, λόγω θερμοκρασίας, αναπτύσσονται στην ξήρανση σε φούρνο με αέρα και φούρνο μικροκυμάτων και όχι κατά τη λυοφιλίωση.
- ✓ Ο εμπλουτισμός του ρυζιού μπορεί να θεωρηθεί επιτυχής, καθώς, σύμφωνα με τα αποτελέσματα των δειγμάτων ρυζιού από λυοφιλίωση, που θεωρείται μη καταστρεπτική μέθοδος, το ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο, οι επιμέρους πολυφαινόλες που μελετήθηκαν και η αντιοξειδωτική ικανότητα του εμπλουτισμένου ρυζιού φάνηκε να αυξάνονται συνεχώς κατά τα 18 λεπτά του βρασμού.
- ✓ Στις μεθόδους ξήρανσης σε φούρνο με αέρα και φούρνο μικροκυμάτων παρατηρούμε πως, τόσο οι ολικές όσο και οι επιμέρους απλές πολυφαινόλες που μετρήθηκαν, παραμένουν πρακτικά αμετάβλητες ως προς την ποσότητα, αλλά πάντα αυξημένες σε σχέση με το πολυφαινολικό περιεχόμενο του λευκού ωμού ρυζιού. Η διαφορά μεταξύ των ποσοτήτων πολυφαινολών των δειγμάτων της ξήρανσης σε φούρνο (με αέρα ή μικροκυμάτων) και αυτών της λυοφιλίωσης, μπορεί να αποδοθεί στην καταστροφή των πολυφαινολών από το φούρνο λόγω θέρμανσης.
- ✓ Αντίθετα, στις δύο αυτές μεθόδους η συνολική αντιοξειδωτική ικανότητα, συνεχίζει να αυξάνεται, με βραδύτερους ρυθμούς σε σχέση με τη λυοφιλίωση, καθ' όλη τη διάρκεια του βρασμού. Η αύξηση αυτή, παρά τη σταθερότητα του ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου πιθανώς να οφείλεται στην παραγωγή μελανοΐδινων, ως αποτέλεσμα μη ενζυμικής καστανώσης (Maillard).
- ✓ Τέλος, σε όλες τις μετρούμενες παραμέτρους (διατήρηση φωτεινότητας και ολικής διαφοράς χρώματος, αύξηση ολικών κι επιμέρους πολυφαινολών,

αύξηση αντιοξειδωτικής ικανότητας), αν εξαιρεθεί η λυοφιλίωση που θεωρείται μη καταστρεπτική μέθοδος, η ξήρανση σε φούρνο με αέρα φάνηκε να υπερτερεί της ξήρανσης σε φούρνο μικροκυμάτων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

8. Βιβλιογραφία

8.1 Ξένη βιβλιογραφία

- Akdogan, M., Tamer, M.N., Cure, E., Cure, M.C., Koroglu, B.K., & Delibas, N. (2007). Effect of Spearmint (*Mentha spicata* Labiatae) Teaw on Androgen Levels in Women with Hirsutism, *Phytotherapy Research*, 21, 444-447.
- Allen, L., Benoist, B., Dary, O., & Hurrell R. (2006). Guidelines on food fortification with micronutrients, (pp.13-26), WHO, FAO.
- Anese, M., Manzocco, L., Nicoli, M. C., & Lerici, C. R. (1999). Antioxidant properties of tomato juice as affected by heating. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 79, 750-754.
- Asrar, Z., Khavarri – Nejad, R. A., & Heidari, H. (2005). Excess manganese effects on pigments of *Mentha spicata* at flowering stage, *Archives of Agronomy and Soil Science*, 51(1), 101 – 107.
- Austin, J.E. (1977). Cereal fortification: an overview. In: Austin JE, ed. Global malnutrition and cereal fortification. Cambridge, Mass, USA: Harvard University Press, pp. 1-7.
- Ballesteros, R, Carreres, R., & Sendra, J. (1996) Notes on Amylose content used as Rice Grain Quality Index in Spain, *Cahiers Options Mediterraneennes*, 15(4), 53-58.
- Banglapedia, (2006). online encyclopaedia: Rice, (banglapedia.search.com.bd)
- Bauernfeind, J.C. & deRitter, E. (1991). Foods considered for nutrient addition: cereal grain products. In J.C. Bauernfeind, P.A. Lachance (Eds.), *_utrient Additions to Food, nutritional, technological and regulatory aspects.* (pp. 143-209). Food and Nutrition Press, Trumbull, CT, USA.
- Bechtel, D.B., & Pomeranz, Y. (1980). The rice kernel Review, *Advances in Cereal Science and Technology III* (pp. 73-113). Ch. 3, The American Association of Cereal Chemists Inc., USA.
- Bell, M.A., Bakker, R.R., Padua D.B., & Rickman J. (2000) Rice Quality Management-Principles and Some Lessons, *Quality assurance in agricultural produce*, edited by G.I. Johnson, Le Van To, Nguyen Duy Duc and M.C. Webb. ACIAR Proceedings 100, pp: 256-257, 306-307.

