



**ΧΑΡΟΚΟΠΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ**  
**ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΔΙΑΙΤΟΛΟΓΙΑΣ – ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ**  
**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ – ΒΙΟΧΗΜΕΙΑΣ –**  
**ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕ ΘΕΜΑ:

***«ΔΙΑΧΥΣΗ ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗ  
ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ. ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΚΑΤΑ  
ΤΟΝ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟ ΤΟΥ ΡΥΖΙΟΥ»***

**ΣΕΡΓΙΟΣ ΙΩΣΗΦΙΔΗΣ**

**A.M.: 21214**

**Επιβλέπων: Βάιος Καραθάνος**

Τριμελής Επιτροπή

Βάιος Καραθάνος, Καθηγητής Χαροκοπείου Πανεπιστημίου

Νικόλαος Καλογερόπουλος, Αναπληρωτής Καθηγητής Χαροκοπείου Πανεπιστημίου

Σταυριανός Γιαννιώτης, Καθηγητής Γ.Π.Α.

**Αθήνα, 2016**

στους γονείς μου Βασίλη και Γαλήνη...

## Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες και την ευγνωμοσύνη μου στον επιβλέποντα καθηγητή μου κ.Βάιο Καραθάνο για την ανάθεση του θέματος, την εμπιστοσύνη του, το ενδιαφέρον του, αλλά και τον χρόνο που διέθεσε για την διεκπεραίωση της διπλωματικής εργασίας. Η καθοδήγησή του και οι συμβουλές του ήταν καθοριστικές για το τελικό αποτέλεσμα.

Ιδιαίτερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον υποψήφιο διδάκτορα Παναγιώτη Ιγουμενίδη για την αμέριστη και πολύτιμη βοήθειά του, την υπομονή του, καθώς και τον χρόνο που αφιέρωσε για την περάτωση της παρούσας εργασίας. Οι σημαντικές υποδείξεις και συμβουλές του καθ' όλη τη διάρκεια υλοποίησης της μελέτης ήταν καθοριστικής σημασίας. Η συνεργασία μαζί του μου πρόσφερε πολλά εφόδια, καθώς και τεχνικές και επιστημονικές γνώσεις για την μετέπειτα ζωή μου. Τον ευχαριστώ, διότι δεν μου έμαθε τι να σκέφτομαι, αλλά πώς!

# Περιεχόμενα

|                                                                                                     |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....</b>                                                                                | <b>6</b>  |
| <b>ABSTRACT.....</b>                                                                                | <b>7</b>  |
| <b>A) ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>                                                                      | <b>8</b>  |
| 1. Ρύζι.....                                                                                        | 8         |
| 1.1 Γενικά.....                                                                                     | 8         |
| 1.2 Σύσταση – Διατροφική αξία.....                                                                  | 9         |
| 1.2.1 Υδατάνθρακες – Σάκχαρα – Φυτικές ίνες.....                                                    | 9         |
| 1.2.2 Πρωτεΐνες.....                                                                                | 10        |
| 1.2.3 Λιποειδή.....                                                                                 | 11        |
| 1.2.4 Μέταλλα – Βιταμίνες.....                                                                      | 12        |
| 1.2.5 Φαινολικά – Αντιοξειδωτικά.....                                                               | 12        |
| 2. Φαινολικά οξέα.....                                                                              | 15        |
| 2.1 Χημική δομή και πηγές.....                                                                      | 15        |
| 2.2 Αντιοξειδωτική δράση.....                                                                       | 17        |
| 2.3 Βιοδιαθεσιμότητα.....                                                                           | 18        |
| 3. Εμπλουτισμένα τρόφιμα.....                                                                       | 21        |
| 3.1 Εμπλουτισμός τροφίμων – Γενικά.....                                                             | 21        |
| 3.2 Εμπλουτισμός ρυζιού.....                                                                        | 22        |
| 3.2.1 Ρύζι υδροθερμικής επεξεργασίας.....                                                           | 22        |
| 3.2.2 Εμπλουτισμός ρυζιού με βιταμίνες και αρωματικές ενώσεις.....                                  | 23        |
| 3.2.3 Εμπλουτισμός ρυζιού με μέταλλα και αντιοξειδωτικά.....                                        | 24        |
| 4. Διάχυση συστατικών στο ρύζι και άλλα τρόφιμα.....                                                | 27        |
| 4.1 Μοντελοποίηση διάχυσης νερού κατά την ενυδάτωση κόκκων ρυζιού-<br>Βιβλιογραφική ανασκόπηση..... | 32        |
| 4.2 Διάχυση συστατικών σε άλλα τρόφιμα.....                                                         | 39        |
| <b>B) ΣΚΟΠΟΣ.....</b>                                                                               | <b>43</b> |
| <b>Γ) ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>                                                                    | <b>44</b> |
| <b>Γ1) Υλικά &amp; Μέθοδοι.....</b>                                                                 | <b>44</b> |
| 1. Εκχύλισμα βοτάνου.....                                                                           | 44        |
| 1.1 Προετοιμασία υδατικών εκχυλισμάτων βοτάνου.....                                                 | 44        |

|                                                                                                                                                           |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1.2 Παραλαβή δειγμάτων ξηρού εκχυλίσματος βοτάνου.....                                                                                                    | 45        |
| 1.3 Προετοιμασία των δειγμάτων αποξηραμένου υδατικού εκχυλίσματος<br>δυόσμου για χημική ανάλυση.....                                                      | 46        |
| 1.4 Αντίδραση σιλυλίωσης.....                                                                                                                             | 47        |
| 1.5 Προσδιορισμός πολυφαινολικών συστατικών με αέρια χρωματογραφία/<br>φασματοσκοπία μάζας (GC/MS).....                                                   | 48        |
| 2. Ρύζι – Ρυζάλευρο.....                                                                                                                                  | 50        |
| 2.1 Εμπλουτισμός δειγμάτων ρυζιού και ρυζάλευρου έπειτα από βρασμό σε<br>εκχύλισμα βοτάνου διαφορετικών πυκνοτήτων.....                                   | 50        |
| 2.2 Χημικές αναλύσεις σε αποξηραμένο – εμπλουτισμένο ρύζι και ρυζάλευρο                                                                                   |           |
| 2.2.1 Κονιορτοποίηση και ζύγιση δειγμάτων ρυζιού και ρυζάλευρου....                                                                                       | 52        |
| 2.2.2 Εκχύλιση πολυφαινολικών συστατικών από δείγματα ρυζιού και<br>ρυζάλευρου.....                                                                       | 53        |
| 2.2.3 Προσδιορισμός φαινολικών οξέων σε εκχυλίσματα ρυζιού και<br>ρυζάλευρου με αέρια χρωματογραφία/φασματοσκοπία μάζας<br>(GC/MS).....                   | 54        |
| 2.2.4 Εκτίμηση ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου στα μεθανολικά<br>εκχυλίσματα εμπλουτισμένου ρυζιού και ρυζάλευρου με τη μέθοδο<br>Folin–Ciocalteu..... | 54        |
| 2.2.5 Στατιστική ανάλυση αποτελεσμάτων.....                                                                                                               | 56        |
| 3. Μελέτη διάχυσης φαινολικών οξέων στο ρύζι.....                                                                                                         | 56        |
| 3.1 Εκτίμηση του συντελεστή διάχυσης με εφαρμογή της εξίσωσης του Fick..                                                                                  | 56        |
| <b>Γ2) ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....</b>                                                                                                                   | <b>60</b> |
| 4. Χημική ανάλυση υδατικού εκχυλίσματος δυόσμου.....                                                                                                      | 60        |
| 5. Χημική ανάλυση δειγμάτων εμπλουτισμένου ρυζιού και ρυζάλευρου κατά τον<br>βρασμό.....                                                                  | 61        |
| 6. Εκτίμηση του συντελεστή διάχυσης D για τα επιμέρους φαινολικά οξέα.....                                                                                | 70        |
| <b>Δ) ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ.....</b>                                                                                                                  | <b>74</b> |
| <b>Ε) ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>                                                                                                                               | <b>77</b> |
| <b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....</b>                                                                                                                                     | <b>86</b> |

## Περίληψη

Στην παρούσα πτυχιακή μελέτη έγινε μια προσπάθεια εμπλουτισμού του λευκού μυλεμένου ρυζιού με αντιοξειδωτικά συστατικά, που προέρχονται από υδατικά εκχυλίσματα δυόσμου. Ο κυριότερος στόχος ήταν η διερεύνηση της σχέσης μεταξύ της συγκέντρωσης ορισμένων φαινολικών οξέων, που περιέχονταν στα εκχυλίσματα βοτάνου διαφόρων συγκεντρώσεων, και του βαθμού απορρόφησής τους στους κόκκους του ρυζιού κατά τη διάρκεια του βρασμού. Επιπλέον, υπολογίστηκαν οι τιμές των πιθανών συγκεντρώσεων ισορροπίας των συστατικών στο εμπλουτισμένο ρύζι και εκτιμήθηκαν οι συντελεστές διάχυσης των επιμέρους μικροσυστατικών στους κόκκους του ρυζιού, με την εφαρμογή της εξίσωσης του 2<sup>ου</sup> νόμου του Fick για τη διάχυση.

Αρχικά, παρασκευάστηκαν τα υδατικά εκχυλίσματα δυόσμου διαφορετικών συγκεντρώσεων, μέσα στα οποία πραγματοποιήθηκε ο βρασμός του λευκού μυλεμένου ρυζιού. Ως προς το περιεχόμενο του υδατικού εκχυλίσματος, φάνηκε ότι τα επικρατέστερα φαινολικά οξέα ήταν το καφεϊκό και το 3,4-διυδροξυ-φαινυλοξικό, ενώ σε μικρότερες συγκεντρώσεις βρέθηκαν και άλλα υδροξυβενζοϊκά και υδροξυκιναμωμικά οξέα. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων εμπλουτισμού έδειξαν ότι η διαδικασία ήταν επιτυχής, καθώς το τελικό εμπλουτισμένο προϊόν υπερτερούσε ποσοτικά ως προς τα εξετασθέντα φαινολικά συστατικά σε σχέση με το αρχικό λευκό ρύζι. Ακόμη, φάνηκε ότι υπήρχε γραμμική αύξηση της προσροφούμενης ποσότητας τόσο των ολικών πολυφαινολών, όσο και των επιμέρους μικροσυστατικών στο εσωτερικό των κόκκων ρυζιού, σε σχέση με τη συγκέντρωση εκχυλίσματος βοτάνου και το χρόνο βρασμού, χωρίς όμως αυτή να είναι παράλληλα και αναλογική. Επιπροσθέτως, διερευνήθηκε η προσέγγιση του σημείου κορεσμού του ρυζιού σε φαινολικές ουσίες και φάνηκε ότι η συγκέντρωση ισορροπίας των επιμέρους συστατικών επιτεύχθηκε, ενώ κυμαινόταν σε διαφορετικά επίπεδα για κάθε διαφορετική συγκέντρωση εκχυλίσματος. Τέλος, υπολογίστηκαν οι συντελεστές διάχυσης ορισμένων φαινολικών οξέων στο ρύζι κατά τη διάρκεια του βρασμού, ύστερα από την προσαρμογή των υπολογιστικών επί των πειραματικών τιμών των συγκεντρώσεων των μικροσυστατικών στο εμπλουτισμένο προϊόν. Οι συντελεστές διάχυσης που προέκυψαν για τα εξετασθέντα φαινολικά οξέα κυμαινόταν στο εύρος  $0,38-3,18 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ , για όλες τις διαφορετικές συγκεντρώσεις υδατικού εκχυλίσματος δυόσμου.

## Abstract

In this study, an attempt was made to fortify white milled rice with antioxidants compounds, derived from spearmint aqueous extracts. The main objective was to examine the correlation between the concentration of some phenolic acids, contained in herbal extracts of different concentration, and their rate of absorption in rice grains during cooking. Furthermore, the values of the potential equilibrium concentrations of these compounds in fortified rice flour were estimated and subsequently their diffusivity in rice kernels were evaluated by applying the equation of Fick's 2<sup>nd</sup> law of diffusion.

In the first place of this study, spearmint aqueous extracts of different content of phytochemicals compounds were prepared and afterwards rice fortification took place in each one of these solutions. The predominant phenolic acids contained in the initial aqueous extract were caffeic and 3,4-dihydroxyphenylacetic acid, while other hydroxybenzoic and hydroxycinnamic acids were detected in lower concentrations. The rice enrichment process was deemed successful, since the phenolic content of the final fortified product was much higher from that of the initial white rice. In addition, a linear increase in the amount of total polyphenols, as long as the specific phenolic acids in rice kernels, was observed relating to herbal extraction concentration and boiling time, without being proportional, however. Furthermore, the approach of rice saturation in phenolic substances was examined and achieved, while the equilibrium concentration of the examined acids fluctuated in different levels for various extract concentration. Finally, diffusion coefficients of individual phenolics in rice during cooking were estimated after the fitting of computational values on the experimental ones of the concentration of micronutrients in the fortified product. The estimated diffusion coefficients for the specific phenolic acids were fluctuated between  $0,38-3,18 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ , for all different concentrations of the spearmint aqueous extract.

## **A) Θεωρητικό Μέρος**

### **1. Ρύζι**

#### **1.1 Γενικά**

Το ρύζι (*Oryza Sativa L.*) είναι ένα από τα σημαντικότερα και ευρέως καταναλισκόμενα τρόφιμα στον κόσμο, καθώς καλύπτει ένα μεγάλο μέρος της ημερήσιας ενεργειακής πρόσληψης για περισσότερο από το μισό του παγκόσμιου πληθυσμού. Γενικότερα, θεωρείται ένα ετήσιο ημι-υδρόβιο, μονοκοτυλήδονο φυτό της οικογένειας των Ποοειδών (*Poaceae*) ή Αγρωστωδών (*Gramineae*). Έως σήμερα έχουν αναγνωριστεί περίπου 20 είδη του γένους *Oryza*, ωστόσο το μεγαλύτερο μέρος του ρυζιού που καλλιεργείται είναι το *Oryza sativa L.* Λόγω της μακράς ιστορίας της καλλιέργειάς του και της επιλογής του σε διαφορετικά οικοσυστήματα, το είδος *O. sativa* έχει αποκτήσει ένα ευρύ φάσμα προσαρμοστικότητας και ανοχής, έτσι ώστε να μπορεί να καλλιεργηθεί σε μια ποικιλία συστημάτων νερού-εδάφους (Juliano, 1993).

Το ρύζι αποτελεί πηγή θρεπτικών συστατικών για 17 χώρες της Ασίας και του Ειρηνικού, 8 χώρες της Αφρικής, 9 χώρες της Βόρειας & Νότιας Αμερικής και Καραϊβικής και μια της Εγγύς Ανατολής (FAO, 2015; Kennedy, 2002). Όσον αφορά τον Ευρωπαϊκό χώρο, οι χώρες με τη μεγαλύτερη ετήσια παραγωγή ρυζιού είναι η Ιταλία και η Ρωσία, ενώ η Ελλάδα φαίνεται να κατέχει την 4<sup>η</sup> θέση σύμφωνα με τα στοιχεία του Πίνακα 1. Σε ποσοστό μεγαλύτερο του 95% οι καλλιεργούμενες εκτάσεις ρυζιού στη χώρα μας βρίσκονται σε περιοχές της Μακεδονίας και της Στερεάς Ελλάδος, κυρίως στους νομούς Θεσσαλονίκης, Σερρών, Ημαθίας, Φθιώτιδας και Πιερίας (Ntanos, 2001).

Εξαιτίας του μεγάλου αριθμού των ποικιλιών ρυζιού που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, έχουν γίνει προσπάθειες κατηγοριοποίησής τους με βάση ορισμένα κριτήρια που αφορούν τα χαρακτηριστικά τους. Έτσι, λοιπόν, ένας πρώτος διαχωρισμός μπορεί να γίνει με βάση το μέγεθος των κόκκων, καθώς οι διάφοροι τύποι ρυζιού μπορούν να χαρακτηριστούν ως κοντόσπερμοι, μεσόσπερμοι ή μακρύσπερμοι. Ακόμη, με βάση την αναλογία της αμυλόζης στο περιεχόμενο άμυλο των κόκκων, το ρύζι μπορεί να διακριθεί σε κολλώδες (καθόλου αμυλόζη), κηρώδες, πολύ χαμηλής, χαμηλής, μεσαίας και υψηλής περιεκτικότητας σε αμυλόζη. Τέλος, με κριτήριο την επεξεργασία που υφίστανται οι κόκκοι πριν την παραγωγή του τελικού



προϊόντος το ρύζι μπορεί να χαρακτηριστεί έμφλοιο ή αναποφλοιώτο, λευκό ή μυλευμένο, καστανό ή ημικατεργασμένο, parboiled ή κίτρινο, κόκκινο, μαύρο, προμαγειρεμένο, αρωματικό, κ.α. (Κυρίτση, 2009; Juliano, 1985).

**Πίνακας 1:** Ετήσιες ποσότητες (έτος 2014) παραγωγής ρυζιού σε Ευρωπαϊκές χώρες (Πηγή: FAOSTAT, 2014)

| Ευρωπαϊκή χώρα | Καλλιεργήσιμες ποσότητες (τόνοι) |
|----------------|----------------------------------|
| Ιταλία         | 1.386.100                        |
| Ρωσία          | 1.048.566                        |
| Ισπανία        | 863.800                          |
| Ελλάδα         | 269.400                          |
| Πορτογαλία     | 162.100                          |
| Γαλλία         | 83.400                           |
| Βουλγαρία      | 54.155                           |
| Ουκρανία       | 50.880                           |
| Ρουμανία       | 45.159                           |
| Σκόπια         | 30.500                           |
| Ουγγαρία       | 7.910                            |

## **1.2 Σύσταση – Διατροφική αξία**

Η διατροφική αξία του ρυζιού είναι πολύ σημαντική, καθώς καλύπτει, σε παγκόσμιο επίπεδο, κατά μέσο όρο το 20% της συνιστώμενης ημερήσιας ενεργειακής πρόσληψης ενός ενήλικα και το 13% των αναγκών του οργανισμού σε πρωτεΐνες. Ως προς τη σύστασή του, λοιπόν, το ρύζι είναι πλούσιο σε υδατάνθρακες και πρωτεΐνες, μπορεί να περιέχει φυτικές ίνες (π.χ. καστανό ρύζι), ενώ παράλληλα διαθέτει μικρό ποσοστό λιπαρών, καθόλου χοληστερόλη και είναι φτωχό σε νάτριο. Επιπλέον, περιέχει ιχνοστοιχεία όπως βιταμίνες του συμπλέγματος Β, βιταμίνη Ε, κάλιο, φώσφορο, σίδηρο, μαγνήσιο και ψευδάργυρο, τα περισσότερα από τα οποία βρίσκονται συγκεντρωμένα στα εξωτερικά στρώματα των κόκκων. (Juliano, 1985; Tuley, 1991)

### **1.2.1 Υδατάνθρακες - Σάκχαρα - Φυτικές Ίνες**

Το άμυλο, το οποίο βρίσκεται συγκεντρωμένο κατά κύριο λόγο στο ενδοσπέρμιο, αποτελεί το μεγαλύτερο ποσοστό των υδατανθράκων του ρυζιού. Γενικότερα, το άμυλο του ρυζιού συνίσταται συνήθως από 15-20% κ.β. αμυλόζη και 80-85% κ.β. αμυλοπηκτίνη και ζελατινοποιείται στους 50-70°C (Benmoussa et al., 2007). Ωστόσο, υπάρχουν και ποικιλίες ρυζιών, των οποίων το ενδοσπέρμιο είναι

κηρώδες και το άμυλό τους αποτελείται σχεδόν εξ ολοκλήρου από αμυλοπηκτίνη (Zhou et al., 2002). Μελέτες έχουν δείξει ότι οι λειτουργικές ιδιότητες του αμύλου επηρεάζονται από τον λόγο αμυλόζης-αμυλοπηκτίνης, καθώς και από τη μικροσκοπική και κρυσταλλική δομή της αμυλοπηκτίνης (Jane et al., 1999).

Το λευκό ρύζι χαρακτηρίζεται ως ένα σχετικά εύπεπτο αμυλούχο τρόφιμο, με μέτριο γλυκαιμικό δείκτη και χαμηλή ζύμωση στο παχύ έντερο. Οι παραπάνω, ωστόσο, ιδιότητες του ρυζιού επηρεάζονται από παράγοντες όπως το μαγείρεμα, ο βαθμός επεξεργασίας και το περιεχόμενο της αμυλόζης των κόκκων. Ο γλυκαιμικός δείκτης για παράδειγμα, του λευκού μυλεμένου ρυζιού είναι κατά μέσο όρο 64 (SD=7), ενώ του ημικατεργασμένου και του αναποφλοιώτου 55 (SD=5) και 41 (SD=3) αντίστοιχα (Hu et al., 2012). Η κατανάλωση, λοιπόν, του καστανού ρυζιού μπορεί να παίξει ευεργετικό ρόλο στη διαιτητική διαχείριση χρόνιων νοσημάτων (π.χ. σακχαρώδης διαβήτης και υπερλιπιδαιμία) και να μειώσει περίπου κατά 16% τον κίνδυνο εμφάνισης σακχαρώδη διαβήτη τύπου 2 (Sun et al., 2010).

Όσον αφορά τα απλά σάκχαρα που περιέχονται στο ρύζι, το μεγαλύτερο ποσοστό τους προέρχεται από τη σακχαρόζη, που εντοπίζεται κυρίως στο έμβρυο και το ενδοσπέρμιο. Επιπλέον, σε μικρότερες ποσότητες εντοπίζονται η γλυκόζη, η φρουκτόζη, η αραβινόζη και η ξυλόζη, το ποσοστό των οποίων όμως επηρεάζεται από την ποικιλία του ρυζιού, το βαθμό μύλευσής του και τον τρόπο επεξεργασίας του.

Τέλος, οι φυτικές ίνες που απαντώνται κυρίως στο φλοιό και το πίτουρο αποτελούνται κυρίως από κυτταρίνες και ημικυτταρίνες. Τα 100 g λευκού μαγειρεμένου ρυζιού περιέχουν 0,9 g φυτικών ινών, ενώ η ίδια ποσότητα καστανού μαγειρεμένου ρυζιού περιέχει 1,6 g. Μελέτες έχουν δείξει ότι οι διαιτητικές ίνες που περιέχονται στο πίτουρο του ημικατεργασμένου ρυζιού μπορούν να παρεμποδίσουν τη δράση των πεπτικών ενζύμων, συμβάλλοντας έτσι στη μείωση του ποσοστού υδρόλυσης του αμύλου και συνεπώς στη μείωση της γλυκαιμικής απόκρισης (Leonora et al., 2006).

### **1.2.2 Πρωτεΐνες**

Οι πρωτεΐνες είναι το δεύτερο σε ποσότητα συστατικό του ρυζιού και περιέχονται στους μυλεμένους κόκκους σε ποσοστό 7-8% κ.β.. Οι πρωτεΐνες του ρυζιού μπορούν να ταξινομηθούν σε 4 κατηγορίες, τις γλουτενίνες (80%), τις αλβουμίνες (9-11%), τις σφαιρίνες (7-15%) και τις προλαμίνες (2-4%) (Landers &

Hamaker, 1994). Μεταξύ αυτών οι υπάρχουσες αλβουμίνες και σφαιρίνες των κόκκων αφαιρούνται συνήθως κατά τη διάρκεια της μύλευσης, ενώ οι γλουτενίνες βρίσκονται στο ενδοσπέρμιο του ρυζιού και συνδεόνται ισχυρά με δισουλφιδικούς δεσμούς με τα μόρια του αμύλου (Juliano & Boulter, 1976; Bechtel & Pomeranz, 1978). Η συγκέντρωση των πρωτεϊνών στους κόκκους του ρυζιού επηρεάζεται από διάφορους περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως για παράδειγμα το επίπεδο της ηλιακής ακτινοβολίας, τη θερμοκρασία, την ποιότητα του εδάφους, την τοποθεσία της καλλιέργειας, αλλά και από τη χρήση των λιπασμάτων την περίοδο ανάπτυξης (Gomez, 1979).

Οι πρωτεΐνες του ρυζιού, αν και σε μικρή περιεκτικότητα, διαφέρουν από τις πρωτεΐνες των υπόλοιπων δημητριακών. Αυτό οφείλεται στη χαμηλή περιεκτικότητα των κόκκων σε προλαμίνη και παράλληλα στην υψηλή περιεκτικότητα σε λυσίνη, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα δημητριακά πλην της βρώμης (Juliano, 1985). Ακόμη, το ρύζι εμπεριέχει και τα οχτώ απαραίτητα αμινοξέα για τον άνθρωπο, σε ισορροπημένες αναλογίες, τα οποία ανιχνεύονται σε μεγαλύτερες ποσότητες στο ημικατεργασμένο σε σχέση με το μυλεμένο ρύζι.

### 1.2.3 Λιποειδή

Το περιεχόμενο των λιποειδών στο ρύζι είναι αυξημένο κυρίως στον φλοιό (περίπου 20% κ.β.) και μειώνεται από το εξωτερικό προς το εσωτερικό μέρος του κόκκου, λειτουργώντας συχνά ως μέτρο σύγκρισης του βαθμού μύλευσης. Η περιεκτικότητα του λευκού μυλεμένου ρυζιού για παράδειγμα είναι 0,3-0,5% κ.β. σε λιπαρά. Τα λιποειδή του ρυζιού διακρίνονται 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. (Juliano, 1985)

Τα κυριότερα λιπαρά οξέα που περιέχονται στο ρύζι είναι το παλμιτικό, το ελαϊκό και το λινελαϊκό (Juliano, 1993). Το καστανό ρύζι για παράδειγμα περιέχει 24% παλμιτικό, 36% ελαϊκό και 34% λινελαϊκό οξύ ως προς τα ολικά λιποειδή, ενώ στο ρυζέλαιο η περιεκτικότητα του λινελαϊκού οξέος μπορεί να φτάνει έως και το 42%.

#### **1.2.4. Μέταλλα – Βιταμίνες**

Η περιεκτικότητα των μετάλλων στους κόκκους του ρυζιού εξαρτάται από τη διαθεσιμότητα των θρεπτικών ουσιών του εδάφους κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης του φυτού. Γενικότερα, τα μεταλλικά στοιχεία βρίσκονται σε μεγαλύτερα ποσοστά στο καστανό ρύζι από ότι στο μυλευμένο. Τα κυριότερα μικροσυστατικά αυτής της κατηγορίας που απαντώνται στο ρύζι είναι ο το κάλιο, το μαγνήσιο, το πυρίτιο, ο φώσφορος, ο ψευδάργυρος και ο σίδηρος. Ωστόσο, η περιεκτικότητα του ρυζιού σε σίδηρο και ψευδάργυρο είναι χαμηλή, όπως επίσης χαμηλή είναι και η βιοδιαθεσιμότητά τους.

Όσον αφορά την περιεκτικότητα του ρυζιού σε βιταμίνες, φαίνεται να πλεονεκτεί έναντι των άλλων δημητριακών σε νιασίνη και πυριδοξίνη, ωστόσο υστερεί σε θειαμίνη, ριβοφλαβίνη και βιοτίνη. Ακόμη, μπορεί να περιέχει ελάχιστες ή και μηδενικές ποσότητες βιταμινών A, C και D. Οι βιταμίνες του συμπλέγματος B συναντώνται στο πίτουρο (44%), την αλευρόνη (35%) και το έμβρυο (12%). Συνεπώς, η διαδικασία της μύλευσης συνεπάγεται απώλεια των βιταμινών B σε ποσοστό 60-80%. Το ημικατεργασμένο ρύζι, λοιπόν, περιέχει υψηλότερα επίπεδα βιταμινών σε σχέση με το μυλευμένο.

#### **1.2.5 Φαινολικά - Αντιοξειδωτικά**

Το φαινολικό και αντιοξειδωτικό περιεχόμενο του λευκού μυλευμένου ρυζιού θεωρείται να είναι σχετικά χαμηλό σε σύγκριση με αυτό που ανιχνεύεται σε έγχρωμες ποικιλίες ρυζιού όπως είναι το κόκκινο, το μαύρο, το καστανό ή και το κίτρινο ρύζι που έχει υποστεί υγροθερμική επεξεργασία (Walter et al., 2013). Το μεγαλύτερο ποσοστό των πολυφαινολών του ρυζιού βρίσκεται σε αδιάλυτες ομοιοπολικώς συζευγμένες μορφές με υδατάνθρακες που αποτελούν τμήμα του κυτταρικού τοιχώματος του τροφίμου (Zhou et al., 2004). Για τον λόγο αυτόν είναι αρκετά δύσκολη η αύξηση της βιοπροσβασιμότητας σε αυτές τις ουσίες από τον ανθρώπινο οργανισμό, ακόμα και αν το ρύζι υφίσταται βρασμό σε υψηλές θερμοκρασίες, καθότι έχει φανεί σε παλαιότερες εργασίες ότι οι θερμικές διεργασίες όπως π.χ. η θέρμανση, το μαγείρεμα και το ψήσιμο δεν μπορούν να οδηγήσουν παρά μόνο σε μερική απελευθέρωση των συζευγμένων φυτοχημικών συστατικών από τους γλυκοζίτες τους (Harukaze et al., 1999; Xu, Ye, Chen & Liu, 2007). Επιπλέον, το ενδιαφέρον της βιομηχανίας τροφίμων προς τα αδιάλυτα συζευγμένα φαινολικά συστατικά που περιέχονται στα έτοιμα προς βρώση τρόφιμα (ready-to-eat) είναι χαμηλό, διότι η

παρουσία των συστατικών στη συγκεκριμένη μορφή δεν συνεισφέρει ούτε θετικά, ούτε αρνητικά στη διαμόρφωση της γεύσης του τελικού προϊόντος (Harukaze et al., 1999). Γενικότερα, οι ελεύθερες διαλυτές μορφές φαινολικών συστατικών αντιστοιχούν σε ένα σχετικά μικρό ποσοστό επί των συνολικών αντιοξειδωτικών ουσιών που περιέχονται στον κόκκο ρυζιού, οι οποίες όμως παρουσιάζουν τη δυνατότητα να απορροφώνται πρακτικά άμεσα και να μεταβολίζονται όταν καταναλώνονται από τους ζώντες οργανισμούς, ξεκινώντας από το ανώτερο τμήμα του γαστρεντερικού σωλήνα. Για τον λόγο αυτόν οι ελεύθερες διαλυτές μορφές πολυφαινόλων θα μπορούσαν να θεωρηθούν πιο σημαντικές από τις αντίστοιχες αδιάλυτες συζευγμένες όσον αφορά την παρουσία τους σε εμπλουτισμένα, έτοιμα προς βρώση τρόφιμα, καθώς η τύχη τους εντός του γαστρεντερικού συστήματος μπορεί να προσδιοριστεί με μεγαλύτερη ακρίβεια και παρουσιάζουν μια σαφώς μεγαλύτερη βιοδιαθεσιμότητα σε σχέση με τις αδιάλυτες συζευγμένες πολυφαινόλες.

Τα επικρατέστερα φαινολικά οξέα που περιέχονται στο καστανό (μερικώς αποφλοιωμένο) και το λευκό μυλευμένο ρύζι είναι το φερουλικό και δευτερευόντως το p-κουμαρικό οξύ, τα οποία εντοπίζονται κατά κύριο λόγο σε αδιάλυτες μορφές, συζευγμένες με άλλα μόρια υδατανθράκων (π.χ. αραβινοξυλάνες, πηκτίνες, γλυκάνες, λιγνίνη ή και κυτταρίνη) εντός των κυτταρικών τοιχωμάτων στα εξωτερικά στρώματα των κόκκων. Εκτός αυτών έχο **υ** ανιχνευτεί στα 2 αυτά είδη ρυζιού και άλλα φαινολικά οξέα όπως το διφερουλικό, το δισιναπικό, το πρωτοκατεχικό, το γαλλικό, το σιναπικό, το συριγγικό, το p-υδροξυ-βενζοϊκό, το ισοφερουλικό, το βανιλλικό και το καφεϊκό οξύ, τα οποία βρίσκονται σε μικρότερες συγκεντρώσεις τόσο σε ελεύθερη, όσο και σε εστεροποιημένη μορφή συνδεδεμένα στο κυτταρικό τοίχωμα των κόκκων. (Shao et al., 2014; Bunzel et al., 2002; Zhou et al., 2004). Άλλα φαινολικά αντιοξειδωτικά που έχουν ανιχνευτεί σε καστανό και λευκό ρύζι είναι η ο-κρεζόλη, η p-κρεζόλη, η 3,5-ξυλενόλη, αλλά και κάποια φλαβονοειδή. Ωστόσο, έχουν εντοπιστεί και κάποια φαινολικά οξέα, όπως το φερουλικό και το σιναπικό, εστεροποιημένα με σουκρόζη, τα οποία ανιχνεύονται μόνο υπό τη διαλυτή συζευγμένη μορφή τους στο λευκό και το καστανό ρύζι (Vichapong et al., 2010; Tian et al., 2004).

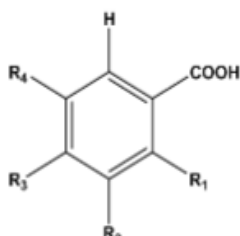
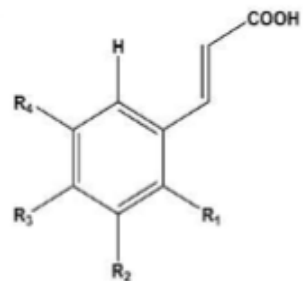
Όσον αφορά το πίτουρο του ρυζιού, το οποίο αποτελεί σημαντικό τμήμα του μερικώς αποφλοιωμένου ρυζιού, είναι πλούσιο σε αντιοξειδωτικά συστατικά, ενώ από αυτό παράγεται και το ρυζέλαιο. Ειδικότερα, περιέχει το φαινολικό αντιοξειδωτικό γ-ορυζανόλη (εστέρα του φερουλικού οξέος), που έχει την ιδιότητα

να προστατεύει το ρυζέλαιο από την οξείδωση, να παρεμποδίζει την υπεροξείδωση των λιπιδίων, καθώς και να ελαττώνει τη χοληστερόλη του αίματος, ενώ περιέχει επίσης τοκοφερόλες, τοκοτριενόλες και τριτερπενικές αλκοόλες. Εκτός των άλλων φαινολικών αντιοξειδωτικών έχει βρεθεί ότι το πίτουρο του ρυζιού περιέχει και ανθοκυανίνες, οι οποίες εντοπίζονται σε μεγαλύτερες ποσότητες στο μαύρο ρύζι, παρά στο κόκκινο και το λευκό ρύζι. Μάλιστα, από μελέτη των [Shao et al. \(2014\)](#) φάνηκε ότι το πίτουρο περιείχε το 97% της ολικής ποσότητας ανθοκυανινών που περιέχονταν σε μαύρο ρύζι, σε σχέση με το ενδοσπέρμιο που συγκέντρωνε μόνο το 3%. Οι κυριότερες ανθοκυανίνες που έχουν ανιχνευτεί σε διάφορα είδη ρυζιού είναι ο 3-O-γλυκοζίτης της πεονιδίνης, ο 3-O-γλυκοζίτης της κυανιδίνης, ο 3-O-ρουτινοζίτης της κυανιδίνης, καθώς και άλλα παράγωγα της κυανιδίνης. Ανάλογα με την ορυζοκαλλιέργεια, η περιεκτικότητα του πίτουρου σε φαινολικά οξέα κυμαίνεται από 70-90%. Τέλος, η παρουσία των χρωστικών ουσιών του αναποφλοιώτου κόκκου ρυζιού, οι οποίες διαθέτουν κάποια αντιοξειδωτική δραστηριότητα, μειώνεται από τον εξωτερικό φλοιό προς τον πυρήνα του ενδοσπερμίου και φυσικά η περιεκτικότητά τους στο τελικό προϊόν εξαρτάται σε μεγάλο ποσοστό από τον βαθμό μύλωσης ([Juliano, 1985](#); [Lamberts et al., 2007](#); [Rohrer & Siebenmorgen, 2004](#); [Goufo & Trindade, 2014](#); [Maisuthisakul & Changchub, 2014](#)).

