

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΑΛΑΜΑΤΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΕΡΙΟΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ
ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ ΑΜΥΛΟΥ ΜΕ ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ
ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ



ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ: ΠΑΥΛΙΔΟΥ ΜΑΡΙΑ

ΚΑΛΑΜΑΤΑ, 2012

Περιεχόμενα

Εισαγωγή.....	σελίδα 5
Κεφάλαιο 1: Αέριος χρωματογραφία.....	7
Γενικά.....	7
1. Είδη χρωματογραφικών τεχνικών.....	8
2. Μηχανισμός συγκράτησης της αέριας χρωματογραφίας.....	10
3. Βασικές εξισώσεις και ορισμοί της αέριας χρωματογραφίας.....	11
4. Πειραματικός προσδιορισμός του όγκου συγκράτησης.....	14
5. Προσδιορισμός φυσικοχημικών μεγεθών με αέρια χρωματογραφία.....	16
6. Συσκευές της αέριας χρωματογραφίας.....	18
Κεφάλαιο 2: Άμυλο.....	20
1. Γενικά χαρακτηριστικά αμόλου.....	20
2. Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός κόκκων αμόλου.....	23
3. Είδος αλληλεπιδράσεων.....	25
Κεφάλαιο 3: Αρωματικά συστατικά τροφίμων.....	26
Κεφάλαιο 4: Επίδραση της φύσης και της κατεργασίας του αμόλου στην κατακράτηση του αρώματος.....	33
1. Εισαγωγή.....	33
2. Πειραματικό μέρος.....	33
2.1. Υλικά και μέθοδοι.....	33
2.1.1. Υλικά.....	33
2.1.1.1. Αρωματικές ενώσεις.....	33
2.1.1.2. Άμυλο.....	34
2.2. Μέθοδοι.....	34
2.2.1. Εξώθηση.....	34
2.2.2. Χαρακτηρισμός αμόλου.....	35
2.2.2.1. Ανίχνευση σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.....	35

2.2.2.2. Μέγεθος σωματιδίων.....	35
2.2.2.3. Ειδική επιφάνεια.....	35
2.2.2.4. Πυκνότητα.....	35
2.2.2.5. Συμπληρωματικοί χαρακτηρισμοί των τροποποιημένων δειγμάτων.....	36
2.2.3. Ανάστροφη χρωματογραφία.....	36
2.2.4. Περιεκτικότητα σε νερό.....	37
3. Αποτελέσματα.....	37
3.1. Χαρακτηρισμός αμύλου.....	37
3.1.1. Μικροσκοπική δομή.....	37
3.1.2. Μέγεθος σωματιδίων.....	40
3.1.3. Ειδική επιφάνεια και πυκνότητα.....	40
3.1.4. Φυσική κατάσταση.....	41
3.1.5. Περιεκτικότητα σε νερό.....	41
3.2. Κατακράτηση αρώματος για τα φυσικά, ακετυλιωμένα, προζελατινοποιημένα άμυλα και την μαλτοδεξτρίνη.....	43
3.2.1. Επιρροή της φύσης και επεξεργασία του αμύλου.....	43
3.2.2. Επιρροή της ειδικής επιφάνειας του αμύλου.....	45
3.3. Διατήρηση αρωματικών συστατικών σε φυσικά και εξωθημένα άμυλα.....	47
3.3.1. Επιρροή της εξώθησης για την διατήρηση των αρωματικών συστατικών.....	47
3.3.2. Επιρροή της διάστασης της ειδικής επιφάνειας.....	47
3.4. Σύγκριση των 10 υλικών του αμύλου όσον αφορά την ικανότητα τους να διατηρήσουν τα αρωματικά συστατικά.....	49
4. Συμπεράσματα.....	49

Κεφάλαιο 5: Χρήση της ανάστροφης αέριας χρωματογραφίας με έλεγχο της υγρασίας του φέροντος αερίου που χαρακτηρίζει τις αλληλεπιδράσεις αρώματος-αμύλου.....	50
1. Εισαγωγή.....	50
2. Πειραματικό μέρος.....	51
2.1. Υλικά και μέθοδοι.....	51
2.1.1. Υλικά.....	51
2.1.1.1. Πτητικές ενώσεις.....	51
2.1.1.2. Αμυλο.....	51
2.1.2. Μέθοδοι.....	51
2.2. Ανάστροφη αέρια χρωματογραφία.....	51
3. Αποτελέσματα.....	53
3.1. Βελτίωση της IGC τεχνικής.....	53
3.2. Διατήρηση αρωματικών συστατικών στο άμυλο.....	55
3.2.1. Επίδραση του νερού.....	55
3.2.2. Επίδραση της χημικής δομής του μορίου.....	57
4. Συμπεράσματα.....	60
Συμπεράσματα.....	61
Βιβλιογραφία.....	63

Εισαγωγή

Στις αρχές του 19^{ου} αιώνα ο Ρώσος βοτανολόγος *M.S. Tswett* [1] εισήγαγε μια νέα αναλυτική τεχνική την ονομαζόμενη 'χρωματογραφία'. Αρχικά χρησιμοποιήθηκε για την απομόνωση των φυτικών χρωστικών. Το 1931 η μέθοδος αυτή ξαναισιγήθει από τους *Kyhn* και *Lederer* [1] και το 1940 περιγράφηκε μαθηματικά από τον *Wilson* [1]. Εκείνη την εποχή, οι χημικοί ήταν περιορισμένοι στις αναλύσεις τους για την απόσταξη, την κρυστάλλωση και τον διαχωρισμό των χημικών ενώσεων. Έτσι λοιπόν, έπρεπε να βρουν νέες τεχνικές για τον προσδιορισμό των ουσιών σε πολύπλοκα μίγματα (π.χ. οργανική σύνθεση) και να παράγουν αγνά προϊόντα για βιομηχανική χρήση. Η πρώτη αναφορά για φυσικοχημικές μετρήσεις έγινε το 1947 όταν ο *Gluekauf* [1] μελέτησε την ισόθερμη προσρόφηση με την βοήθεια χρωματογραφίας αερίου-υγρού.

Η αέρια χρωματογραφία γενικά χρησιμοποιείται για την μέτρηση οργανικών πτητικών ενώσεων (*VOC*). Η ανάστροφη αέρια χρωματογραφία (*IGC*) χρησιμοποιείται όταν το υλικό που μας ενδιαφέρει είναι σταθερό και συσκευάζεται στην στήλη. Ο στόχος της είναι να παρέχει φυσικοχημικές παραμέτρους που σχετίζονται με το συγκεκριμένο στερεό ερευνώντας την αλληλεπίδραση της μίας από την άλλη ένωση (*VOC* στην αέρια φάση). Η τεχνική αυτή αναπτύχθηκε αρχικά από τους *Smidrod* και *Guillet* την δεκαετία του 50 για την μελέτη της μετάπτωσης των πολυμερών. Πρόκειται για μια δυναμική μέθοδο στις φυσικοχημικές έρευνες ενώ η πλειοψηφία των μεθόδων αυτών είναι στατική. Η πιο σημαντική εφαρμογή της ανάστροφης αέριας χρωματογραφίας (*IGC*) είναι ο προσδιορισμός των ισόθερμων προσρόφησης μεταξύ ουσιών και μίας στερεής επιφάνειας.

Σ' αυτή την εργασία θα ασχοληθούμε με τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αρωματικών ενώσεων και του φυσικού αμύλου καλαμποκιού αλλά και με την συγκράτηση του αρώματος τα οποία μετρήθηκαν και μελετήθηκαν με χρήση της ανάστροφης αέριας χρωματογραφίας. Η συγκράτηση του αρώματος συνδυάζεται (*d*-λιμονένιο, εξανικό αιθυλεστέρα, οκτάνιο και 1-εξανόλη) με διαφορετικές μετρήσεις σε πολύπλοκα προϊόντα αντιδράσεων του αμύλου (φυσικό, ακετυλιωμένο, προζελατινοποιημένο, μαλτοδεξτρίνοποιημένο και εξωθημένο άμυλο καλαμποκιού). Η επίδραση της αμυλόζης περιέχει και τον καθορισμό των φυσικών χαρακτηριστικών του αμύλου(ειδική επιφάνεια, σχήμα σωματιδίων, μέγεθος) τα οποία θα μελετηθούν.

Η μαλτοδεξτρίνη απαντάται περισσότερο ακατέργαστη για την συγκράτηση των γευστικών συστατικών και ακολουθούν το προζελατινοποιημένο άμυλο, το εξωθημένο υψηλής περιεκτικότητας σε αμυλόζη άμυλο και τέλος το κοκκώδες άμυλο (φυσικό και ακετυλιωμένο). Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αρωματικών ενώσεων και του φυσικού αμύλου καλαμποκιού μελετήθηκαν με ένα σύστημα ύγρανσης του φέροντος αερίου το οποίο δημιουργεί μια καθορισμένη και σταθερή σχετική υγρασία της τάξης $56\pm 3\%$. Το σύστημα *IGC* λειτούργησε υπό πίεση (2,1 bar) χρησιμοποιώντας το άμυλο ως στατική φάση χωρίς υποστήριξη. Η τεχνική αυτή επιτρέπει την διατήρηση του ακατέργαστου αμύλου με σταθερή περιεκτικότητα σε νερό 10%. Ο ειδικός όγκος κατακράτησης τους (1-εξανόλη, 2-εξανόλη, οκτάνιο, αιθυλική εξανόλη και *d*-λιμονένιο) μετρήθηκαν σε ξηρές και υγρές συνθήκες. Η κατακράτησή τους ήταν υψηλότερη στις υγρές συνθήκες ειδικά για την 1-εξανόλη. Οι δείκτες κατακράτησης (*RI*) των πτητικών ουσιών με τις διαφορετικές λειτουργίες τους και με τα μήκη της αλυσίδας του άνθρακα καθορίστηκαν με το άμυλο και συγκρίθηκαν με τους *RI* του *Carbowax*.

Κεφάλαιο 1^ο: Αέριος χρωματογραφία

Γενικά

Η χρωματογραφία είναι μια φυσική μέθοδος ανάλυσης, στην οποία τα συστατικά που πρόκειται να διαχωριστούν κατανέμονται μεταξύ δύο φάσεων, από τις οποίες η μια αποτελείται από ένα στατικό στρώμα μεγάλου εμβαδού επιφάνειας και η άλλη από ένα ρευστό, που διέρχεται διαμέσου ή κατά μήκος του στατικού στρώματος. Για την κινητή φάση μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο υγρά ή αέρια, ενώ για την στατική φάση μόνο στερεά ή υγρά. Με συνδυασμό των τεσσάρων αυτών καταστάσεων αναπτύσσονται οι εξής χρωματογραφικές μέθοδοι:

- Χρωματογραφία αερίου-υγρού (*Gas-Liquid Chromatography, GLC*)
- Χρωματογραφία αερίου-στερεού (*Gas-Solid Chromatography, GSC*)
- Χρωματογραφία υγρού-υγρού (*Liquid-Liquid Chromatography, LLC*)
- Χρωματογραφία υγρού στερεού (*Liquid-Solid Chromatography, LSC*)

Όλες οι χρωματογραφικές μέθοδοι είναι μέθοδοι διαχωρισμού, που υπάγονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, ανάλογα με το περιεχόμενο στο οποίο στηρίζεται ο διαχωρισμός των ουσιών. Αυτές είναι η χρωματογραφία προσρόφησης και η χρωματογραφία κατανομής.

Όπως η κλασματική απόσταξη στηρίζεται σε διαδοχικές αραιώσεις και συμπυκνώσεις ενός υγρού μίγματος, έτσι και η χρωματογραφία κατανομής βασίζεται σε διαδοχικές προσροφήσεις και εκροφήσεις των συστατικών ενός υγρού ή αερίου μίγματος σ' ένα στερεό υπόστρωμα.

Έτσι λοιπόν, η χρωματογραφία κατανομής βασίζεται σε διαδοχικές κατανομές των συστατικών ενός μίγματος μεταξύ δυο υγρών φάσεων ή μεταξύ μιας υγρής και μιας αέριας φάσης. Επίσης η χρωματογραφία, διακρίνεται σε ιδανική ή μη ιδανική, αν η αποκατάσταση της ισορροπίας κατανομής της ουσίας μεταξύ των δυο φάσεων γίνεται στιγμιαία ή μη στιγμιαία

Επίσης, η χρωματογραφία διακρίνεται σε γραμμική ή μη γραμμική αντίστοιχα, όταν ο νόμος που ελέγχει την εξισορρόπηση της ουσίας μεταξύ των δυο φάσεων είναι γραμμικός, όπως ο νόμος του *Henry* ή σε μη γραμμικός, όπως είναι η ισόθερμος προσρόφησης του *Langmuir*.