- Bett – Garber, K.L., Champagne, E.T., Thomson, J.L., & Lea, J. (2012). Relating raw rice colour and composition to cooked rice colour. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 92, 283 – 291.
- Bimakr, M., Rahman, R. A., Taip, F. S., Ganjloo, A., Salleh, L. M., Selamat, J., Hamid, A., & Zaidul, I.S.M. (2011). Comparison of different extraction methods for the extraction of major bioactive flavonoid compounds from spearmin (*Mentha spicata* L.) leaves. *Food and Bioproducts Processing*, 89, 67 – 72.
- Birosova, L., Mikulasova, M., & Vaverkova, S. (2005). Antimutagenic effect of phenolic acids, *Biomed Pap Med Fac Univ Palacky Olomouc Czech Repub.* 149(2), 489-91.
- Boisen, S., Duldulao, J.B.A., Mendoza, E.M.T., & Juliano, B.O., (2001). Comparative Protein Digestibility in Growing Rats of Cooked Rice and Protein Properties of Indica and Japonica Milled Rices, *Journal of Cereal Science*, 33(2), 183-190.
- Casiraghi, M.C., Brighenti, F., Pelegrini, N., Leopardi, E., & Testolin, G. (1993). Effect of Processing on Rice Starch Digestibility: Evaluated by in Vivo and in Vitro Methods, *Journal of Cereal Science*, 17, 147-154.
- Chauhan, R.S., Kaul, M.K., Shahl, A.K., Kumar, A., Ram, G., & Tawa, A. (2009). Chemical composition of essential oils in *Mentha spicata* L. accession [IIIM(J)26] from north-west Himalayan region, India. *Industrial Crops and Products*, 2, 654 – 656.
- Codex General Principles for the Addition of Essential Nutrients to Foods (GL 9-1987).
- Codex Alimentarius. (1994) General principles of the addition of essential nutrients to food. V.4 Joint Food and Agriculture Organization/World Health Organization Food Standards Programme. Rome: FAO.
- Cort, W. M., Borenstein, B., Harley, J.H., Osadca, M., & Scheiner, J. (1976) Nutrient stability of fortified cereal products, *Food Technology*, 30(4), 52-62.
- Dawe, D., Robertson, R., & Unnevehr, L., Golden rice: what role could it play in alleviation of vitamin A deficiency?, *Food Policy*, 27, 541–560.
- Dexter, P.B. (1998). Rice Fortification for Developing Countries, OMNI/USAID.
- Dorman D. H.J., Kosar M., Kahlos K., Holm Y., & Hiltunen R (2003). Antioxodant properties and composition of aqueous extracts from *Mentha* species, hybrids, varieties and cultivars. *J.Agric. Food Chem.*, 5, 4563-4569.