## 2. Φαινολικά οξέα

### 2.1 Χημική δομή και πηγές

Τα φαινολικά συστατικά θεωρούνται ως μια ομάδα οργανικών μορίων τα οποία συντίθενται κατά την ανάπτυξη των φυτών και την απόκριση τους σε διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες όπως είναι η μόλυνση, το τραύμα και η έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία. Υπολογίζεται ότι περίπου 8000 φυσικά συστατικά ανήκουν στην ομάδα των φαινολικών ουσιών, τα οποία μοιράζονται μια κοινή χαρακτηριστική δομή που περιλαμβάνει τουλάχιστον έναν αρωματικό δακτύλιο. Τις υποκατηγορίες της παραπάνω ομάδας αποτελούν οι απλές φαινόλες, τα φαινολικά οξέα, οι κουμαρίνες, τα φλαβονοειδή, τα στυλβένια, οι τανίνες, οι λιγνάνες και λιγνίνες. Τα φυσικά φαινολικά οξέα περιέχουν μια καρβοξυλομάδα στον ανθρακικό τους σκελετό και χωρίζονται σε διάφορες κατηγορίες, μεταξύ των οποίων είναι τα υδροξυκιναμωμικά και τα υδροξυβενζοϊκά (Σχήμα 1). Παρόλο που ο βασικός σκελετός παραμένει ίδιος, ο αριθμός και οι θέσεις των υδροξυλομάδων στον αρωματικό δακτύλιο δημιουργούν διαφορετικά μόρια. Το καφεϊκό, το p-κουμαρικό, το βανιλικό, το φερουλικό και το πρωτοκατεχικό οξύ βρίσκονται σχεδόν σε όλα τα φυτά. (Stalikas, 2007; Manach et al., 2004)

|  <p>Hydroxybenzoic Acids</p> |                |                  |                  |                  |  <p>Hydroxycinnamic Acids</p> |                |                  |                |                  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|------------------|------------------|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|------------------|----------------|------------------|
| Name                                                                                                            | R <sub>1</sub> | R <sub>2</sub>   | R <sub>3</sub>   | R <sub>4</sub>   | Name                                                                                                               | R <sub>1</sub> | R <sub>2</sub>   | R <sub>3</sub> | R <sub>4</sub>   |
| Benzoic acid                                                                                                    | H              | H                | H                | H                | Cinnamic acid                                                                                                      | H              | H                | H              | H                |
| p-Hydroxybenzoic acid                                                                                           | H              | H                | OH               | H                | o-Coumaric acid                                                                                                    | OH             | H                | H              | H                |
| Vanillic acid                                                                                                   | H              | OCH <sub>3</sub> | OH               | H                | m-Coumaric acid                                                                                                    | H              | OH               | H              | H                |
| Gallic acid                                                                                                     | H              | OH               | OH               | OH               | p-Coumaric acid                                                                                                    | H              | H                | OH             | H                |
| Protocatechuic acid                                                                                             | H              | OH               | OH               | H                | Ferulic acid                                                                                                       | H              | OCH <sub>3</sub> | OH             | H                |
| Syringic acid                                                                                                   | H              | OCH <sub>3</sub> | OH               | OCH <sub>3</sub> | Sinapic acid                                                                                                       | H              | OCH <sub>3</sub> | OH             | OCH <sub>3</sub> |
| Gentisic acid                                                                                                   | OH             | H                | H                | OH               | Caffeic acid                                                                                                       | H              | OH               | OH             | H                |
| Veratric acid                                                                                                   | H              | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H                |                                                                                                                    |                |                  |                |                  |
| Salicylic acid                                                                                                  | OH             | H                | H                | H                |                                                                                                                    |                |                  |                |                  |

Σχήμα 1: Δομές των κυριότερων φυσικών φαινολικών οξέων (Stalikas, 2007).



Το περιεχόμενο των υδροξυβενζοϊκών οξέων σε εδώδιμα φυτά είναι γενικά πολύ χαμηλό, με εξαίρεση ορισμένα κόκκινα φρούτα, ραπανάκια και κρεμμύδια, όπου η συγκέντρωσή τους μπορεί να φτάνει μερικές δεκάδες mg/kg φρέσκου προϊόντος (Lafay & Gil-Izquierdo, 2008; Manach et al., 2004). Επίσης, το 1999 οι Kahkonen et al. εξέτασαν διάφορα βότανα ως προς το φαινολικό τους περιεχόμενο, δείχνοντας ότι ορισμένα από αυτά όπως π.χ. το δεντρολίβανο, το φασκόμηλο, η ρίγανη, ο δυόσμος και το θυμάρι, αλλά και τα εκχυλίσματά τους είναι πλούσια σε φαινολικά οξέα, ενώ και το τσάι είναι μια σημαντική πηγή γαλλικού οξέος, καθώς έχει βρεθεί να περιέχει περίπου 4,5 g/kg φρέσκων φύλλων τσαγιού. Γενικότερα όμως, τα υδροξυβενζοϊκά οξέα, είτε σε ελεύθερη, είτε σε εστεροποιημένη μορφή, βρίσκονται σε πολύ λίγα φυτά που καταναλώνονται από τον άνθρωπο (Manach et al., 2004).

Όσον αφορά τα υδροξυκινναμωμικά οξέα αντιπροσωπεύονται κυρίως από το καφεϊκό, το p-κουμαρικό, το φερουλικό και το σιναπικό οξύ και εντοπίζονται είτε στην κυτταρική μεμβράνη των εξωτερικών στρωμάτων των φυτών, είτε στο κυτταρόπλασμα ως υδατοδιαλυτές μορφές (Faulds & Williamson, 1999). Το καφεϊκό οξύ, για παράδειγμα, είναι ίσως το πιο διαδεδομένο υδροξυκινναμωμικό οξύ και συμμετέχει σε ποσοστό έως και 70% του συνολικού περιεχομένου των υδροξυκινναμωμικών οξέων στα περισσότερα φρούτα. Το φερουλικό οξύ από την άλλη, είναι το κυρίαρχο φαινολικό οξύ των δημητριακών (έως και 90% των συνολικών πολυφαινολών) και εντοπίζεται συνήθως στα εξωτερικά στρώματα των κόκκων. Το ρύζι όπως και τα άλευρα βρώμης περιέχουν την ίδια περίπου ποσότητα φαινολικών οξέων με το σιτάλευρο (63 mg/kg). Τα παραπάνω οξέα σπάνια βρίσκονται σε ελεύθερες μορφές και γενικότερα είναι εστεροποιημένα με το κινικό, το ταρταρικό οξύ ή τα παράγωγα υδατανθράκων. Ο συνδυασμός του καφεϊκού και κινικού οξέος οδηγεί στο σχηματισμό του χλωρογενικού οξέος, που αποτελεί κυρίαρχο συστατικό του καφέ. (Lafay & Gil-Izquierdo, 2008; Manach et al., 2004)

Μια γερμανική μελέτη έδειξε ότι η καθημερινή κατανάλωση των υδροξυκινναμωμικών και υδροξυβενζοϊκών οξέων ήταν 211 και 11 mg/ημέρα, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αυτά, ωστόσο, διαφέρουν σε διαφορετικούς πληθυσμούς και εξαρτώνται από τις διατροφικές συνήθειες και προτιμήσεις της κάθε χώρας. Τέλος, πολλές πειραματικές και επιδημιολογικές μελέτες έχουν δείξει τη συμβολή των διαιτητικών πολυφαινολών στην προστασία έναντι διαφόρων



εκφυλιστικών νοσημάτων. Οι ευεργετικές αυτές ιδιότητες αποδίδονται κυρίως στην αντιοξειδωτική τους ικανότητα. (Lafay & Gil-Izquierdo, 2008)

## 2.2 Αντιοξειδωτική δράση

Ως αντιοξειδωτική δράση ορίζεται γενικά η παρεμπόδιση των επιβλαβών για τον οργανισμό δράσεων των ελεύθερων ριζών οξυγόνου. Οι ελεύθερες ρίζες είναι προϊόντα του φυσιολογικού μεταβολισμού, που μπορεί να αυξηθούν από περιβαλλοντικούς (ακτινοβολία, μόλυνση) ή ενδομεταβολικούς παράγοντες. Ο οργανισμός, φυσιολογικά, διαθέτει μηχανισμό εξουδετέρωσης ελευθέρων ριζών, ο οποίος εξασθενεί με το πέρασ των χρόνων. Το οξειδωτικό στρες χαρακτηρίζεται από ανισορροπία μεταξύ της δημιουργίας ελευθέρων ριζών και της δραστηριότητας της αντιοξειδωτικής άμυνας του οργανισμού με την οποία εξουδετερώνονται οι ελεύθερες ρίζες (Dastmalchi *et al.*, 2008). Υψηλά επίπεδα ελευθέρων ριζών στο ανθρώπινο σώμα είναι επικίνδυνα και μπορούν να προκαλέσουν βλάβες στα κύτταρα και κατ' επέκταση σοβαρές ασθένειες. Ειδικότερα, το οξειδωτικό στρες μπορεί να επηρεάσει το μεταβολισμό των λιπών, των πρωτεϊνών, των υδατανθράκων, ενώ η μη εξουδετέρωση των ελευθέρων ριζών μπορεί να προκαλέσει μετάλλαξη ή καταστροφή του DNA και στη συνέχεια πρόωγη γήρανση, σύνδρομο χρόνιας κόπωσης αλλά και χρόνιες ασθένειες, όπως ο καρκίνος, ο διαβήτης και τα καρδιαγγειακά νοσήματα. Τέλος, το οξειδωτικό στρες αποτελεί βασικό παράγοντα κινδύνου για την εμφάνιση νευρολογικών ασθενειών, όπως η νόσος Alzheimer και η νόσος του Parkinson (Chong-Zhi *et al.*, 2007).

Τα φυτικά αντιοξειδωτικά θα μπορούσαν να προστατέψουν τον οργανισμό από τις παραπάνω ασθένειες. Γενικότερα έχουν τη δυνατότητα να περιορίζουν την οξείδωση των λιπιδίων αφού μειώνουν τοπικά τη συγκέντρωση του οξυγόνου, απομακρύνουν τις ελεύθερες ρίζες, παρεμποδίζουν την έναρξη του μηχανισμού δημιουργίας ριζών, αποικοδομούν τα υπεροξειδία και δεν επιτρέπουν τη συνεχή δέσμευση υδρογονοκατιόντων από τις ενεργές ρίζες. Πρόσφατα τα φυσικά και συνθετικά αντιοξειδωτικά έχουν αποδειχθεί πολύ χρήσιμα για την καταπολέμηση χρόνιων παθήσεων όπως ο διαβήτης, η οστεοπόρωση, η αθηροσκλήρωση, οι φλεγμονώδεις παθήσεις του εντέρου, η παγκρεατίτιδα κ.α. (Zeraatpishe *et al.*, 2011).

Όσον αφορά τα διάφορα βότανα που προέρχονται από την ελληνική επικράτεια, όπως π.χ. η ρίγανη, το θυμάρι, ο δυόσμος, το μελισσόχορτο, ο βασιλικός, κ.α., και τα εκχυλίσματά τους διαθέτουν υψηλή αντιοξειδωτική ικανότητα,

ενισχύοντας την άμυνα του οργανισμού έναντι του οξειδωτικού στρες. Αυτή αποδίδεται κυρίως στην περιεκτικότητά τους σε φαινολικές ενώσεις, που δρουν ως αντιοξειδωτικές ουσίες. Σημαντική συνεισφορά στην αντιοξειδωτική δραστηριότητα των βοτάνων έχουν τα φαινολικά οξέα (π.χ. ροσμαρινικό, καφεϊκό, 3,4-διυδροξύ-φαινυλοξικό, κ.α.), των οποίων η χημική δομή συμβάλλει στη δέσμευση των ελεύθερων ριζών και περιορίζει το οξειδωτικό στρες (Zeraatpishe *et al.*, 2011). Για παράδειγμα το ροσμαρινικό οξύ που βρίσκεται σε αφθονία σε πολλά βότανα προσδίδει σημαντική αντιοξειδωτική ικανότητα λόγω των 4 υδροξυλομάδων που περιέχει στο μόριό του (Capecka *et al.*, 2005). Επιπλέον, επιδημιολογικές μελέτες έχουν δείξει ότι τα υδροξυκιναμωμικά οξέα παρεμποδίζουν την οξείδωση των λιποειδών *in vitro* και του DNA *in vivo* (Zhao & Moghadasian, 2010). Ακόμη, η αντιοξειδωτική ικανότητα των φαινολικών συστατικών συνδέεται στενά με το γαλλικό παράδοξο, καθώς φαίνεται πως οι κάτοικοι της Νοτίου Γαλλίας παρουσιάζουν μειωμένο καρδιαγγειακό κίνδυνο παρά την υψηλή σε λιπαρά δίαιτα και τις καπνιστικές συνήθειες που τους χαρακτηρίζουν. Πολλές μελέτες έχουν αποδώσει το παραπάνω φαινόμενο στην υψηλή κατανάλωση κόκκινου κρασιού, φρέσκων φρούτων και λαχανικών τα οποία φαίνεται να προστατεύουν έναντι των καρδιαγγειακών νοσημάτων, καθώς περιέχουν υψηλό περιεχόμενο πολυφαινολικών αντιοξειδωτικών (Rice-Evans *et al.*, 1996).

### **2.3 Βιοδιαθεσιμότητα**

Γενικά, ως βιοδιαθεσιμότητα ορίζεται το κλάσμα της χημικής ένωσης που απελευθερώνεται από το υπόστρωμα ενός τροφίμου στο γαστρεντερικό σύστημα και γίνεται διαθέσιμο για απορρόφηση. Η βιοδιαθεσιμότητα περιλαμβάνει διαδικασίες όπως η απελευθέρωση από το υπόστρωμα, η απορρόφηση, η διασπορά, ο μεταβολισμός και η αποβολή (Rein *et al.*, 2012).

Σχεδόν όλα τα βότανα και τα διάφορα εκχυλίσματά τους έχουν μέτρια έως υψηλή περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες, ωστόσο αυτές είναι μόνο μερικώς και σε διαφορετικό βαθμό βιοδιαθέσιμες για τον ανθρώπινο οργανισμό έπειτα από την κατανάλωσή τους μέσω των τροφίμων. Για τον λόγο αυτό, ένας από τους βασικούς στόχους των μελετών που σχετίζονται με τη βιοδιαθεσιμότητα είναι να προσδιορίσουν ανάμεσα στις εκατοντάδες πολυφαινόλες της δίαιτας του ανθρώπου ποιες απορροφώνται καλύτερα και ποιες οδηγούν στη δημιουργία δραστικών μεταβολιτών. Η βιοδιαθεσιμότητα των πολυφαινολών σε ανθρώπινους ιστούς ή ζωτικά όργανα (π.χ.

έντερο, νεφρά, συκώτι), στο αίμα (πλάσμα), τα ούρα, κ.α. μπορεί να μετρηθεί έπειτα από χορήγηση πολυφαινόλων είτε ως καθαρή ένωση, είτε ως εκχύλισμα βοτάνου, ή ως τρόφιμο ή ποτό (Manach *et al.*, 2005).

Οι πολυφαινόλες, από τη στιγμή που εισαχθούν στο πεπτικό σύστημα και περάσουν από το στομάχι, μεταβολίζονται μερικώς και φτάνουν στο λεπτό έντερο από όπου εισέρχονται στο βλεννογόνο μέσω παθητικής διάχυσης. Μάλιστα, τα μόρια και οι μεταβολίτες τους που λόγω μεγέθους δεν μπορούν να απορροφηθούν στο λεπτό έντερο συνεχίζουν την πορεία τους προς το παχύ έντερο, όπου υφίστανται περαιτέρω διάσπαση προς μικρότερες φαινολικές δομές από τα εντερικά ένζυμα, καθώς και την εντερική χλωρίδα, οπότε είτε τελικά απορροφώνται από το παχύ έντερο, είτε αποβάλλονται από τον οργανισμό μέσω των κοπράνων. Όσες από τις πολυφαινόλες και τους μεταβολίτες τους καταφέρουν να απορροφηθούν οδηγούνται τελικά προς άλλα ζωτικά όργανα, όπως π.χ. το ήπαρ, όπου μπορεί να υποστούν νέες διασπάσεις από ηπατικά ένζυμα, τη χολή και τα νεφρά, από όπου μπορούν να συνεχίσουν την πορεία τους μέσω του αίματος ή των ούρων (Manach *et al.*, 2004; Scalbert & Williamson, 2000). Για παράδειγμα, τα υδροξυκιναμωμικά οξέα εντοπίζονται στα τρόφιμα ως μονομερή, διμερή και συζευγμένες μορφές εστεροποιημένες με ύδροξυ-οξέα, μονο/δισακχαρίτες και πολυμερή. Ανάλογα, λοιπόν, με την εκάστοτε δομή η απορρόφηση, ο μεταβολισμός και η απέκκρισή τους διαφέρουν όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.

**Πίνακας 2:** Σύνοψη απορρόφησης, μεταβολισμού και απέκκρισης υδροξυκιναμωμικών οξέων (Πηγή: Zhao & Moghadasian, 2010)

| Υδροξυκιναμωμικά οξέα της διατροφής | Θέση απορρόφησης                                            | Θέση μεταβολισμού                                             | Μονοπάτι απέκκρισης                                   |
|-------------------------------------|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Μονομερή                            | στομάχι, λεπτό έντερο, παχύ έντερο                          | εντερικός βλεννογόνος, ήπαρ, μικροχλωρίδα παχέος εντέρου      | ούρα, χολή                                            |
| Διμερή                              | λεπτό έντερο, παχύ έντερο (απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση) | εντερικός βλεννογόνος, ήπαρ (απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση) | δεν υπάρχουν αναφορές                                 |
| Απλές συζευγμένες μορφές            | λεπτό και παχύ έντερο                                       | εντερικός βλεννογόνος, ήπαρ, μικροχλωρίδα παχέος εντέρου      | ούρα, χολή, κόπρανα (απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση) |
| Συζευγμένα πολυμερή                 | παχύ έντερο (απορροφώνται ως μονομερή)                      | ήπαρ, μικροχλωρίδα παχέος εντέρου                             | ούρα, χολή, κόπρανα                                   |

Η μειωμένη δραστηριότητα των πολυφαινολών στους ζωντανούς οργανισμούς μπορεί να οφείλεται σε πολλούς διαφορετικούς παράγοντες που σχετίζονται κυρίως με τη φύση των επιμέρους πολυφαινολών, καθώς και των τροφίμων μέσω των οποίων λαμβάνονται. Καταρχάς υπάρχει το ενδεχόμενο να εμφανίζουν μικρή διεισδυτική ικανότητα και χαμηλή εντερική απορρόφηση λόγω της δέσμευσής τους σε άλλα μεγαλομόρια όπως π.χ. πρωτεΐνες και υδατάνθρακες, αλλά και λόγω ιδιοτεροτήτων που παρουσιάζει η φυσιολογία του εντέρου (π.χ. εντερική χλωρίδα, pH, έκκριση δια της χολής, κ.α.). Επίσης, ο μεταβολισμός αρκετών πολυφαινολών έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία προϊόντων (μεταβολιτών), τα οποία όμως διατηρούν μόνο ένα μέρος της αντιοξειδωτικής δραστηριότητας της πολυφαινόλης από την οποία προέρχονται. Επιπλέον, η ταχεία αποβολή τους από τον οργανισμό είτε π.χ. λόγω ακατάλληλου μεγέθους, είτε λόγω αδυναμίας διάσπασης εξαιτίας ακινητοποίησης των ενζύμων λόγω της παρουσίας ιχνοστοιχείων ή ξενοβιοτικών ουσιών που αναστέλλουν τη δράση τους, είναι ένα αίτιο που οδηγεί σε μειωμένη βιοδιαθεσιμότητα των πολυφαινολικών συστατικών. (Manach et al., 2004)

Άλλες παράμετροι που μπορεί να επηρεάζουν την διαθεσιμότητα των πολυφαινολών από τα διάφορα τρόφιμα στο γαστρεντερικό σύστημα είναι η διατροφική δόση, οι διαιτητικές συνήθειες, ο βαθμός ζύμωσης των βακτηρίων του εντέρου, η σύνθεση της εντερικής χλωρίδας, ο χρόνος διάβασης από το έντερο και η ηλικία του ατόμου. Όσον αφορά τη φύση του μορίου των πολυφαινολών, η χημική δομή, το MB, η διαλυτότητα και ο βαθμός γλυκοζυλίωσης εντός του φυτού ή του τροφίμου παίζουν σημαντικό ρόλο στη βιοδιαθεσιμότητά τους στον ανθρώπινο οργανισμό. Ειδικότερα, η απορρόφηση των γλυκοζυλιωμένων μορφών των πολυφαινολών λαμβάνει χώρα κατά κύριο λόγο στο κατώτερο μέρος του εντέρου, όπου απαντώνται τα ένζυμα που διασπούν του γλυκοζιτικούς δεσμούς, ενώ αντίθετα οι ελεύθερες μορφές φαίνεται να απορροφώνται στο άνω πεπτικό σύστημα. Τέλος, οι πολυφαινόλες, εκτός από τις γλυκοζυλιωμένες μορφές τους, μπορούν να εμφανίζονται σε τρόφιμα με τη μορφή εστέρων (π.χ. υδροξυκινναμωμικά οξέα εστεροποιημένα με πολυσακχαρίτες), οι οποίοι επηρεάζουν την απορρόφηση των μορίων ή ως πολυμερή, τα οποία δεν μπορούν να απορροφηθούν ως έχουν. (Zubik & Meydani, 2003; Manach et al., 2004)

### 3. Εμπλουτισμένα τρόφιμα

#### 3.1 Εμπλουτισμός τροφίμων – Γενικά

Ο εμπλουτισμός των τροφίμων κατέχει βασικό ρόλο στον τομέα της διατροφής και αποτελεί μια δυναμική περιοχή ανάπτυξης, που στοχεύει στην κάλυψη των διατροφικών αναγκών ορισμένων ομάδων πληθυσμού, καθώς και την αντιμετώπιση των ελλείψεων σε μικροθρεπτικά συστατικά (FAO, 1995). Την τελευταία δεκαετία τα εμπλουτισμένα τρόφιμα έχουν κατακλύσει την αγορά, καθώς οι περισσότερες βιομηχανίες πλέον εμπλουτίζουν τα προϊόντα τους, ώστε να καλύψουν τις αυξανόμενες ανάγκες των καταναλωτών.

Σύμφωνα με τη Διεθνή Οργάνωση Τροφίμων και Γεωργίας (FAO) αλλά και τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO) ως εμπλουτισμός τροφίμων (fortification) ορίζεται η προσθήκη ενός ή περισσότερων ωφέλιμων συστατικών σε ένα τρόφιμο, είτε αυτά προϋπάρχουν είτε όχι στην κανονική κατάσταση του τροφίμου, με σκοπό να προληφθούν ή να διορθωθούν αποδεδειγμένες ανεπάρκειες ενός ή περισσότερων θρεπτικών συστατικών είτε σε ολόκληρο τον πληθυσμό είτε σε μεμονωμένες ομάδες αυτού (FAO/WHO 1994). Εναλλακτικά του όρου fortification χρησιμοποιείται και ο όρος enrichment, όμως από ορισμένους ερευνητές αναφέρεται ως η αποκατάσταση βιταμινών και ιχνοστοιχείων που χάνονται κατά την επεξεργασία των τροφίμων (Hoffpauer, 1994). Μια, ακόμη, έννοια που αναφέρεται στη βιβλιογραφία είναι η αποκατάσταση (restoration), που αποτελεί την προσθήκη ωφέλιμων συστατικών, τα οποία υφίστανται φυσιολογικά στο εδώδιμο μέρος του τροφίμου, αλλά χάνονται ή μειώνονται σημαντικά κατά την επεξεργασία και τη συντήρησή του (FAO/WHO 1994).

Τα τελευταία πενήντα χρόνια έχουν γίνει πολλές προσπάθειες εμπλουτισμού με μικροθρεπτικά συστατικά. Οι περισσότεροι ερευνητές έχουν στραφεί σε κατηγορίες τροφίμων όπως είναι τα δημητριακά και τα προϊόντα αυτών, τα γαλακτοκομικά, τα λίπη, τα έλαια κ.α. Χαρακτηριστικά μπορούν να αναφερθούν ο εμπλουτισμός αλλά και η αποκατάσταση των δημητριακών, των αλεύρων, του ψωμιού και του ρυζιού σε βιταμίνες (ρετινόλη, θειαμίνη, ριβοφλαβίνη, νιασίνη, φολικό οξύ) και ιχνοστοιχεία (σίδηρος, ιώδιο, μαγνήσιο, ψευδάργυρος). Τα παραπάνω τρόφιμα καλύπτουν ένα σημαντικό μέρος της ημερήσιας ενεργειακής πρόσληψης του παγκόσμιου πληθυσμού και για αυτό έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον

των βιομηχανιών στον τομέα παραγωγής λειτουργικών προϊόντων. Όσον αφορά τα γαλακτοκομικά, στη βιβλιογραφία αναφέρονται προσπάθειες εμπλουτισμού τους με βιταμίνες Α και D καθώς και με μέταλλα, όπως είναι το ασβέστιο, ο σίδηρος και το ιώδιο (τυρί). Ακόμη, η προσθήκη βιταμινών Α, D και Ε συναντάται και στον εμπλουτισμό ελαίων και μαργαρινών (FAO, 1995).

### **3.2 Εμπλουτισμός ρυζιού**

Το ρύζι αποτελεί ένα ευρέως καταναλισκόμενο τρόφιμο σε πολλές χώρες του κόσμου, καθώς επιτρέπεται να καταναλωθεί όχι μόνο από τον υγιή πληθυσμό αλλά και από άτομα με οποιοδήποτε ιατρικό πρόβλημα, επειδή είναι μη αλλεργιογόνο κι ελεύθερο γλουτένης (Gallagher *et al.*, 2004), συνεπώς η ενίσχυση της θρεπτικής του αξίας έχει μεγάλο ενδιαφέρον. Το μυλευμένο ρύζι υπερτερεί σε γεύση και είναι πιο εύπεπτο σε σχέση με το αναποφλοιώτο. Η διαδικασία μύλευσης, ωστόσο, μειώνει σημαντικά την ποσότητα των ωφέλιμων συστατικών που υπάρχουν στο μη αποφλοιωμένο, καθώς και στο μερικώς αναποφλοιώτο ρύζι. Πολλές βιταμίνες, αμινοξέα καθώς και φυτικές ίνες που βρίσκονται έξω από το ενδοσπέρμιο αφαιρούνται μαζί με τον φλοιό, με αποτέλεσμα να μειώνεται η διατροφική αξία του τροφίμου (Juliano, 1985; Kyritsi *et al.*, 2011; Shao *et al.* 2014). Το γεγονός αυτό έχει οδηγήσει πολλούς ερευνητές να αναζητήσουν τεχνικές και μεθόδους εμπλουτισμού του λευκού μυλευμένου ρυζιού.

#### **3.2.1 Ρύζι υγροθερμικής επεξεργασίας**

Η διαδικασία της υγροθερμικής επεξεργασίας είναι μια παραδοσιακή μέθοδος που περιλαμβάνει αρχικά την ενυδάτωση του αναποφλοιώτου ρυζιού σε ορισμένη θερμοκρασία. Έπειτα, ακολουθεί ο βρασμός του ρυζιού στους 100° C ώστε να πραγματοποιηθεί μερική ζελατινοποίηση του αμύλου και να σκληρύνει το ενδοσπέρμιο. Ταυτόχρονα, ο κόκκος αρχίζει να διογκώνεται με αποτέλεσμα τον διαχωρισμό του εξωτερικού φλοιού από τον εσωτερικό. Τέλος, το ρύζι υφίσταται ξήρανση και έπειτα ακολουθεί η διαδικασία της μύλευσης και αποθήκευσής του (Juliano, 1993; Juliano, 1985; FAO, 1995).

Η παραπάνω επεξεργασία συμβάλλει στη διάχυση του νερού και των υδατοδιαλυτών συστατικών, από τον φλοιό και το έμβρυο προς το ενδοσπέρμιο. Έρευνες έχουν δείξει ότι με αυτόν τον τρόπο το 50–90% της θειαμίνης κατακρατείται στον κόκκο (Juliano, 1985) και παράλληλα φαίνεται ότι το περιεχόμενο των

βιταμινών του συμπλέγματος Β (Kyritsi et al., 2011), της νιασίνης και της ριβοφλαβίνης αυξάνεται σημαντικά σε σχέση με το ακατέργαστο μυλευμένο ρύζι (Kik & Williams 1945; Padua & Juliano, 1974). Ταυτόχρονα, το προβρασμένο ρύζι αποκτά κιτρινωπό χρώμα λόγω μεταφοράς χρωστικών από τον φλοιό στο εσωτερικό του κόκκου (Juliano, 1993). Τέλος, η διαδικασία της υγροθερμικής επεξεργασίας συμβάλλει και στην αύξηση του περιεχομένου των ολικών πολυφαινολικών συστατικών, καθώς φαίνεται ότι όσο αυξάνεται ο βαθμός μύλευσης κατά την επεξεργασία, το λευκό μυλευμένο ρύζι παρουσιάζει 20–40% λιγότερες πολυφαινόλες σε σχέση με το προβρασμένο. Ενδεικτικά, οι Shobana et al. (2011) υπολόγισαν ότι οι ολικές πολυφαινόλες σε 100 g λευκού μυλευμένου ρυζιού ήταν  $18 \pm 1,1$  mg, ενώ στην ίδια ποσότητα προβρασμένου ρυζιού (ίδιου βαθμού μύλευσης) ήταν  $25,3 \pm 1,7$  mg.

Η μέθοδος της υγροθερμικής επεξεργασίας αποτελεί έναν ευρέως χρησιμοποιούμενο τρόπο εμπλουτισμού του ρυζιού και διαμόρφωσης των οργανοληπτικών του ιδιοτήτων. Συνεισφέρει στη βελτίωση της διατροφικής αξίας του τροφίμου, ενισχύοντας το περιεχόμενό του σε υδατοδιαλυτές βιταμίνες, ιχνοστοιχεία και αντιοξειδωτικά συστατικά, γεγονός που το καθιστά κατάλληλο φορέα για την αντιμετώπιση ανεπαρκειών και ελλείψεων σε ωφέλιμα συστατικά, καθώς καταναλώνεται από όλες τις ομάδες πληθυσμού, σε όλες τις χώρες του κόσμου, και αποτελεί βασική τροφή στις αναπτυσσόμενες χώρες.

### **3.2.2 Εμπλουτισμός ρυζιού με βιταμίνες και αρωματικές ενώσεις**

Το ενδιαφέρον για τον εμπλουτισμό του ρυζιού με βιταμίνες εκδηλώθηκε από τις αρχές της δεκαετίας του 60. Από τότε και μέχρι σήμερα έχουν πραγματοποιηθεί πολλές προσπάθειες με στόχο την αύξηση της περιεκτικότητας των βιταμινών σε διάφορους τύπους ρυζιού. Οι τεχνικές ή μέθοδοι εμπλουτισμού που χρησιμοποιούνται ταξινομούνται σε δύο κύριες κατηγορίες, η «τύπο υ πο ὤρας» και η «ολόκληρου κόκκου», που σημαίνει προσθήκη των επιθυμητών θρεπτικών συστατικών στην πούδρα ρυζιού (ρυζάλευρο) ή στην επιφάνεια των κόκκων αντίστοιχα.

Το 1950 οι Kondo et al. παρήγαγαν ένα εμπλουτισμένο προϊόν του οποίου το περιεχόμενο σε θειαμίνη ήταν 100 φορές υψηλότερο σε σχέση με το καστανό ρύζι, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της όξινης υγροθερμικής επεξεργασίας. Έκτοτε, έχουν πραγματοποιηθεί πολλές έρευνες εμπλουτισμού των κόκκων με θειαμίνη, νιασίνη, πυριδοξίνη, βιταμίνη Α και ριβοφλαβίνη, κυρίως σε Ασιατικές χώρες (Κίνα, Ιαπωνία,



Φιλιππίνες), στις οποίες παρατηρούνταν ανεπάρκειες των βιταμινών αυτών (Juliano, 1985; FAO, 1995).

Το 2011 οι Kyritsi et al. εμπλούτισαν τρεις διαφορετικούς τύπους ρυζιού (καστανό, λευκό μυλευμένο και προβρασμένο) με βιταμίνες του συμπλέγματος Β (B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>, B<sub>12</sub>) χρησιμοποιώντας δυο διαφορετικές μεθόδους επεξεργασίας (εμβάπτιση σε υδατικά διαλύματα υψηλού περιεχομένου σε βιταμίνες και ο ψεκασμός με τα αντίστοιχα διαλύματα). Τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι η μέση κατακράτηση όλων των βιταμινών στα δείγματα και των δυο μεθόδων ήταν πάνω από 53% μετά τον βρασμό, γεγονός που φανερώνει την πιθανή διάχυση των βιταμινών στο εσωτερικό των κόκκων κατά τον εμπλουτισμό. Η παραπάνω προσπάθεια θα μπορούσε να συμβάλει στην αντιμετώπιση ασθενειών που σχετίζονται με την έλλειψη των βιταμινών του συμπλέγματος Β, όπως το μπέρι-μπέρι (B<sub>1</sub>), η αριβοφλαβίνωση (B<sub>2</sub>), η πελλάγρα (B<sub>3</sub>), η μεγαλοβλαστική αναιμία (B<sub>12</sub>) κ.α. (Groppe et al., 2004).

Η αύξηση, ωστόσο, της περιεκτικότητας του εμπλουτισμένου ρυζιού σε βιταμίνες αποτελεί ένα κομμάτι μόνο του συγκεκριμένου πεδίου έρευνας, καθώς στη βιβλιογραφία αναφέρονται και προσπάθειες εμπλουτισμού του ρυζιού με αρωματικές ενώσεις. Ενδεικτικά, αναφέρεται η απορρόφηση της 2-ακέτυλο-1-πυρολίνης (2-AP), χημική ένωση που συμβάλει κυρίως στη διαμόρφωση αρωμάτων σε ορισμένους τύπους αρωματικών ρυζιών, κατά το βρασμό των κόκκων ρυζιού (μη αρωματικού) μαζί με φύλλα Πανδάνου (*Pandanus amaryllifolius* Roxb) (Yahya et al., 2011). Από την εργασία αυτή, προέκυψε ότι το φαινόμενο της απορρόφησης του 2-AP είναι μια σύνθετη διαδικασία που απαιτεί περαιτέρω μελέτη με στόχο την επιτυχή βελτίωση της γεύσης και αρώματος των μη αρωματικών ρυζιών.