Σήμερα η αεριοχρωματογραφία βρίσκει ευρέως εφαρμογή σε βασικούς τομείς έρευνας και επιστήμης [1]. Σε όλα τα εργαστήρια αναλυτικής χημείας

χρησιμοποιείται για την ανάλυση και ταυτοποίηση ουσιών, όπως υδρογονάνθρακες, αέρια καύσιμα, καύσιμα αυτοκινήτων κ.λπ. [1]. Η αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται επίσης για τον διαχωρισμό και την απομόνωση καθαρών ουσιών [1] καθώς και στην ταυτοποίηση φυσικών προϊόντων [1].

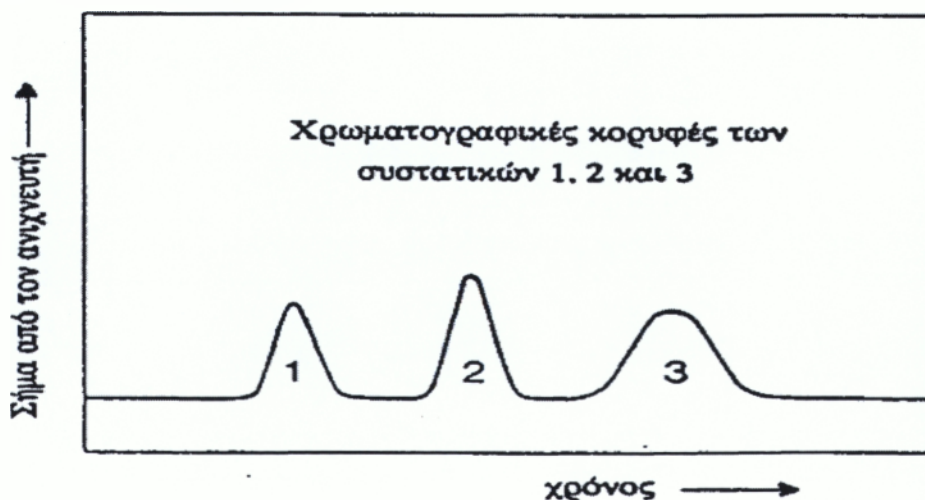
Τέλος οι *Janes* και *Martin* [1] έδειξαν ότι η χρωματογραφία αερίου-υγρού μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να δώσει πληροφορίες για την δομή των μορίων. Από τότε η αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται για φυσικοχημικές μελέτες [1].

1. Είδη χρωματογραφικών τεχνικών

Το μίγμα, το οποίο αναλύεται και χωρίζεται στα συστατικά του, μπορεί να είναι στερεό, υγρό ή αέριο, αρκεί να έχει σταθερή θερμοκρασία κατά το πείραμα και επαρκή τάση ατμών (περίπου 0,1 torr). Οι κύριες τεχνικές χρωματογραφίας είναι τρεις:

- α) η τεχνική απλής έκλουσης (*elution development*)
- β) η τεχνική μετωπικής ανάλυσης (*frontal analysis*)
- γ) η τεχνική εκτόπισης (*displacement development*).

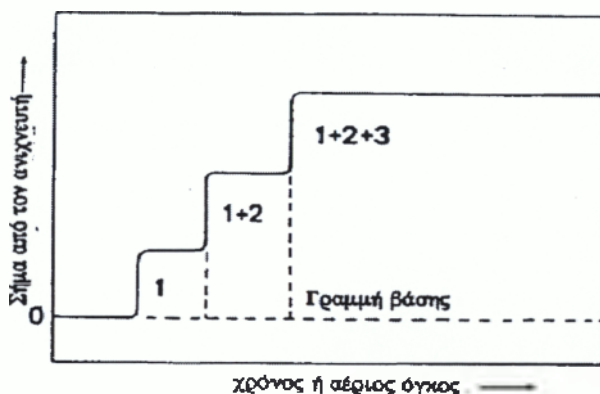
Στην πρώτη τεχνική το μίγμα που πρόκειται να διαχωρισθεί, εισάγεται στη χρωματογραφική στήλη υπό μορφή παλμού, δηλαδή η κατανομή της συγκέντρωσης συναρτήσεως του χρόνου ή του μήκους της στήλης είναι στενή. Στη συνέχεια, περνώντας το φέρον αέριο (καθαρή κινούμενη φάση) μέσα από την στήλη, τα συστατικά εξέρχονται από το άλλο άκρο της στήλης σαν ξεχωριστές κορυφές, όπως φαίνεται παρακάτω (σχήμα 1).



Σχήμα 1. Σχηματική παράσταση των κορυφών, που λαμβάνονται με τη χρωματογραφική τεχνική της απλής έκλουσης.

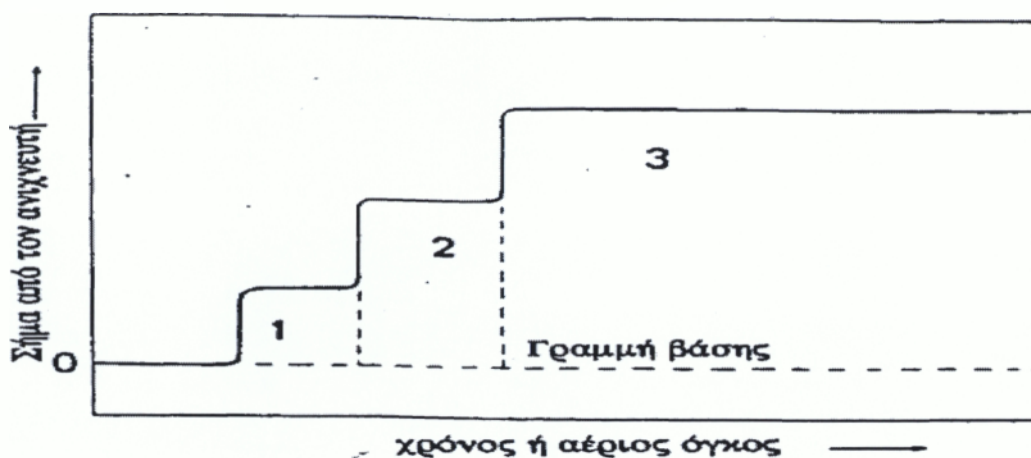
Στην περίπτωση της γραμμικής-ιδανικής χρωματογραφίας, οι κορυφές αυτές έχουν τη μορφή της κατανομής *Gauss* [1].

Στην τεχνική της μετωπικής ανάλυσης, το μίγμα (υγρό ή αέριο) τροφοδοτεί συνεχώς τη στήλη με σταθερή συγκέντρωση. Όταν η ακίνητη φάση κορεσθεί, τα συστατικά του μίγματος κινούνται διαμέσου της στήλης και τέλος εξέρχονται απ' αυτήν. Η χρήση της τεχνικής αυτής συνίσταται στη μέτρηση του εμπρόσθιου μετώπου της συγκέντρωσης, που εγκαταλείπει τη στήλη. Το πιο ασθενές συστατικό είναι αυτό που εξέρχεται πρώτο και είναι το μόνο που λαμβάνεται καθαρό. Ένα χρωματογράφημα της συγκεκριμένης τεχνικής φαίνεται παρακάτω (σχήμα 2).



Σχήμα 2. Μορφή χρωματογραφήματος, που λαμβάνεται με την τεχνική της μετωπικής ανάλυσης.

Στην τελευταία τεχνική, το δείγμα που τοποθετείται προς ανάλυση στην αρχή της στήλης και το φέρον αέριο που διαρρέει τη στήλη, μεταφέρει μια βοηθητική ουσία, που λέγεται εκτοπιστής. Η ουσία αυτή προσροφάτε περισσότερο από τα συστατικά του μίγματος και έτσι τα εκτοπίζει οδηγώντας τα στην έξοδο της στήλης (σχήμα 3).



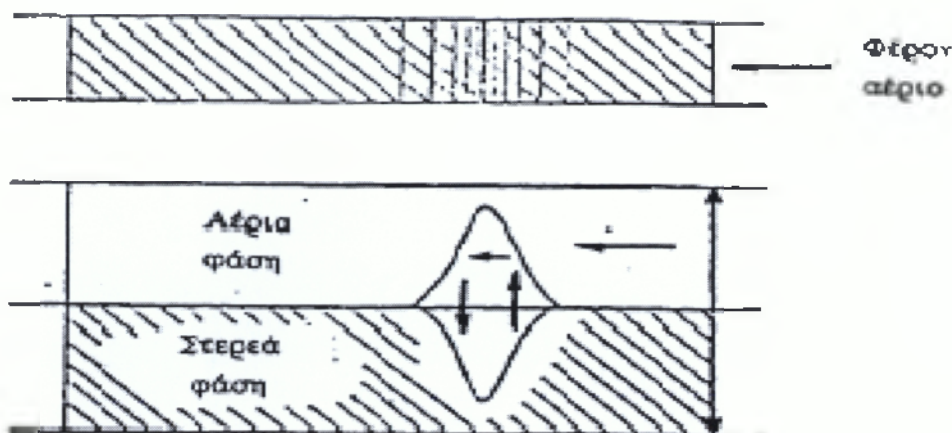
Σχήμα 3. Χρωματογράφημα των συστατικών 1, 2 και 3 ενός μίγματος, που λαμβάνονται με την τεχνική της εκτόπισης.

2. Μηχανισμός συγκράτησης της αέριας χρωματογραφίας

Η χρωματογραφική στήλη (*column*), είναι το βασικό στοιχείο μιας αεριοχρωματογραφίας, η οποία είναι ένας γυάλινος ή μεταλλικός σωλήνας, ο οποίος περιέχει το προσροφητικό υλικό.

Κατά την διάρκεια μιας χρωματογραφίας έκλουσης το φέρον αέριο διέρχεται συνεχώς μέσα από τη στήλη ενώ το προς ανάλυση δείγμα εισάγεται στιγμιαία στην αρχή της στήλης.

Στη συνέχεια, αν υποθέσουμε ότι το δείγμα αποτελείται από ένα μόνο συστατικό και μετά την είσοδό του στη στήλη παρασύρεται από το φέρον αέριο μέσα σ' αυτήν προσροφάτε από το υλικό της στήλης. Στην κατάσταση ισορροπίας, κατανέμεται μεταξύ του υλικού της στήλης και του φέροντος αερίου, έτσι ώστε ο λόγος των συγκεντρώσεων στις δύο φάσεις να παραμείνει σταθερός. Λόγω της συνεχούς ροής του φέροντος αερίου, το ποσό της ουσίας που βρίσκεται στην αέρια φάση μετακινείται λίγο κατά μήκος της στήλης και ισορροπεί πάλι με την ποσότητα της ουσίας, που προσροφάτε σ' αυτό το σημείο. Ταυτόχρονα η ουσία που είναι προσροφημένη στο στερεό επανέρχεται στην αέρια φάση με αποτέλεσμα την επίτευξη ισορροπίας μεταξύ της προσροφημένης ουσίας και αυτής που βρίσκεται στην αέρια φάση. Η πορεία τους φαίνεται παρακάτω (σχήμα 4).



Σχήμα 4. Διάγραμμα, που δείχνει την πορεία του φέροντος αερίου μέσα στη χρωματογραφική στήλη.

Η ταχύτητα με την οποία κινείται η ζώνη εξαρτάται από δύο παράγοντες: τη ταχύτητα ροής του φέροντος αερίου και την έκταση της προσρόφησης του ατμού. Η μεγάλη ταχύτητα ροής του φέροντος αερίου έχει σαν αποτέλεσμα μεγαλύτερη ταχύτητα κίνησης της ζώνης και όσο ισχυρότερα προσροφάτε ο ατμός τόσο πιο γρήγορα κινείται η ζώνη.

Σε δείγματα στα οποία υπάρχουν περισσότερα από ένα συστατικά, το καθ' ένα συμπεριφέρεται συνήθως ανεξάρτητα των άλλων, έτσι για σταθερή ταχύτητα ροής του φέροντος αερίου η ταχύτητα της ζώνης του κάθε συστατικού εξαρτάται από την έκταση στην οποία προσροφάτε. Αφού λοιπόν, διαφέρει η έκταση προσρόφησης των συστατικών, αυτά μπορούν να διαχωριστούν λόγω των διαφορετικών ταχυτήτων της κίνησης τους στην στήλη επειδή εμφανίζονται σε διαφορετικούς χρόνους στο άκρο της. Πρώτο εμφανίζεται αυτό που κινείται πιο γρήγορα και τελευταίο εκείνο που κινείται πιο αργά.

3. Βασικές εξισώσεις και ορισμοί της αέριας χρωματογραφίας.