- Eggum, B.O., Juliano, B.O., Perez, C.M., & Acedo, E.F. (1993) The resistant starch, undigestible energy and undigestible protein contents of raw and cooked milled rice, *Journal of Cereal Science*, 18(2), 159-162.
- Ellepola S. W., & Ma C.Y. (2006). Thermal properties of globulin from rice (*Oryza sativa*) seeds, *Food Research International*, 39(3), 257-264.
- Evers, T., & Millar, S. (2002) Cereal Grain Structure and Development: Some Implications for Quality, *Journal of Cereal Science*, 36(3), 261-269.
- FAO. (1996). Food and Agriculture Organization. Technical consultation on food fortification: technology and quality control. Report of an FAO technical meeting held in Rome, 20-23 November 1995, Rome.
- FAO. (1997). Food Fortification: Technology and Quality Control, In FAO Food And Nutrition Paper, 60, 20-23 November 1995, Rome, reprinted.
- FAO (2004). Food Outlook, No. 3-4, <http://www.fao.org>.
- FAO (2012). FAO Rice Market Monitor – April 2012, Volume XV – Issue No.2.
- Finocchiaro, F., Gianinetti, A., Ferrari, B., Pellegrini, N., & Galaverna G. (2004). Antioxidant Characterization of “Red rice”, Challenges and Opportunities for Sustainable Rice-based production Systems, Torino, Italy, 13-15 September.
- Frei, M., & Becker, K. (2005). On Rice, Biodiversity & Nutrients, Institute of Animal Production in the Tropics and Subtropics (480B), Department of Aquaculture Systems and Animal Nutrition, University of Hohenheim, Stuttgart, Germany, 17 March.
- Fresco, L. (2005). Rice is Life, *Journal of Food Composition and Analysis*, 18, 249-252.
- Grant, P. (2010). Spearmint Herbal Tea has Significant Anti – androgen Effects in Polycystic Ovarian Syndrome. A randomized Controlled Trial. *Phytotherapy Research*, 24, 186 – 188.
- Grist, D.H. (1986). Rice Annual: Rice, 6th ed., FAO, Singapore, Longman Singapore Publishers.
- Guimaraes, R., Barreira, J.C.M., Barros, L., Carvalho, A.M., & Ferreira, I.C.F.R. (2011). Effects of oral dosage form and storage period on the antioxidant properties of four species used in traditional herbal medicine, *Phytotherapy Research*, 25, 484- 492.

- Hamaguchi, T., Ono, K., Murase, A., & Yamada, M. (2009). Phenolic compounds prevent Alzheimer's pathology through different effects on amyloid β aggregation pathway. *The American Journal of Pathology*, 175(6), 2557 – 2565
- Hamilton, R.S. (2006). How many Rice Varieties Are There?, *Rice Today*, October-December.
- Han, X-Z., & Hamaker, B.R. (2001)., Amylopectin Fine Structure and Rice Starch Paste Breakdown, *Journal of Cereal Science*, 34(3), 279-283.
- Harrington, S.P.M. (1997). Earliest Rice, *Archaeology*, Online News, June 11, <http://www.archaeology.org/online/news/rice.html>.
- Henry, R.J. (1996). Cereal Grain Quality (1st ed., pp. 55, 65 – 66), Chapman and Hall, UK.
- Henry J., & Chapman C. (2002). (eds) The Nutrition Handbook for Food Processors, 2002 Woodhead Publishing, CRC press, pp. 75, 196, 200-201.
- Hoffpauer, D.W. (1992). Rice Enrichment for Today. *Cereal Foods World*, 37, 757-759.
- Hohn T., & Leisinger K.M. (eds), (1999). Biotechnology of food crops in developing countries. Springer Wien, New York., pp. 39 – 47.
- Honesey, R. C. (1986). Principles of Cereal Science and Technology (1st ed., pp. 19-22, 47, 85-86, 101, 109, 159-162, 167-178, 133-142). The American Association of Cereal Chemists Inc, USA.
- Hu E.A., Pan A., Malik V., & Sun Q. (2012). White rice consumption and risk of type 2 diabetesQ meta-analysis and systematic review. *British Medical Journal*, 344:e1454.
- International Rice Research Institute, IRRI, 2002, Morphology of the Rice (www.training.irri.org).
- International Year of Rice (IYR), 2004, FAO, www.fao.org/rice2004.
- Johnson, L.E. (1994). Vitamin and mineral fortification of foods, *Food Technology*, 48(7), 124.
- Johnson, L. E. (1995). IFT Annual Meeting, Technological aspects of food fortification. [Symposium], p. 92.
- Juliano, B.O. (1985a). Polysaccharides, proteins and lipids of rice. In B.O. Juliano (Ed.), *Rice Chemistry and Technology* (2nd ed., pp. 84-85), The American Association of Cereal Chemists Inc, Minnesota, USA.