### **3.2.3 Εμπλουτισμός του ρυζιού με μέταλλα και αντιοξειδωτικά**

Γενικά, σε περιοχές όπου καταναλώνονται μεγάλες κατά κεφαλήν ποσότητες μυλευμένων σιτηρών, συχνά αντιμετωπίζονται προβλήματα όπως η χαμηλή πρόσληψη σιδήρου και τα χαμηλά επίπεδα αιμικού σιδήρου στο αίμα. Για την αντιμετώπιση του παραπάνω φαινομένου πολλοί ερευνητές έχουν στρέψει το ενδιαφέρον τους στον εμπλουτισμό του ρυζιού με σίδηρο, κυρίως στις χώρες που το ρύζι αποτελεί βασικό είδος διατροφής. Έως σήμερα, έχουν δοκιμαστεί διάφορες τεχνικές εμπλουτισμού του ρυζιού που εστιάζουν στον εμπλουτισμό κατά τη διάρκεια ανάπτυξης της ορυζοκαλλιέργειας, τεχνικές που παρεμβαίνουν στη διαδικασία της υγροθερμικής επεξεργασίας του καστανού ρυζιού και άλλες που περιλαμβάνουν



ψεκασμό του λευκού μυλευμένου ρυζιού με τα ωφέλιμα μικροσυστατικά. Ερευνητές, όπως οι [Wei et al. \(2013\)](#) επιχείρησαν να εμπλουτίσουν το καστανό ρύζι με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας μετάλλου ( $\text{FeSO}_4$ ) μέσω λιπάσματος κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης του φυτού. Ωστόσο, οι [Sperotto et al. \(2012\)](#) ισχυρίστηκαν ότι οι παραπάνω μέθοδοι εμπλουτισμού δεν είναι πάντοτε αποτελεσματικές, εξαιτίας της πολύ μικρής διαλυτότητας που παρουσιάζει ο σίδηρος στο έδαφος και πρότειναν τεχνικές γενετικής τροποποίησης του τροφίμου. Αντίθετα, το 2009 οι [Prom-u-thai et al.](#) πρότειναν μια αρκετά αποτελεσματική μέθοδο υγροθερμικής επεξεργασίας του καστανού ρυζιού σε πυκνό διάλυμα Fe, μέσω της οποίας τα ιόντα του σιδήρου των εξωτερικών στοιβάδων διαχέονταν προς το εσωτερικό του ενδοσπερμίου.

Δύο ακόμη προσπάθειες εμπλουτισμού του ρυζιού μέσω ενίσχυσης του λιπάσματος σε ψευδάργυρο ( $\text{ZnSO}_4$ ) κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης του φυτού επιχείρησαν οι [Pooniya & Shivay \(2013\)](#) και οι [Wei et al. \(2012\)](#). Ένας από τους στόχους των δεύτερων ήταν να εξετάσουν τη βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων στο εμπλουτισμένο ρύζι, καθώς αυτή φαίνεται να επηρεάζεται από την παρουσία φυτικού οξέος και πολυφαινολών, ουσίες που τείνουν να δεσμεύουν τα μέταλλα, γεγονός που μειώνει την απορρόφησή τους από τον ανθρώπινο οργανισμό.

Το ιώδιο αποτελεί και αυτό ένα από τα βασικά μικροσυστατικά του ανθρώπινου σώματος. Η ανεπαρκής πρόσληψη του ιωδίου μπορεί να οδηγήσει στη διόγκωση του θυρεοειδή αδένος (βρογχοκήλη), ενώ χρόνια ανεπάρκεια μπορεί να οδηγήσει σε υποπαραθυρεοειδισμό. Κατανοώντας, λοιπόν, τα παραπάνω προβλήματα οι [Tulyathan et al. \(2007\)](#) προσπάθησαν να εμπλουτίσουν ρύζι υγροθερμικής επεξεργασίας μέσω εμφάνισης των κόκκων σε υδατικά διαλύματα ιωδιούχου και ιωδικού καλίου και να μελετήσουν ύστερα την απορρόφηση του ιωδίου από τους κόκκους του ρυζιού.

Εκτός του εμπλουτισμού του ρυζιού με μέταλλα έχουν γίνει και προσπάθειες ενσωμάτωσης σε αυτό αντιοξειδωτικών συστατικών και συγκεκριμένα πολυφαινολικών ουσιών. Οι ερευνητές χρησιμοποίησαν λευκό μυλευμένο ρύζι το οποίο έβρασε σε ένα υδατικό εκχύλισμα δυόσμου για χρονικό διάστημα 20 min ([Igoumenidis et al., 2016](#)). Από τα αποτελέσματά τους φάνηκε ότι στο τέλος του εμπλουτισμού το ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο του εμπλουτισμένου ρυζιού ήταν περίπου 10 φορές μεγαλύτερο σε σχέση με το αρχικό δείγμα. Ακόμη, προέκυψε ότι από τα 20 ανιχνεύσιμα φαινολικά συστατικά του εκχυλίσματος, τα περισσότερα

παρουσίαζαν στατιστικά σημαντική αύξηση στο εσωτερικό των κόκκων μετά το πέρασμα των 20 min, είτε αυτά προϋπήρχαν στο λευκό μυλευμένο ρύζι είτε όχι.

#### 4. Διάχυση συστατικών στο ρύζι και άλλα τρόφιμα

Η μελέτη φαινομένων διάχυσης, καθώς και η εκτίμηση της διαχυτότητας συστατικών σε αμυλούχα τρόφιμα και ειδικά στο ρύζι έχει επικεντρωθεί κατά τις τελευταίες δεκαετίες κυρίως στη διάχυση μορίων νερού στα τρόφιμα αυτά κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης ή της ξήρανσής τους. Οι αναφορές που σχετίζονται με την εύρεση συντελεστών διάχυσης για άλλα μόρια εκτός του νερού είναι συγκριτικά πάρα πολύ λίγες, ενώ αντίθετα υπάρχουν αρκετές αναφορές που εστιάζουν απλά στη μελέτη φαινομένων προσρόφησης ή εκρόφησης μικροσυστατικών σε τρόφιμα και την εύρεση των αντίστοιχων κινητικών παραμέτρων π.χ. κατά τη διάρκεια υγροθερμικής επεξεργασίας τροφίμων φυτικής προέλευσης.

Η διαχυτότητα της υγρασίας στο ρύζι κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσής του με χρήση υγροθερμικής διεργασίας (εμβάπτιση ή βρασμός σε θερμό νερό) έχει φανεί ότι επηρεάζεται από τη θερμοκρασία του προσροφόμενου υγρού, καθώς και από το βαθμό στον οποίο λαμβάνει χώρα η αντίδραση ζελατινοποίησης μεταξύ των μορίων νερού και του περιεχομένου στο ρύζι αμύλου κατά τη διάρκεια της θέρμανσης. Ειδικότερα, με αύξηση της θερμοκρασίας του νερού έως και τους 60°C έχει παρατηρηθεί γραμμική τάση αύξησης της διαχυτότητας της υγρασίας στο άμυλο των κόκκων ρυζιού, γεγονός που έχει αποδοθεί στον πολύ χαμηλό βαθμό ζελατινοποίησης σε αυτό το εύρος θερμοκρασίας (Gomi et al., 1998; Takeuchi et al., 1997). Αντίθετα, η επιτάχυνση της αντίδρασης ζελατινοποίησης με αύξηση της θερμοκρασίας πέραν των 60°C έχει δείξει ότι επιδρά αρνητικά στη διαχυτότητα του νερού στο άμυλο ρυζιού. Αυτό συμβαίνει καθότι ένα αυξανόμενο μέρος του προσροφόμενου νερού παρουσιάζει την τάση να δεσμεύεται-ακίνητοποιείται όσο αυξάνει ο βαθμός ζελατινοποίησης, με αύξηση της θερμοκρασίας, καθώς συμμετέχει στην αντίδραση νερού-αμύλου και έτσι εμφανίζει μικρότερη διαχυτότητα (Bakshi & Singh, 1980). Ωστόσο, η τελική προσροφόμενη υγρασία (ισορροπία) στο άμυλο ρυζιού φάνηκε να παρουσιάζει συνεχή αύξηση σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία του νερού κατά την εμβάπτιση (Gomi et al., 1998).

Η αντιμετώπιση προβλημάτων που σχετίζονται με φαινόμενα διάχυσης και η εκτίμηση συντελεστών διάχυσης συστατικών για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς τους όταν κινούνται διαμέσου άλλων υλικών γίνεται συνήθως με επιλογή ή κατάστρωση κατάλληλων μοντέλων και επίλυσή τους, προκειμένου να φανεί ο

βαθμός προσέγγισης των λαμβανόμενων αποτελεσμάτων σε σχέση με τα πειραματικά αποτελέσματα. Τα μοντέλα που έχουν κατά καιρούς εφαρμοστεί για τη μελέτη προβλημάτων διάχυσης μπορούν να καταταγούν σε διάφορες κατηγορίες οι κυριότερες εκ των οποίων είναι τα θεωρητικά, τα ημι-θεωρητικά και τα εμπειρικά μοντέλα που παρέχουν δυνατότητα εξαγωγής αποτελεσμάτων μόνο σε αριθμητική μορφή, ενώ υπάρχουν και τα αριθμητικά-υπολογιστικά μοντέλα που δίνουν παράλληλα και τη δυνατότητα προσομοίωσης του συστήματος στο οποίο λαμβάνει χώρα η διάχυση.

Τα 3 πρώτα είδη μοντέλων χρησιμοποιούνται για να προβλέψουν τα πιθανά αποτελέσματα οποιασδήποτε διαδικασίας, μελετώντας ένα σύστημα το οποίο προσεγγίζει ένα πραγματικό φαινόμενο, κάνοντας χρήση μαθηματικών εξισώσεων. Η μοντελοποίηση περιλαμβάνει διάφορα βήματα όπως την ανάπτυξη του μοντέλου, την επίλυσή του, την ερμηνεία των αποτελεσμάτων για πραγματικές καταστάσεις και τέλος τον έλεγχο των αποτελεσμάτων σε σύγκριση με την πειραματικά (εγκυρότητα). Εάν τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης δεν συμφωνούν με την πραγματικότητα τότε χρησιμοποιούνται εναλλακτικές υποθέσεις και επαναλαμβάνονται τα βήματα.

Όσον αφορά τα θεωρητικά μοντέλα, αυτά αποσκοπούν κατά κανόνα στο να συσχετίζουν τα πειραματικά αποτελέσματα με νόμους της φυσικής. Το απλούστερο θεωρητικό μοντέλο που έχει χρησιμοποιηθεί στην πλειονότητα των προβλημάτων διάχυσης, είναι αυτό που βασίζεται στην εφαρμογή του 1<sup>ου</sup> και 2<sup>ου</sup> νόμου του Fick για τη μοριακή διάχυση, καθώς και τις αναλυτικές λύσεις των διαφορικών εξισώσεων που αντιστοιχούν στους νόμους του Fick για διαφορετικά γεωμετρικά σχήματα, οριακές συνθήκες και με την προϋπόθεση ότι έχουν γίνει κατάλληλες παραδοχές. Ειδικότερα, με βάση τον πρώτο νόμο του Fick για τη μοριακή διάχυση η ροή υγρασίας π.χ. εντός των κόκκων ρυζιού κατά τη διάρκεια της εμβάπτισης σε θερμό νερό είναι ανάλογη της βαθμίδας υγρασίας, δηλαδή της διαφοράς στη συγκέντρωση του νερού σε κάθε σημείο εντός και εκτός των κόκκων, ενώ η εξίσωση που αποδίδει τον πρώτο νόμο του Fick είναι η εξής:

$$J = -D \left( \frac{\partial M}{\partial x} + \frac{\partial M}{\partial y} + \frac{\partial M}{\partial z} \right)$$

όπου J η ροή του ρευστού που αντικατοπτρίζει την ποσότητα της ουσίας (π.χ. νερού) που διέρχεται διαμέσου μιας μικρής επιφάνειας για ένα μικρό χρονικό διάστημα, D ο συντελεστής διάχυσης, M το περιεχόμενο-συγκέντρωση της υγρασίας και xyz οι συντεταγμένες στον χώρο.

Αντίστοιχα, κάνοντας χρήση της εξίσωσης που αντιστοιχεί στον 2<sup>ο</sup> νόμο του Fick για τη διάχυση:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 M}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 M}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 M}{\partial z^2} \right)$$

παρέχεται η δυνατότητα να προβλέπεται η συνεισφορά του φαινομένου της διάχυσης στη μεταβολή της υγρασίας σε συγκεκριμένα σημεία του χώρου ως συνάρτηση του χρόνου t.

Γενικά τα μοντέλα που βασίζονται στις εξισώσεις του Fick για τη διάχυση και προσπαθούν να προβλέψουν την κίνηση της υγρασίας στους κόκκους ρυζιού προϋποθέτουν ότι ο συντελεστής διάχυσης μπορεί να θεωρηθεί σταθερός, ενώ ταυτόχρονα υφίσταται και διαφορά στη συγκέντρωση της υγρασίας σε κάθε σημείο εντός και εκτός των κόκκων κατά μήκος όλων των αξόνων (xyz). Στις συνήθειες παραδοχές που γίνονται σε περιπτώσεις ανάπτυξης μοντέλων που στηρίζονται στους νόμους του Fick περιλαμβάνεται και η θεώρηση ότι το ενδοσπέρμιο του ρυζιού είναι ομογενές και ισότροπο μέσον, καθώς επίσης και το ότι η διάχυση λαμβάνει χώρα σε ισόθερμες συνθήκες. Παράλληλα, είθισται να θεωρείται ότι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας είναι αρκετά υψηλός ώστε να εξασφαλίζεται μια σταθερή περιεκτικότητα υγρασίας στην εξωτερική επιφάνεια των κόκκων από την έναρξη έως και το πέρας της ενυδάτωσης. Επιπλέον, σε περιπτώσεις που η διάχυση μπορεί να θεωρηθεί ότι συμβαίνει κατά κύριο λόγο σε μια διεύθυνση π.χ. κατά μήκος του άξονα x (μονοδιάστατη ροή) τότε οι εξισώσεις του Fick χρησιμοποιούνται στην πιο απλοποιημένη τους μορφή απαλείφοντας τον 2<sup>ο</sup> και 3<sup>ο</sup> όρο που αφορούν τη διάχυση επί των αξόνων y και z. (Perez et al., 2011; Engels et al., 1986)

Όσον αφορά την αντίδραση ζελατινοποίησης του αμύλου στο ρύζι, που η επίδρασή της σε υψηλές θερμοκρασίες δεν μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα, υπάρχει ένας επιπλέον όρος ( $-k \cdot C$ ), όπου k η κινητική σταθερά της αντίδρασης και C η συγκέντρωση της υγρασίας, που μπορεί να προστεθεί στο δεύτερο μέλος της εξίσωσης του 2<sup>ου</sup> νόμου του Fick για να συμπεριληφθεί και η συνεισφορά της ζελατινοποίησης στο μοντέλο μεταφοράς υγρασίας στο ρύζι, ωστόσο η εξαγωγή των αναλυτικών λύσεων καθίσταται εξαιρετικά πολύπλοκη στην περίπτωση αυτή (Crank, 1975). Τέλος, όσον αφορά τη γεωμετρία των κόκκων ρυζιού που έχει επιλεγεί κατά το παρελθόν από τους ερευνητές για την επίλυση των διαφορικών εξισώσεων του Fick και την εξαγωγή της αναλυτικής λύσης, ανάλογα με την εκάστοτε ποικιλία ρυζιού επιλεγόταν συνήθως κάθε φορά είτε η γεωμετρία της συμπαγούς σφαίρας (π.χ.

για μικρόκοκκα μη αποφλοιωμένα ρύζια), είτε η γεωμετρία του κυλίνδρου πεπερασμένου (για μεσαίου μήκους) ή και απείρου μήκους (για μακρύκοκκα ρύζια). Έτσι με βάση τις αναλυτικές εξισώσεις των νόμων του Fick προέκυπταν κάθε φορά οι αναλυτικές λύσεις και οι συντελεστές διάχυσης  $D$  για διαφορετικές γεωμετρίες κόκκου. (Bello et al., 2007; Ahromit et al., 2006; Engels et al., 1986; Crank, 1975)

Για την αντιμετώπιση προβλημάτων που σχετίζονται με φαινόμενα διάχυσης έχουν καταστρωθεί κατά καιρούς και ορισμένα ημι-θεωρητικά μοντέλα, τα οποία παρέχουν τη δυνατότητα συνδυασμού της θεωρίας μαζί με την ευκολία στη χρήση του μοντέλου (Cheevitsopon & Noomhorm, 2011). Τα κυριότερα ημι-θεωρητικά μοντέλα που έχουν δοκιμαστεί για τη μελέτη της διάχυσης υγρασίας σε αμυλούχα τρόφιμα όπως αναποφλοίοτο ρύζι, μυλευμένο ρύζι, σημιγδάλι καλαμποκιού, φασόλι, ρεβύθι και σιτάρι είναι τα μοντέλα του Lewis (εκθετικό), του Page, των Henderson και Pabis, το τροποποιημένο μοντέλο του Page και το μοντέλο των 2 εκθετικών όρων (Kashaninejad et al., 2007; Cheevitsopon & Noomhorm, 2011; Bhattacharya, 1995; Yadav & Jindal, 2007; Maskan, 2001). Οι εξισώσεις που αντιστοιχούν σε αυτά τα μοντέλα συνοψίζονται στον Πίνακα 3 όπου με  $MR$  συμβολίζεται η αναλογία  $MR=(M-M_e)/(M_0-M_e)$ , με  $M$  συμβολίζεται η υγρασία του τροφίμου για χρόνο εμβάπτισης  $t$ ,  $M_0$  είναι η αρχική υγρασία του τροφίμου,  $M_e$  η υγρασία του στην ισορροπία και  $k, k_1, k_2, a, b, n$  είναι σταθερές.

**Πίνακας 3:** Ημι-θεωρητικά μοντέλα και αντίστοιχες εξισώσεις για μελέτη φαινομένων διάχυσης.

| Μοντέλο            | Εξίσωση                            |
|--------------------|------------------------------------|
| Lewis (εκθετικό)   | $MR=\exp(-k*t)$                    |
| Page               | $MR=\exp(-k*t^n)$                  |
| τροποποιημένο Page | $MR=\exp(-k*t)^n$                  |
| Henderson & Pabis  | $MR=a*\exp(-k*t)$                  |
| εκθετικό 2 όρων    | $MR=a*\exp(-k_1*t)+b*\exp(-k_2*t)$ |

Εκτός των θεωρητικών ή ημι-θεωρητικών μοντέλων, έχουν χρησιμοποιηθεί κατά το παρελθόν για την προσέγγιση προβλημάτων διάχυσης και κάποια εμπειρικά μοντέλα. Το πλέον γνωστό εμπειρικό μοντέλο που έχει χρησιμοποιηθεί στη

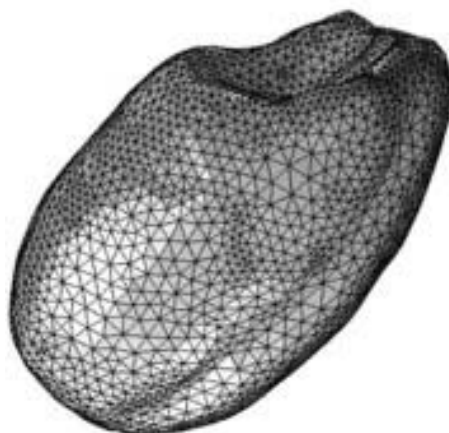
βιβλιογραφία για να περιγράψει φαινόμενα προσρόφησης υγρασίας σε φυτικά τρόφιμα είναι αυτό του Peleg (Peleg, 1988) που εκφράζεται από την εξίσωση:

$$M_t = M_0 \pm \frac{t}{(K_1 + K_2 \cdot t)}$$

όπου  $M_t$  είναι η περιεκτικότητα υγρασίας (% σε ξηρή βάση) του τροφίμου για κάθε χρόνο εμβάπτισης  $t$  (min),  $M_0$  το αρχικό περιεχόμενο υγρασίας του τροφίμου (% σε ξηρή βάση),  $K_1$  είναι μια σταθερά που εξαρτάται από τη θερμοκρασία και  $K_2$  άλλη σταθερά που καθορίζεται από τη συγκέντρωση υγρασίας στην ισορροπία. Το πρόσημο ( $\pm$ ) μπορεί να λαμβάνεται είτε ως (+) σε περιπτώσεις διεργασιών προσρόφησης, είτε ως (-) σε περιπτώσεις εκρόφησης ή ξήρανσης. Με κατάλληλο μετασχηματισμό της παραπάνω εξίσωσης, καθώς και τη χρήση των πειραματικών αποτελεσμάτων ( $t$ ,  $M_t$ ) μπορούν να προκύψουν οι σταθερές  $K_1$ ,  $K_2$  ως αποτέμνουσα και κλίση, αντιστοίχως, της βέλτιστης ευθείας της μορφής  $y = b + a \cdot x$  που προκύπτει από τη μετασχηματισμένη εξίσωση με  $y = t/(M_t - M_0)$ ,  $x = t$  και  $b = K_1$ ,  $a = K_2$ .

Ένας τελευταίος τρόπος προσέγγισης των προβλημάτων διάχυσης είναι η αριθμητική-υπολογιστική μοντελοποίηση που περιλαμβάνει τη χρήση ηλεκτρονικών υπολογιστών σε συνδυασμό με τα εφαρμοσμένα μαθηματικά. Ο τρόπος αυτός συμβάλλει στην καλύτερη κατανόηση και βελτιστοποίηση της διαδικασίας, γεγονός που εξοικονομεί χρόνο και ενέργεια. Υπάρχουν τρεις μέθοδοι αριθμητικής-υπολογιστικής μοντελοποίησης που χρησιμοποιούνται ευρέως και είναι: οι πεπερασμένες διαφορές, τα πεπερασμένα στοιχεία και οι πεπερασμένοι όγκοι. Ωστόσο, μόνο οι δυο πρώτες χρησιμοποιούνται εκτεταμένα στο κομμάτι της μελέτης της μεταφοράς μάζας σε συστήματα. Η μέθοδος των πεπερασμένων διαφορών (finite differences) χρησιμοποιείται για επίλυση διαφορικών εξισώσεων με οριακές συνθήκες, απ' ευθείας στο σύστημα. Από την άλλη, η μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων (finite elements) ξεκινά με διαμελισμό του φυσικού συστήματος σε τριγωνικά (2D) ή τετραεδρικά (3D) στοιχεία, τα οποία συνδέονται με κόμβους (Σχήμα 2). Οι διαφορικές εξισώσεις που καθορίζουν το σύστημα εφαρμόζονται και επιλύονται για κάθε ένα από τα παραπάνω στοιχεία, ενώ τελικά, μέσω μιας ολοκλήρωσης του πεδίου που μελετήθηκε, προκύπτει η λύση, η οποία είναι αριθμητική αλλά και απεικονιστική. Σε πολλές περιπτώσεις οι διαφορικές εξισώσεις που επιλέγονται να εισαχθούν στον ηλεκτρονικό υπολογιστή για την κατάστρωση του

προβλήματος της διάχυσης είναι αυτές που αντιστοιχούν στους νόμους του Fick για τη μοριακή διάχυση.



**Σχήμα 2:** Χαρακτηριστική γεωμετρία κόκκου ρυζιού (3D) για προσομοίωση διάχυσης υγρασίας κατά την ενυδάτωση με εμβάπτιση σε θερμό νερό (Perez et al., 2011)

#### **4.1 Μοντελοποίηση διάχυσης νερού κατά την ενυδάτωση κόκκων ρυζιού – Βιβλιογραφική ανασκόπηση**

Η βιβλιογραφία που σχετίζεται με τη μοντελοποίηση διάχυσης της υγρασίας στο ρύζι μπορεί να διαχωριστεί σε δυο μεγάλες κατευθύνσεις. Η πρώτη περιλαμβάνει τους ερευνητές οι οποίοι στηρίζουν τα μοντέλα τους στον 2<sup>ο</sup> νόμο του Fick για τη διάχυση, ενώ η δεύτερη εκείνους που χρησιμοποιούν διαφορετικές προσεγγίσεις για την ερμηνεία του φαινομένου.

##### **Μοντέλα στηριζόμενα στο νόμο του Fick για τη διάχυση της υγρασίας**

Οι Engels et al. (1986) προσπάθησαν να μοντελοποιήσουν τη διάχυση του νερού, κατά την ενυδάτωση κόκκων λευκού ρυζιού (σε θερμοκρασίες 30°C, 40°C και 50°C), χρησιμοποιώντας 2 διαφορετικές βασικές προσεγγίσεις και κατάλληλες οριακές συνθήκες, με βάση τις οποίες προέκυψαν 2 διαφορετικές αναλυτικές λύσεις της εξίσωσης του 2<sup>ου</sup> νόμου του Fick για τη διάχυση σε έναν κύλινδρο απείρου μήκους (μονοδιάστατη ροή). Οι ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το μοντέλο που βασίστηκε στην οριακή συνθήκη του άμεσου κορεσμού της επιφάνειας των κόκκων με νερό φάνηκε να περιγράφει ικανοποιητικά την ενυδάτωση σε όλες τις θερμοκρασίες που εξετάστηκαν, ενώ οι υπολογιζόμενες τιμές βάσει του μοντέλου αυτού παρουσίασαν υψηλή πιστότητα σε σχέση με τις πειραματικές τιμές σε



αντίστοιχους χρόνους εμβάπτισης. Στη συγκεκριμένη έρευνα, ωστόσο, δε λήφθηκε υπόψη η μεταβολή των διαστάσεων των κόκκων κατά τη μεταφορά υγρασίας, ενώ φάνηκε πως ο φαινόμενος συντελεστής διάχυσης ήταν εξαρτώμενος από την θερμοκρασία.

Το 2004 οι [Bello et al.](#) προσομοίασαν τον κόκκο του ρυζιού με μια σφαίρα και εφήρμοσαν την αναλυτική λύση του 2<sup>ου</sup> νόμου του Fick για να υπολογίσουν τη μεταβολή της υγρασίας σε θερμοκρασίες μεταξύ 25°C και 65°C. Οι υποθέσεις που χρησιμοποίησαν για το μαθηματικό μοντέλο τους ήταν περίπου ίδιες με αυτές των [Engels et al. \(1986\)](#), δηλαδή ότι η μεταβολή του όγκου των κόκκων παραμένει αμελητέα και ότι ο κορεσμός της επιφάνειας σε νερό συμβαίνει ακαριαία όταν οι κόκκοι έρθουν σε επαφή με το μέσο ενυδάτωσης, ενώ αντίθετα με τους [Engels et al. \(1986\)](#) θεώρησαν ότι ο συντελεστής διάχυσης της υγρασίας είναι ίδιος τόσο για το λευκό μυλευμένο ρύζι όσο και για το καστανό. Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν, η αντίσταση στην πρόσληψη του νερού ήταν μικρότερη στους κόκκους του ρυζιού από τους οποίους είχε αφαιρεθεί ο φλοιός. Επομένως, φάνηκε ότι η διαδικασία μύλευσης αυξάνει το ρυθμό απορρόφησης της υγρασίας στο ρύζι.

Η παραπάνω μοντελοποίηση ήταν μόνο η αρχή καθώς το 2010 οι [Bello et al.](#) παρουσίασαν μια νέα εργασία στην οποία ο κόκκος του ρυζιού αναπαριστανόταν ξανά ως μια σφαίρα, η οποία όμως διογκωνόταν εξαιτίας της απορρόφησης υγρασίας σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες, χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η συνεισφορά της αντίδρασης ζελατινοποίησης στη διόγκωση. Στο μοντέλο αυτό εφαρμόστηκε και επιλύθηκε η εξίσωση του Fick μέσω μερικών διαφορικών εξισώσεων με τη μέθοδο των πεπερασμένων διαφορών, λαμβάνοντας παράλληλα υπόψη την εξάρτηση του συντελεστή διάχυσης από το περιεχόμενο της υγρασίας στο ρύζι. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο συντελεστής διάχυσης αυξανόταν με την αύξηση της μέσης υγρασίας στο ρύζι με το πέρασμα του χρόνου. Γενικότερα, το μοντέλο παρουσίασε καλή συμπεριφορά ως προς τα πειραματικά δεδομένα, με εξαίρεση τη θερμοκρασία των 65°C όπου η έναρξη της ζελατινοποίησης φάνηκε να αύξησε την κατακράτηση του νερού εντός του ρυζιού.

Ένα ακόμη μοντέλο στηριζόμενο στο 2<sup>ο</sup> νόμο του Fick για τη διάχυση του νερού προσπάθησαν να δημιουργήσουν οι [Ahromrit et al. \(2006\)](#), οι οποίοι προσομοίασαν τον κόκκο του ρυζιού με ένα κύλινδρο πεπερασμένου μήκους και σταθερών διαστάσεων σε αντίθεση με τους [Engels et al. \(1986\)](#) οι οποίοι εφάρμοσαν τις εξισώσεις σε κύλινδρο απείρου μήκους. Οι ερευνητές εστίασαν στον ρόλο που

έχει η υψηλή πίεση κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης των κόκκων του ρυζιού σε διαφορετικές θερμοκρασίες και χρονικά διαστήματα. Τα αποτελέσματα οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι ο συντελεστής διάχυσης επηρεάζεται από τη θερμοκρασία, όπως είχαν υποστηρίξει και οι [Engels et al. \(1986\)](#), αλλά και από την ασκούμενη πίεση. Τέλος, διαπιστώθηκε ότι η συγκέντρωση ισορροπίας της υγρασίας στο ρύζι αυξάνεται και αυτή με την αύξηση της θερμοκρασίας και της πίεσης.

Τα μοντέλα που αναφέρθηκαν παραπάνω (πέραν από αυτό των [Bello et al. \(2010\)](#)) επιλύθηκαν μέσω αναλυτικών λύσεων της εξίσωσης του Fick. Ωστόσο, το 2009 οι [Bakalis et al.](#) ανέπτυξαν ένα μοντέλο με τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων στηριζόμενοι βέβαια, όπως και οι προηγούμενοι, στον 2<sup>ο</sup> νόμο του Fick για τη διάχυση. Στην εργασία αυτή, τη γεωμετρία του ρυζιού αποτελούσε μια έλλειψη της οποίας οι διαστάσεις μεταβάλλονταν με το πέρασμα του χρόνου και μάλιστα αυξάνονταν γραμμικά καθώς αυξανόταν το περιεχόμενο της υγρασίας στον κόκκο. Έτσι, οι ερευνητές επεσήμαναν πως η διαδικασία μαγειρέματος είναι δύσκολο να περιγραφεί, καθώς τόσο οι φυσικές ιδιότητες όσο και η γεωμετρία των δειγμάτων είναι χρονικά εξαρτώμενες. Στη συνέχεια παρατηρήθηκε ότι η ενσωμάτωση του παράγοντα διόγκωσης των κόκκων στο μοντέλο δεν προσέφερε κάποια σημαντικά καλύτερη προσαρμογή των υπολογιζόμενων τιμών επί των πειραματικών μετρήσεων, ενώ τελικά το συμπέρασμα που προέκυψε ήταν πως το μοντέλο ήταν πιο αποτελεσματικό όταν εφαρμόστηκε μια μη γραμμική εξάρτηση μεταξύ της διαχυτότητας και της συγκέντρωσης της υγρασίας.

Μια ακόμα πιο ολοκληρωμένη προσπάθεια έγινε από τους [Perez et al. \(2011\)](#) όπου η διάχυση της υγρασίας προσομοιάστηκε σε ένα τρισδιάστατο μοντέλο χρησιμοποιώντας την εξίσωση του Fick και τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων. Η καινοτομία της μοντελοποίησης αυτής ήταν ότι οι ερευνητές εξέτασαν τη διαδικασία της διάχυσης σε συνδυασμό με τη διόγκωση των κόκκων σε ένα μοντέλο τριών διαστάσεων σε διαφορετικές θερμοκρασίες ενυδάτωσης. Τα αποτελέσματα, συγκρίθηκαν με εκείνα που είχαν προκύψει από την εμπειρική εξίσωση του Peleg, η οποία εφαρμόστηκε σε διδιάστατο σύστημα. Τα συμπεράσματα που διατυπώθηκαν από αυτή την προσπάθεια ήταν ότι η θερμοκρασία παίζει σημαντικό ρόλο στη μεταφορά της υγρασίας στους κόκκους, καθώς επηρεάζει το ρυθμό απορρόφησης του νερού. Ακόμη, φάνηκε πως η υψηλές θερμοκρασίες ενυδάτωσης επηρεάζουν τη διόγκωση και την επιμήκυνση των κόκκων, χωρίς ωστόσο τα δυο τελευταία να είναι ομοιόμορφα.

### Μοντέλα μη στηριζόμενα στο νόμο του Fick για τη διάχυση της υγρασίας

Το 1987 οι [Hendrickx et al.](#) εφάρμοσαν την τεχνική TLM (Transmission Line Modeling) για να μελετήσουν την ενυδάτωση των κόκκων λευκού ρυζιού σε 3 διαφορετικές θερμοκρασίες (30, 40 και 50°C). Οι ερευνητές δημιούργησαν δυο μοντέλα TLM (δύο και τριών διαστάσεων) τα οποία έδειξαν καλή συμπεριφορά ως προς τα πειραματικά τους δεδομένα. Επιπλέον, μέσα από μία ανάλυση παλινδρόμησης φάνηκε ότι οι συντελεστές διάχυσης που προσδιορίστηκαν από τα δυο μοντέλα ήταν πολύ κοντά σε σχέση με εκείνους που είχαν υπολογίσει οι [Zhang et al. \(1984\)](#), αλλά μεγαλύτεροι από αυτούς των [Engels et al. \(1986\)](#), γεγονός που αποδόθηκε στον ισχυρισμό ότι η προσέγγιση των κόκκων του ρυζιού με έναν κύλινδρο απείρου μήκους δεν μπορεί να θεωρηθεί απόλυτα ακριβής.

Οι [Takeuchi et al. \(1997\)](#) ήταν από τους πρώτους που παρατήρησαν την προσρόφηση και διάχυση του νερού προς το εσωτερικό των κόκκων του ρυζιού κατά τη διάρκεια εμβάπτισής τους σε θερμό νερό χρησιμοποιώντας μια τεχνική απεικόνισης με χρήση Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR imaging). Ειδικότερα, θεωρώντας ότι ο κόκκος του ρυζιού έχει κυλινδρικό σχήμα, ανέπτυξαν ένα απλό μαθηματικό μοντέλο για τον υπολογισμό του συντελεστή διάχυσης της υγρασίας, τον οποίο μάλιστα συσχέτισαν με το βαθμό ζελατινοποίησης του αμύλου του ρυζιού. Χρησιμοποιώντας την εμπειρική εξίσωση που είχε προκύψει από την έρευνα των [Gomi et al. \(1996\)](#), στην οποία ο συντελεστής διάχυσης  $D$  της υγρασίας στο ρύζι φαίνεται να εξαρτάται από τη θερμοκρασία και την περιεκτικότητα υγρασίας σε υγρή βάση, υπολόγισαν το συντελεστή  $D$  για διάφορες θερμοκρασίες  $25^{\circ}\text{C} < T < 50^{\circ}\text{C}$ , καθώς και  $60^{\circ}\text{C} < T < 80^{\circ}\text{C}$ . Αυτό που παρατηρήθηκε ήταν ότι κατά την εμβάπτιση του ρυζιού σε νερό θερμοκρασίας  $< 50^{\circ}\text{C}$  για χρονικό διάστημα 5 ωρών το ποσοστό υγρασίας στους κόκκους δεν μπόρεσε να ξεπεράσει το 30% w/v. Αντίθετα η εμβάπτιση των κόκκων σε νερό θερμοκρασίας  $> 60^{\circ}\text{C}$  επέφερε αύξηση της περιεχόμενης υγρασίας σε επίπεδα άνω του 80% κ.β. Επιπλέον, φάνηκε ότι κατά τα πρώτα 50 λεπτά της εμβάπτισης, για όλες τις θερμοκρασίες που εξετάστηκαν, η αύξηση του ποσοστού υγρασίας στους κόκκους ήταν απότομη και το γεγονός αυτό αποδόθηκε στην ταχεία διάχυση, ο μηχανισμός της οποίας θεωρήθηκε ότι επικρατεί κατά τα πρώτα στάδια της ενυδάτωσης των κόκκων. Στη συνέχεια, κατά τη διάρκεια του ενδιάμεσου σταδίου της ενυδάτωσης (50-150 λεπτά) ο ρυθμός αύξησης της υγρασίας έγινε σαφώς μικρότερος και θεωρήθηκε ότι ελέγχεται από το βαθμό της

ζελατινοποίησης, η οποία λαμβάνει χώρα στις θερμοκρασίες εμβάπτισης άνω των 60°C. Οπότε στο συγκεκριμένο στάδιο η κλίση αύξησης της υγρασίας ως προς το χρόνο αποτέλεσε και μια καλή ένδειξη του ρυθμού ζελατινοποίησης του αμύλου του ρυζιού σε θερμοκρασίες >60°C. Τέλος, κατά το τελικό στάδιο της εμβάπτισης το ποσοστό ενυδάτωσης των κόκκων έπιασε μια τιμή «πλατώ» και δεν παρουσίασε σημαντική αύξηση με το χρόνο.