Το ισοζύγιο της μάζας της αέριας χρωματογραφίας βρίσκεται από μια απλή, πρώτης τάξης, μερική διαφορική εξίσωση. Η συνηθέστερη μορφή της είναι η εξίσωση Devault [1]:

$$\frac{\partial c_G}{\partial x} + a_G \frac{\partial c_G}{\partial V} + m_S \frac{\partial c_S}{\partial V} = 0 \quad (1)$$

Όπου

c_G =είναι η συγκέντρωση του ατμού στην αέρια φάση (mol/cm^3)

c_S = είναι η συγκέντρωση στην στατική φάση (mol/g^{-1})

a_G = ο όγκος της αέριας φάσης ανά μονάδα μήκους της στήλης (cm^2)

m_S = η μάζα της στατικής φάσης ανά μονάδα μήκους της στήλης (g/cm^{-1})

x = η απόσταση από την αρχή της στήλης (cm)

V = ο όγκος του φέροντος αερίου που διέρχεται την στήλη (cm^3)

Η εξίσωση 1 μπορεί να μετατραπεί σε διαφορετική εξίσωση με ανεξάρτητη μεταβλητή το χρόνο t αντί του όγκου V με την βοήθεια των σχέσεων:

$$V = a_G vt \quad \text{και} \quad dV = a_G v dt$$

Όπου v είναι η γραμμική ταχύτητα του φέροντος αερίου (cm/s^{-1}):

$$\frac{\partial c_G}{\partial x} + \frac{1}{v} \frac{\partial c_G}{\partial t} + \frac{m_S}{a_G v} \frac{\partial c_S}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

Αν αντικαταστήσουμε τη μάζα της στατικής φάσης m_S με τον όγκο της ανά μονάδα μήκους της στήλης, a_S , και ορίσουμε το λόγο $r = a_S/a_G$, τότε η εξίσωση 2 γίνεται:

$$\frac{\partial c_G}{\partial t} + r \frac{\partial c_S}{\partial t} = -v \frac{\partial c_G}{\partial x} \quad (3)$$

Η λύση της εξίσωσης στηρίζεται σε δυο παράγοντες:

- 1) στη σχέση μεταξύ των c_G και c_S και
- 2) στις αρχικές και οριακές συνθήκες.

Στη γραμμική χρωματογραφία, η σχέση μεταξύ των c_G και c_S είναι μια γραμμική ισόθερμος είναι:

$$c_S = K c_G \quad (4)$$

Όπου K είναι ο συντελεστής κατανομής (εδώ αδιάστατος). Αντικαθιστώντας το $K c_G$ στη θέση του c_S στην εξίσωση 3 και κάνοντας πράξεις, έχουμε:

$$(1 + k) \frac{\partial c_G}{\partial t} = -v \frac{\partial c_G}{\partial x} \quad (5)$$

Όπου το k δίνεται από τη σχέση

$$k = Kr \quad (6)$$

Έτσι ονομάζεται ο λόγος κατανομής και εκφράζει το λόγο της ποσότητας της ουσίας ανά μονάδα μήκους της στατικής φάσης και της ποσότητας της ουσίας ανά μονάδα μήκους κινούμενης φάσης. Η αρχική εξίσωση είναι:

$$c_G(x, 0) = c_S(x, 0) = 0 \quad (7)$$

Επειδή για $t=0$ η στήλη είναι κενή και δεν έχει εισαχθεί ποσότητα ουσίας κατά μήκος.

Η οριακή συνθήκη σε $x=0$ εξαρτάται από τη μορφή εισόδου του δείγματος στη χρωματογραφική στήλη. Εάν το δείγμα εισάγεται παλμικός και στιγμιαίως, τότε η κατανομή στην είσοδο της στήλης εκφράζεται από τη συνάρτηση του *Dirac* $\delta(t)$ [1], η οποία γενικά γράφεται ως $\delta(t-a)$ με $a \geq 0$ και έχει τιμή διαφορετική του μηδενός μόνο για $t=a$ (εδώ $t=0$), ενώ $\delta(t-a)=0$ για $t \neq a$ (εδώ για $t \neq 0$). Έτσι, η οριακή συνθήκη σε $x=0$ είναι

$$c_G(0, t) = \frac{m}{a_G v} \delta(t) \quad (8)$$

Όπου m είναι η ποσότητα (*mol*) του προς ανάλυση δείγματος.

Η εξίσωση 5 μπορεί να ολοκληρωθεί με εφαρμογή μετασχηματισμού *Laplace*[1] ως προς το χρόνο, με την αρχική συνθήκη 7:

$$\frac{dc_G}{dx} = -\frac{(1+k)p}{v} c_G \quad (9)$$

Όπου p είναι η παράμετρος μετασχηματισμού του χρόνου και το κεφάλαιο c_G που δηλώνει την κατά *Laplace* ως προς t μετασχηματισμένη συνάρτηση c_G .

Εφαρμόζοντας την εξίσωση ολόκληρη για τις μεταβλητές στην εξίσωση 9, την οριακή συνθήκη 8 και στο τέλος αντίστροφα για το μετασχηματισμό του *Laplace* [1], έχουμε

$$c_G = \frac{m}{a_G v} \delta\left(t - \frac{1+k}{v} x\right) \quad (10)$$

Σύμφωνα λοιπόν με τις ιδιότητες της συνάρτησης δ , το δεξιό μέρος της ανωτέρω εξίσωσης δεν είναι μηδέν, μόνο όταν

$$t = \frac{1+k}{v} x \quad (11)$$

Αυτή η σχέση είναι η βάση της χρωματογραφικής ανάλυσης, γιατί προβλέπει ότι κάθε συστατικό κινείται κατά μήκος της στήλης με γραμμική ταχύτητα $u=x/t$, η οποία εξαρτάται από την τιμή του λόγου κατανομής k :

$$u = \frac{x}{t} = \frac{v}{1+k} \quad (12)$$

Έτσι, εάν δυο ή περισσότερα συστατικά έχουν διαφορετικά k , θα έχουν και διαφορετικές γραμμικές ταχύτητες με τα εξής αποτελέσματα:

- 1) να φτάνουν σε διαφορετικά σημεία της στήλης (χρωματογράφημα ανάπτυξης) ή
- 2) να φτάνουν στο άκρο της στήλης σε διαφορετικούς χρόνους.

Στην πρώτη περίπτωση, συνήθως μετρούμε το R_f του κάθε συστατικού, το οποίο δίνεται από τη σχέση

$$Rf = \frac{u}{v} = \frac{1}{1+k} \leq 1 \quad (13)$$

Στη δεύτερη περίπτωση, συνήθως μετρούμε πειραματικά το t_R (χρόνο συγκράτησης), δηλαδή το χρόνο που χρειάζεται το κάθε συστατικό να διατρέξει στη στήλη μήκους l :

$$t_R = \frac{l}{v} (1+k) = t_M (1+k) \quad (14)$$

Όπου $t_M=l/u$ είναι ο νεκρός χρόνος, δηλαδή ο χρόνος που χρειάζεται ο διαλύτης ή το αδρανές φέρον αέριο να διατρέξει όλη τη στήλη.

Εάν η εξίσωση 14 πολλαπλασιασθεί με την ογκομετρική ταχύτητα ροής του φέροντος αερίου $V=a_G v$ (cm^3/s^{-1}), προκύπτει ο διορθωμένος όγκος συγκράτησης του κάθε συστατικού.

$$V_R^o = V t_R = V t_M (1+k) = V_M^o (1+k) \quad (15)$$

Όπου V_M^o είναι ο διορθωμένος νεκρός όγκος της στήλης. Ο καθαρός όγκος συγκράτησης V_N ισούται με $V_R^o - V_M^o = V_M^o k$. Λαμβάνοντας υπ' όψη στην συνέχεια την εξίσωση 6, έχουμε:

$$V_N = V_M^o k = V t_M K \frac{a_S}{a_G} = a_G v \frac{1}{v} K \frac{a_S}{a_G} = 1 a_S K \quad (16)$$

Αλλά $1 a_S = V_S$ είναι ο συνολικός όγκος της στατικής φάσης (ολόκληρου του προσροφητή αν είναι καθαρός, ή μόνο της υγρής φάσης αν είναι καλυμμένος). Έτσι έχουμε

$$V_N = V_R^o - V_M^o = V_S K \quad (17)$$

Αν η συγκέντρωση του διαλύτη στη στατική φάση, c_S , εκφράζεται ανά μονάδα μάζας στατικής φάσης, τότε ο συντελεστής κατανομής της ισόθερμου 4 έχει μονάδες cm^3/g^{-1} και η εξίσωση 17 γίνεται

$$V_N = W \beta \quad (18)$$

Όπου W είναι το βάρος σε g της στατικής φάσης και β είναι ο συντελεστής κατανομής σε $cm^3 g^{-1}$.

4. Πειραματικός προσδιορισμός του όγκου συγκράτησης.

Τα μετρούμενα μεγέθη στην αεριοχρωματογραφία είναι η ογκομετρική ταχύτητα ροής, V_f , μετρημένη στη θερμοκρασία του ροόμετρου, T_f και το χρωματογράφημα. Η ταχύτητα ροής για να μπορέσει να χρησιμοποιηθεί στις παραπάνω εξισώσεις χρειάζεται κάποιες διορθώσεις.

Α. Διόρθωση για τη θερμοκρασία και την τάση των ατμών

Η διόρθωση εδώ γίνεται με την μετατροπή της ογκομετρικής ταχύτητας ροής στη θερμοκρασία της στήλης, T_c . Αυτό γίνεται αν πολλαπλασιάσουμε τη μετρούμενη τιμή με τον παράγοντα T_c/T_f .

Επίσης η ταχύτητα ροής συχνά μετράται με ροόμετρο φουσαλίδας και έτσι χρειάζεται να γίνει διόρθωση για την τάση ατμών, p_w , του καθαρού νερού στη θερμοκρασία του ροόμετρου. Εάν p_o είναι η πίεση στο ροόμετρο, ο παράγοντας διόρθωσης είναι $1p_w/p_o$. Έτσι έχουμε

$$V_c = V_f \frac{T_c}{T_f} \left(1 - \frac{p_w}{p_o}\right) \quad (19)$$

Β. Διόρθωση για τον παράγοντα συμπιεστότητας

Στην αέρια χρωματογραφία, όπου η κινούμενη φάση είναι αέριο, υπάρχει μια βαθμιαία μεταβολή της πίεσης κατά μήκος της στήλης, με αποτέλεσμα η ταχύτητα ροής του αερίου να μην είναι ίδια σ' όλα τα σημεία κατά μήκος της στήλης. Ο παράγοντας διόρθωσης λόγω πτώσης πίεσης υπολογίζεται εύκολα και δίνεται από τη σχέση

$$j = \frac{3 \left(\frac{p_i}{p_o}\right)^2 - 1}{2 \left(\frac{p_i}{p_o}\right)^3 - 1} \quad (20)$$

Όπου p_i, p_o είναι οι πιέσεις στην είσοδο ($x=0$) και στην έξοδο ($x=l$) της στήλης, αντίστοιχα.

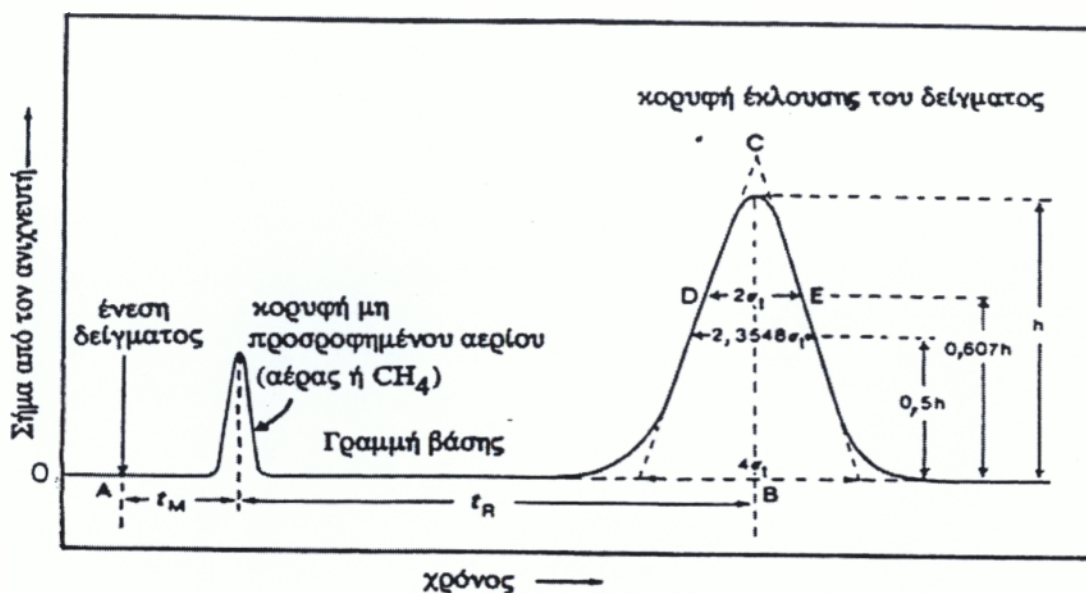
Έτσι, η διορθωμένη ογκομετρική ταχύτητα ροής του φέροντος αερίου είναι

$$V = jV_c \quad (21)$$

Η εξίσωση αυτή χρησιμοποιείται στην εξίσωση 15 για τον υπολογισμό του διορθωμένου όγκου συγκράτησης.