- Juliano, B.O. (1985b). Rice Chemistry and Technology, The American Association of Cereal Chemists Inc, USA, 2nd ed., pp.7-8, 84, 330, 403-408.
- Juliano, B.O. (2001). Asian perspective on Rice Sensory Quality, *Cereal Foods World*, 46(11), 531-532.
- Jung, U.J., Lee, M.K., Park, Y.B., Jeon, S.M., & Choi, M.S. (2006). Antihyperglycemic and antioxidant properties of caffeic acid in db/db mice, *The Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*. 318(2), 476-83.
- Kanatt, S.R., Chander, R., & Sharma, A. (2007). Antioxidant potential of mint (*Mentha spicata* L.) in radiation-processed lamb meat, *Food Chemistry*, 100, 451-458.
- Kapanidis, A.N., & Lee, T.C. (1996). Novel method for the production of color-compatible ferrous sulfate-fortified simulated rice through extrusion, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 44(2), 522-525.
- Karmas, E., & Harris, R.S., (1988). Nutritional Evaluation of Food Processing, (pp. 108-110, 642-643), an Avi Book, NY, USA.
- Kiselova, Y., Ivanova, D., Chervenkov, T., Gerova, D., Galunska, B., & Yankova, T. (2006). Correlation between in vitro antioxidant activity and polyphenol content of aqueous extracts from Bulgarian herbs. *Phytotherapy Research*, 20, 961-965.
- Kivilompolo, M., & Hyotylainen, T. (2007). Comprehensive two-dimensional liquid chromatography in analysis of Lamiaceae herbs: characterization and quantification of antioxidant phenolic acids, *Journal of Chromatography A*, 1145, 155-164
- Lamberts, L., Bie, E.D., Vandeputte, G.E., Veraverbeke, W.S., Derycke, V., De Man, W., & Delcour, J.A. (2007). Effect of milling on colour and nutritional properties of rice, *Food Chemistry*, 100, 1496–1503.
- Latham, A.J.H., (1998). Rice: The Primary Commodity, Routledge, London, pp. 3-6.
- Lotfi, M. (1996). Micronutrient fortification of foods: Current practices, research and opportunities, MI & IAC.
- Luh, B.S. (1991). *Rice Utilization* (2nd ed., pp. 363-365), An AVI Book, USA.
- Lv, B., Li, B., Chen S., Chen J., & Zhu B. (2009). Comparison of color techniques to measure the color of parboiled rice. *Journal of Cereal Science*, 50, 262 – 265.
- Mannion, A.M. (1999). Domestication and the origins of agriculture: an appraisal, *Progress in Physical Geography*, 23(1), 37.

- Meneses, R.,(2004). *The Art of Rice: Symbol and Meaning in Southeast Asian Village Tradition*, UCLA, Center for Southeast Asian Studies, www.international.ucla.edu.
- Minato, K., Miyake, Y., Fukumoto, S., Yamamoto, K., Kato, Y., Shimomura, Y., & Osawa, T. (2002). Lemon flavonoid, eriocitrin, suppresses exercise-induced oxidative damage in rat liver, *Life Sciences*, *72*, 1609-1616.
- Miyake, Y., Yamamoto, K., Tsujihara, N., & Osawa, T. (1998). Protective effects of lemon flavonoids on oxidative stress in diabetic rats, *Lipids* *33*(7), 689-695.
- Miyake, Y., Suzuki, E., Ohya, S., Fukumoto, S., Hiramitsu, M., Sakaida, K., Osawa, T., & Furuichi Y. (2006). Lipid-lowering effect of eriocitrin, the main flavonoid in lemon fruit, in rats on a high-fat and high-cholesterol diet, *Journal of Food Science* *71*(9), 633-637.
- Mourtzinou, I., Konteles, S., Kalogeropoulos, N., & Karathanos V.T. (2009). Thermal oxidation of vanillin affects its antioxidant and antimicrobial properties, *Food Chemistry*, *114*, 791 – 797.
- Mujoo, R., Chandrashekar, A., & Zakiuddin Ali, S. (1998). Rice Protein Aggregation During the Flaking Process, *Journal of Cereal Science*, *28*(2), 187-194.
- Nicoli, M. C., Anese, M., Parpinel, M. T., Franceschi, S., & Lericci, C. R. (1997). Loss and/or formation of antioxidants during food processing and storage. *Cancer Letters*, *114*, 71 – 74.
- Ntanos D., (2001). Evolution of rice research and production in Greece: International Rice Commission Newsletter , *50* ,43-48.
- Nutriview (2003) Mandatory food enrichment, special issue, pp. 2-12.
- OMNI (Opportunities for Micronutrient Interventions). (1994). Micronutrient Fortification and Enrichment of P.L. 480. OMNI-John Snow, Inc., Rosslyn, VA, USA.
- Ong, M. H., & Blanshard, J. M.V. (1995). Texture determinants in cooked, parboiled rice. I: Rice starch amylose and the fine structure of amylopectin, *Journal of Cereal Science*, *21*(3), 251-259.
- Owens, G. (2001). *Cereals processing technology, Part II*, CRC Press, NY, USA.
- Padmini, E., Prema, K., Geetha, B.V., & Rani, M.U. (2008). Comparative study on composition and antioxidant properties of mint and black tea extract, *International Journal of Food Science and Technology*, *43*, 1887-1895.