Μια ακόμη ενδιαφέρουσα προσπάθεια έγινε το 2001 από τους [Watanabe et al.](#), οι οποίοι πρότειναν ένα νέο μαθηματικό μοντέλο που στηριζόταν στην έννοια της «ζήτησης» νερού WD (water demand). Το μοντέλο αυτό υποστήριζε ότι η μετανάστευση του νερού ελέγχεται από τη διαφορά που υπάρχει μεταξύ της μέγιστης ικανότητας κατακράτησης νερού στο άμυλο  $m_{clg}$  (g νερού/g στερεού) και της περιεκτικότητας υγρασίας στους κόκκους ρυζιού ( $m$ ) για κάθε στιγμή του βρασμού, σύμφωνα με τις παρακάτω μαθηματικές εξισώσεις:

$$WD = m_{clg}(x) - m(x)$$

$$\frac{\partial m}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \left( D_{av} \cdot \frac{\partial WD}{\partial x} \right)$$

Η προσέγγιση αυτή μπορεί να παραβιάζει το νόμο του Fick για τη διάχυση, ωστόσο όμως περιγράφει αποτελεσματικά τη μεταβολή στο προφίλ της υγρασίας κατά το βρασμό αμυλούχων τροφίμων, η οποία σύμφωνα με τους [Watanabe et al. \(2001\)](#), δεν μπορούσε να καλυφθεί από την εφαρμογή των προϋπαρχόντων μαθηματικών μοντέλων που θεωρούσαν ότι ο μηχανισμός της διάχυσης ελεγχόταν από τη μεταβολή της περιεκτικότητας υγρασίας στον κόκκο ρυζιού. Την αποτελεσματικότητα του παραπάνω μοντέλου εξακρίβωσαν και οι [van der Doel et al. \(2009\)](#), καθώς η προσομοίωση που έκαναν έδειξε καλή συμπεριφορά ως προς τις πειραματικές μετρήσεις που προέκυψαν από την τεχνική Απεικόνισης Μαγνητικού Συντονισμού (MRI), κατά τη διάρκεια του βρασμού.

Μια νέα παράμετρος που φάνηκε να επηρεάζει τη διάχυση της υγρασίας τόσο κατά τη διαδικασία της ενυδάτωσης όσο και της αφυδάτωσης ήταν η ενεργότητα του νερού ( $a_w$ ). Έτσι, το 2011 οι [Bhagwati et al.](#) δημιούργησαν ένα μαθηματικό μοντέλο για να εξετάσουν το κατά πόσο η ενεργότητα νερού μπορεί να επηρεάζει τη διάχυση της υγρασίας σε ακατέργαστους κόκκους ρυζιού. Οι ερευνητές χρησιμοποίησαν μαθηματικά μοντέλα τα οποία επιλύθηκαν με τη μέθοδο των πεπερασμένων

στοιχείων, χρησιμοποιώντας υπολογιστικό πρόγραμμα προσομοίωσης, όπως και οι [Bakalis et al. \(2009\)](#) (Comsol Multiphysics). Το μοντέλο τους περιελάμβανε μια τρισδιάστατη γεωμετρία ελλειψοειδούς με διαφορετικό αλλά σταθερό μήκος αξόνων, ώστε να πετύχουν την καλύτερη γεωμετρική ομοιότητα ως προς το πραγματικό σχήμα των κόκκων ρυζιού. Τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης έδειξαν ότι η διαχυτότητα στο ενδοσπέρμιο αυξανόταν όταν η ενεργότητα νερού κυμαινόταν στο εύρος από 0,2 έως 0,8. Ωστόσο, η διαχυτότητα στο πίτουρο φάνηκε να μην επηρεάζεται από την αύξηση της  $a_w$  σε αντίθεση με τον φλοιό όπου παρατηρήθηκε μείωση.

Δυο νέες δημοσιεύσεις από τους [Perez et al.](#) το 2012 και 2014 κατάφεραν να περιγράψουν την ομογενή και ετερογενή διάχυση της υγρασίας παράλληλα με την υγροσκοπική διόγκωση των μυλευμένων κόκκων ρυζιού. Οι ερευνητές, βελτιώνοντας το μοντέλο που είχαν προτείνει σε προηγούμενη εργασία [Perez et al. \(2011\)](#) επεδίωξαν να μοντελοποιήσουν τη διαδικασία απορρόφησης του νερού και πάλι με τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων με τη βοήθεια του ίδιου υπολογιστικού προγράμματος προσομοίωσης (Comsol Multiphysics). Το 2012, λοιπόν, προτάθηκε ένα μοντέλο στο οποίο ο συντελεστής διάχυσης δεν εξαρτιόταν μόνο από τη μεταβολή της θερμοκρασίας ([Perez et al. 2011](#)), αλλά και από τη μεταβολή της υγρασίας στον κόκκο του ρυζιού. Ως συνέχεια της παραπάνω προσπάθειας οι [Perez et al. \(2014\)](#) ανέπτυξαν ένα υπολογιστικό μοντέλο στο οποίο ο συντελεστής διάχυσης ήταν συνάρτηση όχι μόνο της θερμοκρασίας και της υγρασίας αλλά και του χρόνου ενυδάτωσης. Οι διαφορές που προέκυψαν μεταξύ των υπολογισθέντων συντελεστών διάχυσης οφείλονταν στην αρχική υπόθεση των μελετητών, καθώς αρχικά η διάχυση της υγρασίας θεωρήθηκε ομογενής, ενώ στη συνέχεια ετερογενής. Τα αποτελέσματα, ωστόσο, και των δυο δημοσιεύσεων είχαν καλή συσχέτιση με τα πειραματικά δεδομένα, όμως η τελευταία μοντελοποίηση ([Perez et al., 2014](#)) θεωρήθηκε ότι μπορούσε να περιγράψει με μεγαλύτερη ακρίβεια το φαινόμενο της διάχυσης.

Από όλα τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό ότι η ενυδάτωση των κόκκων ρυζιού εξαρτάται από πολλές παραμέτρους, ενώ η κατανόηση του ρόλου των παραμέτρων αυτών μπορεί να βοηθήσει στην αποτελεσματική μοντελοποίηση της διαδικασίας βρασμού και της ενυδάτωσης του ρυζιού με αναλυτικά και υπολογιστικά μοντέλα. Ο νόμος του Fick για τη διάχυση υπήρξε μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την περιγραφή της διαδικασίας της διάχυσης, καθώς και την ερμηνεία της αντίστασης που προβάλλει ο φλοιός και το πίτουρο στη μετανάστευση του νερού. Ωστόσο, οι

περισσότεροι μελετητές που χρησιμοποίησαν το παραπάνω μοντέλο έκαναν την υπόθεση ότι η μεταβολή του όγκου ήταν αμελητέα.

Το μοντέλο της «ζήτησης» νερού (WD) χρησιμοποιήθηκε από ορισμένους ερευνητές για να εξηγήσει την ενυδάτωση του ρυζιού, καθώς φάνηκε να έχει καλή συσχέτιση με τα πειραματικά αποτελέσματα. Τέλος, τόσο η εξίσωση του Peleg, όσο και η εξίσωση που αντιστοιχεί στο ημι-θεωρητικό εκθετικό μοντέλο του Page φάνηκαν να περιγράφουν επαρκώς τις διαδικασίες ενυδάτωσης με εμβάπτιση και βρασμό του ρυζιού σε κάποιες περιπτώσεις (Kashaninejad et al., 2007; Cheevitsopon & Noomhorm, 2011). Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται συνοπτικά οι συντελεστές διάχυσης του νερού όπως προέκυψαν από την βιβλιογραφία που εξετάστηκε.

**Πίνακας 4:** Συντελεστές διάχυσης που αναφέρονται στη βιβλιογραφία από τη μοντελοποίηση της ενυδάτωσης του ρυζιού.

| Συγγραφείς            | Δείγμα ρυζιού      | Θερμοκρασία (°C) | Συντελεστής διάχυσης ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ) |
|-----------------------|--------------------|------------------|----------------------------------------------------|
| Engels et al. (1986)  | Λευκό              | 30               | $0,52 * 10^{-10}$                                  |
|                       |                    | 40               | $0,67 * 10^{-10}$                                  |
|                       |                    | 50               | $0,90 * 10^{-10}$                                  |
|                       | Καστανό            | 30               | $0,20 * 10^{-10}$                                  |
|                       |                    | 40               | $0,38 * 10^{-10}$                                  |
|                       |                    | 50               | $0,76 * 10^{-10}$                                  |
| Bello et al. (2004)   | Ακατέργαστο        | 25               | $1,56 \pm 0,03 * 10^{-11}$                         |
|                       |                    | 45               | $2,08 \pm 0,04 * 10^{-11}$                         |
|                       |                    | 65               | $7,20 \pm 0,11 * 10^{-11}$                         |
|                       | Αποφλοιωμένο       | 25               | $2,22 \pm 0,02 * 10^{-11}$                         |
|                       |                    | 45               | $6,82 \pm 0,04 * 10^{-11}$                         |
|                       |                    | 65               | $8,82 \pm 0,15 * 10^{-11}$                         |
|                       | Μυλεμένο           | 25               | $20,5 \pm 0,18 * 10^{-11}$                         |
|                       |                    | 45               | $23,3 \pm 0,27 * 10^{-11}$                         |
|                       |                    | 65               | $47 \pm 0,99 * 10^{-11}$                           |
| Bakalis et al. (2009) | Προβρασμένο        | 100              | $7,5 * 10^{-10}$                                   |
| Bello et al. (2010)   | Καστανό            | 25               | $7,80 * 10^{-11}$                                  |
|                       |                    | 45               | $1,79 * 10^{-10}$                                  |
|                       |                    | 65               | $3,38 * 10^{-10}$                                  |
| Perez et al. (2011)   | Ποικιλίας Japonica | 25               | $1,85 * 10^{-10}$                                  |
|                       |                    | 45               | $2,31 * 10^{-10}$                                  |
| Perez et al. (2012)   | Ποικιλίας Japonica | 25               | $1,371 * 10^{-6}$                                  |
|                       |                    | 35               | $9,857 * 10^{-7}$                                  |
|                       |                    | 45               | $7,639 * 10^{-7}$                                  |
|                       |                    | 55               | $6,549 * 10^{-7}$                                  |
| Perez et al. (2014)   | Μυλεμένο           | 25               | $2,316 * 10^{-5}$                                  |
|                       |                    | 35               | $1,780 * 10^{-5}$                                  |
|                       |                    | 45               | $1,603 * 10^{-5}$                                  |

#### 4.2 Διάχυση συστατικών σε άλλα τρόφιμα

Εκτός από τις μελέτες που αφορούν την επιφανειακή προσρόφηση και διάχυση συστατικών σε ρύζι, έχουν εκπονηθεί πολλές μελέτες που σχετίζονται με τη διάχυση ουσιών σε αμυλούχα και μη αμυλούχα τρόφιμα, καθώς και διαμέσου υλικών συσκευασίας. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η διάχυση νερού και ελαίου, από και προς την πατάτα αντίστοιχα, κατά τη διάρκεια που λαμβάνει χώρα το βαθύ τηγάνισμα. Με βάση την έρευνα των [Kozempel et al., \(1991\)](#) η τηγανιζόμενη πατάτα από γεωμετρική άποψη θεωρήθηκε ως λουρίδα ελάχιστου πάχους 1 cm και το μοντέλο διάχυσης της υγρασίας από το εσωτερικό της για την εύρεση του συντελεστή διάχυσης  $D$  βασίστηκε στο 2<sup>ο</sup> νόμο του Fick για τη διάχυση. Αντίστοιχα η απορρόφηση του ελαίου τηγανίσματος από την πατάτα βρέθηκε να ακολουθεί μια κινητική μηδενικής τάξης.

Το 1996 οι [Lombardi & Zaritzky](#) προσπάθησαν να μελετήσουν το φαινόμενο της διάχυσης σε αποφλοιωμένες πατάτες με σκοπό να υπολογίσουν τον συντελεστή διάχυσης του κιτρικού και ασκορβικού οξέος, καθώς τα οξέα αυτά θα μπορούσαν να χρησιμοποιούνται ως συντηρητικά τροφίμων. Οι [Lombardi & Zaritzky \(1996\)](#) εμβάπτισαν τα δείγματά πατάτας σε διαλύματα που περιείχαν κιτρικό ή ασκορβικό οξύ ή μίγματα αυτών σε συγκεντρώσεις από 0,5 έως 2% w/v για διαφορετικούς χρόνους. Για καλύτερη κατανόηση της διαδικασίας διάχυσης υπέθεσαν ότι η πατάτα αποτελούνταν από ένα αδιάλυτο πλέγμα που περιείχε άμυλο, κυτταρίνη και πηκτινικές ουσίες, καθώς και μια υδατική φάση μέσω της οποίας μπορούσαν να διαχυθούν το ασκορβικό ή/και το κιτρικό οξύ. Η μεταφορά των συστατικών από την επιφάνεια στο κέντρο του τροφίμου θεωρήθηκε ότι πραγματοποιούνταν είτε μέσω ανταλλαγής ουσιών διαμέσου των κυτταρικών μεμβρανών και τοιχωμάτων, είτε από τους εξωκυττάριους χώρους. Ως προς τη μοντελοποίηση του φαινομένου οι μελετητές αντιμετώπισαν τις αποφλοιωμένες πατάτες ως σφαίρες και εφήρμοσαν τις αναλυτικές λύσεις του 2<sup>ου</sup> νόμου του Fick για τη διάχυση. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το μοντέλο μπορούσε να περιγράψει ικανοποιητικά την πρόσληψη του ασκορβικού ή/και κιτρικού οξέος στα αμυλούχα δείγματα. Έτσι, λοιπόν, από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων υπολογίστηκαν οι τιμές των συντελεστών διάχυσης ( $D = 4,3 \pm 0,2 * 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  για το κιτρικό οξύ και  $D = 5,45 \pm 0,4 * 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  για το ασκορβικό οξύ).

Μια διαφορετική προσέγγιση ως προς την αύξηση του χρόνου συντήρησης αλλά και τη βελτίωση των θρεπτικών και λειτουργικών ιδιοτήτων των φρούτων και λαχανικών επεδίωξαν οι [Rastogi & Raghavarao](#) το 1997, οι οποίοι μελέτησαν τη



μεταφορά μάζας κατά τη διάρκεια οσμωτικής αφυδάτωσης φρέσκων καρότων σε οσμωτικά διαλύματα διαφόρων συγκεντρώσεων (40–70°B) και θερμοκρασιών (30–50°C). Στην εργασία τους θεώρησαν πως όταν ένα πορώδες υλικό βυθιστεί σε συμπυκνωμένο διάλυμα υδατοδιαλυτών ουσιών πραγματοποιείται αποβολή νερού, εξαιτίας της διαφοράς στην οσμωτική πίεση μεταξύ τροφίμου και διαλύματος. Στη συνέχεια, στηρίχθηκαν στο γεγονός ότι το τρόφιμο συμπεριφέρεται ως μια ημιπερατή μεμβράνη, ενώ ταυτόχρονα θεώρησαν πως κατά τη διάρκεια του φαινομένου πραγματοποιείται διάχυση νερού από το τρόφιμο στο διάλυμα και παράλληλα διάχυση ουσιών (σουκρόζης) από το διάλυμα στο τρόφιμο. Ως προς το κομμάτι της μοντελοποίησης εφαρμόστηκαν οι εξισώσεις του 2<sup>ου</sup> νόμου του Fick για τη διάχυση, οι οποίες εφαρμόστηκαν σε πλάκα απείρου μήκους. Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από το παραπάνω μοντέλο υπολογίστηκαν οι συντελεστές διάχυσης του νερού και της σουκρόζης και φάνηκε πως οι τιμές αυτές εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση του οσμωτικού διαλύματος, καθώς σε υψηλότερες θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις η αποβολή μορίων νερού και η πρόσληψη μορίων σουκρόζης από το τρόφιμο ήταν μεγαλύτερες.

Η αποβολή νερού και η πρόσληψη υδατοδιαλυτών ουσιών κατά την οσμωτική αφυδάτωση είναι ένα πρόβλημα που απασχόλησε πολλούς ερευνητές και μελετήθηκε σε μεγάλο εύρος τροφίμων, μεταξύ των οποίων ήταν και η μπανάνα (Rastogi et al., 1997; Mercali et al., 2011), το ροδάκινο (Askar et al., 1996), ο ανανάς (Rastogi & Raghavarao, 2004), το μήλο (Lazarides et al., 1997) και το μύρτιλο (Nsonzi & Ramaswamy, 1998).

Ενδεικτικά, σε έρευνά τους οι Telis et al. (2004) προσπάθησαν να υπολογίσουν τους φαινόμενους συντελεστές διάχυσης της σουκρόζης, του χλωριούχου νατρίου και του νερού κατά τη διάρκεια της οσμωτικής αφυδάτωσης τομάτας εντός πυκνών διαλυμάτων σακχάρου και άλατος. Αρχικά, προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις ισορροπίας των εξεταζόμενων συστατικών μετά από παραμονή των δειγμάτων στα οσμωτικά διαλύματα για χρονικό διάστημα 60 ωρών και στη συνέχεια έλαβαν χώρα πειράματα μικρότερης χρονικής διάρκειας σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, τα οποία παρείχαν πληροφορίες σχετικές με την κινητική της απώλειας νερού και της πρόσληψης στερεών (σουκρόζη, χλωριούχο νάτριο). Για τη μοντελοποίηση του παραπάνω πειράματος χρησιμοποιήθηκαν οι αναλυτικές λύσεις του 2<sup>ου</sup> νόμου του Fick για τη διάχυση σε πλάκες απείρου μήκους. Από τα αποτελέσματα της μελέτης παρατηρήθηκε πως η μεγαλύτερη απώλεια υγρασίας είχε



συμβεί κατά την επεξεργασία των δειγμάτων σε διαλύματα μεγαλύτερης πυκνότητας, ανεξάρτητα από το είδος των υδατοδιαλυτών ουσιών. Οι συντελεστές διάχυσης που υπολογίστηκαν για το νερό, το άλας και τη σουκρόζη βρίσκονταν όλοι εντός του εύρους  $3,35 \cdot 10^{-10}$  -  $8,58 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Επίσης, φάνηκε πως η διαχυτότητα του νερού ήταν μεγαλύτερη σε υψηλότερες συγκεντρώσεις χλωριούχου νατρίου, ενώ μειωνόταν με την αύξηση της συγκέντρωσης της σουκρόζης. Όσον αφορά την πρόσληψη άλατος παρατηρήθηκε αύξηση της διαχυτότητάς του σε διαλύματα χαμηλότερης συγκέντρωσης σε σουκρόζη και ταυτόχρονα φάνηκε πως οι συντελεστές διάχυσης της σουκρόζης αυξάνονται όταν μειώνεται η συγκέντρωση του άλατος σε οσμωτικά διαλύματα. Από τα παραπάνω έγινε αντιληπτό ότι η οσμωτική αφυδάτωση παρουσίασε χαρακτηριστικά αλληλεπίδρασης μεταξύ του άλατος και σακχαρόζης που περιείχονταν στα οσμωτικά διαλύματα.

Σε 2 εργασίες τους το 2009 και 2010 οι [Rozek et al.](#) δοκίμασαν το κινητικό μοντέλο του Peleg, καθώς και τις εξισώσεις του Fick για τη διάχυση προκειμένου να περιγράψουν τη διαδικασία προσρόφησης σακχάρων, αλάτων, αλλά και φαινολικών ουσιών, που προέρχονταν από εκχυλίσματα σταφυλιού, σε πρότυπα τροφίμων (τζελ από αγάρ-αγάρ) κατά τη διάρκεια της οσμωτικής τους επεξεργασίας. Αρχικά, διεπίστωσαν ότι η μεταφορά μάζας για τις μικρού μοριακού βάρους φαινολικές ουσίες από το οσμωτικό διάλυμα προς το τρόφιμο μπορούσε να περιγραφεί ικανοποιητικά τόσο από το μοντέλο του Peleg όσο και από την εξίσωση του Fick. Επίσης, προέκυψε ότι η παρουσία σουκρόζης στο οσμωτικό διάλυμα δεν φάνηκε να ευνοεί τα φαινόμενα της προσρόφησης και της διάχυσης των εξεταζόμενων φαινολικών συστατικών στα πρότυπα τρόφιμα, σε αντίθεση με το άλας NaCl, του οποίου η παρουσία οδήγησε σε σημαντική αύξηση της διαχυτότητας των φαινολικών ουσιών.

Όλες οι παραπάνω μελέτες και μοντελοποιήσεις πραγματοποιήθηκαν σε φυτικά τρόφιμα, μερικά εκ των οποίων ήταν και αμυλούχα. Ωστόσο, έχουν υπάρξει και ορισμένες μελέτες διάχυσης συστατικών που σχετίζονται με ζωικής προέλευσης τρόφιμα. Για παράδειγμα, οι [Wang et al. \(2000\)](#) μελέτησαν τη διάχυση άλατος σε μυϊκό ιστό σολομού ατλαντικής προέλευσης κατά το αλάτισμα. Οι συντελεστές διάχυσης του άλατος υπολογίστηκαν για τη φάση της προ-νεκρικής ακαμψίας, της νεκρικής ακαμψίας και μετά τη νεκρική ακαμψία. Η μοντελοποίηση του φαινομένου πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια των εξισώσεων του 2<sup>ου</sup> νόμου του Fick για τη διάχυση και τη μέθοδο των πεπερασμένων διαφορών. Ως οριακές συνθήκες

χρησιμοποιήθηκαν η αρχική συγκέντρωση άλατος στους μύες του σολομού (0,012g άλατος/g μη αλατισμένου ψαριού) και η συγκέντρωση ισορροπίας που υπολογίστηκε από την παραμονή των δειγμάτων σολομού σε διαλύματα άλατος 20% w/v για χρονικό διάστημα 48 ωρών. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης έδειξαν ότι η συγκέντρωση άλατος στους μύες του σολομού ήταν χαμηλότερη στη φάση πριν τη νεκρική ακαμψία σε σχέση με τις άλλες, ενώ μεγαλύτερη αύξηση στη διαχυτότητα παρατηρήθηκε στη φάση της νεκρικής ακαμψίας. Επομένως, η συγκέντρωση ισορροπίας του άλατος φάνηκε να επηρεάζει σημαντικά τη μεταφορά του άλατος στο εσωτερικό των μυών κατά τη φάση της νεκρικής ακαμψίας.

Το φαινόμενο της διάχυσης σε ένα γαλακτοκομικό τρόφιμο όπως το τυρί επεδίωξαν να μοντελοποιήσουν οι [Bona et al. \(2010\)](#) με τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων. Στόχος των ερευνητών ήταν η μερική αντικατάσταση του χλωριούχου νατρίου από χλωριούχο κάλιο κατά την ωρίμανση του τυριού, ώστε να προκύψει ένα τρόφιμο χαμηλότερης περιεκτικότητας σε αλάτι. Έτσι, λοιπόν, θέλησαν να δημιουργήσουν ένα μοντέλο που να μπορεί να προσεγγίσει τους συντελεστές διάχυσης των αλάτων στο τυρί. Για την κατασκευή του μοντέλου χρησιμοποιήθηκαν διαφορικές εξισώσεις, στηριζόμενες στον 2<sup>ο</sup> νόμο του Fick, οι οποίες επιλύθηκαν με τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων. Ως προς το πειραματικό κομμάτι τα δείγματα τυριού τοποθετούνταν εντός διαλυμάτων άλμης 20% w/v (70% w/v NaCl και 30% w/v KCl) σε θερμοκρασία  $10\pm 1^{\circ}\text{C}$  για χρονικό διάστημα 40 ημερών. Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων οι ερευνητές κατάφεραν να υπολογίσουν τους φαινόμενους συντελεστές διάχυσης για τα NaCl και KCl, που βρέθηκαν να είναι 0,19 και 0,16  $\text{cm}^2/\text{ημέρα}$ , αντίστοιχα. Έτσι, φάνηκε πως το παραπάνω μοντέλο μπορούσε να προσομοιάσει ικανοποιητικά την πολυσύνθετη διάχυση κατά την ωρίμανση του τυριού σε ένα σύστημα νερού – χλωριούχου νατρίου – χλωριούχου καλίου.

## B) Σκοπός

Το ρύζι αποτελεί μια βασική πηγή τροφής για περισσότερο από το 50% του παγκόσμιου πληθυσμού, καθώς καλύπτει καθημερινά ένα μεγάλο ποσοστό των ενεργειακών αναγκών του ανθρώπου. Ωστόσο, κατά τη διάρκεια της μύλωσης το ρύζι χάνει τα περισσότερα από τα ωφέλιμα μικροσυστατικά του, τα οποία περιέχονται κυρίως στον φλοιό και τις επιφανειακές στοιβάδες των κόκκων. Αυτό, έχει ως αποτέλεσμα ένα μεγάλο μέρος του πληθυσμού των αναπτυσσόμενων χωρών, που καταναλώνει λευκό μυλευμένο ρύζι, να παρουσιάζει ανεπάρκειες μικροθρεπτικών συστατικών, γεγονός που αυξάνει τους κινδύνους για τη δημόσια υγεία. Για τον λόγο αυτό έχουν γίνει πολλές απόπειρες εμπλουτισμού του ρυζιού στο παρελθόν, κυρίως με βιταμίνες και ιχνοστοιχεία (π.χ. ψευδάργυρος, σίδηρος).

Τα βότανα τα οποία καλλιεργούνται στον ελλαδικό χώρο, καθώς και τα εκχυλίσματά τους, παρουσιάζουν ποικίλες ευεργετικές ιδιότητες για την υγεία του ανθρώπου, ενώ παράλληλα προσδίδουν στα τρόφιμα γεύσεις, αρώματα, αλλά και ωφέλιμα συστατικά για τον οργανισμό, όπως είναι οι φαινολικές ουσίες που εντοπίζονται στα φύλλα και τα αιθέρια έλαιά τους. Πολλές μελέτες έχουν αναδείξει τη συμβολή των διαιτητικών πολυφαινολών στην προστασία έναντι διαφόρων εκφυλιστικών νοσημάτων, χάρις την αντιοξειδωτική τους ικανότητα.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι να μελετηθεί η μεταφορά αντιοξειδωτικών ουσιών εντός των κόκκων λευκού μυλευμένου ρυζιού κατά τη διάρκεια βρασμού του σε υδατικό εκχύλισμα δυόσμου, μέσω των μηχανισμών της διάχυσης. Ειδικότερα, στόχος είναι να διαπιστωθεί η επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύματος στη μεταφορά μάζας των επιμέρους φαινολικών συστατικών εντός του στερεού τροφίμου, μέσω δοκιμών βρασμού του λευκού ρυζιού σε διαφορετικές συγκεντρώσεις υδατικού εκχυλίσματος βοτάνου. Παράλληλα, θα εξεταστεί και το ενδεχόμενο επίτευξης ισορροπίας-κορεσμού μεταξύ λευκού μυλευμένου ρυζιού και των εξετασθέντων συστατικών του εκχυλίσματος, ύστερα από θεωρητικά άπειρο χρόνο υδροθερμικής επεξεργασίας. Τέλος, θα πραγματοποιηθεί εκτίμηση του συντελεστή διάχυσης  $D$  για μεμονωμένα μικροσυστατικά με τη βοήθεια των αναλυτικών λύσεων της εξίσωσης του 2<sup>ου</sup> νόμου του Fick για τη διάχυση.

## **Γ) Πειραματικό Μέρος**

### **Γ<sub>1</sub>) Υλικά & Μέθοδοι**

#### ***1. Εκχύλισμα βοτάνου***

##### **1.1 Προετοιμασία υδατικών εκχυλισμάτων βοτάνου**

###### **Σκοπός**

Η εκχύλιση των συστατικών που περιέχονται σε αποξηραμένα φύλλα δυόσμου με χρήση θερμού νερού και η παραλαβή ενός πυκνού εκχυλίσματος, το οποίο θα αραιωθεί στη συνέχεια για την παρασκευή 4 υδατικών διαλυμάτων, το καθένα με διαφορετική συγκέντρωση φυτοχημικών συστατικών.

###### **Υλικά – Αντιδραστήρια**

- Αποξηραμένα φύλλα βοτάνου (δυόσμου)
- Απιονισμένο νερό

###### **Όργανα**

- Ζυγός ακριβείας 3 δεκαδικών ψηφίων (Ohaus)
- Ογκομετρικός κύλινδρος 1 L
- Ηλεκτρική κουζίνα (PITSOS, Uniflam POP, 7680 PK)
- Μαγειρικά σκεύη (κατσαρόλα, σουρωτήρι, σίτα, κουτάλα)
- Διηθητικό χαρτί
- Γυάλινο χωνί

###### **Μεθοδολογία**

Για την προετοιμασία του αρχικού πυκνού εκχυλίσματος δυόσμου ογκομετρήθηκαν 20 L απιονισμένου νερού τα οποία θερμάνθηκαν σε μια κατσαρόλα. Όταν το νερό έφτασε στο σημείο βρασμού, απομακρύνθηκε από την εστία θέρμανσης και αμέσως μετά εμβαπτίστηκαν στην κατσαρόλα 2 Kg ξηρών φύλλων δυόσμου (Αιγυπτιακής προέλευσης) υπό τη μορφή τρίμματος. Τα φύλλα εμποτίστηκαν με νερό και παρέμειναν πλήρως βυθισμένα σε αυτό για 10 min υπό περιοδική ανάδευση.

Μετά το πέρας των 10 min ο ζωμός διηθήθηκε με χρήση σουρωτηριού και σίτας, ώστε να απομακρυνθούν τα φύλλα του βοτάνου. Το υδατικό εκχύλισμα που παρασκευάστηκε με την παραπάνω τεχνική υπέστη δεύτερη διήθηση κατά την οποία διήλθε από γυάλινο χωνί, στο οποίο είχε τοποθετηθεί ως φίλτρο διηθητικό χαρτί για κατακράτηση των λεπτόκοκκων σωματιδίων βοτάνου. Το υδατικό εκχύλισμα που συλλέχτηκε από τις παραπάνω διηθήσεις αραιώθηκε σε τελικό όγκο 15 L και ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολούθως, το πυκνό διάλυμα αραιώθηκε κατάλληλα με απιονισμένο νερό έτσι ώστε να προκύψουν 4 υδατικά διαλύματα, με διαφορετική συγκέντρωση φυτοχημικών συστατικών το καθένα, εντός των οποίων πραγματοποιήθηκε ο βρασμός των ποσοτήτων ρυζιού και ρυζάλευρου. Η τελική συγκέντρωση του εκχυλίσματος στα 4 αραιωμένα διαλύματα που προέκυψαν ήταν 0,33% w/v, 0,66% w/v, 1% w/v και 2% w/v. Κάθε ένα από τα διαλύματα αυτά βρισκόταν σε ποσότητα αρκετή ώστε να πραγματοποιηθεί βρασμός ποσότητας λευκού ρυζιού (εις τριπλούν) και ρυζάλευρου.

## **1.2 Παραλαβή δειγμάτων ξηρού εκχυλίσματος βοτάνου**

### **Σκοπός**

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του αρχικού εκχυλίσματος δυόσμου, καθώς και ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των αντίστοιχων αραιωμένων διαλυμάτων.

### **Υλικά – Αντιδραστήρια**

- Υδατικό εκχύλισμα βοτάνου (δυόσμου)

### **Όργανα**

- Ζυγός ακριβείας 4 δεκαδικών ψηφίων (KERN)
- Σιφώνιο 10 mL
- Πουάρ πλήρωσης σιφωνίου
- Δοκιμαστικοί σωλήνες των 10 mL
- Συσκευή λυοφιλίωσης (Scientz-N Series, China)

## **Μεθοδολογία**

Από το αρχικό πυκνό εκχύλισμα βοτάνου παραλήφθηκαν με γυάλινο σιφώνιο 10 mL και τοποθετήθηκαν σε 3 πλαστικούς σωλήνες με πώμα (falcons), από τους οποίους είχε ληφθεί απόβαρο. Οι προζυγισμένοι σωλήνες (απόβαρο) ξαναζυγίσθηκαν σε ζυγό ακριβείας (μικτό βάρος) και πωματίστηκαν. Έπειτα, τοποθετήθηκαν σε κατάψυξη για 1 ημέρα και τελικά τα δείγματα υποβλήθηκαν σε λυοφιλίωση ώσπου παραλήφθηκαν τα αποξηραμένα εκχυλίσματα δυόσμου σε σκόνη. Μετά την ολοκλήρωση της λυοφιλίωσης, τα falcons ζυγίσθηκαν εκ νέου για καταγραφή της ολικής ποσότητας εκχυλίσματος που παραλήφθηκε. Τέλος, με κατάλληλους υπολογισμούς προσδιορίστηκε η ποσότητα υγρασίας που εξαχνώθηκε, προκειμένου να εξαχθεί συμπέρασμα για τη συγκέντρωση του αρχικού υδατικού εκχυλίσματος, καθώς και των αραιωμένων διαλυμάτων που προέκυψαν από αυτό.

### **1.3 Προετοιμασία των δειγμάτων αποξηραμένου υδατικού εκχυλίσματος δυόσμου για χημική ανάλυση**

#### **Σκοπός**

Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των διαφόρων φυτοχημικών συστατικών στο αρχικό υδατικό εκχύλισμα δυόσμου.