Γ. Υπολογισμός των t_R και t_M από το χρωματογράφημα.

Ο χρόνος συγκράτησης του ενιόμενου συστατικού, t_R , και ο νεκρός χρόνος, t_M , μετρούνται όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα το οποίο είναι ένα τυπικό χρωματογράφημα έκλουσης (σχήμα 5).



Σχήμα 5. Τυπική εμφάνιση ενός χρωματογραφήματος έκλυσης A:αρχή στις ανάλυσης, B:κορυφή αερίου, που δεν προσροφάτε(αέρας ή CH₄), C:κορυφή ουσίας.

Τα t_R και t_M μπορούν επίσης να υπολογιστούν από τις αντίστοιχες αποστάσεις z_R και z_M στο καταγραφικό χαρτί, αν αυτές διαιρεθούν με την ταχύτητα του χαρτιού v_c :

$$t_R = \frac{z_R}{v_c} \quad \text{και} \quad t_M = \frac{z_M}{v_c} \quad (22)$$

Για να υπολογίσουμε το διορθωμένο όγκο συγκράτησης, V_R^0 ή το διορθωμένο νεκρό όγκο αντίστοιχα, V_M^0 πολλαπλασιάζουμε το V από την εξίσωση 21 με τα t_R ή t_M και τελικά υπολογίζουμε τον καθαρό όγκο συγκράτησης, V_N .

$$V_N = V_R^0 - V_M^0 = V t_R - V t_M = V(t_R - t_M) \quad (23)$$

Από το V_M μπορούμε να υπολογίσουμε το K και β με τις εξισώσεις 17 και 18, αντίστοιχα.

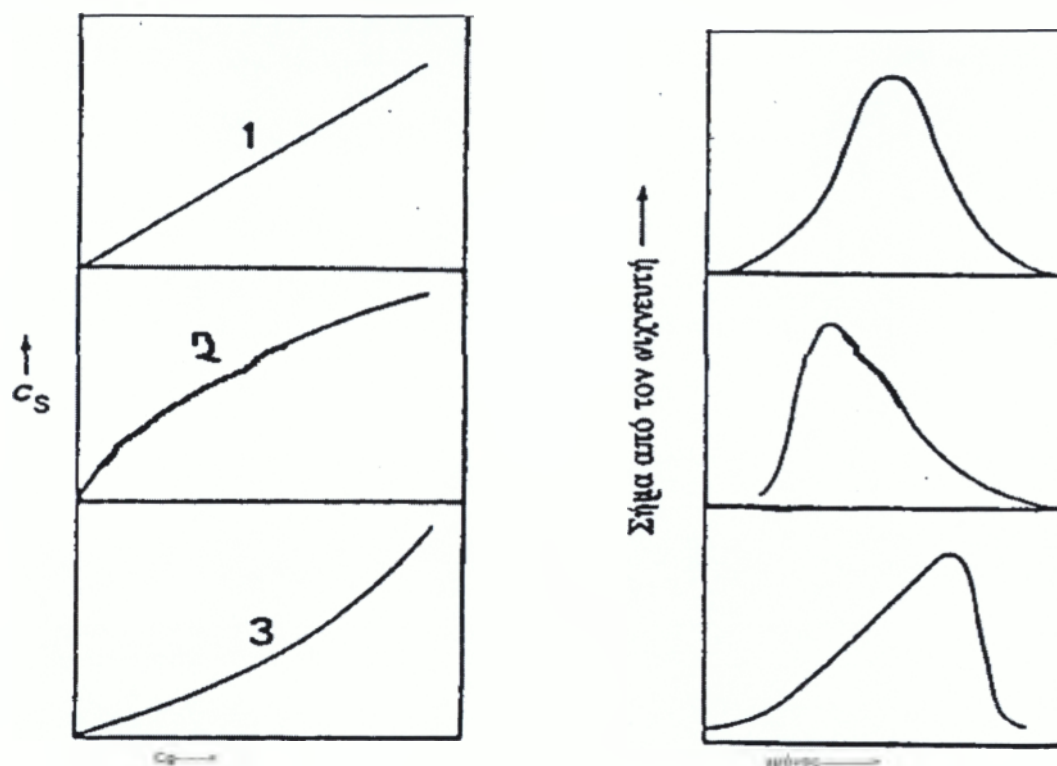
Ο ειδικός όγκος συγκράτησης, V_g , είναι επίσης ένα μέγεθος με μεγάλη χρήση στην αέρια χρωματογραφία, ο οποίος είναι ο καθαρός όγκος συγκράτησης στους 0°C ανά μονάδα βάρους της στατικής φάσης και δίνεται από την σχέση:

$$V_g = \frac{273,15 V_N}{T_c W} \quad (24)$$

5. Προσδιορισμός φυσικοχημικών μεγεθών με αέρια χρωματογραφία

Η αέρια χρωματογραφία προσφέρει πολλές δυνατότητες για φυσικοχημικές μετρήσεις εκτός της χημικής ανάλυσης. Με απλή πειραματική διαδικασία, μερικές απ' αυτές οδηγούν σε ακριβή αποτελέσματα.

Οι πρώτες φυσικοχημικές μετρήσεις αφορούσαν στη μελέτη της προσρόφησης για τον προσδιορισμό των ισόθερμων προσρόφησης και των θερμοδυναμικών παραμέτρων αυτής [1]. Μία απλή παρατήρηση των χρωματογραφικών κορυφών έκλουσης δίνει ποιοτικές πληροφορίες για το σχήμα των ισόθερμων προσρόφησης (σχήμα 6).



Σχήμα 6. Μορφές χρωματογραφικών κορυφών (δεξιά) και οι αντίστοιχες μορφές ισόθερμών (αριστερά).

Ο *Guiochon et al* [1] έχουν προσδιορίσει την ισόθερμη προσρόφηση αερίου-στερεού με την ονομαζόμενη παλμική μέθοδο. Επίσης μελέτες για την μορφή των κορυφών στη μη γραμμική αέρια χρωματογραφία έχουν γίνει από τον *Jaulmes* και άλλους [1]. Η θερμότητα και η εντροπία προσρόφησης μπορούν να προσδιορισθούν χρησιμοποιώντας την εξής εξίσωση.

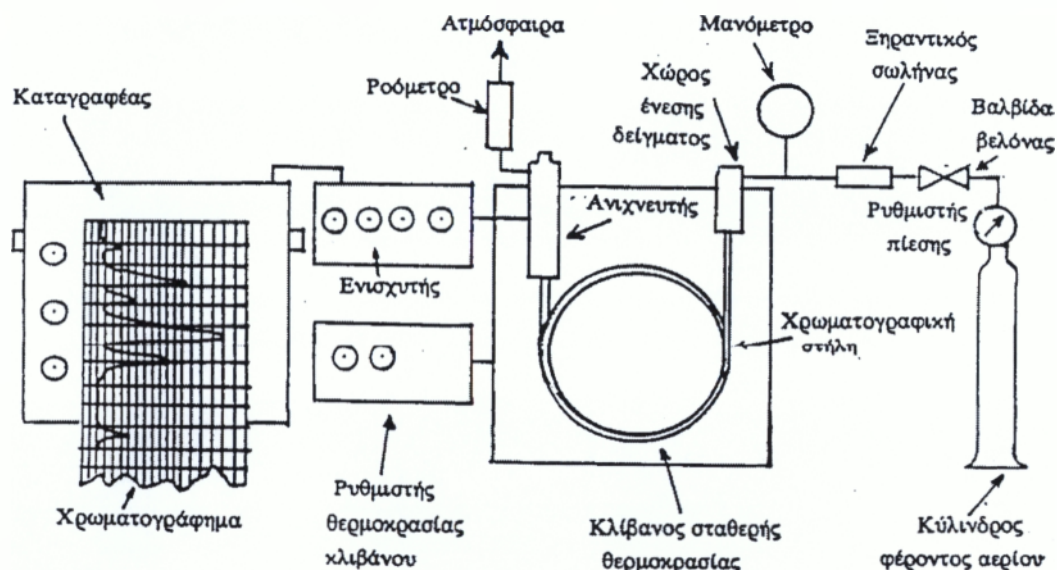
$$\ln V_N = \ln(RTn_s) + \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R T} \quad (25)$$

Όπου $n_s(mol)$ είναι το ολικό ποσό της ουσίας σε προσροφημένη κατάσταση, τα ΔH και ΔS είναι η διαφορετική ενθαλπία και η διαφορετική εντροπία προσρόφησης. Για να προσδιορίσουμε τον καθαρό όγκο συγκράτησης, V_N σε διαφορετικές θερμοκρασίες και κάνοντας γραφική παράσταση του $\ln V_N$ έναντι $1/T$, το ΔH

υπολογίζεται από την κλίση και το ΔS από την τεταγμένη επί της προσπίπτουσας αρχής της ευθείας.

6. Συσκευές της αέριας χρωματογραφίας

Ενώ η αέρια χρωματογραφία στηρίζεται σε απλές αρχές τα όργανα που χρησιμοποιούνται είναι ακριβότερα και πολύπλοκα (σχήμα 7).



Σχήμα 7. Διάταξη συσκευής αέριας χρωματογραφίας.

Το φέρον αέριο που συνήθως είναι N_2 , He ή Ar το οποίο περνάει από το χαλύβδινο κύλινδρο με τη βοήθεια ενός ρυθμιστή έχει σταθερή ροή μέσα από τη στήλη. Στην είσοδο της στήλης υπάρχει ο εισαγωγέας του δείγματος, του οποίου η θερμοκρασία ρυθμίζεται έτσι ώστε το δείγμα να είναι σε αέρια κατάσταση.

Το άλλο άκρο της στήλης είναι συνδεδεμένο με τον ανιχνευτή, του οποίου η επιλογή εξαρτάται από την ευαισθησία ανίχνευσης που υπάρχει για τα διάφορα συστατικά του δείγματος που αναλύεται. Υπάρχουν δυο κατηγορίες ανιχνευτών: α) ανιχνευτές ολοκλήρωσης και β) διαφορικοί ανιχνευτές.

Η στήλη βρίσκεται μέσα σ' ένα χώρο σταθερής θερμοκρασίας, για να επιτυγχάνεται η συνεχής παραμονή μιας ποσότητας δείγματος στην αέρια φάση. Το σήμα ενισχύεται με τη βοήθεια ενισχυτή από τον ανιχνευτή και στη συνέχεια μεταβιβάζεται σε καταγραφέα ή ολοκληρωτή και καταγράφεται. Όταν από τον ανιχνευτή δεν περνούν ουσίες, αλλά μόνο το φέρον αέριο τότε ο καταγραφέας καταγράφει μια ευθεία

γραμμή η οποία ονομάζεται γραμμή βάσης. Οι κορυφές που εμφανίζονται στον καταγραφέα λόγω των ατμών από τις ουσίες ονομάζονται κορυφές έκλυσης. Όλη η γραφική παράσταση ονομάζεται χρωματογράφημα (σχήμα 5). Τέλος, στην έξοδο του ανιχνευτή, υπάρχει ροόμετρο φυσαλίδας, για τη μέτρηση της ταχύτητας ροής του φέροντος αερίου στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος.

Κεφάλαιο 2^ο: Άμυλο

1. Γενικά χαρακτηριστικά του αμύλου

Το άμυλο είναι η κύρια αποθήκη πολυσακχαριτών στο φυτικό βασίλειο. Επίσης είναι η κύρια πηγή υδατανθράκων στην ανθρώπινη διατροφή αλλά είναι και μεγάλης βιομηχανικής σημασίας. Το άμυλο υπάρχει σε σωματίδια το μέγεθος, το σχήμα και η σύσταση των οποίων είναι χαρακτηριστικά της πηγής προέλευσης του αμύλου. Τα σωματίδια του αμύλου περιέχουν δύο ειδών πολυσακχαρίτες: την αμυλόζη και την αμυλοπηκτίνη. Η αναλογία των μαζών τους είναι 15-30 % και 85-70 % περίπου, αντίστοιχα. Η αμυλόζη είναι ένα γραμμικό πολυμερές αποτελούμενο από μονάδες α -D-γλυκοπυρανόζης συνδεδεμένες με δεσμούς 1→4, ενώ η αμυλοπηκτίνη είναι ένα μεγάλο διακλαδισμένο μόριο με πλευρικές αλυσίδες συνδεδεμένες με το α (1→4) γραμμικό πολυμερές με μια απλή α (1→6) σύνδεση. Οι μικρές αλυσίδες της αμυλοπηκτίνης πιθανόν να διατάσσονται σε κρυστάλλους που είναι υπεύθυνοι για την κρυσταλλικότητα του φυσικού σωματιδίου. Ανάλογα με τη φυσική του προέλευση, το άμυλο εμφανίζει δύο τύπους ως προς τη σκέδαση των ακτίνων X που σχετίζονται με δύο πολυμορφικούς τύπους: τον τύπο Α στο άμυλο από δημητριακά και στον τύπο Β στο άμυλο από βολβούς [2-4].