- Panlasigui, L.N., Thompson, L.U., Juliano, B.O., Perez, C.M., Yiu, S.H., & Greenberg, G.R. (1991). Varieties with similar amylose content differ in starch digestibility and glycemic response in humans, *American Journal of Clinical Nutrition*, *54*, 871 - 876.
- Papageorgiou, V., Mallouchos, A., & Komaitis, M. (2008). Investigation of the antioxidant behavior of air- and freeze- dried aromatic plant materials in relation to their phenolic content and vegetative cycle, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *56*, 5743-5752.
- Pearson, W., Fletcher ,R.S., Kott, L.S., & Hurtig, M.B. (2010). Protection against LPS-induced cartilage inflammation and degradation provided by a biological extract of *Mentha spicata*, *BMC Complementary and Alternative Medicine*, *10*, 19 – 30.
- Prathepha, P., Daipolmak, V., Samappito, S., & Baimai, V. (2005). An Assessment of Alkali Degradation, Waxy Protein and Their Relation to Amylose Content in Thai Rice Cultivars, *Science Asia*, *31*, 69-75.
- Rahman, I. A., Ismail, J., & Osman, H. (1997). Effect of nitric acid digestion on organic materials and silica in rice husk, *Journal of Material Chemistry*, *7*(8), 1505– 1507.
- Russo, S. (1994)., Breeding and Genetical Research in Italian Rice, Proceedings of the workshops, 7-10/11/1994, Szarvas, Hungary, *Cahiers Options Mediterraneennes*, *8*, Montpellier (France).
- Rutger, J.N., & Grant, W.R. (1980). Energy use in rice production. pp. 93–98. In: Pimentel, D., Handbook of energy utilization in agriculture. CRC Press, Inc., Boca Raton, FL.
- Schaaf. (1995). Basics Extrusion, Scaaf technologie GmbH, betriebs- Und Wartungsanleitung.
- Sharma, P., & Gujral, G. S. (2011). Effect of sand roasting and microwave cooking on antioxidant activity of barley. *Food Research International*, *44*, 235–240.
- Schueneman, T.J., Coale. F.J., & Jones, D.B. (1993). An Overview of Florida Rice, University of Florida, Fact Sheet AGR-64, 1-4.
- Schuler, P. (1987). Food enrichment from the technological point of view, *Bibliotheca 'Nutritio et Dieta'*, *40*, 100-107.

- Semwal, A.D., Sharma, G.K., & Arya S.S. (1995). Flavour degradation in dehydrated convenience foods: in carbonyls in quick-cooking rice and Bengalgram dhal, *Food Chemistry*, 57(2), 233-238.
- Shiva, V. (2001). World in a Grain of Rice, *The Ecologist*, Dec 2000/Jan 2001.
- Singh, V., Okadome, H., Toyoshima, H., Isobe, S., & Ohtsubo, K. (2000). Thermal and Physicochemical Properties of Rice Grain, Flour and Starch, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(7), 2639-2642.
- Takemoto-Kuno, Y., Suzuki, K., Nakamura, S., Satoh, H., & Ohtsubo, H. (2006). Soluble Starch Synthase I Effects Differences in Amylopectin Structure between indica and japonica Rice Varieties, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 9234-9239.
- Tantawi, B.A., & Sa, G. (2004). Role of Agronomic Practices in Improving Quality and Nutritional value of rice Grains, *Challenges and Opportunities for Sustainable Rice-based production Systems*, Torino, Italy, 13-15 September.
- Telci, I., Demirtas, I., Bayram, E., Arabaci, O., & Kacar, O. (2010). Environmental variation on aroma components of pulegone/piperitone rich spearmint (*Mentha spicata* L), *Industrial Crops and Products*, 32, 588-592.
- Tetens, I., Biswas, S.K., Glitso, L.V., Kabir, K.A., Thilsted, S.H., & Choudhury, N.H. (1997). Physico-chemical Characteristics as Indicators of Starch Availability from Milled Rice, *Journal of Cereal Science*, 26(3), 355, 360.
- Thompson, J.F. (2003). Principles of Rice Drying, Rice Quality Workshop (www.plantsciences.ucdavis.edu/ucceRice/quality).
- Triantaphyllou, K., Blekas, G., & Boskou, D. (2001). Antioxidative properties of water extracts obtained from herbs of the species Lamiaceae, *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 52(4), 313 – 317.
- Tuley, L. (1991). The rice revolution, *Food Manufacture*, 66(11), 23-26.
- USDA Nutrient Data Laboratory. (2011). <http://www.nal.usda.gov>.
- Wiese, D. (2000). Ultra Rice Technology, www.path.org.
- Wolever, T.M.S., Jenkins, D.J.A., & Kalmusky, J. (1986). Comparison of regular and parboiled rices: explanation of discrepancies between reported glycemic responses to rice, *Nutrition Research*, 6, 349, 355-356.
- Yeh, A.I., & Li, J.Y. (1996). A Continuous Measurement of Swelling of Rice Starch During Heating, *Journal of Cereal Science*, 23(3), 277-281.