#### **Υλικά – Αντιδραστήρια**

- Υδατικά εκχυλίσματα δυόσμου σε μορφή σκόνης
- Μεθανόλη (MeOH) εργαστηρίου αναλυτικής καθαρότητας (Merck, Darmstadt, Germany)

#### **Όργανα**

- Ζυγός ακριβείας 4 δεκαδικών ψηφίων (KERN)
- Δοκιμαστικοί σωλήνες των 10 mL
- Συσκευή Vortex (VELP Scientifica)
- Αυτόματη πιπέτα 100-1000  $\mu$ L (Eppendorf Reference)
- Tips
- Συσκευή υπερήχων (S60 Elmasonic, ELMA)

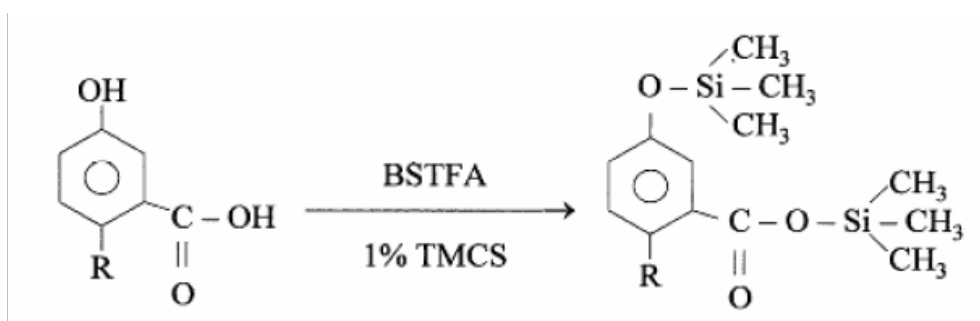
## Μεθοδολογία

Με την ολοκλήρωση της λυοφιλίωσης, από κάθε δείγμα που περιείχε το αρχικό υδατικό εκχύλισμα του βοτάνου ζυγίστηκαν  $5 \pm 0,1$  mg σκόνης εκχυλίσματος σε καθαρούς γυάλινους δοκιμαστικούς σωλήνες. Ακολούθησε αναδιάλυση του περιεχομένου των σωλήνων σε 5 mL μεθανόλης (MeOH), ανάδευση σε συσκευή vortex για 1 min και τοποθέτηση των σωλήνων σε συσκευή υπερήχων, για αύξηση της διαλυτότητας των συστατικών του εκχυλίσματος, για 5 min.

### 1.4 Αντίδραση σιλυλίωσης

#### Σκοπός

Η μετατροπή των πολυφαινολών (πολικές και χαμηλής πτητικότητας ενώσεις) στα πτητικά παράγωγά τους, τα οποία κατακρατούνται από τα υλικά της αέριας χρωματογραφίας και δεν ανιχνεύονται απευθείας από τον χρωματογράφο όταν βρίσκονται στην ελεύθερη μορφή τους. Η αντίδραση σιλυλίωσης περιλαμβάνει τη μετατροπή των  $-\text{COOH}$  σε εστερομάδες και τη μετατροπή των  $-\text{OH}$  σε αιθερομάδες σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Σχήμα 1. Αντίδραση σιλυλίωσης

#### Υλικά – Αντιδραστήρια

- Εσωτερικό πρότυπο πολυφαινολών (3-(4-υδροξύ-φαίνυλο)-1-προπανόλη) συγκέντρωσης 2 µg/mL
- Δι (τριμεθυλοσιλυλο)-τριφθοροακεταμίδιο (BSTFA)
- Αναδιαλυμένα ξηρά εκχυλίσματα δυόσμου σε μεθανόλη

#### Όργανα

- Αυτόματη πιπέτα 100-1000  $\mu\text{L}$  (Eppendorf Reference)
- Tips
- Vials
- Απαγωγός
- Υδατόλουτρο (Memmert)
- Συσκευή ξήρανσης κενού Speedvac (CentriVac Concentrator, LABCONCO)

## **Μεθοδολογία**

Από κάθε γυάλινο σωλήνα που περιείχε τα μεθανολικά εκχυλίσματα δυόσμου (παράγραφος Γ<sub>1</sub> 1.3), απομονώθηκαν 100  $\mu\text{L}$  εκχυλίσματος και μεταφέρθηκαν σε φιαλίδια vials στα οποία είχαν αρχικά προστεθεί 50  $\mu\text{L}$  εσωτερικού προτύπου πολυφαινολών. Τα vials τοποθετήθηκαν σε συσκευή SpeedVac με σκοπό την εξάτμιση του διαλύτη ( $\text{MeOH}$ ) μέχρι ξηρού και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η σιλυλίωση των δειγμάτων σε απαγωγό με την προσθήκη 250  $\mu\text{L}$  αντιδραστηρίου BSTFA στο καθένα. Ακολούθησε σφράγισμα των vials και επώαση του περιεχομένου τους σε υδατόλουτρο στους  $70^\circ\text{C}$  για 20 min. Η παραπάνω διαδικασία ακολουθήθηκε έτσι ώστε τα δείγματα να μπορούν να αναλυθούν με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας και να μετρηθεί το περιεχόμενό τους σε επιμέρους φαινολικά συστατικά.

### **1.5 Προσδιορισμός πολυφαινολικών συστατικών με αέρια χρωματογραφία/φασματοσκοπία μάζας (GC/MS)**

#### **Σκοπός**

Η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση επιμέρους πολυφαινολών σε δείγματα εκχυλίσματος βοτάνου.

#### **Υλικά – Αντιδραστήρια**

- Vials με σιλυλιωμένα δείγματα

#### **Όργανα**

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



## Μεθοδολογία

Ο διαχωρισμός των φαινολικών οξέων έγινε με αέρια χρωματογραφία, ενώ η ανίχνευση και ο ποσοτικός προσδιορισμός τους έγινε με φασματογράφο μάζας, με τεχνική εκλεκτικής παρακολούθησης ιόντων (Selective Ion Monitoring - SIM) ακολουθώντας τη μέθοδο που αναπτύχθηκε από τους Kalogeropoulos et al. (2009). 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: 1  $\mu$ L
- 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% phenyl - 95% methyl siloxane, μήκους 30 m, με εσωτερική διάμετρο 0,25 mm και πάχος εσωτερικής επίστρωσης 0,25  $\mu$ m.
- 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 πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο του εσωτερικού προτύπου. Ως τέτοιο, επιλέχθηκε η 3-(4-υδρόξυ-φαίνυλο)-1-προπανόλη. Η ανίχνευση των φαινολικών συστατικών βασίστηκε στην παρουσία των επιλεγμένων προς σάρωση ιόντων με ανοχή  $\pm 0,05$  RT, όπου RT = χρόνος κατακράτησης. Οι ποσοτικοί υπολογισμοί για τα 8 φαινολικά συστατικά που εξετάστηκαν βασίστηκαν στα ιόντα στόχους (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 (Πίνακας 1). Τα αποτελέσματα εκφράστηκαν σε  $\mu$ g συστατικών/g ξηρού εκχυλίσματος δυόσμου.

**Πίνακας 1:** Επιμέρους φαινολικά συστατικά που ποσοτικοποιήθηκαν με βάση τη μέθοδο SIM που αναπτύχθηκε σε GC/MS (Kalogeropoulos et al., 2009)

| Φαινολικά συστατικά                         | Ιόν στόχος (m/z) <sup>1</sup> | Δευτερεύοντα ιόντα (m/z) <sup>1</sup> |
|---------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|
| 3-(4-Υδροξυφαινυλ)-1-προπανόλη <sup>2</sup> | 206                           | 191, 179, 209                         |
| 3,4-Διυδροξυ-φαινυλοξικό οξύ                | 384                           | 267, 179                              |
| Καφεϊκό οξύ                                 | 396                           | 381, 219                              |
| ο-Κουμαρικό οξύ                             | 293                           | 308, 147                              |
| Πρωτοκατεχικό οξύ                           | 193                           | 370, 355                              |
| p-Κουμαρικό οξύ                             | 308                           | 293, 219                              |
| Βαννιλικό οξύ                               | 297                           | 312, 267                              |
| Συριγγικό οξύ                               | 327                           | 342, 312                              |
| p-Υδροξυ-βενζοϊκό οξύ                       | 267                           | 223, 193                              |

<sup>1</sup> Σιλυλιωμένα παράγωγα φαινολικών οξέων

<sup>2</sup> Εσωτερικό πρότυπο

## 2. Ρύζι – Ρυζάλευρο

### 2.1 Εμπλουτισμός δειγμάτων ρυζιού και ρυζάλευρου έπειτα από βρασμό σε εκχυλίσμα βοτάνων διαφορετικών πυκνοτήτων

#### Σκοπός

Ο εμπλουτισμός λευκού μυλεμένου ρυζιού (τύπου ‘‘νυχάκι’’) και ρυζάλευρου, ίδιας αρχικής περιεκτικότητας σε φυτοχημικά συστατικά, κατά τη διάρκεια του βρασμού τους εντός των 4 υδατικών διαλυμάτων εκχυλίσματος. Επιπλέον, στόχος ήταν να μελετηθεί η επίδραση συγκέντρωσης διαλυτών συστατικών εκχυλίσματος δυόσμου στην προσρόφηση των επιμέρους φαινολικών συστατικών στο ρύζι καθώς και ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων ισορροπίας των εν λόγω συστατικών εντός του ρυζάλευρου έπειτα από παρατεταμένο βρασμό διάρκειας 90 min.

#### Υλικά – Αντιδραστήρια

- Υδατικά διαλύματα εκχυλίσματος δυόσμου περιεκτικότητας 0,33% w/v, 0,66% w/v, 1% w/v και 2% w/v σε διαλυτά συστατικά
- Ρύζι και ρυζάλευρο ίδιας χημικής σύστασης

## Όργανα

- Ζυγός ακριβείας 3 δεκαδικών ψηφίων (Ohaus)
- Ηλεκτρική κουζίνα (PITSOS, Uniflam POP, 7680 PK)
- Μαγειρικά σκεύη (κατσαρόλα, μεταλλική τρυπητή κουτάλα, σουρωτήρι, πιάτα)
- Μίξερ (Multi)
- Διηθητικό χαρτί
- Συσκευή λυοφιλίωσης (Scientz-N Series, China)

## Μεθοδολογία

Κάθε ένα από τα 4 υδατικά εκχυλίσματα δυόσμου (2 L) θερμάνθηκε έως το σημείο βρασμού. Στη συνέχεια ζυγίστηκαν και προστέθηκαν 50 g λευκού μυλεμένου ρυζιού σε κατσαρόλα προς βρασμό εντός του υδατικού εκχυλίσματος του βοτάνου συγκέντρωσης 0,33% w.v. Η διαδικασία του βρασμού πραγματοποιήθηκε υπό περιοδική ανάδευση για χρονικό διάστημα 20 min κατά το οποίο με τη βοήθεια τρυπητής κουτάλας συλλέχτηκαν 5 δείγματα μαγειρεμένου ρυζιού σε χρονικές στιγμές:  $t_4$ ,  $t_8$ ,  $t_{12}$ ,  $t_{16}$ ,  $t_{20}$ . Τα παραπάνω δείγματα απλώθηκαν αρχικά σε πλαστικά πιάτα και στραγγίστηκαν σε διηθητικό χαρτί. Το ίδιο ακριβώς πείραμα επαναλήφθηκε με τις ίδιες συνθήκες στα 3 άλλα εκχυλίσματα που είχαν διπλάσια, τριπλάσια και εξαπλάσια συγκέντρωση συστατικών σε σχέση με το πρώτο (0,66% w/v, 1% w/v και 2% w/v). Τα πειράματα εμπλουτισμού σε διαφορετικές συγκεντρώσεις εκχυλίσματος δυόσμου για όλα τα δείγματα ρυζιού πραγματοποιήθηκαν εις τριπλούν.

Επιπλέον, έλαβε χώρα παρασκευή ρυζάλευρου από ρύζι τύπου «νυχάκι» με τη βοήθεια συσκευής μίξερ (για τις ανάγκες του πειράματος συλλέχθηκε ένα κλάσμα συγκεκριμένου εύρους κοκκομετρίας). Αντίστοιχα με τα πειράματα εμπλουτισμού του ρυζιού, το ρυζάλευρο ζυγίστηκε (50 g) και τοποθετήθηκε σε κατσαρόλα, εντός της οποίας μόλις είχε ξεκινήσει ο βρασμός εκχυλίσματος δυόσμου (0,33% w/v, 0,66% w/v, 1% w/v και 2% w/v). Ωστόσο, στην περίπτωση του ρυζάλευρου, οι τελικοί όγκοι των υδατικών διαλυμάτων δυόσμου που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διαδικασία βρασμού ήταν 3 L και η χρονική διάρκεια του μαγειρέματος ήταν 90 min (θεωρητικά άπειρος χρόνος βρασμού) ώστε να υπάρχει η δυνατότητα προσέγγισης ή

και επίτευξης μιας συγκέντρωσης ισορροπίας των φυτοχημικών συστατικών στο εμπλουτισμένο ρυζάλευρο. Τα δείγματα εμπλουτισμένου ρυζάλευρου απομονώθηκαν σε συγκεκριμένες χρονικές στιγμές κατά τη διάρκεια του παρατεταμένου βρασμού ( $t_{30}$ ,  $t_{60}$ ,  $t_{70}$ ,  $t_{80}$ ,  $t_{90}$ ) και στραγγίστηκαν σε διηθητικό χαρτί όπως και τα ρύζια.

Όλα τα συλλεχθέντα βρασμένα δείγματα ρυζιού και ρυζάλευρου τοποθετήθηκαν σε πλαστικούς δοκιμαστικούς σωλήνες και οδηγήθηκαν προς ξήρανση με λυοφιλίωση, ώστε να διευκολυνθεί η συντήρησή τους, καθώς και η κονιορτοποίησή τους προκειμένου να εκχυλιστούν τα πολυφαινολικά τους συστατικά.

## **2.2 Χημικές αναλύσεις σε αποξηραμένο – εμπλουτισμένο ρύζι και ρυζάλευρο**

### **2.2.1 Κονιορτοποίηση και ζύγιση δειγμάτων ρυζιού και ρυζάλευρου**

#### **Σκοπός**

Η μετατροπή των αποξηραμένων δειγμάτων ρυζιού και ρυζάλευρου σε μορφή σκόνης, προκειμένου να είναι πιο αποδοτική η εκχύλιση των πολυφαινολικών συστατικών που προσρόφησαν από τον ζωμό κατά τον βρασμό. Με την κονιορτοποίηση επιτυγχάνεται η αύξηση της επιφάνειας επαφής των δειγμάτων που έρχονται σε επαφή με τον διαλύτη (MeOH) κατά την εκχύλιση.

#### **Υλικά – Αντιδραστήρια**

- Δείγματα εμπλουτισμένου ρυζιού και ρυζάλευρου σε ξηρή μορφή

#### **Όργανα**

- Πορσελάνινο γουδί
- Πορσελάνινο γουδοχέρι
- Ζυγός ακριβείας 4 δεκαδικών ψηφίων (Ohaus)
- Δοκιμαστικοί σωλήνες των 10 mL
- Μεταλλική σπάτουλα

## Μεθοδολογία

Αρχικά από κάθε δείγμα ρυζιού και ρυζάλευρου τοποθετήθηκε μια ποσότητα στο πορσελάνινο γουδί. Πραγματοποιήθηκε κατάτμηση του κάθε δείγματος ξεχωριστά, έως ότου αυτά μετατράπηκαν σε μορφή σκόνης. Στη συνέχεια ζυγίστηκαν και αποθηκεύτηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες  $1 \pm 0,0001\text{g}$  σκόνης από κάθε εξεταζόμενο δείγμα.

### **2.2.2 Εκχύλιση πολυφαινολικών συστατικών από δείγματα ρυζιού και ρυζάλευρου**

#### Σκοπός

Η εκχύλιση των απλών πολυφαινολών και άλλων αντιοξειδωτικών ουσιών από τα κονιορτοποιημένα δείγματα ρυζιού και ρυζάλευρου με χρήση μεθανόλης (MeOH).

#### Υλικά – Αντιδραστήρια

- Μεθανόλη (MeOH) εργαστηρίου αναλυτικής καθαρότητας (Merck, Darmstadt, Germany)
- Κονιορτοποιημένα δείγματα εμπλουτισμένου ρυζιού και ρυζάλευρου σε δοκιμαστικούς σωλήνες

#### Όργανα

- Σιφώνιο 10 mL
- Πουάρ πλήρωσης σιφωνίου
- Συσκευή vortex (VELD Scientifica)
- Φυγόκεντρος (Hermle Z320)
- Συσκευή Speedvac (CentriVac Concentrator LABCONCO)
- Αυτόματη πιπέτα 100-1000  $\mu\text{L}$  (Eppendorf Reference)
- Tips

## Μεθοδολογία

Με χρήση γυάλινου σιφωνίου προστέθηκαν 5 mL μεθανόλης στους δοκιμαστικούς σωλήνες που περιείχαν τα δείγματα κονιορτοποιημένου ρυζιού και ρυζάλευρου (παράγραφος Γ<sub>1</sub> 2.2.1). Οι σωλήνες πωματίστηκαν, αναδεύτηκαν σε

συσκευή vortex για 1 min και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε φυγόκεντρο στις 3000 rpm για 5 min. Ακολούθησε η συλλογή των υπερκείμενων μεθανολικών εκχυλισμάτων σε καθαρούς δοκιμαστικούς σωλήνες, οι οποίοι τοποθετήθηκαν σε συσκευή κενού Speedvac σε θερμοκρασία 40°C για εξάτμιση του διαλύτη. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε άλλες τρεις φορές, έτσι ώστε κάθε δείγμα ρυζιού και ρυζάλευρου να εκχυλιστεί 4 φορές με μεθανόλη (4x5=20 ml MeOH/δείγμα). Με την ολοκλήρωση της τέταρτης φυγοκέντρωσης τα υπερκείμενα υγρά αφέθηκαν στη συσκευή Speedvac μέχρι πλήρους εξάτμισης. Στο τέλος, τα καθαρά μεθανολικά εκχυλίσματα των δειγμάτων ρυζιού και ρυζάλευρου σε ξηρή μορφή αναδιαλύθηκαν σε 1 mL μεθανόλης ανά δείγμα.

### **2.2.3 Προσδιορισμός φαινολικών οξέων σε εκχυλίσματα ρυζιού και ρυζάλευρου με αέρια χρωματογραφία/φασματοσκοπία μάζας (GC/MS)**

Οι μέθοδοι που ακολουθήθηκαν στην παράγραφο αυτή έχουν περιγραφεί στις παραγράφους Γ<sub>1</sub> 1.4 και Γ<sub>1</sub> 1.5. Αρχικά πραγματοποιήθηκε η σιλυλίωση των μεθανολικών εκχυλισμάτων των δειγμάτων ρυζιού και ρυζάλευρου και στη συνέχεια τα σιλυλιωμένα δείγματα εξετάστηκαν ως προς το περιεχόμενό τους σε επιμέρους φαινολικά συστατικά (3,4-διυδροξυ-φαινυλοξικό, καφεϊκό, ο-κουμαρικό, πρωτοκατεχικό, p-κουμαρικό, βανιλικό, συριγγικό και p-υδροξυ-βενζοϊκό οξύ). Τα τελικά αποτελέσματα εκφράστηκαν σε μg επιμέρους συστατικού/g ξηρού ρυζιού.

### **2.2.4 Εκτίμηση ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου στα μεθανολικά εκχυλίσματα εμπλουτισμένου ρυζιού και ρυζάλευρου με τη μέθοδο Folin–Ciocalteu**

#### **Σκοπός**

Η μέθοδος αυτή ανιχνεύει το σύνολο των υδροξυλίων που υπάρχουν σε ένα διάλυμα, όπου τα μεταλλικά άλατα του αντιδραστηρίου Folin–Ciocalteu αντιδρούν με έναν ενεργοποιημένο βενζοϊκό δακτύλιο. Ενεργοποιημένους δακτυλίους αποτελούν οι πολυφαινόλες, ενώ τους συναντάμε και στα αμινοξέα που συνθέτουν τις πρωτεΐνες. Από την τιμή της απορρόφησης των ενώσεων σε φωτόμετρο στα 750 nm, προσδιορίζεται η συγκέντρωση των ολικών πολυφαινολικών ουσιών.

### **Υλικά – Αντιδραστήρια**

- Αντιδραστήριο Folin–Ciocalteu (Merck, Darmstadt, Germany)
- Κορεσμένο διάλυμα ανθρακικού νατρίου (20% w/v)
- Μεθανόλη αναλυτικής καθαρότητας (Merck, Darmstadt, Germany)
- Απιονισμένο νερό
- Γαλλικό οξύ ως πρότυπη ουσία (Gallic acid, GA) (Sigma Aldrich)
- Μεθανολικά εκχυλίσματα εμπλουτισμένου ρυζιού και ρυζάλευρου

### **Όργανα**

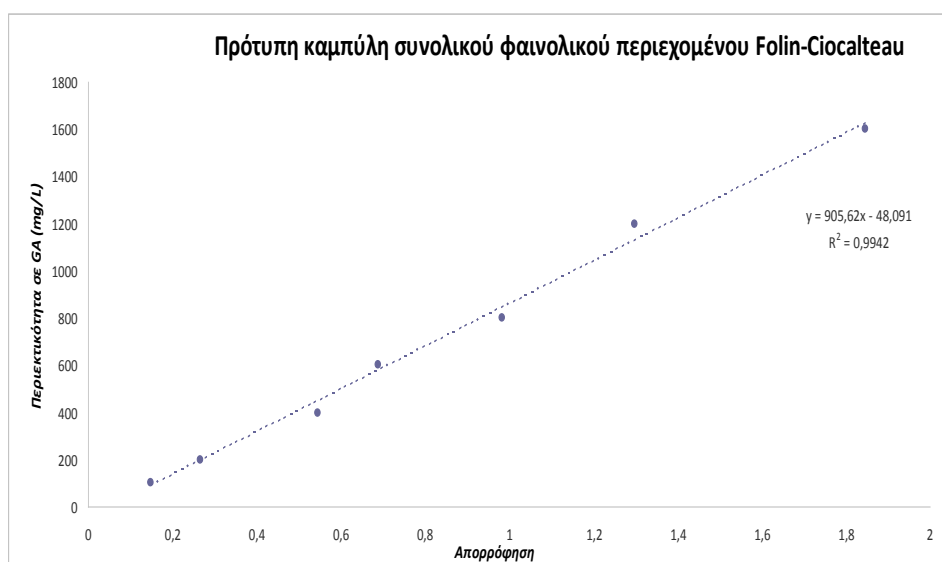
- Ζυγός ακριβείας 4 δεκαδικών ψηφίων (KERN)
- Συσκευή Vortex (VELD Scientifica)
- Φασματοφωτόμετρο Analyticjena Specord 200
- Αυτόματη πιπέτα 100-1000  $\mu$ L (Eppendorf Reference)
- Tips
- Αυτόματη πιπέτα 10-100  $\mu$ L (Hirschmann Laborgerate)
- Eppendorfs των 1,5 mL
- Ογκομετρική φιάλη 100 mL
- Κυψελίδες

### **Μεθοδολογία**

Αρχικά σε σωλήνες eppendorfs προστέθηκαν 790  $\mu$ L απιονισμένο νερό και έπειτα 10  $\mu$ L δείγματος. Παράλληλα παρασκευάστηκαν δύο δείγματα ελέγχου (blank) στα οποία προστέθηκαν μόνο 800  $\mu$ L απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια ακολούθησε προσθήκη 50  $\mu$ L αντιδραστηρίου Folin-Ciocalteu. Το μίγμα αναδεύτηκε σε συσκευή vortex και παρέμεινε για 1 min σε ηρεμία. Κατόπιν, προστέθηκαν 150  $\mu$ L κορεσμένου διαλύματος  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  και το μίγμα ανακινήθηκε ξανά. Ακολούθησε παραμονή σε σκοτεινό μέρος για χρονικό διάστημα 2 ωρών. Το προϊόν της αντίδρασης φωτομετρήθηκε στα 750 nm ως προς το δείγμα ελέγχου (blank). Για την αξιολόγηση των μετρήσεων της απορρόφησης κατασκευάστηκε πρότυπη καμπύλη αναφοράς με γαλλικό οξύ και τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως mg ισοδυνάμων γαλλικού οξέος (GAE)/g ξηρού εκχυλίσματος βοτάνου. Όλα τα δείγματα ρυζιού και ρυζάλευρου επεξεργάστηκαν και φωτομετρήθηκαν εις τριπλούν.

### ***Κατασκευή πρότυπης καμπύλης αναφοράς για τον προσδιορισμό ολικών πολυφαινολών***

Η πρότυπη καμπύλη αναφοράς για τη μέθοδο Folin-Ciocalteu κατασκευάστηκε ως εξής: από μητρικό διάλυμα γαλλικού οξέος παρασκευάστηκε, με αραίωση, διάλυμα εργασίας συγκέντρωσης 2000  $\mu\text{g/mL}$  (1  $\text{mg/mL}$ ). Έπειτα, από το διάλυμα εργασίας παρασκευάστηκαν διαλύματα συγκέντρωσης 100, 200, 400, 600, 800, 1200 και 1600  $\mu\text{g/mL}$ . Ακολουθήθηκε η αναλυτική πορεία που περιγράφηκε παραπάνω για τον προσδιορισμό του πολυφαινολικού περιεχομένου των δειγμάτων. Οι μετρήσεις της απορρόφησης στα 750 nm χρησιμοποιήθηκαν για τον σχεδιασμό πρότυπης καμπύλης αναφοράς (Σχήμα 2).



**Σχήμα 2.** Πρότυπη καμπύλη γαλλικού οξέος ( $\text{mg/L}$  διαλύματος)

#### **2.2.5 Στατιστική ανάλυση αποτελεσμάτων**

Τα αποτελέσματα όλων των χημικών αναλύσεων που αφορούσαν τα εκχυλίσματα δυόσμου και ρυζιού (Folin-Ciocalteu, GC/MS) εκφραστηκαν ως μέσοι όροι (Μ.Ο.) των 3 τιμών  $\pm$  την τυπική απόκλιση (SD) που προέκυψαν έπειτα από εκτέλεση του κάθε πειράματος βρασμού εις τριπλούν.

### ***3. Μελέτη διάχυσης φαινολικών οξέων στο ρύζι***

#### **3.1 Εκτίμηση του συντελεστή διάχυσης με εφαρμογή της εξίσωσης του Fick**



Κατά τη διάρκεια του εμπλουτισμού του ρυζιού, με βρασμό του εντός των υδατικών εκχυλισμάτων, η μεταφορά μάζας των φαινολικών συστατικών λαμβάνει χώρα με δυο τρόπους: υπάρχει η μεταφορά που γίνεται στο εσωτερικό των κόκκων, η οποία θεωρήθηκε ότι οφείλεται σε μοριακή διάχυση, καθώς και αυτή που λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια ρυζιού-εκχυλίσματος, η οποία γίνεται δια μεταφοράς, μέσω του εισερχόμενου ζωμού στο ρύζι. Θεωρώντας, λοιπόν, ακαριαίο τον κορεσμό της εξωτερικής επιφάνειας των κόκκων σε εκχύλισμα και λόγω της συνεχούς ανάδευσης του υδατικού μέσου κατά τον βρασμό, η συνεισφορά της προσρόφησης του νερού στη μεταφορά μάζας των φαινολικών συστατικών του ρυζιού μέσω της διεπιφάνειας θεωρήθηκε αμελητέα. Επομένως, ο μοναδικός μηχανισμός στον οποίον πρακτικά αποδόθηκε η μεταφορά μάζας των συστατικών θεωρήθηκε ότι ήταν η μοριακή διάχυσή τους στο εσωτερικό των κόκκων ρυζιού κατά τη διάρκεια του βρασμού και εφαρμόστηκε ο 2<sup>ος</sup> νόμος του Fick για τη διάχυση που δίδεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D_{app} \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}$$

όπου  $t$  ο χρόνος βρασμού του ρυζιού μετρούμενος σε  $s$ ,  $C(x,t)$  η συγκέντρωση του φαινολικού συστατικού σε κάθε σημείο εντός του κόκκου ρυζιού μετρούμενη σε  $\mu g/g$  ξηρού ρυζιού,  $x$  η οποιαδήποτε θέση εντός του κόκκου ρυζιού, με μονάδα μέτρησης το  $m$ , όπου η συγκέντρωση του φαινολικού συστατικού είναι ίση με  $C$  και  $D_{app}$  ο φαινόμενος συντελεστής διάχυσης του εκάστοτε συστατικού μετρούμενος σε  $m^2 s^{-1}$ .

Οι παραδοχές που έγιναν για να εφαρμοστεί ο νόμος του Fick είναι οι εξής:

- Το σχήμα του λευκού μυλευμένου ρυζιού θεωρήθηκε ως ένας κύλινδρος απείρου μήκους (σχέση μήκους-διαμέτρου 4:1) στο εσωτερικό του οποίου κατανέμονται ομοιόμορφα τα προϋπάρχοντα φαινολικά οξέα του ρυζιού (ομογενές και ισότροπο μέσο).
- Οι διαστάσεις των κόκκων του ρυζιού θεωρήθηκαν σταθερές κατά τη διάρκεια του εμπλουτισμού και δεν λήφθηκαν υπόψη οι παράγοντες της απώλειας μάζας, της ζελατινοποίησης, καθώς και η διόγκωση των κόκκων εξαιτίας της προσρόφησης του νερού.

- Η μεταφορά των φαινολικών ουσιών από την επιφάνεια προς το εσωτερικό των κόκκων μελετήθηκε με την εφαρμογή του 2<sup>ου</sup> νόμου του Fick για τη διάχυση. Η διαφορά στη συγκέντρωση των φαινολικών μεταξύ της εξωτερικής επιφάνειας και του εσωτερικού των κόκκων θεωρήθηκε ως η κινητήρια δύναμη που οδηγεί σε εμπλουτισμό του ρυζιού σε μικροσυστατικά.

Ο υπολογισμός του φαινομένου συντελεστή διάχυσης ( $D_{app}$ ) των επιμέρους φαινολικών οξέων στο ρύζι, μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη βοήθεια της αναλυτικής λύσης της εξίσωσης του 2<sup>ου</sup> νόμου του Fick για τη διάχυση (κύλινδρος απείρου μήκους), σε ένα δυναμικό σύστημα:

$$\frac{C - C_s}{C_o - C_s} = 4 \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{1}{a_n^2} \exp\left(-\frac{a_n^2 D_{app} t}{r^2}\right) \right]$$

όπου  $C_o$  είναι η αρχική συγκέντρωση επιμέρους φαινολικών οξέων (μg/g ξηρού ρυζιού),  $C_s$  είναι η συγκέντρωση ισορροπίας επιμέρους φαινολικών οξέων (μg/g ξηρού ρυζάλευρου),  $D_{app}$  είναι ο φαινόμενος συντελεστής διάχυσης ( $m^2 s^{-1}$ ),  $t$  είναι ο χρόνος (s),  $r$  είναι η ακτίνα του κυλίνδρου (m) και  $a_n$  είναι η νιοστή ρίζα της συνάρτησης Bessel μηδενικής τάξης:

$$J_0(x) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{x^{2n}}{(2n)^2!} = 0$$

Οι 10 πρώτες τιμές της σταθεράς  $a_n$  λήφθηκαν από τους [Selman et al. \(1983\)](#) και παρουσιάζονται παρακάτω:

| n     | 1      | 2      | 3     | 4      | 5      | 6      | 7      | 8      | 9      | 10     |
|-------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $a_n$ | 2,4048 | 5,5201 | 8,654 | 11,792 | 14,931 | 18,071 | 21,212 | 24,352 | 27,493 | 30,635 |

Η εκτίμηση των συντελεστών διάχυσης για τα επιμέρους φαινολικά συστατικά στο ρύζι πραγματοποιήθηκε με χρήση του εργαλείου SOLVER του EXCEL<sup>TM</sup> (MS Excel), με στόχο την επίλυση του προβλήματος. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε μια μη γραμμική μέθοδος βελτιστοποίησης και υπολογίστηκαν οι τιμές του  $D_{app}$  ελαχιστοποιώντας τις διαφορές των τετραγώνων μεταξύ των

πειραματικών τιμών των φαινολικών συγκεντρώσεων και των θεωρητικών τιμών που προέκυψαν από την εφαρμογή της εξίσωσης του Fick.

## Γ<sub>2</sub>) Αποτελέσματα – Συζήτηση

### 4. Χημική ανάλυση υδατικού εκχυλίσματος δυόσμου

Αρχικά, αφού παρασκευάστηκε και παραλήφθηκε το υδατικό εκχύλισμα από τα ξηρά φύλλα δυόσμου (2 Kg), μελετήθηκε το πολυφαινολικό του προφίλ και συγκεκριμένα η σύστασή του σε 8 επιμέρους φαινολικά οξέα, τα οποία παρουσιάζονται στον Πίνακα 2. Τα επικρατέστερα φαινολικά οξέα εντός του εκχυλίσματος φαίνεται πως είναι το καφεϊκό και το 3,4-διυδροξυ-φαινυλοξικό οξύ, καθώς η συγκέντρωσή τους ξεπερνά τα 1800 µg/g ξηρού εκχυλίσματος δυόσμου, ενώ η συγκέντρωση των υπόλοιπων εξετασθέντων συστατικών φαίνεται πως είναι πολύ μικρότερη. Η επιλογή του δυόσμου για την παρασκευή του εκχυλίσματος έγινε κατά κύριο λόγο εξαιτίας της Μεσογειακής του προέλευσης, αλλά στηρίχθηκε επίσης και στο γεγονός ότι υδατικά εκχυλίσματά του έχουν παρουσιάσει τις υψηλότερες τιμές ολικών πολυφαινολών, καθώς και μεταξύ των υψηλότερων τιμών σε αντιοξειδωτικό περιεχόμενο έπειτα από διερεύνηση και σύγκριση 23 διαφορετικών εκχυλισμάτων βοτάνων (Kiselova et al., 2006).

Οι Kivilompolo and Hyotylainen (2007) εξέτασαν το περιεχόμενο εκχυλίσματος φύλλων δυόσμου σε επιμέρους φαινολικά συστατικά εφαρμόζοντας μια μέθοδο σε υγρή χρωματογραφία και παρατήρησαν επίσης ότι το καφεϊκό, το χλωρογενικό και το 3,4-διυδροξυ-φαινυλοξικό οξύ ήταν ποσοτικά οι επικρατέστερες μεταξύ των εξετασθέντων φαινολικών ουσιών, ενώ σε μικρότερες ποσότητες ανίχνευσαν γαλλικό, φερουλικό, βανιλλικό, συριγγικό και p-κουμαρικό οξύ. Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα βρίσκονται σε ποιοτική συμφωνία με τα αποτελέσματα που παρατίθενται στον Πίνακα 2, ωστόσο από ποσοτική άποψη η σύγκριση δεν είναι εφικτή, καθώς γίνεται χρήση οργανικού διαλύτη (αιθανόλης) στη διαδικασία εκχύλισης και επιπλέον εφαρμόζεται τελείως διαφορετική αναλυτική τεχνική για την ποσοτικοποίηση των ουσιών (Kivilompolo and Hyotylainen, 2007).

Όσον αφορά τη θερμική σταθερότητα του υδατικού εκχυλίσματος δυόσμου, από μελέτες που πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση εκχυλισμάτων βοτάνων της ίδιας οικογενείας (π.χ. *Mentha spicata* και *Ocimum basilicum*) φάνηκε ότι η συγκέντρωση των εξετασθέντων συστατικών, κατά τη διάρκεια παρατεταμένου βρασμού (τουλάχιστον 40 min), δεν παρουσιάζει σημαντικές αλλαγές (Igoumenidis et al., 2016; Παπαδημητρίου, 2013). Επομένως, οι τιμές των συγκεντρώσεων που

απεικονίζονται στον Πίνακα 2, θα μπορούσαν να θεωρηθούν ποσοτικά σταθερές καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας εμπλουτισμού του ρυζιού.