Η αμυλοπηκτίνη έχει μέσο μήκος αλυσίδας 20-25 αλλά το μοριακό βάρος (*MB*) της μπορεί να είναι από 10000 έως 100000 μήκος. Η γραμμική αλυσίδα της D-γλυκόζης, αμυλόζη έχει ένα μέσο όρο *MB* από 100 έως 10000 μήκος [5]

Το άμυλο μπορεί να βρεθεί σε δύο τύπους σωματιδίων ανάλογα με το μέγεθός τους, μεγάλα και μικρά. Το μέγεθός τους συνήθως κυμαίνεται από 1 έως 35 μ m σε διάμετρο από πηγές όπως κριθάρι, σιτάρι, καλαμπόκι και πάνω από 100 μ m όταν προέρχεται από πατάτα [6]. Τα μεγάλα σωματίδια είναι πιο ευαίσθητα σε χημική και ενζυματική υδρόλυση από τα μικρά. Η αναλογία μεταξύ των δυο αυτών τύπων είναι διαφορετική σε διαφορετικά φυτά καθώς και σε διαφορετικές ποικιλίες ενός είδους φυτού. Γενικά, όπου το άμυλο χρησιμοποιείται για υδρόλυση ή ζύμωση (ζυθοποιεία, παραγωγή σιροπιού) προτιμάται η ποικιλία δημητριακών με την υψηλή περιεκτικότητα σε μεγάλα σωματίδια. Εκτός από την χαμηλότερη αποτελεσματικότητα της υδρόλυσης, τα μη αποδοτικά μικρά σωματίδια προκαλούν τεχνολογικές επιπλοκές και οικονομικές απώλειες στη ζυθοποιεία.

Το άμυλο από κριθάρι χρησιμοποιείται στην ζυθοποιεία και στην παραγωγή ουίσκι. Το πρώτο βήμα στην επεξεργασία του κριθαριού είναι η βυνοποίηση. Η βυνοποίηση είναι μια πολύπλοκη διαδικασία κατά την οποία μια σειρά από βιοχημικές και φυσικές διεργασίες λαμβάνουν χώρα μέσα στον πυρήνα του κριθαριού. Το ποσοστό στο οποίο αυτές οι αλλαγές λαμβάνουν χώρα εξαρτάται όχι μόνο από την παραγωγή ικανοποιητικού επιπέδου υδρολυτικών ενζύμων, αλλά επίσης από την ακριβή σύσταση και τη φυσική δομή του πυρήνα του κριθαριού. Έτσι η αποτελεσματικότητα της βυνοποίησης και η ποιότητα της τελικής βύνης βασίζονται σε αυτές τις παραμέτρους οι οποίες αλλάζουν με το είδος του κριθαριού.

Το άμυλο είναι το κύριο συστατικό του κριθαριού ενδοσπερματικά. Γενικά τα μεγάλα σωματίδια αντιπροσωπεύουν μόνο περίπου το 10% του συνολικού αριθμού των υπάρχοντων σωματιδίων, αλλά όμως το 90% του συνολικού βάρους του αμύλου [7]. Εντούτοις, αυτές οι αναλογίες μπορούν να μεταβληθούν σημαντικά σε μερικούς πληθυσμούς αμύλου [8]. Επειδή τα μικρά σωματίδια τείνουν να διεισδύσουν βαθιά στην πρωτεϊνική μήτρα και στο εσωτερικό των κυτταρικών τοιχωμάτων του ενδοσπερμίου [9], αυτά μπορεί να μεταβάλλουν την υφή του ενδοσπερμίου και να επηρεάσουν το ποσοστό και την έκταση της αλλαγής κατά τη διάρκεια της βυνοποίησης. Τα μεγάλα σωματίδια αποτελούνται από 25% αμυλόζη και 75% αμυλοπηκτίνη κατά την συγκομιδή, που μειώνονται κατά τη βυνοποίηση με τη δράση της α-αμυλάση. Τα μικρά σωματίδια έχουν μεγαλύτερη αναλογία αμυλοπηκτίνης που μειώνεται αργά λόγω επιφανειακής διάβρωσης [10]. Η εκτεταμένη υδρόλυση της πρωτεϊνικής μήτρας και των κυτταρικών τοιχωμάτων του ενδοσπερμίου μπορεί να είναι επιθυμητή για την επίτευξη της πλήρους απελευθέρωσης των μικρών σωματιδίων. Αυτή η διαδικασία ίσως να μην μπορεί να ολοκληρωθεί σε βύνη που βρίσκεται στο στάδιο της μετατροπής. Τα μικρά σωματίδια υφίστανται ζελατινοποίηση σε υψηλότερες θερμοκρασίες και πάνω από μια τάξη θερμοκρασιών δημιουργούν συσσωματώματα και έτσι είναι λιγότερο δεκτικά σε ενζυματική διάσπαση στη θερμοκρασία πολτοποίησης (60-65°C). Έτσι τελικά τα μικρά σωματίδια αμύλου είναι ανεπιθύμητα [11].

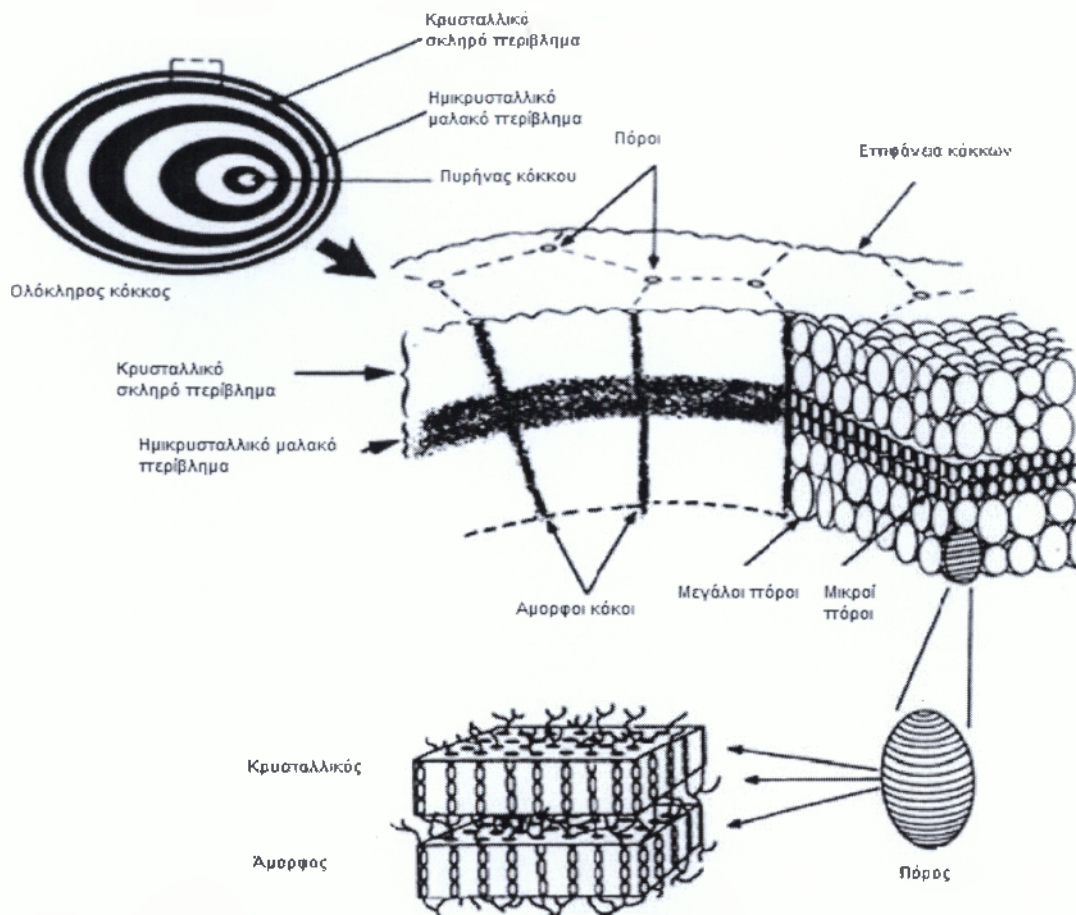
Οι δύο τάξεις σωματιδίων αμύλου συμπεριφέρονται διαφορετικά κατά τη βυνοποίηση και την πολτοποίηση. Τελικά, μόνο περίπου τα μισά από τα μικρά σωματίδια διασπώνται, π.χ. το 5% του συνολικού αμύλου δεν διασπάται σε σάκχαρα προς μετατροπής τους με ζύμωση σε αλκοόλη. Τα μικρά σωματίδια αμύλου προκαλούν

οικονομικές απώλειες και στη ζυθοποιεία και στα αποστακτήρια [12]. Ο δρόμος προς την εξάλειψη των τεχνολογικών επιλοκών και τη βελτιστοποίηση της αποτελεσματικότητας τη βυνοποίησης είναι η επιλογή της ποικιλίας κριθαριού που ικανοποιεί τις εξής απαιτήσεις: α) το χαμηλότερο δυνατό ποσοστό μικρών σωματιδίων και β) τη μέγιστη δυνατότητα ενζυματικής υδρόλυσης προς απελευθέρωση και στην συνέχεια την υδρόλυση του αμύλου από το ενδοσπέρμιο.

Ο κόκκος του αμύλου μπορεί να θεωρηθεί ως μια ημικρυσταλλική δομή που προκαλείται από την αμυλοπηκτινική κρυσταλλική δομή. Οι φυσικοί κόκκοι του αμύλου έχουν κρυσταλλικότητα που κυμαίνεται από 15% έως 45% ανάλογα με τη σχέση αμυλοπηκτινής-αμυλόζης.

Η αμυλόζη μπορεί να παρουσιαστεί ως ένας υδρόφοβος έλικας, καθώς επιτρέπει το περίπλοκο σχηματισμό της με ελεύθερα λιπαρά οξέα, αλκοόλες και ιώδιο.

Τα τροποποιημένα γονότυπα όπως τα 'κηρώδες' άμυλα κάθε είδους, μπορούν να περιέχουν λιγότερο από 1% αμυλόζη, ενώ τα υψηλής περιεκτικότητας σε αμυλόζη έως 70%. Τα φυσικά άμυλα δεν περιέχουν υλικά υδατανθράκων όπως τα λιπίδια, λιπαρά οξέα και πρωτεΐνες. Η κατανομή του μεγέθους των κόκκων κυμαίνεται από 0,1 έως 200 μm , ανάλογα με τη βοτανική φύση του αμύλου. Στο χαμηλότερο επίπεδο της δομής, οι περισσότεροι κόκκοι του αμύλου αποτελούνται από εναλλασσόμενα άμορφα και κρυσταλλικά κελύφη που είναι σε πάχος μεταξύ 100 και 400 nm . Αυτές οι δομές ονομάζονται 'δακτύλιοι ανάπτυξης' [13]. Οι δακτύλιοι ανάπτυξης αποτελούνται από άμορφους εναλλάκτες και κρυσταλλική ζώνη με διαφορετική πυκνότητα (εικόνα 1).



Εικόνα 1: Γενική εικόνα των κόκκων του αμύλου. Οι κόκκοι αποτελούνται από τα λεγόμενα «blookets», όπου εναλλάσσονται σε άμορφες και κρυσταλλικές περιοχές [14].

Η δομή των κόκκων καθορίζει την προσβασιμότητα της δομής του αμύλου σε νερό και χημικά αντιδραστήρια, που επηρεάζουν τα μοριακά σχέδια αντίδρασης και τις ιδιότητες των τροποποιημένων αμύλων.

2. Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός κόκκων αμύλου.

Μεταξύ των σημαντικότερων φυσικών χαρακτηριστικών του αμύλου είναι και το μέγεθος των κόκκων. Για την παραγωγή αλεύρων σίτου, το μέγεθος των κόκκων είναι κρίσιμης σημασίας για την κατανάλωση ενέργειας στη διαδικασία της άλεσης. Διάφορες τεχνικές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να κλείσει η συνολική επιφάνεια ή το μέγεθος των κόκκων. Για άμεση ανάλυση του μεγέθους των κόκκων χρησιμοποιούνται συνήθως οι τεχνικές μικροσκοπίας (*SEM*, *TEM*) ή ο μετρητής *Coulter*. Η συνολική επιφάνειά τους μετράται με χρήση αζώτου κατά την

προσρόφηση. Αυτή η μέθοδος είναι γνωστή ως μέθοδος *BET*, όπου το ποσό του προσροφημένου αερίου παρατίθεται γραφικά έναντι του λόγου της μερικής πίεσης που μετρήθηκε και της πίεσης του αζώτου (ισόθερμος) [15]. Αυτή η τεχνική έχει αναπτυχθεί από τους *Brunauer-Emmett-Teller (BET)* το 1938 [16].