- Zhou, Z., Robards, K., Helliwell, S., & Blanchard, C. (2002). Ageing of Stored Rice: Changes in Chemical and Physical Attributes, *Journal of Cereal Science*, 35,65-74.
- Zhou, Z., Robards, K., Helliwell, S., & Blanchard, C. (2004). The distribution of phenolic acids in rice, *Food Chemistry*, 87(3), 401-404.
- Zhu, Q., Zheng, X., Luo, J., Gaut, B.S., & Ge, S. (2007). Multilocus Analysis of Nucleotide Variation of *Oryza sativa* and Its Wild Relatives: Severe Bottleneck during Domestication of Rice, *Molecular Biology and Evolution*, 24, 875-876.
- Zohary, D., & Hopf, M. (2000). Domestication of plants in the Old World. 3rd ed. New York: Oxford University Press, p. 666.

8.2 Ελληνική Βιβλιογραφία

- Stein G. – Κόρνη Β., Θεραπευτικά Βότανα Υγείας και Ομορφιάς (Δεντρολούλουδα στο σπίτι με τη φροντίδα σας) Κ. Στρουμπούκης, 32.
- Βάρβογλης Α. (2008). Η χημεία στο πιάτο – θεραπευτικά και μικροθρεπτικά συστατικά των τροφών, Εκδόσεις Κάτοπτρο, 110-111.
- Γκαλαγκανίδου Σ. (2009). Παραγωγική διαδικασία, βιομηχανική επεξεργασία, τυποποίηση, συσκευασία, αποθήκευση του ρυζιού στην περιοχή Χαλάστρα Θεσσαλονίκης, Πτυχιακή διατριβή, Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης.
- Δημόπουλος Ι. (1987). Τεχνολογία Σιτηρών Ι, ΟΕΔΒ, 63 – 70.
- Ηγουμενίδης Π. (2011). Εμπλουτισμός πορτοκαλοχυμού με ενθυλακωμένες μορφές πολυφαινολών μελισσόχορτου (*Melissa officinalis*), Μεταπτυχιακή διατριβή, ΤΕΙ Αθήνας.
- Καραμάνος Α.Ι. (1999). Τα Σιτηρά των θερμών Κλιμάτων, Αραβόσιτος-Σόργο-Ρύζι-Κεχρί, Εκδόσεις Παπαζήση, Αθήνα, 249-263.
- Κογιάννου Δ. (2011). Φυσικά αντιοξειδωτικά, αντιοξειδωτική δράση και in vitro βιολογική δράση αφεψημάτων από ελληνικά βότανα, Μεταπτυχιακή διατριβή, Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο.
- Κυρίτση Α. (2009). Μελέτη μεθόδων εμπλουτισμού ρυζιού, Διδακτορική διατριβή, Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο.

Ψιλάκης Νίκος & Μαρία (2002). Τα βότανα στην κουζίνα – μαγειρική με επιλογές από το φαρμακείο της φύσης, Εκδόσεις ΚΑΡΜΑΝΩΡ, 55.

8.3 Ηλεκτρονική βιβλιογραφία

<http://banglapedia.search.com.bd>

www.chaiudom.net

<http://www.terresdeau.gr>