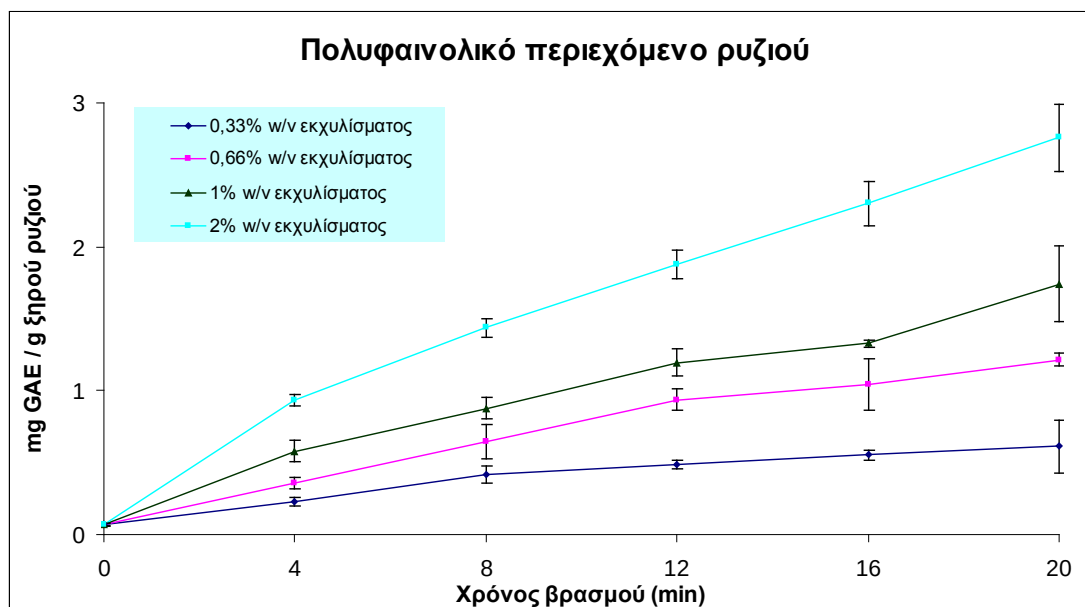
**Πίνακας 2:** Υπολογισμένες συγκεντρώσεις των εξετασθέντων φαινολικών οξέων στο υδατικό εκχύλισμα δυόσμου κατά την έναρξη ( $t=0$ ) του βρασμού ( $\mu\text{g/g}$  αποξηραμένου εκχυλίσματος). Όλες οι μετρήσεις παρουσιάζονται ως μέση τιμή  $\pm$  τυπική απόκλιση ( $n=3$ ).

| Τα επικρατέστερα φαινολικά συστατικά στο αποξηραμένο εκχύλισμα δυόσμου ( $\mu\text{g/g}$ ) |                    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| 3,4-Διυδροξυ-φαινυλοξικό οξύ                                                               | $1983,3 \pm 166,2$ |
| Καφεϊκό οξύ                                                                                | $3373,1 \pm 159,3$ |
| ο-Κουμαρικό οξύ                                                                            | $812,9 \pm 44,4$   |
| Πρωτοκατεχικό οξύ                                                                          | $180,8 \pm 14,1$   |
| p-Κουμαρικό οξύ                                                                            | $171,3 \pm 3,9$    |
| Βανιλικό οξύ                                                                               | $132,6 \pm 5,6$    |
| Συριγγικό οξύ                                                                              | $114,8 \pm 1,4$    |
| p-Υδροξυ-βενζοϊκό οξύ                                                                      | $87,7 \pm 1,8$     |

##### **5. Χημική ανάλυση δειγμάτων εμπλουτισμένου ρυζιού και ρυζάλευρου κατά τον βρασμό**

Το Σχήμα 3 αναπαριστά τη μεταβολή του ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου σε συνάρτηση με τον χρόνο βρασμού για δείγματα λευκού μυλευμένου ρυζιού που υπέστησαν βρασμό σε υδατικά εκχυλίσματα δυόσμου διαφόρων συγκεντρώσεων. Από το Σχήμα 3 γίνεται ξεκάθαρα αντιληπτό ότι η συγκέντρωση των πολυφαινολών στα δείγματα του ρυζιού αυξάνεται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας εμπλουτισμού σε όλες τις διαφορετικές συγκεντρώσεις εκχυλίσματος. Ειδικότερα, φαίνεται ότι μετά το πέρας των 20 min το λευκό μυλευμένο ρύζι αύξησε τις ολικές του πολυφαινόλες κατά 8,7 φορές έπειτα από βρασμό σε εκχύλισμα δυόσμου συγκέντρωσης 0,33% w/v. Ακόμη, ο διπλασιασμός της συγκέντρωσης του ζωμού (0,66% w/v) οδήγησε σε αύξηση του πολυφαινολικού περιεχομένου κατά 17,4 φορές, ο τριπλασιασμός σε αύξηση κατά 24,8 φορές, ενώ ο εξαπλασιασμός της συγκέντρωσης του εκχυλίσματος επέφερε αύξηση των πολυφαινολικών συστατικών κατά 39,4 φορές στο τέλος του βρασμού σε σύγκριση κάθε φορά με το πολυφαινολικό περιεχόμενο του λευκού μυλευμένου ρυζιού. Επιπλέον, από το Σχήμα 3 μπορεί να παρατηρηθεί ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του υδατικού εκχυλίσματος βοτάνου οδηγεί σε γραμμική αύξηση της ποσότητας των

πολυφαινολικών ουσιών, χωρίς ωστόσο τα παραπάνω μεγέθη να είναι απόλυτα ανάλογα μεταξύ τους.



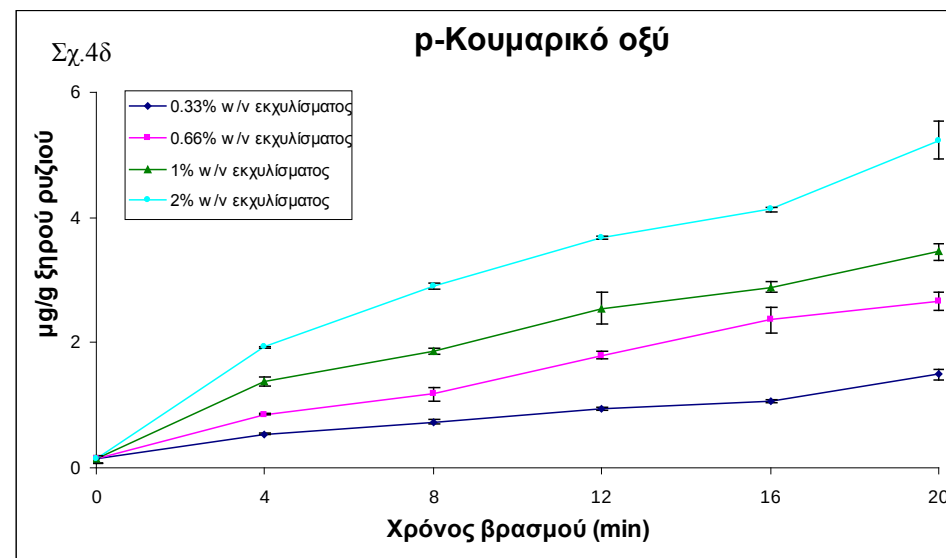
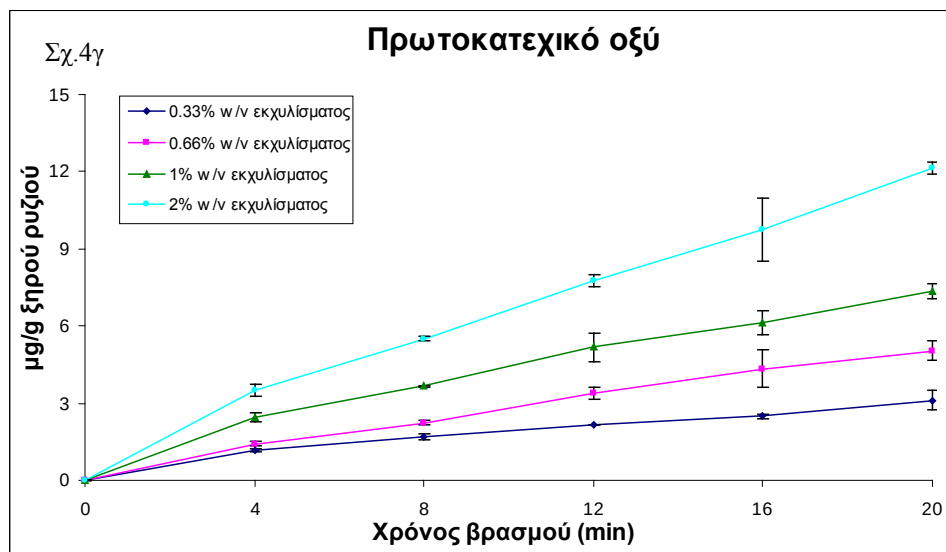
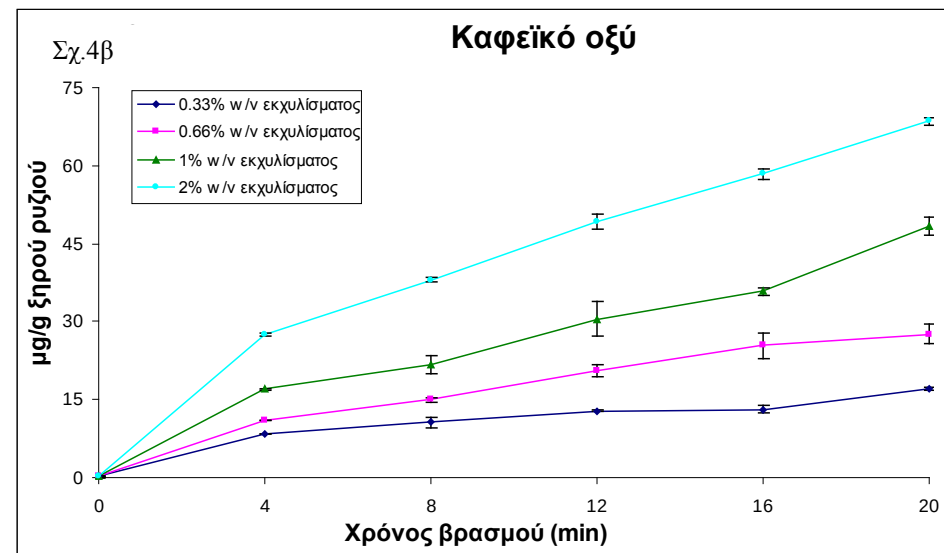
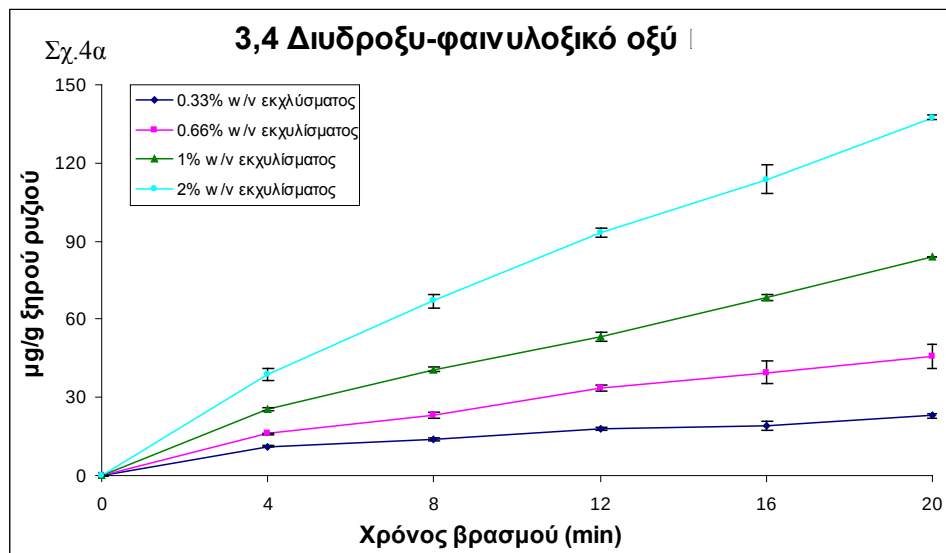
**Σχήμα 3:** Ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο λευκού ρυζιού που έχει υποστεί βρασμό εντός υδατικών εκχυλισμάτων δύοσμου διαφόρων συγκεντρώσεων σε συνάρτηση με τον χρόνο βρασμού. Όλες οι τιμές εκφράστηκαν ως μέση τιμή mg ισοδυνάμων GAE/g ξηρού ρυζιού, ενώ οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση των δειγμάτων (n=3).

Τα αποτελέσματα που απεικονίζονται στον Πίνακα 3 δείχνουν το ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο, καθώς και τη συγκέντρωση επιμέρους φαινολικών συστατικών που εξετάστηκαν χρωματογραφικά σε δείγματα εμπλουτισμένου ρυζιού μετά το πέρας του βρασμού τους (t=20 min) εντός εκχυλισμάτων διαφορετικών συγκεντρώσεων. Επιπλέον, μέσω του Πίνακα 3 δίδεται η δυνατότητα να γίνει σύγκριση των δειγμάτων αυτών με μη βρασμένα δείγματα λευκού ρυζιού (2<sup>η</sup> στήλη) ως προς την περιεκτικότητά τους σε αντιοξειδωτικές ουσίες που προσροφήθηκαν στο ρύζι κατά τη διάρκεια του βρασμού. Ταυτόχρονα, από τη διαδικασία εμπλουτισμού του ρυζιού εντός των 4 υδατικών εκχυλισμάτων παρατίθενται τα Σχήματα 4 και 5 για τα 8 φαινολικά οξέα που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία. Συγκεκριμένα, το Σχήμα 4 δείχνει πως υπάρχει μια γραμμική αύξηση στη συγκέντρωση των επιμέρους συστατικών στους κόκκους του ρυζιού σε συνάρτηση με τον χρόνο βρασμού, όπως άλλωστε φάνηκε να συμβαίνει και για τις ολικές πολυφαινόλες (Σχήμα 3). Επιπρόσθετα, το Σχήμα 5 (Παράρτημα) δείχνει πως η % w/v συγκέντρωση των

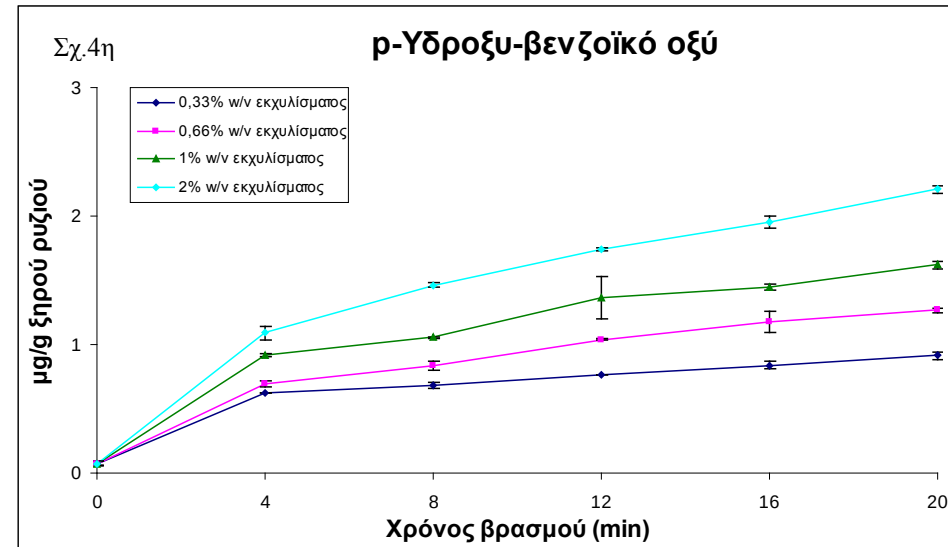
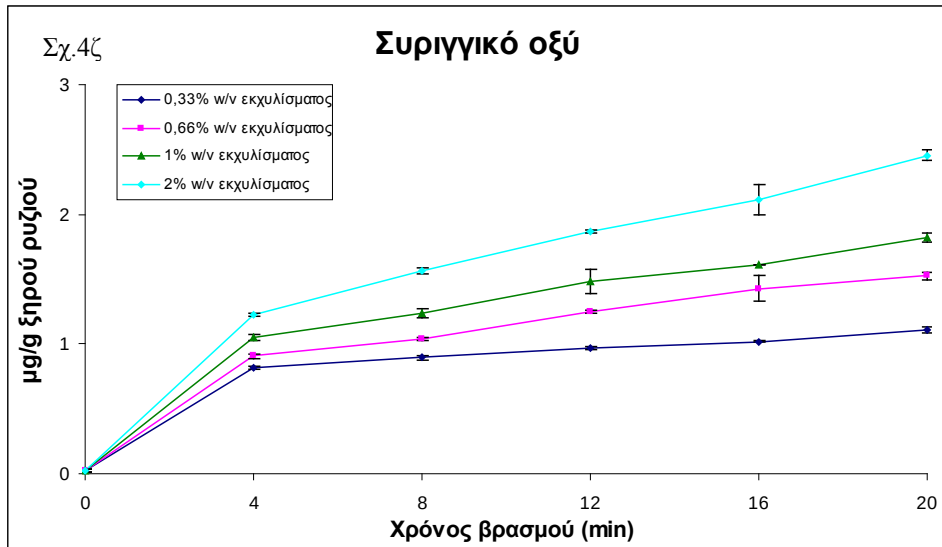
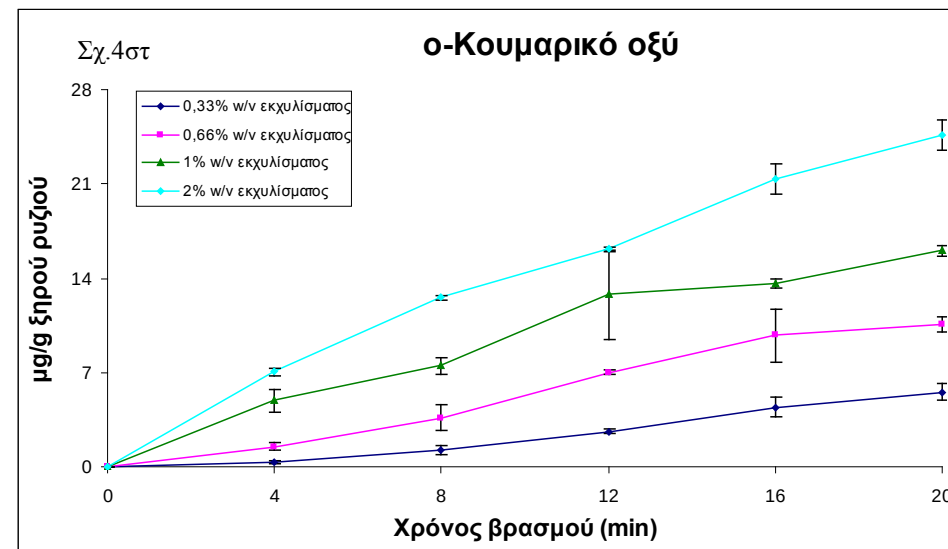
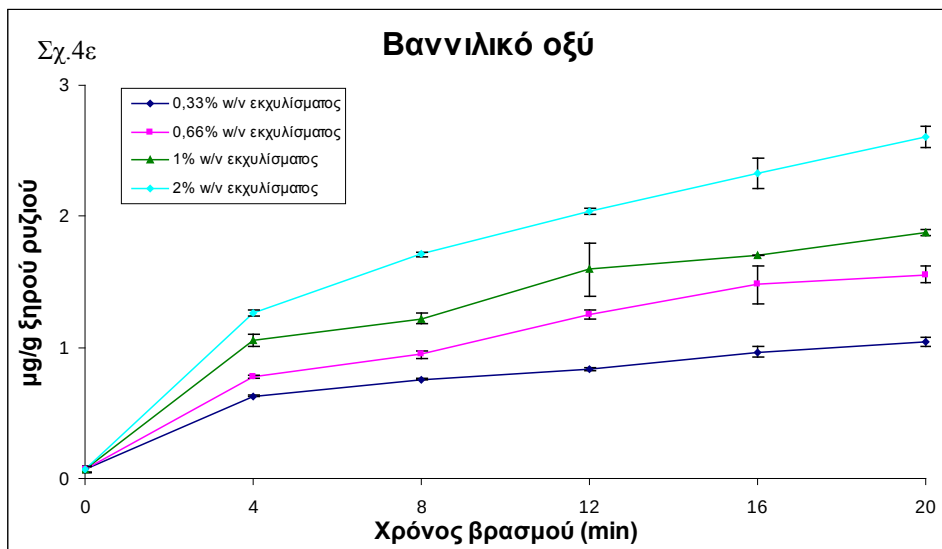
εκχυλισμάτων δυόσμου, που χρησιμοποιήθηκαν στη διαδικασία εμπλουτισμού, επίσης σχετίζεται γραμμικά με το περιεχόμενο των φαινολικών οξέων στο εμπλουτισμένο ρύζι. Ωστόσο, η παραπάνω παρατηρούμενη αύξηση φαίνεται να μην είναι αναλογική, καθώς ο διπλασιασμός της % w/v συγκέντρωσης του εκχυλίσματος οδηγεί σε μια μέση αύξηση όλων των εξετασθέντων συστατικών στο ρύζι κατά 1,27-2,89 φορές. Αντίστοιχα, ο τριπλασιασμός της % w/v συγκέντρωσης του εκχυλίσματος είχε ως αποτέλεσμα η μέση συγκέντρωση των φαινολικών ουσιών στο ρύζι να αυξηθεί κατά 1,49-6,47 φορές, ενώ ο εξαπλασιασμός της % w/v συγκέντρωσης του εκχυλίσματος επέφερε μέση αύξηση του περιεχομένου των εξετασθέντων συστατικών στο ρύζι κατά 1,89-9,55 φορές.

**Πίνακας 3:** Υπολογισμένες συγκεντρώσεις (μg/g ξηρού ρυζιού) για τα εξετασθέντα φαινολικά οξέα και ολικές πολυφαινόλες που προσροφήθηκαν στο λευκό ρύζι έπειτα από βρασμό του, εντός εκχυλισμάτων δυόσμου διαφόρων συγκεντρώσεων για χρόνο βρασμού 20 min. Όλες οι μετρήσεις παροικιάζονται ως μέση τιμή ± τυπική απόκλιση (n=3). Τα δεδομένα της 2<sup>ης</sup> στήλης λήφθηκαν από την εργασία των [Igoumenidis et al., \(2016\)](#).

| Φαινολικά οξέα<br>(μg/g ξηρού ρυζιού)          | Λευκό<br>μυλευμένο<br>ρύζι<br>(t=0) | Εμπλουτισμένο ρύζι<br>(t=20 min)          |              |              |               |
|------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------|--------------|--------------|---------------|
|                                                |                                     | Συγκέντρωση υδατικών εκχυλισμάτων δυόσμου |              |              |               |
|                                                |                                     | 0,33% w/v                                 | 0,66% w/v    | 1% w/v       | 2% w/v        |
| 3,4-Δυδροξυ-φαινολοξικό                        | 0,005 ± 0,002                       | 22,94 ± 0,82                              | 45,76 ± 4,86 | 83,99 ± 0,12 | 137,41 ± 0,85 |
| Καφεϊκό                                        | 0,150 ± 0,106                       | 17,07 ± 0,31                              | 27,63 ± 1,87 | 48,31 ± 1,66 | 68,57 ± 0,68  |
| ο-Κουμαρικό                                    | 0,032 ± 0,001                       | 5,56 ± 0,62                               | 10,54 ± 0,56 | 16,03 ± 0,44 | 24,65 ± 1,11  |
| Πρωτοκατεχικό                                  | 0,018 ± 0,005                       | 3,12 ± 0,37                               | 5,03 ± 0,39  | 7,35 ± 0,32  | 12,14 ± 0,24  |
| p-Κουμαρικό                                    | 0,137 ± 0,064                       | 1,49 ± 0,08                               | 2,66 ± 0,14  | 3,45 ± 0,13  | 5,24 ± 0,31   |
| Βανιλικό                                       | 0,066 ± 0,023                       | 1,05 ± 0,03                               | 1,55 ± 0,06  | 1,88 ± 0,02  | 2,61 ± 0,08   |
| Συριγγικό                                      | 0,024 ± 0,008                       | 1,11 ± 0,03                               | 1,53 ± 0,03  | 1,82 ± 0,03  | 2,46 ± 0,04   |
| p-Υδροξυ-βενζοϊκό                              | 0,076 ± 0,020                       | 0,91 ± 0,02                               | 1,27 ± 0,02  | 1,62 ± 0,03  | 2,21 ± 0,03   |
| Ολικές πολυφαινόλες<br>(mg GAE/g ξηρού ρυζιού) | 0,07 ± 0,01                         | 0,61 ± 0,18                               | 1,22 ± 0,05  | 1,74 ± 0,26  | 2,76 ± 0,23   |





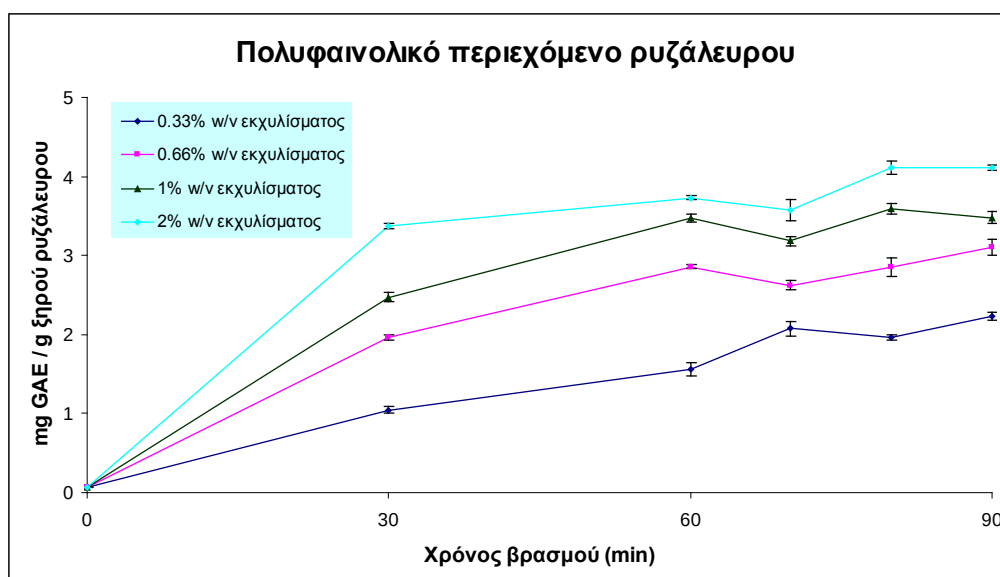


**Σχήμα 4:** Συγκέντρωση (μg/g ξηρού ρυζιού) εξετασθέντων φαινολικών οξέων (καφεϊκό, 3-4 διυδροξυ-φαινυλοξικό, πρωτοκατεχικό, p-κουμαρικό, βαννιλικό, ο-κουμαρικό, συριγγικό, p-υδροξυ-βενζοϊκό) στο ρύζι σε συνάρτηση με το χρόνο βρασμού του σε υδατικά εκχυλίσματα δύοσμου διαφορετικών συγκεντρώσεων. Όλες οι τιμές έχουν εκφραστεί ως μέσες τιμές (n=3), ενώ οι γραμμές σφάλματος αντιστοιχούν στην τυπική απόκλιση των δειγμάτων.

Από το Σχήμα 5 γίνεται αντιληπτό ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του εκχυλίσματος άρα και της ποσότητας των διαθέσιμων συστατικών εξωτερικά των κόκκων ρυζιού, κατά τη διάρκεια του βρασμού, αυξάνει η τάση διείσδυσης των συστατικών εντός των κόκκων. Ειδικότερα, από το 4<sup>ο</sup> min και έπειτα φαίνεται να παραμένει πρακτικά σταθερή για κάθε συστατικό και πάντοτε αυξημένη έως το τέλος του βρασμού σε σχέση με τις αντίστοιχες τάσεις διείσδυσης του ίδιου συστατικού όταν αυτό βρίσκεται σε αραιότερα διαλύματα.

Επιπλέον, παρατηρείται πως η συγκέντρωση των επιμέρους φαινολικών συστατικών στο εσωτερικό των κόκκων διατηρεί μια ανοδική πορεία μέχρι και το τέλος της εκάστοτε διαδικασίας εμπλουτισμού (20 min), χωρίς να υπάρχει καμία ένδειξη κορεσμού των κόκκων του ρυζιού σε πολυφαινόλες. Πιθανώς, η ισορροπία των μικροσυστατικών μεταξύ του εκχυλίσματος και του ρυζιού θα μπορούσε να επιτευχθεί υπό διαφορετικές συνθήκες εμπλουτισμού (χρόνος βρασμού, θερμοκρασία, συγκέντρωση εκχυλίσματος). Επομένως, απαιτούνται επιπλέον δοκιμές και πειράματα ώστε να εκτιμηθεί η συγκέντρωση ενδεχόμενης ισορροπίας του εκάστοτε φαινολικού οξέος, γεγονός που θα βοηθήσει στην εφαρμογή του 2<sup>ου</sup> νόμου του Fick για το μελετούμενο πρόβλημα διάχυσης. Με την προϋπόθεση, λοιπόν, ότι οι θεωρητικές τιμές του μοντέλου βρίσκονται σε συμφωνία με τις πειραματικές, θα μπορεί να εκτιμηθεί εάν η προσρόφηση του κάθε συστατικού στο ρύζι υπακούει στον 2<sup>ο</sup> νόμο του Fick για τη διάχυση, όπως πιστεύεται ότι συμβαίνει για την προσρόφηση του νερού στο ρύζι κατά τον βρασμό (Bakalis et al., 2009; Bello et al., 2004).

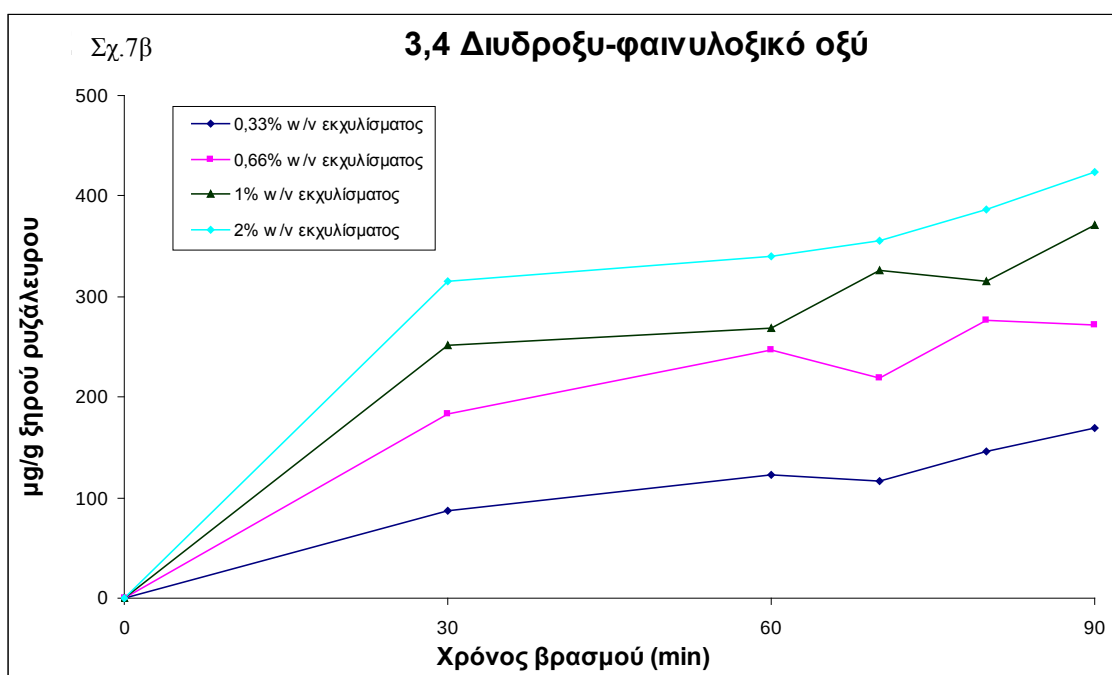
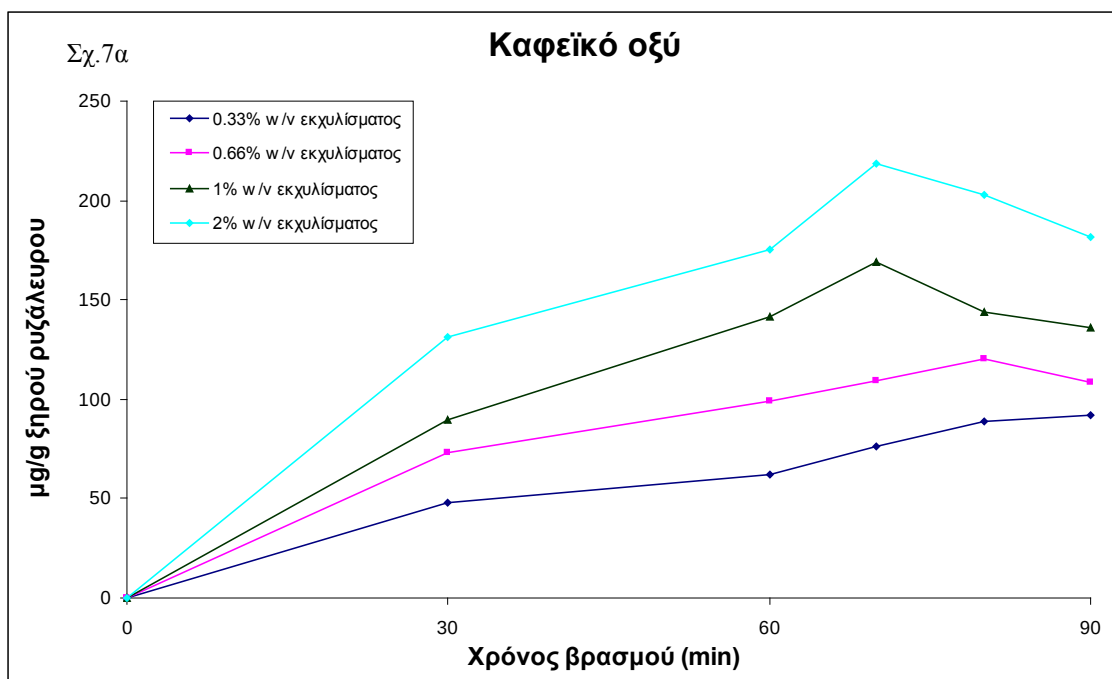
Έχοντας ως στόχο, λοιπόν, τη μελέτη μιας πιθανής ισορροπίας-κορεσμού για κάθε εξεταζόμενο συστατικό στο ρύζι, πραγματοποιήθηκε κατάτμηση των κόκκων λευκού ρυζιού σε πολύ μικρότερη κοκκομετρία (ρυζάλευρο) προκειμένου να αυξηθεί η επιφάνεια επαφής μεταξύ ρυζιού-εκχυλίσματος. Στη συνέχεια, το ρυζάλευρο οδηγήθηκε σε βρασμό εντός των εκχυλισμάτων διαφορετικής συγκέντρωσης για θεωρητικά άπειρο χρόνο βρασμού (90 min). Από την παραπάνω διαδικασία προέκυψαν εμπλουτισμένα δείγματα ρυζάλευρου τα οποία εξετάστηκαν, αρχικά, ως προς τις ολικές τους πολυφαινόλες με τη μέθοδο του Folin – Ciocalteu.