Ένας άλλος τρόπος για να κλείσει η κατανομή του μεγέθους των κόκκων είναι η *Sd/St FFF* (στερική μονοφασική χρωματογραφία φυγοκεντρικού πεδίου), μέθοδος η οποία έχει ήδη χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για την ανάλυση της κατανομής του μεγέθους των κόκκων του αμύλου [17]. Για παράδειγμα, σε κόκκους σιταριού είναι συνήθως σε διπλή κατανομή μεγέθους (εικόνα 2).



Εικόνα 2. Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για δείγμα αμύλου από σιτάρι. Εδώ φαίνεται ξεκάθαρα η διπλή κατανομή του μεγέθους [18].

Ο πίνακας 1 δείχνει το εύρος του μεγέθους των κόκκων διαφορετικών αμύλων που είναι σφαιρικά, τα οποία είναι σπάνια σωστά. Οι διαστάσεις εδώ είναι ο μέσος όρος της ισοδύναμης σφαιρικής διαμέτρου. Σύμφωνα με το μέγεθος των κόκκων οι διάφορες κατηγορίες είναι αυθαίρετες και ορίζονται ως εξής: μεγάλο ($>25 \mu m$), μεσαία ($10-25 \mu m$), μικρά ($5-10 \mu m$) και πολύ μικρά ($<5 \mu m$) σε κόκκους [19].

Πίνακας 1. Κατανομή μεγέθους των κόκκων του αμύλου, σύμφωνα με την βοτανική του προέλευση.

Πηγή	Διάμετρος (μm)
Σιτάρι	διονυμική <10 & $10-35$ ^[20,21]
Ρύζι	$2-10$ ^[22,24]
Πατάτα	$15-110$ ^[23,24]
Καλαμπόκι	$5-25$ ^[24,25]

Ο καθορισμός του μεγέθους του κόκκου καθώς και το πορώδες της σκόνης είναι κρίσιμη στο φαινόμενο της προσρόφησης, δεδομένο ότι το μεγαλύτερο είναι η επιφάνεια, η ποσότητα της προσρόφησης πρέπει να είναι μεγαλύτερη των πτητικών.

Μια άλλη σημαντική φυσικοχημική παράμετρος είναι η θερμοκρασία μετάπτωσης του αμύλου. Οι κόκκοι του αμύλου μπορεί να υποβάλλονται σε διαρθρωτική αλλαγή, δεδομένου ότι περιέχουν ένα ορισμένο ποσοστό κρυσταλλικότητας, όπως τα πολυμερή. Η αύξηση της θερμοκρασίας επιτρέπει τη μοριακή κίνηση των μικρών τμημάτων (3-20 μονομερή) από την αμυλόζη και από το άμορφο μέρος του κόκκου [26].

3. Είδος αλληλεπιδράσεων

Ακόμη και αν η κατανομή των πτητικών συστατικών μεταξύ της αέριας, στερεής και υγρής φάσης στο πραγματικό φαγητό δεν είναι εύκολο να προβλεφθεί, ωστόσο μπορούμε να αισθανθούμε τις συνέπειες της γήρανσης των τροφίμων. Αυτό οδηγεί σε μια μείωση της έντασης της γεύσης που σημαίνει ότι κατά την γήρανση έλαβε χώρα απελευθέρωση των γευστικών συστατικών. Η ανάπτυξη νέων προϊόντων τροφίμων που περιέχουν υδατάνθρακες έχουν οδηγήσει στην αύξηση των γνωστικών απαιτήσεων σχετικά με τις μηχανικές και φυσικές ιδιότητές τους, συμπεριλαμβανομένης βέβαια και της απελευθέρωσης των γευστικών συστατικών και της ιδιότητας της διατήρησης των υδατανθράκων.

Η συμπεριφορά των γευστικών συστατικών ενός τροφίμου μπορεί να περιγραφεί ως ένας συνδυασμός τριών διαφορετικών φαινομένων [27]: α) κατανομή των μορίων των αρωματικών συστατικών μεταξύ των φάσεων, β) τους μηχανισμούς μεταφοράς (όπως η διάχυση) που μεταφέρουν τα μόρια των γευστικών συστατικών μέσα από τα τρόφιμα και γ) τη δέσμευση των μορίων των γευστικών συστατικών με τα συστατικά του τροφίμου.

Κεφάλαιο 3^ο: Αρωματικά συστατικά τροφίμων

Τα τελευταία χρόνια έχει παρατηρηθεί μια σαφής στροφή των καταναλωτών στα τρόφιμα με σταθερά ποιοτικά χαρακτηριστικά καθώς και με σταθερά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (υφή, άρωμα, γεύση, εμφάνιση κ.λπ.). Επίσης, έχει δημιουργηθεί η ανάγκη για την παραγωγή τροφίμων που απευθύνονται σε συγκεκριμένες ομάδες καταναλωτών. Για να ικανοποιηθούν τα αιτήματα αυτά, προστίθενται διαφορετικά πρόσθετα, τα οποία τροποποιούν τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, καθώς και τις θρεπτικές ιδιότητες των τροφίμων. Το άρωμα, πολλές φορές συνδέεται με ένα συγκεκριμένο τρόφιμο ή ομάδα τροφίμων. Χαρακτηριστικές είναι οι μυρωδιές που σχετίζονται με συγκεκριμένα είδη διατροφής και οι αλλαγές ή η απώλεια από τις γνωστές μυρωδιές οδηγεί τους καταναλωτές να απορρίψουν αυτά τα προϊόντα.

Το άρωμα στα τρόφιμα είναι είτε φυσικό είτε προστίθεται με τη χρήση μικρών ή μεγάλων μορίων αρωματικών συστατικών που συνδέονται με τα συστατικά των τροφίμων. Η δύναμη αυτής της σύνδεσης εξαρτάται από την αλληλεπίδραση μεταξύ αυτών των αρωματικών συστατικών και των συστατικών των τροφίμων καθώς και από τους δεσμούς που αναπτύσσονται μεταξύ τους.

Σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας είναι η μελέτη των αλληλεπιδράσεων των αρωματικών συστατικών με το άμυλο, το οποίο είναι ένα από τα κύρια συστατικά των φυτικών τροφών. Επίσης το άμυλο χρησιμοποιείται ως πρόσθετο σε πολλά τρόφιμα, προκειμένου να βελτιωθούν τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους. Ως εκ τούτου, το άμυλο είναι ένα σημαντικό συστατικό των περισσότερων τροφίμων.

Οι κόκκοι του αμύλου λόγω της σύνθεσής τους μπορούν να συνδεθούν με τα αρωματικά συστατικά ή να ενσωματωθούν σε μεγάλες ποσότητες, γεγονός που οδηγεί σε μια σταδιακή απελευθέρωση των αρωματικών συστατικών και συνεπώς επηρεάζονται τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των τροφίμων. Ο μηχανισμός αλληλεπίδρασης μεταξύ των αρωματικών συστατικών και των κόκκων του αμύλου πρόκειται να ερευνηθεί για να προσδιοριστούν οι παράγοντες που επηρεάζουν τη δέσμευση και την απελευθέρωση των αρωματικών συστατικών από το άμυλο.

Τα αποτελέσματα μιας τέτοιας μελέτης θα μπορούσαν να οδηγήσουν στο να προσδιοριστούν οι φυσικοχημικές παράμετροι που σχετίζονται με το μηχανισμό των αλληλεπιδράσεων αρωματικών συστατικών-αμύλου με αποτέλεσμα την επιλογή του κατάλληλου τύπου αμύλου (προέλευση, κατανομή μεγέθους, μορφολογίας, κ.λπ.),

προκειμένου να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή σύνδεση και απελευθέρωση των αρωματικών συστατικών στα τρόφιμα. Επίσης, τα αποτελέσματα αυτά θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την επιλογή κατάλληλων υλικών συσκευασίας τα οποία δεν θα επιτρέπουν στα αρωματικά συστατικά να αποδεσμευθούν από τον κύριο όγκο του τροφίμου και επίσης θα μειώσουν την πιθανότητα πρόσληψης ανεπιθύμητων οσμών από τα τρόφιμα.

Το άμυλο χρησιμοποιείται ευρέως στα τρόφιμα λόγω της υφής του. Η ικανότητα της αμυλόζης να αλληλεπιδρά με ορισμένους υποκαταστάτες, ιδιαίτερα στα αρωματικά συστατικά, έχει γίνει γνωστό από παλιά. Μερικές από τις δομές που σχηματίζονται ονομάζονται σύμπλοκα και μπορούν να περιγραφούν ως ένας «συνδυασμός υποκαταστατών και προσδετών που προκαλείται από την ελικοειδή αμυλόζη» [28]. Αυτά προκύπτουν από μη ειδικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υποκαταστατών και της αμυλόζης. Επίσης, αυτά τα σύμπλοκα είναι αναστρέψιμα και σχηματίζονται κατά τη ζελατινοποίηση του αμύλου ή κατά τη διάρκεια της μετέπειτα ψύξης [29]. Τα σύμπλοκα είναι αδιάλυτα στο νερό και αυτή τους η ιδιότητα ήταν για μεγάλο χρονικό διάστημα το μοναδικό μέσο χαρακτηρισμού. Αυτή η ιδιότητα επιτρέπει πλέον την απομόνωση των συμπλοκών αμυλόζης-υποκαταστατών για τη μελέτη με πιο ειδικές μεθόδους, όπως η διάθλαση ακτίνων Χ και η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC). Ο σχηματισμός αυτών των αλληλεπιδράσεων σε συγκεντρώσεις που χρησιμοποιούνται στα τρόφιμα δεν έχει επιβεβαιωθεί από οποιαδήποτε μέθοδο. Αποδείχθηκε ότι 5 έως 10 *m/mol* αρωματικών συστατικών ανά γραμμομόριο ισοδύναμης γλυκόζης του αμύλου είναι αναγκαία για να ελαττωθεί η δεσμευτική ικανότητα του ιωδίου, ανάλογα με το αρωματικό συστατικό [30-32] και 50 έως 100 *m/mol* του υποκαταστάτη ανά γραμμομόριο ισοδύναμης γλυκόζης είναι απαραίτητα για να κορεστούν οι έλικες της αμυλόζης [31]. Έχουν προταθεί διάφορες δομές συμπλοκών ανάλογα με τις ιδιότητες του συγκεκριμένου υποκαταστάτη. Μπορούν όχι μόνο οι έλικες να έχουν διαφορετικές διαμορφώσεις [33-35], αλλά και τα μόρια του υποκαταστάτη μπορούν να βρίσκονται στην ελικοειδή κοιλότητα ή στην επιφάνεια της έλικας [36,37].

Εκτός από την ανωτέρω αναφερόμενη σπουδαιότητα (διατροφικός παράγοντας, επίδραση στην υφή και γαλακτωματοποιητής), το άμυλο έχει επίσης τη δυνατότητα να αλληλεπιδρά με τις πτητικές αρωματικές ενώσεις (αλκοόλες, αλδεΐδες, λακτόνες, τερπένια, κ.λπ.), τα οποία δίνουν το χαρακτηριστικό άρωμα στα τρόφιμα και τα καταστούν αποδεκτά από τους καταναλωτές και έτσι επηρεάζουν την ποιότητα των

τροφίμων. Η ανίχνευση των αρωματικών χαρακτηριστικών των τροφίμων συνδέεται άμεσα με την δυνατότητα απελευθέρωσης και διαφυγής των αρωματικών ενώσεων στην αέρια φάση. Αυτή η απελευθέρωση από τα τρόφιμα είναι ουσιαστικό αλλά περίπλοκο να προσδιοριστεί φαινόμενο που καθορίζει τελικά την ανίχνευση συγκεκριμένων οσμών στα τρόφιμα. Η ανίχνευση αυτή μπορεί να γίνει είτε *in vitro*, λόγω της κατανομής των αρωματικών συστατικών μεταξύ του τροφίμου και του περίσσιου αέριου χώρου, ή *in vivo* στην πρόσληψη του τροφίμου από τα ανθρώπινα αισθητήρια όργανα (στόμα, μύτη). Η κατανομή των αρωματικών συστατικών στην αέρια φάση είναι άμεσα συνδεδεμένη με τις φυσικοχημικές ιδιότητες των αρωματικών ενώσεων και των αλληλεπιδράσεών τους μεταξύ των συστατικών των τροφίμων (λιπίδια, πρωτεΐνες, πολυσακχαρίτες).