**Σχήμα 6:** Ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο λευκού ρυζάλευρου που έχει υποστεί βρασμό εντός υδατικών εκχυλισμάτων δύοσμου διαφόρων συγκεντρώσεων σε συνάρτηση με τον χρόνο βρασμού. Όλες οι τιμές εκφράστηκαν ως μέση τιμή mg ισοδυνάμων GAE/g ξηρού ρυζάλευρου, ενώ οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση των δειγμάτων (n=3).

Στο Σχήμα 6 απεικονίζονται οι τιμές του ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου του εμπλουτισμένου ρυζάλευρου (mg GAE/g ξηρού ρυζάλευρου) εντός των υδατικών εκχυλισμάτων βοτάνου διαφορετικών συγκεντρώσεων. Από το παραπάνω σχήμα γίνεται αντιληπτό ότι η συγκέντρωση των πολυφαινολών στο ρυζάλευρο αυξάνεται σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των εκχυλισμάτων δύοσμου, περίπου μέχρι τα πρώτα 60 min της διαδικασίας εμπλουτισμού, καθώς από τη χρονική στιγμή  $t_{70}$  και έπειτα, φαίνεται πως ορισμένα δείγματα τείνουν να προσεγγίσουν την ισορροπία ενώ άλλα την έχουν ήδη προσεγγίσει. Επιπλέον, παρατηρείται ότι τα επίπεδα ισορροπίας των ολικών πολυφαινολών τείνουν να είναι διαφορετικά για κάθε % w/v συγκέντρωση εκχυλίσματος δύοσμου, εντός των οποίων πραγματοποιήθηκε ο βρασμός των δειγμάτων ρυζάλευρου.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται ενδεικτικά οι μεταβολές συγκεντρώσεων των δυο κυρίαρχων φαινολικών οξέων (καφεϊκού και 3,4 διυδροξυ-φαινυλοξικού) στο εκχύλισμα δύοσμου και το εμπλουτισμένο ρυζάλευρο, όπως προέκυψαν από τη χρωματογραφική ανάλυση που υπέστησαν όλα τα δείγματα ρυζάλευρου, μετά τον βρασμό τους σε υδατικά εκχυλίσματα διαφόρων συγκεντρώσεων (Σχήμα 7). Αυτό που παρατηρείται είναι ότι τα συγκεκριμένα φαινολικά οξέα παρουσιάζουν μια τάση να ακολουθήσουν το ίδιο πρότυπο ρόφησης με αυτό των ολικών πολυφαινολών στο ρυζάλευρο.



**Σχήμα 7:** Συγκέντρωση (μg/g ξηρού ρυζάλευρου) κυριότερων φαινολικών οξέων (καφεϊκό, 3-4 διυδροξυ-φαινυλοξικό) στο ρυζάλευρο κατά τη διάρκεια του βρασμού του σε υδατικά εκχυλίσματα δύοσμου διαφορετικών συγκεντρώσεων

Τέλος, προκειμένου να γίνει η εκτίμηση του συντελεστή διάχυσης  $D$  για τα επιμέρους φαινολικά οξέα στον κόκκο ρυζιού, υπολογίστηκαν οι θεωρητικές τιμές ισορροπίας-κορεσμού των φαινολικών ουσιών, οι οποίες προέκυψαν ως μέσοι όροι των

συγκεντρώσεων των εξετασθέντων συστατικών στα δείγματα εμπλουτισμένου ρυζάλευρου που απομονώθηκαν τις χρονικές στιγμές  $t_{70}$ ,  $t_{80}$  και  $t_{90}$ . Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται στον Πίνακα 4, στην τελευταία γραμμή του οποίου φαίνονται και οι ολικές πολυφαινόλες που έχει προσροφήσει το ρυζάλευρο, έπειτα από βρασμό (90 min) εντός των υδατικών εκχυλισμάτων διαφορετικών συγκεντρώσεων.

**Πίνακας 4:** Υπολογισμένες συγκεντρώσεις ισορροπίας ( $\mu\text{g/g}$  ξηρού ρυζάλευρου) για τα εξετασθέντα φαινολικά οξέα και τις ολικές πολυφαινόλες που προσροφήθηκαν σε ρυζάλευρο έπειτα από βρασμό του εντός εκχυλισμάτων δυόσμου διαφόρων συγκεντρώσεων για θεωρητικά άπειρο χρόνο βρασμού (90 min). Οι τιμές των συγκεντρώσεων ισορροπίας των εξετασθέντων φαινολικών οξέων παρουσιάζονται ως μέσοι όροι των επιμέρους συστατικών των δειγμάτων που απομονώθηκαν σε χρόνους  $t_{70}$ ,  $t_{80}$ ,  $t_{90}$ . Οι μετρήσεις των ολικών πολυφαινολών παρουσιάζονται ως μέση τιμή  $\pm$  τυπική απόκλιση ( $n=3$ ).

| Εκτιμώμενες συγκεντρώσεις ισορροπίας στο εμπλουτισμένο ρυζάλευρο ( $\mu\text{g/g}$ ξηρού ρυζάλευρου) | Συγκέντρωση υδατικών εκχυλισμάτων δυόσμου |                 |                 |                 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|                                                                                                      | 0,33% w/v                                 | 0,66% w/v       | 1% w/v          | 2% w/v          |
| 3,4-Διυδροξυ-φαινυλοξικό οξύ                                                                         | 144,07                                    | 255,68          | 337,30          | 388,31          |
| Καφεϊκό οξύ                                                                                          | 85,68                                     | 112,91          | 149,79          | 200,75          |
| ο-Κουμαρικό οξύ                                                                                      | 21,06                                     | 42,72           | 51,09           | 56,67           |
| Πρωτοκατεχικό οξύ                                                                                    | 19,13                                     | 25,44           | 27,46           | 33,80           |
| p-Κουμαρικό οξύ                                                                                      | 5,85                                      | 9,12            | 11,18           | 14,62           |
| Βανιλικό οξύ                                                                                         | 5,45                                      | 5,97            | 6,21            | 6,34            |
| Συριγγικό οξύ                                                                                        | 7,32                                      | 7,97            | 8,28            | 8,58            |
| p-Υδροξυ-βενζοϊκό οξύ                                                                                | 5,31                                      | 6,09            | 6,03            | 6,30            |
| Ολικές πολυφαινόλες<br>(mg GAE/g ξηρού ρυζάλευρου)                                                   | $2,23 \pm 0,05$                           | $3,10 \pm 0,10$ | $3,48 \pm 0,08$ | $4,11 \pm 0,04$ |

Συνοψίζοντας, από τους Πίνακες 2, 3 και 4 μπορεί να παρατηρηθεί πως ενώ η συγκέντρωση του καφεϊκού οξέος στο αρχικό εκχύλισμα δυόσμου είναι 1,7 φορές μεγαλύτερη από αυτή του 3,4-διυδροξυ-φαινυλοξικού, η προσρόφηση του δεύτερου φαίνεται να είναι μεγαλύτερη τόσο στο εμπλουτισμένο ρύζι όσο και στο εμπλουτισμένο ρυζάλευρο, για όλες τις διαφορετικές συγκεντρώσεις εκχυλίσματος βοτάνου. Επιπλέον φαίνεται ότι η ποσοτική σειρά εμφάνισης των φαινολικών οξέων στο υδατικό εκχύλισμα

βοτάνου διατηρείται στο εμπλουτισμένο ρύζι και ρυζάλευρο, με εξαίρεση το καφεϊκό και το συριγγικό οξύ.

#### 6. Εκτίμηση του συντελεστή διάχυσης D για τα επιμέρους φαινολικά οξέα

Στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται οι συντελεστές διάχυσης των εξετασθέντων φαινολικών οξέων για τις επιμέρους συγκεντρώσεις των εκχυλισμάτων δυόσμου, όπως προέκυψαν από την προσαρμογή των υπολογιστικών τιμών (εξίσωση του 2<sup>ου</sup> νόμου του Fick) επί των πειραματικών τιμών των συγκεντρώσεων των μικροσυστατικών στο εμπλουτισμένο ρύζι, κατά τη διάρκεια του βρασμού. Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 5 φαίνεται ότι η διαχυτότητα όλων των φαινολικών συστατικών στους κόκκους ρυζιού επηρεάζεται από την περιεκτικότητα των υδατικών εκχυλισμάτων σε φυτοχημικές ουσίες και μάλιστα αυξάνεται. Παρατηρείται, ακόμη, ότι το 3,4-διυδροξυ-φαινολοξικό, το συριγγικό και το πρωτοκατεχικό οξύ παρουσιάζουν τους μικρότερους συντελεστές διάχυσης για όλες σχεδόν τις συγκεντρώσεις εκχυλίσματος βοτάνου, ενώ το βαννιλικό και το ο-κουμαρικό οξύ εμφανίζουν τη μεγαλύτερη διαχυτότητα.

**Πίνακας 5:** Συντελεστές διάχυσης D των εξετασθέντων φαινολικών οξέων στο ρύζι κατά τη διάρκεια του εμπλουτισμού για τις επιμέρους συγκεντρώσεις των υδατικών εκχυλισμάτων δυόσμου.

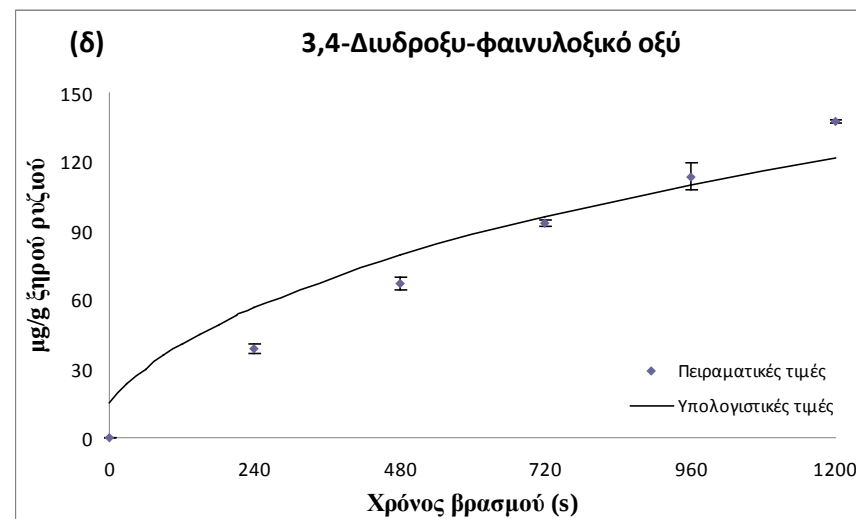
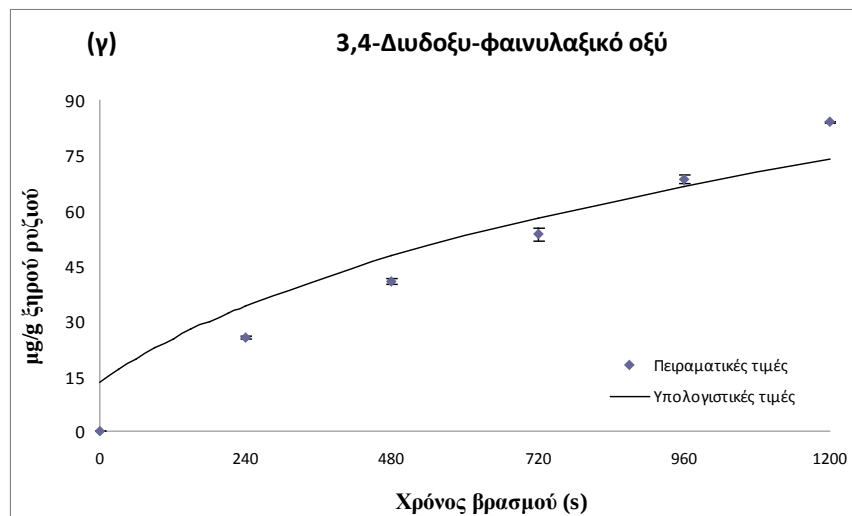
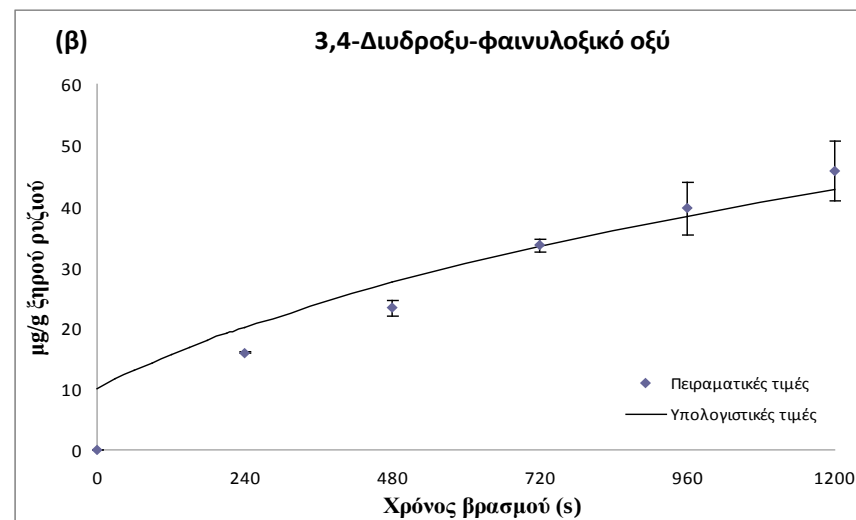
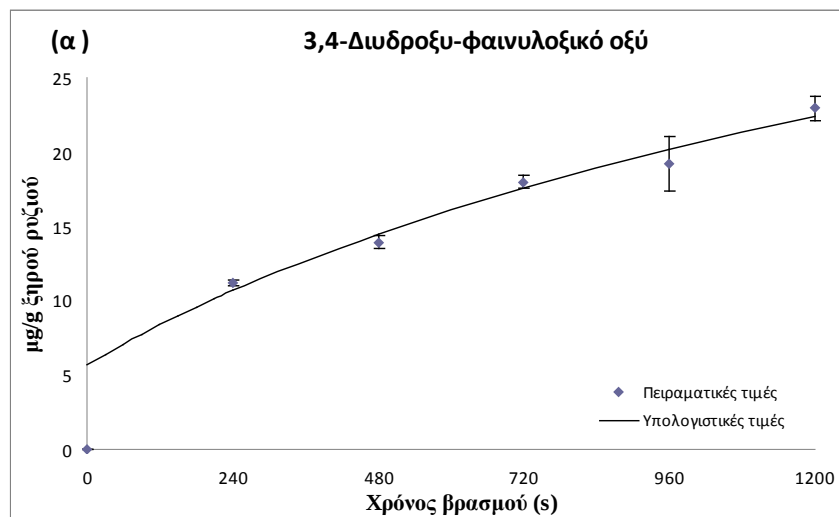
| Φαινολικά οξέα           | Συντελεστής Διάχυσης ( $\times 10^{11}$ ) ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ) |           |        |        |
|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-----------|--------|--------|
|                          | Συγκέντρωση υδατικού εκχυλίσματος δυόσμου                               |           |        |        |
|                          | 0,33% w/v                                                               | 0,66% w/v | 1% w/v | 2% w/v |
| 3,4-Διυδροξυ-φαινολοξικό | 0,42                                                                    | 0,49      | 0,86   | 1,85   |
| p-Κουμαρικό              | 0,67                                                                    | 1,13      | 1,42   | 1,90   |
| o-Κουμαρικό              | 0,67                                                                    | 0,81      | 1,56   | 2,95   |
| Καφεϊκό                  | 0,63                                                                    | 0,99      | 1,39   | 1,93   |
| Πρωτοκατεχικό            | 0,38                                                                    | 0,54      | 1,07   | 1,80   |
| Βαννιλικό                | 0,63                                                                    | 1,18      | 1,71   | 3,18   |
| Συριγγικό                | 0,46                                                                    | 0,69      | 0,90   | 1,45   |
| p-Υδροξυ-βενζοϊκό        | 0,50                                                                    | 0,73      | 1,29   | 2,20   |

Στην υπάρχουσα βιβλιογραφία αναφέρεται ότι το μέγεθος των μορίων αποτελεί μια από τις παραμέτρους που επηρεάζουν τη διαχυτότητα των συστατικών. Η παρατήρηση αυτή φαίνεται να ισχύει στην περίπτωση σύγκρισης του συντελεστή

διάχυσης του νερού με αυτόν των παραπάνω φαινολικών οξέων. Συγκεκριμένα, το νερό με μοριακό βάρος 18 εμφανίζει συντελεστή διάχυσης στο ρύζι  $7,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  (Bakalis et al., 2009), ενώ τα μελετηθέντα συστατικά που έχουν περίπου δεκαπλάσιο μοριακό βάρος, εμφανίζουν συντελεστές διάχυσης μια με δυο τάξεις μεγέθους μικρότερους σε σχέση με αυτόν του νερού. Ωστόσο, μια ανάλογη προσπάθεια συσχέτισης του μεγέθους των φαινολικών οξέων με τους αντίστοιχους συντελεστές διάχυσής τους, δεν μπορεί να αναδειχθεί στην προκειμένη περίπτωση, καθώς τα εξετασθέντα μικροσυστατικά παρουσιάζουν μικρές διαφορές ως προς τα μοριακά τους βάρη.

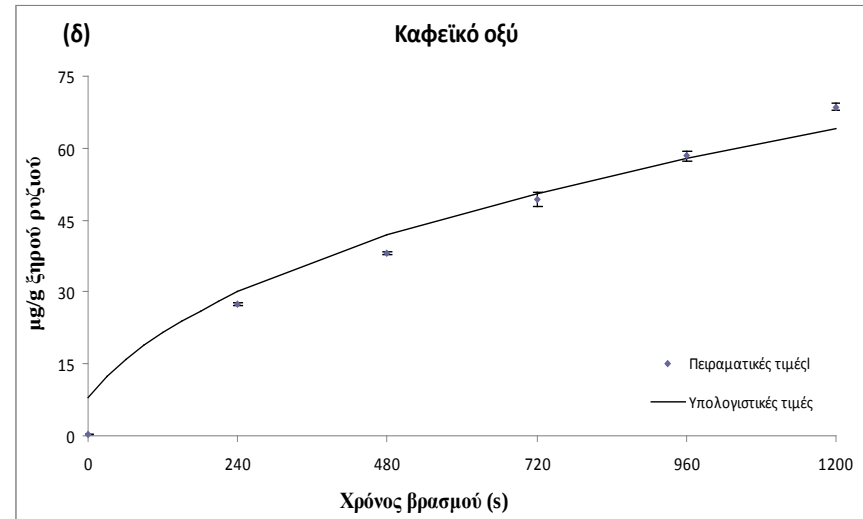
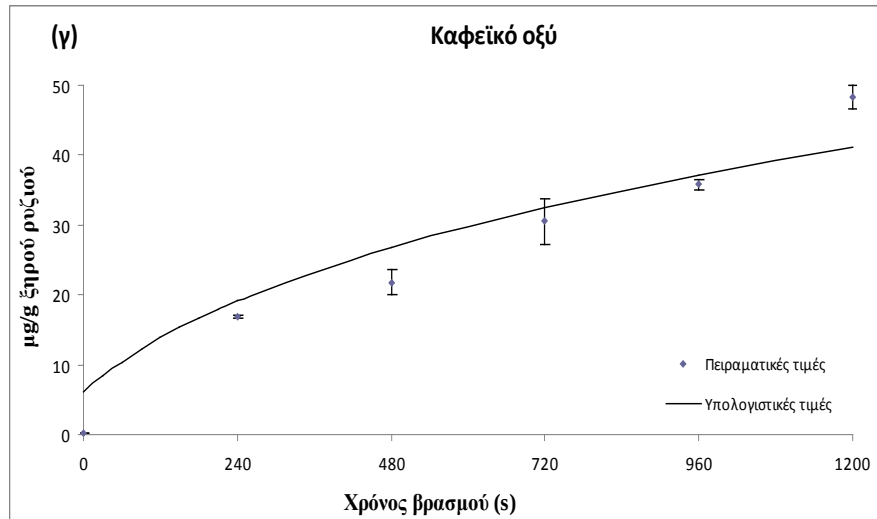
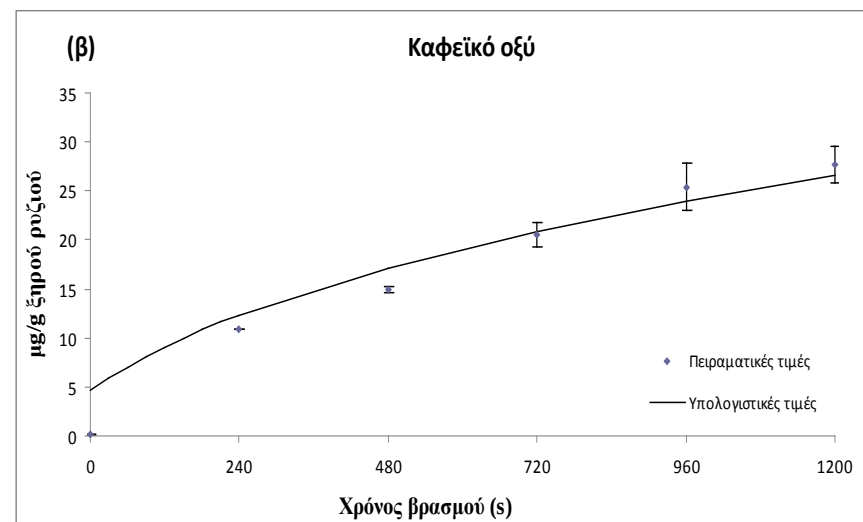
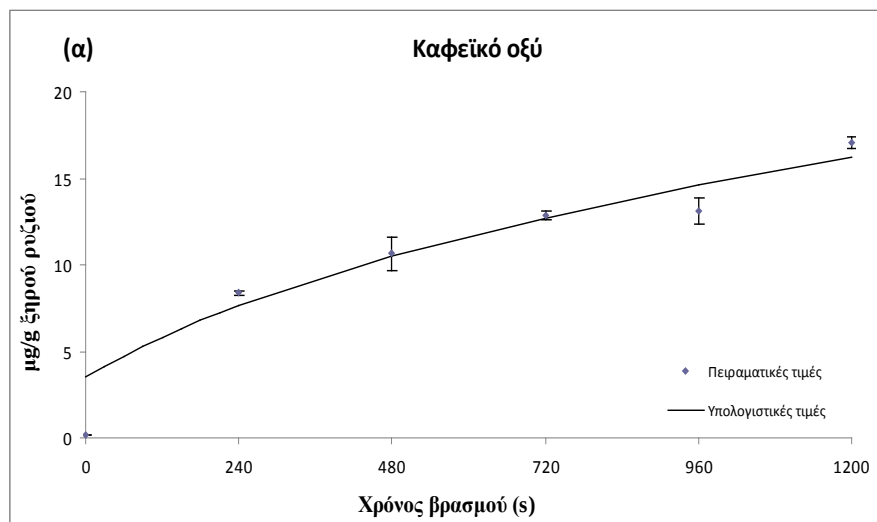
Μια, ακόμη, παρατήρηση που αναφέρθηκε πριν είναι η αύξηση της διαχυτότητας όλων των μικροσυστατικών που σημειώνεται, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του υδατικού εκχυλίσματος βοτάνου. Ανάλογα αποτελέσματα έχουν παρατηρηθεί κατά την προσπάθεια οσμωτικής αφυδάτωσης φρούτων και λαχανικών με τη χρήση οσμωτικών διαλυμάτων διαφορετικής συγκέντρωσης (Rastogi & Raghavarao, 2004). Ειδικότερα, έχει φανεί πως ο συντελεστής διάχυσης ορισμένων σακχάρων ή αλάτων αυξάνεται κατά την οσμωτική αφυδάτωση, όταν αυξάνεται η ποσότητα των παραπάνω συστατικών στο οσμωτικό διάλυμα, γεγονός που αποδίδεται στην πιθανή αύξηση του πορώδους του υποστρώματος, εξαιτίας της μεγαλύτερης οσμωτικής πίεσης που ασκείται στις μεμβράνες του τοιχώματος των τροφίμων. Ωστόσο, ο παραπάνω μηχανισμός δεν μπορεί να υποστηριχθεί στην παρούσα διαδικασία εμπλουτισμού του ρυζιού, καθότι αυτή λαμβάνει χώρα υπό σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας (βρασμός) και πίεσης (περιβάλλοντος). Επομένως, με βάση τη διαθέσιμη βιβλιογραφία δεν φαίνεται να προκύπτει κάποια πιθανή εξήγηση της μεταβολής της διαχυτότητας των φαινολικών οξέων που παρατηρήθηκε σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του εκχυλίσματος.

Τέλος, στα Σχήματα 8 και 9 παρουσιάζεται η προσαρμογή των υπολογιστικών τιμών του μοντέλου, που βασίζονται στην επιλυμένη μορφή της εξίσωσης του Fick για κυλινδρική γεωμετρία, επί των πειραματικών τιμών των συγκεντρώσεων του 3,4-διδρόξυ-φαινυλοξικού και καφεϊκού οξέος (κυρίως συστατικά) κατά τη διάρκεια εμπλουτισμού του ρυζιού. Η προσαρμογή φαίνεται να είναι ικανοποιητική για κάποιες μόνο συγκεντρώσεις εκχυλίσματος και σε ορισμένους χρόνους βρασμού του ρυζιού. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι ορισμένες από τις παραδοχές που έγιναν, ενδεχομένως να μην ανταποκρίνονται στην πραγματικότητα (π.χ. ζελατινοποίηση, διόγκωση των κόκκων).



**Σχήμα 8:** Απεικόνιση της συσχέτισης μεταξύ πειραματικών και υπολογιστικών τιμών (εξίσωση του Fick) των συγκεντρώσεων του 3,4-διυδροξυ-φαινυλοξικού οξέος, έπειτα από βρασμού του ρυζιού σε υδατικά εκχυλίσματα δυόσμου διαφόρων συγκεντρώσεων: α) 0,33% w/v, β) 0,66% w/v, γ) 1% w/v και δ) 2% w/v.





**Σχήμα 9:** Απεικόνιση της συσχέτισης μεταξύ πειραματικών και υπολογιστικών τιμών (εξίσωση του Fick) των συγκεντρώσεων του καφεϊκού οξέος, έπειτα από βρασμού του ρυζιού σε υδατικά εκχυλίσματα δύοσμου διαφόρων συγκεντρώσεων: α) 0,33% w/v, β) 0,66% w/v, γ) 1% w/v και δ) 2% w/v.

## Δ) Συμπεράσματα – Προοπτικές

Τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από αυτήν την πτυχιακή μελέτη συνοψίζονται στα εξής:

- Αρχικά, φάνηκε ότι η διαδικασία εμπλουτισμού του λευκού μυλευμένου ρυζιού με πολυφαινολικά συστατικά που προέρχονταν από τα υδατικά εκχυλίσματα δυόσμου διαφορετικών συγκεντρώσεων ήταν επιτυχής. Ειδικότερα, παρατηρήθηκε ότι οι συγκεντρώσεις των εξετασθέντων συστατικών στο τελικό εμπλουτισμένο προϊόν ήταν, σε όλα τα δείγματα, σημαντικά αυξημένες σε σύγκριση με τις ποσότητες των ίδιων συστατικών που προϋπήρχαν στο αρχικό λευκό μυλευμένο ρύζι. Ταυτόχρονα, η συγκέντρωση των μελετούμενων συστατικών στο εμπλουτισμένο ρύζι βρέθηκε να αυξάνεται γραμμικά σε σχέση με τον χρόνο βρασμού εντός του εκχυλίσματος. Ακόμη, η χρήση υδατικών εκχυλισμάτων βοτάνου διαφορετικών συγκεντρώσεων κατά τη διαδικασία εμπλουτισμού του ρυζιού, έδειξε ότι η συγκέντρωση των προσροφούμενων συστατικών επηρεάζεται από τη συγκέντρωση του εκάστοτε ζωμού. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ότι όσο υψηλότερη ήταν η συγκέντρωση του υδατικού εκχυλίσματος δυόσμου κατά τη διάρκεια του βρασμού, τόσο υψηλότερες ήταν και οι συγκεντρώσεις των επιμέρους φαινολικών συστατικών στους κόκκους του εμπλουτισμένου ρυζιού. Επιπλέον, φάνηκε ότι υπάρχει μια πρακτικά γραμμική συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων των προσροφούμενων συστατικών στο ρύζι και της % w/v συγκέντρωσης του υδατικού εκχυλίσματος, για τα πρώτα 20 min του βρασμού, χωρίς ωστότε η σχέση αυτή να είναι αναλογική. Τέλος, παρατηρήθηκε ότι δεν υπήρξαν ενδείξεις προσέγγισης ή και ύπαρξης συνθηκών κορεσμού ή ισορροπίας των προσροφούμενων συστατικών εντός των κόκκων ρυζιού έπειτα από 20 min βρασμού.
- Η διαδικασία εμπλουτισμού του ρυζάλευρου ήταν και αυτή επιτυχής, καθώς σημειώθηκε σημαντική αύξηση στο περιεχόμενο των φαινολικών συστατικών του, καθ' όλη τη διάρκεια του βρασμού. Η παραπάνω διαδικασία συνέβαλε, επίσης, στη διερεύνηση της πιθανότητας επίτευξης ισορροπίας μεταξύ της συγκέντρωσης των μελετηθέντων μικροσυστατικών στο διάλυμα και το ρύζι, ύστερα από παρατεταμένο βρασμό του ρυζάλευρου εντός των επιμέρους υδατικών εκχυλισμάτων δυόσμου, για θεωρητικά άπειρο χρόνο βρασμού (90 min). Φάνηκε, λοιπόν, ότι στο χρονικό διάστημα των 90 min επιτεύχθηκε ο

κορεσμός του ρυζάλευρου σε φαινολικά συστατικά και μάλιστα ότι οι εκτιμώμενες συγκεντρώσεις ισορροπίας βρίσκονταν σε διαφορετικό επίπεδο για κάθε διαφορετική % w/v συγκέντρωση υδατικού εκχυλίσματος δυόσμου, γεγονός που αρχικά παρατηρήθηκε στις ολικές πολυφαινόλες του ρυζάλευρου και έπειτα στα επιμέρους φαινολικά οξέα του.

- Όσον αφορά τους συντελεστές διάχυσης των εξετασθέντων φαινολικών οξέων στο ρύζι κατά τη διάρκεια του βρασμού, φάνηκε ότι αυτοί αυξάνονται με την αύξηση της περιεκτικότητας του υδατικού εκχυλίσματος σε βιοδραστικές ουσίες. Ακόμη, παρατηρήθηκαν ορισμένες διαφορές ως προς τη διαχυτότητα των μικροσυστατικών στις επιμέρους συγκεντρώσεις των εκχυλισμάτων δυόσμου, χωρίς όμως οι μεταβολές αυτές να μπορούν να αιτιολογηθούν από το μέγεθος των μορίων, που φαίνεται να μην έπαιξε καθοριστικό ρόλο στη διαχυτότητα. Τέλος, η προσαρμογή των υπολογιστικών (επιλυμένη εξίσωση 2<sup>ου</sup> νόμου του Fick) επί των πειραματικών τιμών των συγκεντρώσεων των φαινολικών οξέων φάνηκε να είναι ικανοποιητική για ορισμένα μικροσυστατικά για κάποιες μόνο συγκεντρώσεις και σε ορισμένους χρόνους βρασμού.

Η παρούσα πτυχιακή μελέτη παρουσιάζει αρκετές προοπτικές και μπορεί να επεκταθεί σε εφαρμογές μεγαλύτερης κλίμακας. Για παράδειγμα, η τεχνική εμπλουτισμού του ρυζιού με αντιοξειδωτικά, που χρησιμοποιήθηκε, φέρει αρκετές ομοιότητες με την εφαρμοζόμενη τεχνική υγροθερμικής επεξεργασίας του έμφλοιου ρυζιού. Η βιομηχανία τροφίμων θα μπορούσε να αξιοποιήσει και να βελτιώσει την παραπάνω τεχνική με στόχο την παραγωγή καινοτομικών και λειτουργικών προϊόντων, που να έχο υ ως βάση το υ το λευκό ρύζι. Τα νέα τρό φια θα μπο ρ ύ να εμπλουτιστούν και με άλλα είδη βιοενεργών ουσιών, προκειμένου να εξασφαλίζουν οφέλη για τη δημόσια υγεία, συμβάλλοντας στην κάλυψη πιθανών μικροθρεπτικών ανεπαρκειών. Ακόμη, η παραπάνω τεχνική εμπλουτισμού είναι ενδιαφέρουσα τόσο από οικονομικής, όσο και από οικολογικής πλευράς, καθώς για την παραγωγή των εκχυλισμάτων και ως πηγές των βιοδραστικών ουσιών εμπλουτισμού μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα βότανα, που βρίσκονται σε αφθονία στη χώρα μας, όπως επίσης και ορισμένα παραπροϊόντα της βιομηχανίας τροφίμων (π.χ. φλοιοί φρούτων, δημητριακών, κ.α.). Η τεχνική αυτή, ύστερα, θα μπορούσε να εφαρμοστεί για τον εμπλουτισμό και άλλων αμυλούχων τροφίμων με την αξιοποίηση μεσογειακών βοτάνων, εκτός του δυόσμου.

Επιπλέον, η επιλογή κατάλληλων συνθηκών παραγωγής του εμπλουτισμένου τροφίμου (π.χ. συγκέντρωση του υδατικού εκχυλίσματος βοτάνου και χρόνος βρασμού) θα μπορούσε να συμβάλλει στην επίτευξη προσαρμοσμένης περιεκτικότητας σε αντιοξειδωτικά συστατικά και συγκεκριμένου βαθμού καταπόνησης των κόκκων ρυζιού (π.χ. διόγκωση, ζελατινοποίηση, δημιουργία ρωγμών). Με αυτόν τον τρόπο η βιομηχανία θα είχε τη δυνατότητα παραγωγής εμπλουτισμένου ρυζιού γρήγορου βρασμού ή και έτοιμου προς βρώση (ready-to-eat), με στόχο, βέβαια, τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (π.χ. γεύση) του τελικού προϊόντος να είναι όσο το δυνατόν περισσότερο αποδεκτά από τον καταναλωτή.

Τέλος, το εμπλουτισμένο με αντιοξειδωτικά συστατικά ρύζι θα μπορούσε να έχει και ποικίλες εφαρμογές στον τομέα της υγείας, καθώς πολλές μελέτες έχουν αναδείξει την προστατευτική δράση των φαινολικών ουσιών έναντι διαφόρων νοσημάτων, όπως ο διαβήτης, ο καρκίνος και τα καρδιαγγειακά νοσήματα. Ενδεικτικά, το εμπλουτισμένο με φαινολικά συστατικά ρύζι θα μπορούσε να καταναλώνεται από ανθρώπους που πάσχουν από διαβήτη, καθώς έχει φανεί ότι οι βιοδραστικές αυτές ουσίες καθυστερούν τη δράση των αμυλασών, γεγονός που συμβάλλει στη χαμηλότερη γλυκαιμική απόκριση του τροφίμου.