Οι αλληλεπιδράσεις παίζουν σημαντικό ρόλο στη φυσικοχημική συμπεριφορά των τροφίμων. Οι αλληλεπιδράσεις μπορούν να συμβούν μεταξύ όλων των συστατικών και μπορούν να είναι διαφορετικής φύσης. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ πτητικών αρωματικών ουσιών και μη πτητικών ενώσεων είναι δύο ειδών: ελκτικές (σταθεροποίηση των πτητικών ενώσεων σε μη πτητικά υποστρώματα) ή απωστικές (απελευθέρωση των πτητικών ενώσεων). Η φύση αυτών των αλληλεπιδράσεων εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των ενώσεων και ειδικότερα στους δεσμούς που μπορεί να προκύψουν μεταξύ τους. Η σταθεροποίηση των αρωματικών συστατικών στα τρόφιμα προκύπτει από αρκετές διαδικασίες σύνδεσης, όπως [38]:

- Ομοιοπολικοί δεσμοί: Αυτοί οι δεσμοί είναι μη αναστρέψιμοι. Παραδείγματα αποτελούν οι αλδεΐδες ή οι κετόνες που σταθεροποιούνται με τις αμινομάδες των πρωτεϊνών, οι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των υποστρωμάτων και των πολικών πτητικών ουσιών, όπως οι αλκοόλες, οι υδρόφοβοι δεσμοί μεταξύ άπολων πτητικών ενώσεων και των πρωτεϊνών.
- Σχηματισμός συμπλόκων ένταξης με πτητικά συστατικά. Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την ενσωμάτωση των αρωματικών ουσιών είναι το είδος του υποστρώματος και των πτητικών ενώσεων.

Αυτές οι αλληλεπιδράσεις κυριαρχούνται από τρεις μηχανισμούς: α) τη κατανομή των αρωματικών ενώσεων των μορίων μεταξύ των διαφόρων φάσεων των τροφίμων, β) τη διάχυση των αρωματικών ενώσεων στο κύριο μέρος των τροφίμων και γ) τη σύνδεση των μορίων των αρωματικών ενώσεων με τα συστατικά των τροφίμων. Το άμυλο είναι ένα από τα συστατικά των τροφίμων που έχουν τη δυνατότητα να

αλληλεπιδρούν με χαμηλού και υψηλού μοριακού βάρους αρωματικές ενώσεις λόγω της ικανότητας του να δεσμεύει αυτές τις ενώσεις με δύο διαφορετικούς τρόπους.

Οι τρόποι αυτοί είναι: α) με απλή προσρόφηση και β) με φυσική μικροέγκλειση στον κύριο όγκο. Η προσρόφηση συμβαίνει μέσω πολικών αλληλεπιδράσεων λόγω του σχηματισμού των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των ομάδων OH του αμύλου και αρωματικών ενώσεων. Η μικροέγκλειση γίνεται μέσω του σχηματισμού συμπλόκων μεταξύ των αρωματικών συστατικών και του αμύλου, λόγω του εγκλωβισμού των μικρών μορίων σε κοιλότητες που δημιουργούνται κατά το σχηματισμό της έλικας της αμυλόξης. Η σταθεροποίηση των εν λόγω συμπλόκων οφείλεται στο σχηματισμό των συγκεντρωμένων ενώσεων με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς.

Ο μηχανισμός της αλληλεπίδρασης μεταξύ των αρωματικών ενώσεων και των μορίων του αμύλου εξαρτάται από το είδος της ένωσης που ενθυλακώνεται, τις μορφολογικές και ενεργητικές ιδιότητες της επιφάνειας καθώς και την σύνθεση των μορίων του αμύλου (αμυλόζη και αμυλοπηκτίνη). Η αμυλοπηκτίνη έχει άμεση σχέση με την ικανότητα της αμυλόξης σε ουδέτερα υδατικά διαλύματα να δημιουργεί σπειροειδή σχέδια σε αντίθεση με την αμυλοπηκτίνη, η οποία δεν έχει αυτό το χαρακτηριστικό. Βέβαια η αμυλοπηκτίνη είναι σε θέση να διατηρήσει τα αρωματικά συστατικά αν και ο μηχανισμός που σχετίζεται με το συγκεκριμένο σύστημα συγκρατήσεως δεν έχει ακόμα διευκρινιστεί. Επιπλέον, η ενθυλάκωση των αρωματικών ενώσεων μπορεί να επηρεάσει τις μηχανικές-ρεολογικές ιδιότητες των τροφίμων που περιέχουν άμυλο. Τέλος, σημαντικό ρόλο στην αλληλεπίδραση μεταξύ των αρωματικών ενώσεων και του αμύλου παίζει η περιεκτικότητα των τροφίμων σε νερό.

Η κατακράτηση του αρώματος από το άμυλο, δεν μπορεί να εξηγηθεί από τα σύμπλοκα της αμυλόξης τα οποία υποτίθεται ότι οφείλονται στην αλληλεπίδραση με την αμυλοπηκτίνη [39,40]. Ωστόσο, μόνο λίγες μελέτες ασχολούνται με αυτές τις αλληλεπιδράσεις και δεν έχουν δοθεί καθόλου φασματικά δεδομένα για τη στήριξη αυτού του φαινομένου. Σε συστήματα με χαμηλή περιεκτικότητα νερού τα οποία περιέχουν διαφορετικά είδη αμύλου η διατήρηση του αρώματος αυξήθηκε με την πολικότητα των μορίων με τη σειρά d-λιμονένιο, αιθυλική εξανόλη, οκτανάλη, 1-εξανόλη [41,42]. Η συσχέτιση της διατήρησης του αρώματος με τις δομικές παραμέτρους του πολυσακχαρίτη αποκάλυψε ότι οι αρωματικές ενώσεις διατηρούνται λιγότερο από τα κοκκώδη άμυλα, και αυτό μπορεί να εξηγηθεί από την χαμηλή δυνατότητα πρόσβασης των μακρομορίων του αμύλου. Η συγκράτηση επηρεάζεται επίσης από το εμβαδό της επιφάνειας [43]. Η ενσωμάτωση της

σακχαρόζης στο άμυλο έχει αμελητέα επίδραση στη δέσμευση των πτητικών συστατικών [44]. Ωστόσο, η διατήρηση του αρώματος δεν συσχετίζεται με την περιεκτικότητα σε αμυλάση του πρωτογενούς αμύλου, γεγονός που υποδηλώνει ότι οι αλληλεπιδράσεις αρωματικών συστατικών και αμύλου οφείλονται κυρίως στη προσρόφηση μέσω δεσμών υδρογόνου και όχι από τα σύμπλοκα ενσωμάτωσης [42]. Επίσης, έχει μελετηθεί ο συναγωνισμός μεταξύ των υποκαταστατών για το σχηματισμό των συμπλοκών αμυλόζης [45,46]. Από πρακτικής άποψης, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του αμύλου και των πτητικών αρωματικών ουσιών παρουσιάζουν ενδιαφέρον σε σχέση με τη διατήρηση των γευστικών συστατικών και της απελευθέρωσής τους στα τρόφιμα.

Οι ιδιότητες αυτών των συμπλοκών έχουν μελετηθεί με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, περίθλαση ακτίνων Χ, διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, ενώ η απελευθέρωση των συλλεγόμενων αρωματικών ενώσεων από το άμυλο έχουν μελετηθεί χρησιμοποιώντας αέρια χρωματογραφία.

Ωστόσο, ενώ με αυτές τις τεχνικές μπορεί να προσδιοριστεί τόσο η ποσότητα και ο βαθμός συγκράτησης των αρωματικών ενώσεων όσο και η ικανότητα του αμύλου, δεν είναι δυνατόν να υπολογιστούν άλλες φυσικοχημικές (σταθερές προσρόφησης και εκρόφησης, συντελεστής κατανομής, θερμοδυναμικές ποσότητες κ.λπ.) και κινητικές παράμετροι (σταθερά ταχύτητας αντίδρασης) προκειμένου να διερευνηθεί ο μηχανισμός το οποίο υπακούει η συγκράτηση ή η αποδέσμευση των αρωματικών ενώσεων από το άμυλο. Έτσι, με τις παραπάνω τεχνικές δεν μπορεί να απαντηθεί γιατί μερικά τρόφιμα δεν έχουν σταθερό άρωμα και γιατί μερικά είναι πιο αποτελεσματικά στο να δεσμεύουν αρωματικές ενώσεις σε σχέση με άλλες. Επιπλέον, με αυτές τις τεχνικές δεν είναι δυνατόν να υπολογιστεί η επιφανειακή ενέργεια και να καθοριστούν οι δραστικές περιοχές της επιφάνειας του αμύλου.

Η ποσοτική ανάλυση της αέριας φάσης σε ισορροπία με την υγρή φάση στην αέρια χρωματογραφία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να καθοριστεί η σύνθεση των αρωματικών ουσιών των διαφόρων τροφίμων. Αυτή η τεχνική μπορεί επίσης να εφαρμοστεί για τον προσδιορισμό των συντελεστών ενεργότητας των πτητικών ενώσεων στα διαλύματα. Σε ισορροπία και για μια δεδομένη θερμοκρασία, η συγκέντρωση μιας πτητικής ένωσης στο υπερκείμενο εξαρτάται από την φύση της, τη συγκέντρωσή της στο υγρό διάλυμα ή στα στερεά υποστρώματα και με τη φύση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ αυτής της ένωσης και άλλων συστατικών. Οι ισόθερμες προσρόφησης επιτρέπουν τον προσδιορισμό του αριθμού των ενεργών κέντρων ή της

ενεργής επιφάνειας για μια δεδομένη ένωση, η μερική πίεση των ατμών της ουσίας αυτής μπορεί επίσης να σχετίζεται με την ποσότητα που καθορίζεται από τα μη πτητικά υποστρώματα.

Τα τελευταία χρόνια η τεχνική της ανάστροφης αέριας χρωματογραφίας έχει εφαρμοστεί για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης μεταξύ του αμύλου και των αρωματικών συστατικών. Η τεχνική αυτή έχει το μεγάλο πλεονέκτημα ότι το άμυλο χρησιμοποιείται ως στατική φάση και οι αρωματικές ενώσεις ενάγονται πάνω στην επιφάνεια του αμύλου και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του αμύλου και των αρωματικών ενώσεων μπορούν να μελετηθούν, ενώ η υγρασία του αμύλου μπορεί να ελεγχθεί. Ωστόσο, αυτή η τεχνική δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό κινητικών παραμέτρων και οι αρωματικές ενώσεις πρέπει να είναι σε άπειρη αραίωση.

Η απελευθέρωση των αρωματικών συστατικών από τα τρόφιμα είναι ένας ουσιαστικός, αλλά πολύ περίπλοκος καθοριστικός παράγοντας για την αντίληψη της γεύσης. Από την μία πλευρά, μπορεί να περιγράψει τη διαφοροποίηση των γευστικών συστατικών μεταξύ της μάζας του τροφίμου και της υπερκείμενης φάσης σε μια στατική ισορροπία. Από την άλλη πλευρά, η απελευθέρωση των γευστικών συστατικών κατά τη διάρκεια του φαγητού στο στόμα ή στη μύτη μπορεί να παρακολουθηθεί καθώς το σύστημα αντιπροσωπεύει απελευθέρωση γεύσης σε πραγματικό χρόνο *in vivo*. Ο διαχωρισμός των γευστικών συστατικών στο υπερκείμενο ενός τροφίμου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ τροφίμου-γευστικών συστατικών. Οι πολυσακχαρίτες συνδέονται με τις πτητικές ουσίες με διάφορους τρόπους. Μερικοί υδατάνθρακες μπορούν να συνδεθούν με τα πτητικά συστατικά με δεσμούς υδρογόνου μεταξύ κατάλληλων λειτουργικών ομάδων. Άλλοι, όπως το άμυλο, αποτελούνται από τρισδιάστατες δομές σε υδρόφοβες περιοχές ικανές να σχηματίζουν σύμπλοκα ένταξης με διάφορα υδρόφοβα πτητικά συστατικά.

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ αρωματικών ενώσεων και υδατανθράκων έχουν γενικά ασθενή ενέργεια και εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες όπως η φύση και οι συγκεντρώσεις των αρωματικών ενώσεων και των υδατανθράκων. Η τροποποίηση της απελευθέρωσης μπορεί να αποδοθεί στις αλληλεπιδράσεις και στις αλλαγές της διάχυσης των αρωματικών συστατικών. Η μελέτη απλών πρότυπων μέσων (νερό, αρωματικά συστατικά, υδατάνθρακες) αποδεικνύει ότι οι μονοσακχαρίτες και οι δισακχαρίτες μπορούν να προκαλέσουν μια αύξηση της απελευθέρωσης για ορισμένα

αρωματικά συστατικά, ειδικά των περισσότερο πολικών (οξικός αιθυλεστέρας, ακετόνη, αιθανόλη, 1-επτανόλη κ.λπ.) και το αντίθετο για άλλα αρωματικά συστατικά, κυρίως μη πολικά (2-επτανόνη, 2-επτανάλη, οκτανάλη κτλ.) [47] .