## E) Βιβλιογραφία

1. Ahromit, A., Ledward, D.A., Niranjana, K. (2006). High pressure induced water uptake characteristics of Thai glutinous rice. *Journal of Food Engineering*, 72, 225-233.
2. Askar, A., Heikal, Y., Ghonaim, S.M., Abdel-Fadeel, M.G., Ali, A.M., & Abd El-Gaied, I.O. (1996). Osmotic and solar dehydration of peach fruits. *Fruit Processing*, 7, 258-262.
3. Bakalis, S., Kyritsi, A., Karathanos, V.T., & Yanniotis, S. (2009). Modeling of rice hydration using finite elements. *Journal of Food Engineering*, 94, 321-325.
4. Bakshi, A.S., & Singh, R.P. (1980). Kinetics of water diffusion and starch gelatinization during rice parboiling. *Journal of Food Science*, 45, 1387-1392.
5. Bechtel, D. B. & Pomeranz, Y. (1978). Ultrastructure of the mature ungerminated rice (*Oryza sativa*) caryopsis. *American Journal of Botany*, 65, 684-691.
6. Bello, M.O, Tolaba, M.P., & Suarez, C. (2004). Factors affecting water uptake of rice grain during soaking. *LWT - Food Science & Technology*, 37(8), 811-816.
7. Bello, M.O, Tolaba, M.P., & Suarez, C. (2007). Water absorption and starch gelatinization in whole rice grain during soaking. *LWT - Food Science & Technology*, 40, 313-318.
8. Bello, M.O, Tolaba, M.P., Aguerre, R.J., & Suarez, C. (2010). Modeling water uptake in a cereal grain during soaking. *Journal of Food Engineering*, 97, 95-100.
9. Benmoussa, M., Moldenhauer, K.A.K., & Hamaker, B.R. (2007). Rice amylopectin fine structure variability affects starch digestion properties. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 55, 1475-1479.
10. Bhagwati, P., Gokhan, B., & Zhongli, P. (2011). Moisture diffusivity in rice components during absorption and desorption. *Drying Technology*, 29, 939-945.
11. Bhattacharya, S. (1995). Kinetics of hydration of raw and roasted corn semolina. *Journal of Food Engineering*, 25, 21-30.
12. Bona, E., da Silva, R.S.S.F., Borsato, D., Silva, L.H.M., & Fidelis, D.A.S. (2010). Multicomponent diffusion during Prato cheese ripening: mathematical modeling using finite element method. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 30 (4), 955-963.
13. Bunzel, M., Allerdings, E., Sinwell, V., Ralph, J., & Steinhart, H. (2002). Cell wall hydroxycinnamates in wild rice (*Zizania aquatica* L.) insoluble dietary fibre. *European Food Research & Technology*, 214, 482-488.

14. Capecka, E., Mareczek, A., & Leja, M. (2005). Antioxidant activity of fresh and dry herbs of some Lamiaceae species. *Food Chemistry*, 93, 223-226.
15. Cheevitsopon, E., & Noomhorm, A. (2011). Kinetics of hydration and dimensional changes of brown rice. *Journal of Food Processing and Preservation*, 35, 840-849.
16. Chong-Zhi, W., Sangeeta, M., & Chun-Su, Y. (2007). Commonly used antioxidant botanicals: active constituents and their potential role in cardiovascular illness. *The American Journal of Chinese Medicine*, 35, 543-558.
17. Crank, J. (1975). The mathematics of diffusion. New York: Oxford Science Publications 2<sup>nd</sup> edition.
18. Dastmalchi, K., Damien Dorman, H.J., Oinonen, P.P., Darwis, Y., Laakso, I., & Hiltunen, R. (2008). Chemical composition and in vitro antioxidative activity of a lemon balm (*Melissa officinalis* L.) extract. *Food Science & Technology*, 41, 391-400.
19. Engels, C., Hendrickx, M., De Samblanx, S., De Gryze, I., & Tobback, P. (1986). Modeling water diffusion during long-grain rice soaking. *Journal of Food Engineering*, 5, 55-73.
20. FAO, (Food and Agriculture Organization of the United Nations). FAO rice market monitor. URL: <http://www.fao.org/economic/est/publications/rice-publications/rice-market-monitor-rmm/en/> (Accessed 17.12.2015).
21. FAO. (1995). Food and Agriculture Organization. Technical consultation on food fortification: Technology and Quality Control. Report of a FAO technical meeting held in Rome, 20-23 November 1995, Rome.
22. FAO/WHO. (1994). Codex Alimentarius, Volume 4, 2nd edition.
23. Faulds, C.B., & Williamson, G. (1999). The role of hydroxycinnamates in the plant cell wall. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 79, 393-395.
24. Gallagher, E., Gormley, T.R., & Arendt, E.K. (2004). Recent advances in the formulation of gluten-free cereal based products, *Trends in Food Science & Technology*, 15, 143-150.
25. Gomez, K.A. (1979). Effect of environment on protein and amylose content of rice. In: Proceedings of the workshop on chemical aspects of rice grain quality. Philippines: International Rice Research Institute.

26. Gomi, Y., Fukuoka, M., Takeuchi, S., Mihori, T., & Watanabe, H. (1996). Effect of temperature and moisture content on water diffusion coefficients in rice starch/water mixtures. *Food Science & Technology International*, 2, 171-173.
27. Gomi, Y., Fukuoka, M., Mihori, T., & Watanabe, H. (1998). The rate of starch gelatinization as observed by PFG-NMR measurement of water diffusivity in rice starch/water mixtures. *Journal of Food Engineering*, 36, 359-369.
28. Goufo, P., & Trindade, H. (2014). Rice antioxidants: phenolic acids, flavonoids, anthocyanins, proanthocyanidins, tocopherols, tocotrienols, c-oryzanol, and phytic acid. *Food Science & Nutrition*, 2(2), 75-104.
29. Gropper, S.S., Smith, J.L., Groff, J.L. (2004). Advanced Nutrition and Human Metabolism. 4<sup>th</sup> ed., Belmont, CA: Thomson/Wadsworth.
30. Harukaze, A., Murata, M., & Homma, S. (1999). Analyses of free and bound phenolics in rice. *Food Science & Technology Research*, 5(1), 74-79.
31. Hendrickx, M., Engels, C., Tobback, P., & Johns, P. (1986). Transmission line modeling (TLM) of water diffusion in white rice. *Journal of Food Engineering*, 5, 269-285.
32. Hoffpauer, D.W., & Wright, S. L. (1994). Enrichment of rice, In *Rice Science and Technology*. ed. Marshall, W.E., & Wadsworth, J.I., New York: Marcel Dekker.
33. Hu, E.A., Pan A., Malik V., Sun Q. (2012). White rice consumption and risk of type 2 diabetes: meta-analysis and systematic review. *British Medical Journal*, 344:e1454.
34. Igoumenidis, P.E., Lekka, E.G., & Karathanos, V.T. (2016). Fortification of white milled rice with phytochemicals during cooking in aqueous extract of *Mentha spicata* leaves. An adsorption study. *LWT – Food Science and Technology*, 65, 589-596
35. Jane, J., Chen, Y. Y., Lee, L. F., McPherson, E., Wong, K. S., Radosavljevic, M., et al. (1999). Effects of amylopectin branch chain length and amylose content on the gelatinization and pasting properties of starch. *Cereal Chemistry*, 76, 629-637.
36. Juliano, B.O. (1985). Rice Chemistry and Technology, The American Association of Cereal Chemists Inc, USA, 2nd edition.
37. Juliano, B. O. & Boulter, D. (1976). Extraction and composition of rice endosperm glutelin. *Phytochemistry*, 15, 1601–1606.
38. Juliano, B.O., Food and Agriculture Organization of the United Nations., & International Rice Research Institute. (1993). Rice in human nutrition, FAO food

- and nutrition series, Rome: Published with the cooperation of the International Rice Research Institute, Food and Agriculture Organization of the United Nations.
39. Kahkonen, M.P., Hopia, A.I., Vuorela H.J., Rauha, J.P., Pihlaja, K., Kujala, T.S., & Heinonen, M. (1999). Antioxidant activity of plant extracts containing phenolic compounds. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 47, 3954-3962.
  40. Kalogeropoulos, N., Konteles, S.J., Troullidou, E., Mourtzinis, I., & Karathanos, V.T. (2009). Chemical composition, antioxidant activity and antimicrobial properties of propolis extracts from Greece and Cyprus. *Food Chemistry*, 116, 452-461.
  41. Kashaninejad, M., Maghsoudlou, Y., Rafiee, S., & Khomeiri, M. (2007). Study of hydration kinetics and density changes of rice (Tarom Mahali) during hydrothermal processing. *Journal of Food Engineering*, 79, 1383-1390.
  42. Kennedy, D. (2002). The importance of rice. *Science*, 296, 13.
  43. Kik, M.C., Williams, R.R., & National Research Council (U.S.). (1945). Committee on Cereals: The nutritional improvement of white rice. Washington D.C.: National Research Council. vii, 1, 76.
  44. 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(11), 961-965.
  45. Kivilompolo, M., & Hyotylainen, T. (2007). Comprehensive two-dimensional liquid chromatography in analysis of Lamiaceae herbs: Characterisation and quantification of antioxidant phenolic acids. *Journal of Chromatography A*, 1145, 155-164.
  46. Kondo, K., Mitsuda, H., & Iwai, K. (1950). Studies on the enrichment of parboiled rice. *Vitamins (Japan)*, 3, 155
  47. Kozempel, M.F., Tomasula, P.M., & Craig, J.C. (1991). Correlation of moisture and oil concentration in French fries. *Food Science & Technology*, 24(5), 445-448.
  48. Kyritsi, A., Tzia, C., & Karathanos, V.T. (2011). Vitamin fortified rice grain using spraying and soaking methods. *Food Science and Technology*, 44, 312-320.
  49. Lafay, S., & Gil-Izquierdo, A. (2008). Bioavailability of phenolic acids. *Phytochemistry Reviews*, 7, 301-311.



50. Lamberts, L., De Bie, E., 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.
51. Landers, P. S. & Hamaker, B.R. (1994). Antigenic properties of albumin, globulin, and protein concentrate fractions from rice bran. *Cereal Chemistry*, 71, 409–411.
52. Lazarides, H.N., Gekas, V., & Mavroudis, N. (1997). Apparent mass diffusivities in fruit and vegetable tissues undergoing osmotic processing. *Journal of Food Engineering*, 31, 315-324.
53. Leonora, N., Panlasigui, L.N., & Thompson, L.U. (2006). Blood glucose lowering effects of brown rice in normal and diabetic subjects. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 57(3–4), 151–158.
54. Lombardi, A.M., & Zaritzky, N.E. (1996). Simultaneous diffusion of citric acid and ascorbic acid in prepeeled potatoes. *Journal of Food Process Engineering*, 19, 27-48.
55. Maisuthisakul, P., & Changchub, L. (2014). Effect of extraction of phenolic antioxidant of different Thai rice (*Oryza sativa L.*) genotypes. *International Journal of Food Properties*, 17, 855-865.
56. Manach, C., Scalbert, A., Morand, C., Remesy, C., & Jimenez, L. (2004). Polyphenols: food sources and bioavailability. *American Journal of Clinical Nutrition*, 79, 727-749.
57. Manach, C., Williamson, G., Morand, C., Scalbert, A., & Remesy, C. (2005). Bioavailability and bioefficacy of polyphenols in humans – Review of 97 bioavailability studies. *American Journal of Clinical Nutrition*, 81(1), 230-242.
58. Maskan, M. (2001). Effect of maturation and processing on water uptake characteristics of wheat. *Journal of Food Engineering*, 47, 51-57.
59. Mercali, G.D., Marczak, L.D.F., Tessaro, I.C., & Norena, C.P.Z. (2011). Evaluation of water, sucrose and NaCl effective diffusivities during osmotic dehydration of banana (*Musa sapientum*, shum.). *LWT – Food Science & Technology*, 44, 82-91.
60. Nsonzi, F., & Ramaswamy, H.S. (1998). Osmotic dehydration kinetics of blueberries. *Drying Technology*, 16, 725-741.
61. Ntanos, D. (2001). Rice production and research in Greece. *Cahiers Options Méditerranéennes*, 24(2), 128-130.
62. Padua, A.B., & Juliano, B.O. (1974). Effect of parboiling on thiarnin, protein and fat of rice. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 25, 697-701

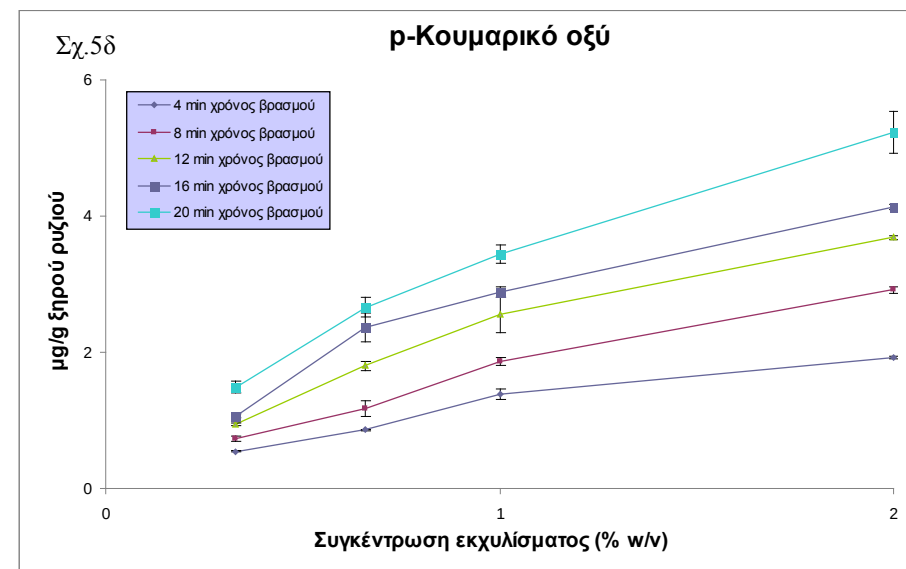
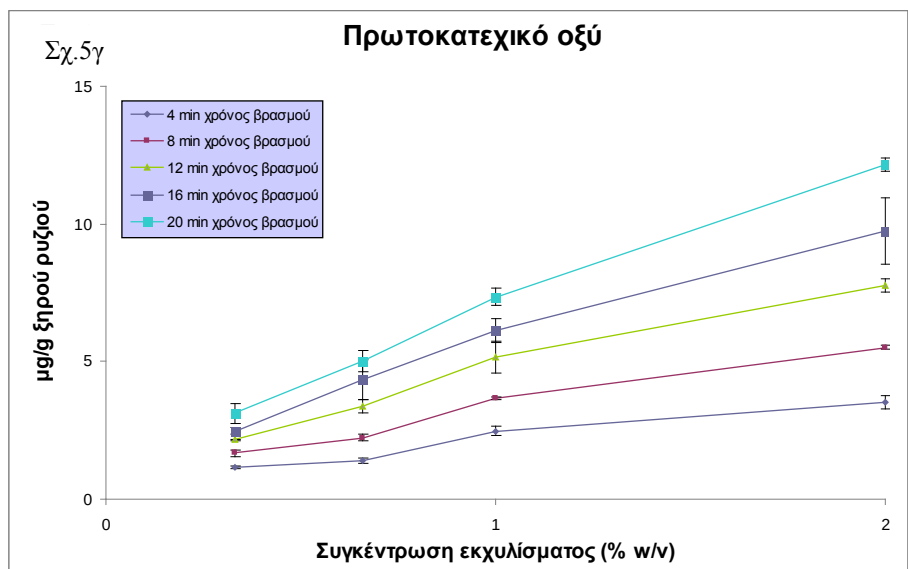
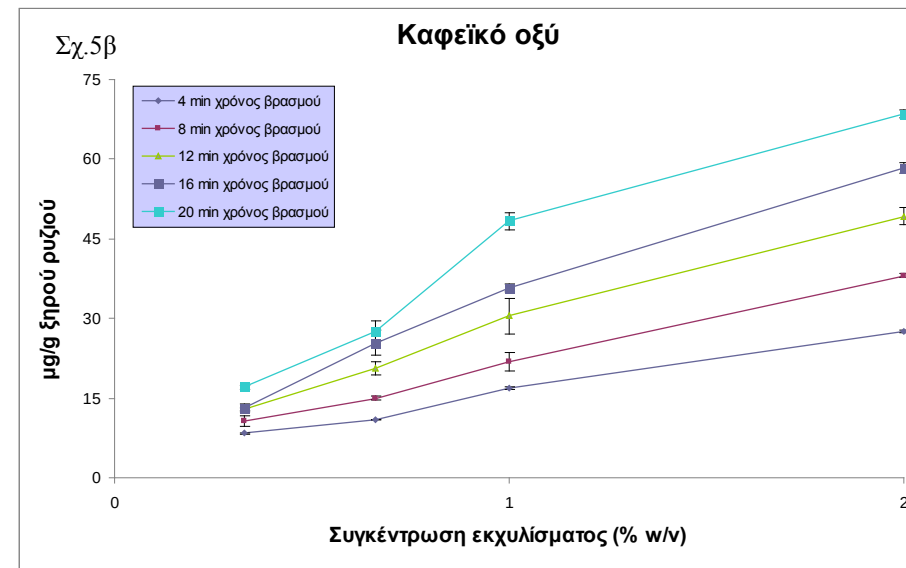
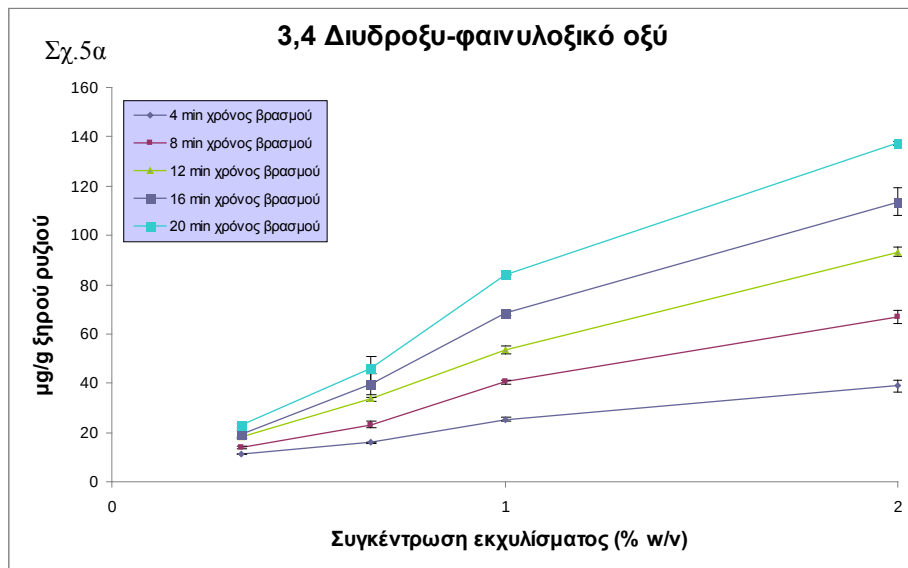
63. Peleg, M. (1988). An empirical model for the description of moisture sorption curves. *Journal of Food Science*, 53, 1216-1219.
64. Perez, J.H., Tanaka, F., & Uchino, T. (2011). Comparative 3D simulation on water absorption and hygroscopic swelling in japonica rice grains under various isothermal soaking conditions. *Food Research International*, 44, 2615-2623.
65. Perez, J.H., Tanaka, F., & Uchino, T. (2012). Modeling of mass transfer and initiation of hygroscopically induced cracks in rice grains in a thermally controlled soaking condition: With dependency of diffusion coefficient to moisture content and temperature – A 3D finite element approach. *Journal of Food Engineering*, 111(3), 519-527.
66. Perez, J.H., Tanaka, F., Hamanaka, D., & Uchino, T. (2014). Numerical modeling of heterogeneous moisture diffusion in milled rice grains: diffusion coefficient as a function of moisture, temperature and time. *Food Science & Technology Research*, 20(1), 59-64.
67. Pooniya, V., & Shivay, Y.S. (2013). Enrichment of basmati rice grain and straw with zinc and nitrogen through ferti-fortification and summer green manuring under indo-gangetic plains of India. *Journal of Plant Nutrition*, 36, 91-117.
68. Prom-u-thai, C., Rerkasem, B., Fukai, S., & Huang, L. (2009). Iron fortification and parboiled rice quality: appearance, cooking quality and sensory attributes. *Journal of the Science of Food & Agriculture*, 89, 2565-2571.
69. Rastogi, N.K., & Raghavarao, K.S.M.S. (1997). Water and solute diffusion coefficients of carrot as a function of temperature and concentration during osmotic dehydration. *Journal of Food Engineering*, 34, 429-440.
70. Rastogi, N.K., & Raghavarao, K.S.M.S. (2004). Mass transfer during osmotic dehydration of pineapple: considering Fickian diffusion in cubical configuration. *LWT - Food Science & Technology*, 37, 43-47.
71. Rastogi, N.K., Raghavarao, K.S.M.S., & Niranjana, K. (1997). Mass transfer during osmotic dehydration of banana: Fickian diffusion in cylindrical configuration. *Journal of Food Engineering*, 31, 423-432.
72. Rein, M.J., Renouf, M., Cruz-Hernandez, C., Actis-Goretta, L., Thakkar, S.K., & da Silva Pinto, M. (2012). Bioavailability of bioactive food compounds: a challenging journey to bioefficacy. *British Journal of Clinical Pharmacology*, 75(3), 588-602.

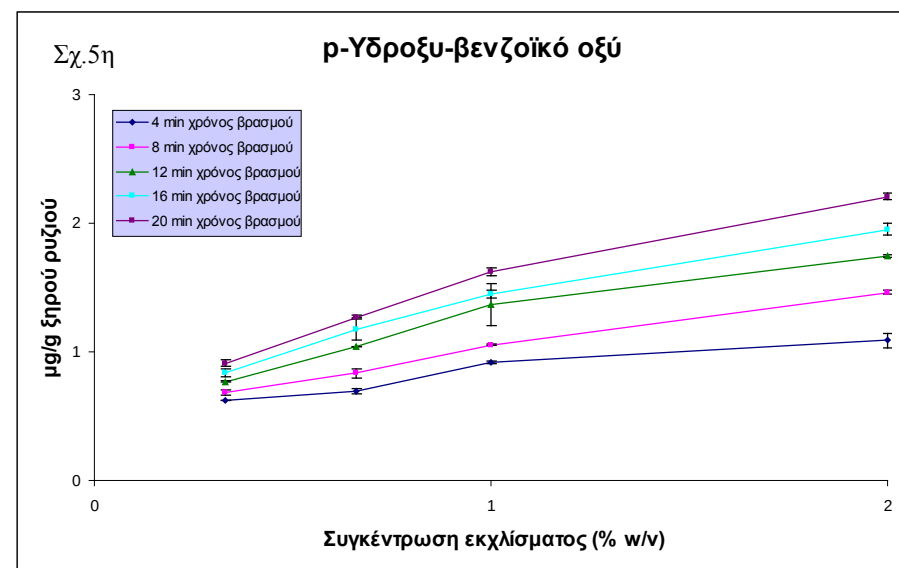
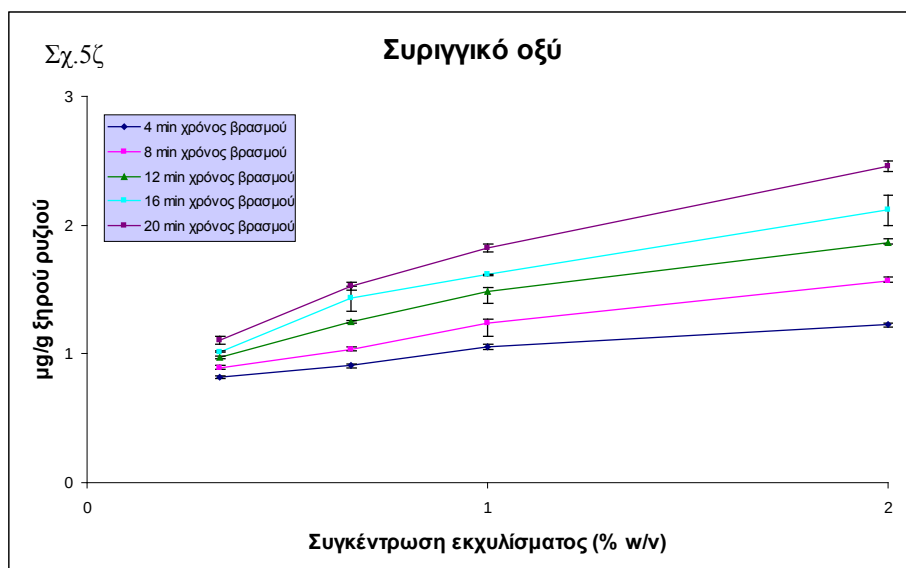
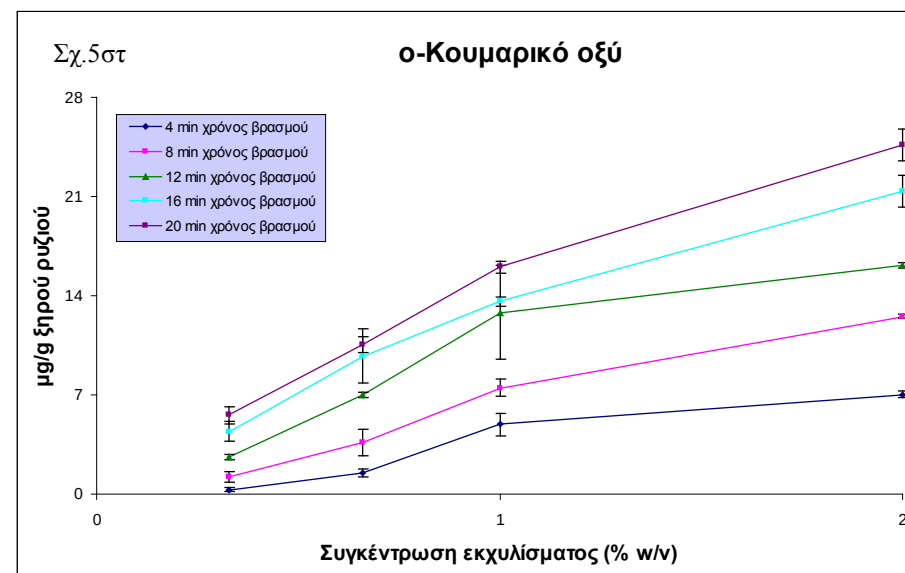
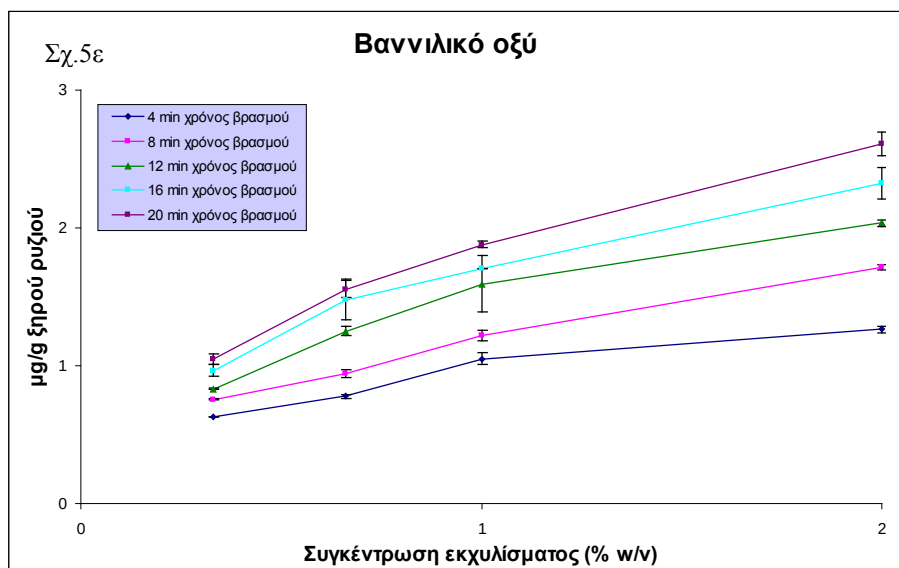
73. Rice-Evans, C.A., Miller, N.J., & Paganga, G. (1996). Structure – antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. *Free Radical Biology & Medicine*, 20, 933-956.
74. Rohrer, C.A., & Siebenmorgen, T.J. (2004). Nutraceutical concentrations within the bran of various rice kernel thickness fractions. *Biosystems Engineering*, 88(4), 453-460.
75. Rózek, A., Achaerandio, I., Güell, C., López, F., & Ferrando, M. (2009). Grape phenolic impregnation by osmotic treatment: Influence of osmotic agent on mass transfer and product characteristics. *Journal of Food Engineering*, 94(1), 59-68.
76. Rózek, A., García-Pérez, J.V., López, F., Güell, C., & Ferrando, M. (2010). Infusion of grape phenolics into fruits and vegetables by osmotic treatment: Phenolic stability during air drying. *Journal of Food Engineering*, 99(2), 142-150.
77. Scalbert, A., & Williamson, G. (2000). Dietary intake and bioavailability of Polyphenols. *Journal of Nutrition*, 130(8S), 2073S-2085S.
78. Selman, J. D., Rice, P., & Abdul-Rezzak, R. K. (1983). A study of the apparent diffusion coefficients for solute losses from carrot tissue during blanching in water. *International Journal of Food Science and Technology*, 18, 427-440.
79. Shao, Y., Xu, F., Bao, J., & Beta, T. (2014). Identification and quantification of phenolic acids and anthocyanins as antioxidants in bran, embryo and endosperm of white, red and black rice kernels (*Oryza sativa* L.). *Journal of Cereal Science*, 59, 211-218.
80. Shobana, S., Malleshi, N.G., Sudha, V., Spiegelman, D., Hong, B., Hu, F.B., Willett, W.C., Krishnaswamy, K., & Mohan, V. (2011). Nutritional and sensory profile of two Indian rice varieties with different degrees of polishing. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 62, 1-11.
81. Sperotto, R.A., Ricachenevsky, F.K., Waldow, V.A., & Fett, J.P. (2012). Iron biofortification in rice: It's a long way to the top. *Plant Science*, 190, 24-39.
82. Stalikas, C.D. (2007). Extraction, separation, and detection methods for phenolic acids and flavonoids. *Journal of Separation Science*, 30, 3268-3295.
83. Sun, Q., Spiegelman, D., van Dam, R.M., Holmes, M.D., Malik, V.S., Willett, W.C., & Hu, F.B. (2010). White rice, brown rice, and risk of type 2 diabetes in US men and women. *Archives of Internal Medicine*, 170(11), 961–969.

84. Takeuchi, S., Maeda, M., Gomi, Y., Fukuoka, M., & Watanabe, H. (1997). The change of moisture distribution in a rice grain during boiling as observed by NMR imaging. *Journal of Food Engineering*, 33, 281-297.
85. Telis, V.R.N., Murari, R.C.B.D.L., & Yamashita, F. (2004). Diffusion coefficients during osmotic dehydration of tomatoes in ternary solutions. *Journal of Food Engineering*, 61, 253-259.
86. Tian, S., Nakamura, K., & Kayahara, H. (2004). Analysis of phenolic compounds in white rice, brown rice and germinated brown rice. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 52(15), 4808-4813.
87. Tuley, L. (1991). The rice revolution, *Food Manufacture*, 66(11), 23-26.
88. Tulyathan, V., Laokuldilok, T., & Jongkaewwattana, S. (2007). Retention of iodine in fortified parboiled rice and its pasting characteristics during storage. *Journal of Food Biochemistry*, 31, 217-229.
89. van der Doel, L.R., Mohoric, A., Vergeldt, F.J., van Duynhoven, J., Blonk, H., van Dalen, G., van As, H., & van Vliet, L.J. (2009). Mathematical modeling of water uptake through diffusion in 3D inhomogenous swelling substrates. *AIChE Journal*, 55(7), 1834–1848.
90. Vichapong, J., Sookserm, M., Srijesdaruk, V., Swatsitang, P., & Srijaranai, S. (2010). High performance liquid chromatographic analysis of phenolic compounds and their antioxidant activities in rice varieties. *LWT - Food Science & Technology*, 43, 1325-1330.
91. Walter, M., Marchesan, E., Massoni, P.F.S., da Silva, L.P., Sartori, G.M.S., & Ferreira, R.B. (2013). Antioxidant properties of rice grains with light brown, red and black pericarp colours and the effect of processing. *Food Research International*, 50(2), 698-703.
92. Wang, D., Tang, J., & Correia, L.R. (2000). Salt diffusivities and salt diffusion in farmed Atlantic salmon muscle as influenced by rigor mortis. *Journal of Food Engineering*, 43, 115-123.
93. Watanabe, H., Fukuoka, M., Tomiya, A., & Mihori, T. (2001). A new non-Fickian diffusion model for water migration in starchy food during cooking. *Journal of Food Engineering*, 49, 1-6.
94. Wei, Y., Shohag, M.J.I., Wang, Y., Lu, L., Wu, C., & Yang, X. (2012). Effect of zinc sulfate fortification in germinated brown rice on seed zinc concentration,

- bioavailability and seed germination. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 60, 1871-1879.
95. Wei, Y., Shohag, M.J.I., Ying, F., Yang, X., Wu, C., & Wang, Y. (2013). Effect of ferrous sulfate fortification in germinated brown rice on seed iron concentration and bioavailability. *Food Chemistry*, 138, 1952-1958.
  96. Xu, G., Ye, X., Chen, J., & Liu, D. (2007). Effect of heat treatment on the phenolic compounds and antioxidant capacity of citrus peel extract. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 55(2), 330-335.
  97. Yadav, B.K., & Jindal, V.K. (2007). Modeling variental effect on the water uptake behavior of milled rice (*Oryza Sativa* L.) during soaking. *Journal of Food Process Engineering*, 30, 670-684.
  98. Yahya, F., Fryer, P.J., & Bakalis, S. (2011). The absorption of 2-acetyl-1-pyrroline during cooking of rice (*Oryza sativa* L.) with Pandan (*Pandanus amaryllifolius* Roxb.) leaves. *Procedia Food Science*, 1, 722-728.
  99. Zeraatpishe, A., Oryan, S., Bagheri, M.H., Pilevarian, A.A., Malekirad, A.A., Baeeri, M., & Abdollahi, M. (2011). Effects of *Melissa officinalis* L. on oxidative status and DNA damage in subjects exposed to long-term low-dose ionizing radiation. *Toxicology and Industrial Health*, 27, 205-212.
  100. Zhang, T.Y., Bakshi, A.S., Gustafson, R.J., & Lund, D.B. (1984). Finite element analysis of nonlinear water diffusion during rice soaking. *Journal of Food Science*, 49(1), 246-50.
  101. Zhao, Z., & Moghadasian, M.H. (2010). Bioavailability of hydroxycinnamates: a brief review of in vivo and in vitro studies. *Phytochemistry Reviews*, 9, 133-145.
  102. Zhou, Z., Robards, K., Helliwell, S., & Blanchard, C. (2002). Composition and functional properties of rice. *International Journal of Food Science and Technology*, 37, 849-868.
  103. Zhou, Z., Robards, K., Helliwell, S., & Blanchard, C. (2004). The distribution of phenolic acids in rice, *Food Chemistry*, 87(3), 401-404.
  104. Zubik, L., & Meydani, M. (2003). Bioavailability of soybean isoflavones from aglycone and glucoside forms in American women. *American Journal of Clinical Nutrition*, 77(6), 1459-1465.
  105. Κυρίτση, Α. (2009). Μελέτη μεθόδων εμπλουτισμού ρυζιού. Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα.

## **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ**





**Σχήμα 5:** Συγκέντρωση (μg/g ξηρού ρυζιού) εξετασθέντων φαινολικών οξέων (καφεϊκό, 3-4 διυδροξυ-φαινυλοξικό, πρωτοκατεχικό, p-κουμαρικό, βαννιλικό, ο-κουμαρικό, συριγγικό, p-υδροξυ-βενζοϊκό) στο ρύζι σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των εκχυλίσμάτων δυόσμου σε διαφορετικές χρονικές στιγμές κατά τη διάρκεια του βρασμού. Όλες οι τιμές έχουν εκφραστεί ως μέσες τιμές (n=3), ενώ οι γραμμές σφάλματος αντιστοιχούν στην τυπική απόκλιση των δειγμάτων.