Ειδικά για το άμυλο, ο όρος «δέσμευση» περιλαμβάνει την προσρόφηση και το φυσικό εγκλωβισμό του αμύλου, καθώς και μια πιο ειδική δέσμευση των πτητικών ενώσεων με το άμυλο η οποία είναι επίσης γνωστή ως «σύμπλοκα ένταξης αμύλου». Η προσρόφηση των αρωματικών πτητικών συστατικών σε σκόνη φυσικού αμύλου ή σε συσσωματώματα κόκκων αμύλου αποτελούν παραδείγματα μη ειδικής σύνδεσης. Με αυτόν τον τρόπο η φυσική προσρόφηση ευνοείται από τη μεγάλη εσωτερική επιφάνεια των κόκκων αμύλου. Ομοίως, οι πτητικές ουσίες μπορούν επίσης να δεσμεύονται στο άμυλο με εγκλωβισμό τους σε κρυσταλλικά άμυλα και να περιορίζουν τη διάχυση των αρωματικών συστατικών που είναι ένα αποτέλεσμα που μπορεί να αξιοποιηθεί για τον εγκλεισμό των γευστικών συστατικών. Ο σχηματισμός των συμπλόκων ένταξης του αμύλου περιλαμβάνει την ειδική δέσμευση των πτητικών γευστικών συστατικών με το άμυλο. Από πρακτικής άποψης, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του αμύλου και των πτητικών αρωματικών ενώσεων παρουσιάζουν ενδιαφέρον σε σχέση με τη διατήρηση της γεύσης και την απελευθέρωση της στα τρόφιμα και ως αρχή μοριακού εγκλωβισμού στην τεχνολογία των γευστικών συστατικών.

Κεφάλαιο 4^ο: Επίδραση της φύσης και της κατεργασίας του αμύλου στην κατακράτηση του αρώματος.

1. Εισαγωγή

Το άμυλο και τα βασικά συστατικά του αμύλου (τροποποιημένο άμυλο, μαλτοδεξτρίνες, β-κυκλοδεξτρίνες) χρησιμοποιούνται ευρέως στην βιομηχανία τροφίμων διατηρώντας και προστατεύοντας τις πτητικές ουσίες. Αυτά μπορούν να ενεργούν σαν προστατευτικοί φορείς του αρώματος, υποκατάστατα λίπους και επίσης σαν σταθεροποιητές γαλακτώματος [42,48]. Το άμυλο φαίνεται πολλά υποσχόμενο για την δυνατότητα προσρόφησης του αρώματος και έτσι πολλοί ερευνητές έχουν δημιουργήσει νέα μικροπορώδη υλικά αμύλου με στόχο τη βελτίωση της διατήρησης του αρώματος [42,49,50,51]. Η ανάστροφη αέρια χρωματογραφία (*IGC*), χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη των αλληλεπιδράσεων αρώματος-αμύλου. Η αποτελεσματική αυτή τεχνική έχει καταστήσει δυνατό το χαρακτηρισμό των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αρωματικών συστατικών και των πολυμερών [42,52,53]. Η μικροδομή των τροφίμων παίζει σημαντικό ρόλο στην διατήρηση του αρώματος [42,54,55]. Σε αυτή τη μελέτη μελετήθηκαν αρχικά τα φυσικά χαρακτηριστικά του αμύλου, όπως το μέγεθος των σωματιδίων και το σχήμα, η ειδική επιφάνεια, η πυκνότητα, η φυσική κατάσταση και η περιεκτικότητα σε νερό. Στη συνέχεια, μελετήθηκε η συγκράτηση των αρωματικών συστατικών σε δέκα ακατέργαστα άμυλα με τη χρήση της *IGC* και στη συνέχεια συσχετίστηκαν με τις δομικές παραμέτρους.

2. Πειραματικό μέρος

2.1 Υλικά και μέθοδοι.

2.1.1 Υλικά.

2.1.1.1 Αρωματικές ενώσεις.

Το *d*-λιμονένιο προέρχεται από την *Rene Laurent (Le Cannet, France)*. Ο εξανικός αιθυλεστέρας, η οκτανόλη και η 1-εξανόλη προέρχονται από τη *Sigma Aldrich Chimie (Saint-Quentin Fallavier, France)*. Η καθαρότητα των αρωματικών ενώσεων κυμαίνεται από το 98% έως 99%.

2.1.2 Άμυλο.

Χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα άμυλα: ένα πρότυπο άμυλο καλαμποκιού με περιεκτικότητα σε αμυλόζη 25%, ένα κηροειδές άμυλο καλαμποκιού (*Waxilys 200*) με λιγότερο από 1% σε αμυλόζη, άμυλο καλαμποκιού μια υψηλή περιεκτικότητα αμυλόζης (*Eurylon 7*) (70-80%), ένα πρότυπο προζελατινοποιημένο άμυλο καλαμποκιού (*PregelFlo M.*), ένα προζελατινοποιημένο άμυλο καλαμποκιού (*PregelFlo C*), ένα πρότυπο ακετυλιωμένο άμυλο καλαμποκιού (*Cleargum MG85*) με βαθμό υποκατάστασης 1,7-2,5% και η μαλτοδεξτρίνη (*Glucidex 12*) με 11-14 ισοδύναμη δεξτρόζη. Αυτά τα επτά άμυλα δόθηκαν από τον *Roquette Freres (Lestrem, France)*.

Τα τρία τροποποιημένα άμυλα προέρχονται από 3 φυσικά άμυλα: πρότυπο, κηροειδή και υψηλής περιεκτικότητας σε αμυλόζη άμυλο καλαμποκιού. Εικοσιπέντε κιλά κάθε φυσικού αμύλου που φέρουν την ετικέτα *Roquette Freres* προέρχονται από τον *Carrechim (Vincennes, France)* και χρησιμοποιούνται για την εξώθηση. Κάθε ένα από τα δέκα δείγματα κοσκινίζεται πριν από την περεταίρω ανάλυση του με την *IGC*.

2.2 Μέθοδοι.

2.2.1 Εξώθηση.

Η περιεκτικότητα του νερού στα τρία φυσικά άμυλα που χρησιμοποιούνται για την εξώθηση (κηροειδής, πρότυπο και υψηλής περιεκτικότητας σε αμυλόζη άμυλο καλαμποκιού) ήταν 14, 12 και 12% αντίστοιχα. Η ταχύτητα παροχής σε άμυλο είναι 35, 25 και 25 kg/h⁻¹ αντίστοιχα. Τα αντίστοιχα ποσοστά έγχυσης του νερού είναι 0,12, 0,48 και 0,48 l/h⁻¹. Αυτό παρέχει άμυλα με περιεκτικότητα σε νερό 17, 16 και 16% αντίστοιχα, πριν την εξώθηση. Η τελική περιεκτικότητα νερού στα εξωθημένα δείγματα αμύλου ήταν 7,7%. Το υλικό που εξωθείται αναπτύσσεται σε κυλίνδρους με 4-mm κυκλική πλάκα. Μετά την ψύξη τα δείγματα συσκευάζονται σε ερμητικά κλειστές πλαστικές σακουλές και αποθηκεύονται στους 4°C. Για κάθε ένα από τα τρία πειράματα, χρησιμοποιήθηκαν 10kg φυσικού αμύλου και 1kg εξωθημένου αμύλου το οποίο λήφθηκε από το μεσαίο κλάσμα, έτσι ώστε να εξασφαλιστεί η σταθερή παράμετρος εξώθησης και έτσι η σταθερή ποιότητα.

Το άμυλο ψύχεται με την κυκλοφορία ροής του νερού και χρησιμοποιείται στη συνέχεια για την απόκτηση μιας λεπτότερης σκόνης. Τέλος, κατά την εξώθηση η σκόνη του αμύλου κοσκινίζεται για την απόκτηση μεγέθους σωματιδίων μεταξύ 40 και 63 μm.

2.2.2 Χαρακτηρισμός αμύλου.

2.2.2.1 Ανίχνευση σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

Κάθε ένα από τα δέκα δείγματα αμύλου (1% w/w) διασπάρθηκαν σε μεθανόλη 100% και αναμιγνύονται για 2 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Το αιώρημα φιλτράρετε με φίλτρο *Buchner* και το άμυλο ξεραίνεται σε κενό σε θερμοκρασία δωματίου για μια νύχτα με ξηραντήρα που περιέχει *silica gel*.

2.2.2.2 Μέγεθος σωματιδίων.

Τα δείγματα του αμύλου διασπάρθηκαν σε αιθανόλη 95% και η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων του αμύλου μετρήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου με διάχυση φωτός, χρησιμοποιώντας ένα *Mastersizer (Malvern Instrument, Orsay, France)*.

2.2.2.3 Ειδική επιφάνεια.

Η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων του αμύλου καθορίστηκε από τον υπολογισμό του ποσού του αζώτου που απορροφώνται από την επιφάνεια του στερεού (V) κάτω από διαφορετικές πιέσεις, στο σημείο βρασμού του αζώτου, χρησιμοποιώντας την *BET* εξίσωση [42,16]. Τουλάχιστον πέντε σημεία (P/P_0 , V) ήταν απεικονισμένα, με σχετικές πιέσεις (P/P_0) που κυμαίνονται μεταξύ 0,03 και 0,2. Πριν από την ανάλυση, τα δείγματα καθαρίζονται για 48 ώρες ώστε να καταλήξουν σε πίεση χαμηλότερη από $20 \mu m Hg$. Η επιφάνεια ενός μορίου αζώτου έχει εκτιμηθεί στα $16,2A^2$.

2.2.2.4 Πυκνότητα.

Η πυκνότητα (P) του ακατέργαστου αμύλου κατά την αεριοχρωματική στήλη καθορίστηκε με τη χρήση της εξίσωσης 1:

$$P = \frac{m}{(V - V_0)} \quad (1)$$

όπου m είναι η μάζα της στατικής φάσης, V ο όγκος της στήλης και V_0 ο διάμεσος όγκος, ο οποίος υπολογίζεται χρησιμοποιώντας:

$$V_0 = t_0 F \quad (2)$$

Όπου t_0 είναι ο χρόνος διατήρησης των μη διατηρούμενων ενώσεων (μεθάνιο) και F η ταχύτητα ροής του φέροντος αερίου.

2.2.2.5 Συμπληρωματικοί χαρακτηρισμοί των τροποποιημένων δειγμάτων.

Η πυκνότητα των δειγμάτων μετρήθηκε με εμβάπτιση κυλίνδρων αμύλου σε ένα δοχείο με σιναπόσπορο, χρησιμοποιώντας τους κανόνες που ανέπτυξε ο *Tharrault* το 1992 [42,56]. Η αύξηση του όγκου των τροποποιημένων δειγμάτων υπολογίστηκε με βάση τις εξισώσεις που περιγράφονται από τον *Launay* (1994) [42,57].

Η φυσική κατάσταση του προϊόντος εξώθησης καθορίστηκε με την χρήση μηχανικής δυναμικής (*DMTA*). Τα τροποποιημένα προϊόντα κόπηκαν ($30*10*8\text{mm}^3$) για να αποκτήσουν σχήμα παραλληλεπίπεδου. Προκειμένου να αποφευχθεί η αφυδάτωση, οι γραμμές λιπαίνονται με Teflon αμέσως πριν την ανάλυση. Οι *DMTA* μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με ένα *Rheometric Scientific DMTA MK II* αναλυτή στους 40°C .

2.2.3 Ανάστροφη χρωματογραφία.

Οι γυάλινες στήλες ($11,5\text{cm}*4,5\text{mm id}$) απενεργοποιήθηκαν με διμεθυλοδιχλωροσιλάνιο (*DMCS*) πριν πακτωθούν με το άμυλο. Το πάκτωμα της στήλης διευκολύνθηκε από την συνδυασμένη εφαρμογή της ηλεκτρικής ανάδευσης και ενός συστήματος κενού. Η μάζα της στατικής φάσης ήταν $0,42\text{g}$ για τα εξωθημένα άμυλα καλαμποκιού υψηλής περιεκτικότητας σε αμυλόζη, $0,74\text{g}$ για την μαλτοδεξτρίνη και $1,15\pm 0,07\text{g}$ για τα άλλα άμυλα. Η στήλη του αμύλου έχει τοποθετηθεί στο κλίβανο *Carlo Erda 6000Vega II* αέριας χρωματογραφίας και συνδέθηκε με το σύστημα έγχυσης και τον ανιχνευτή με απενεργοποιημένο το σωλήνα της *silica gel* ($0,32\text{ mm id}$). Η αέριος χρωματογραφία που είναι εξοπλισμένη με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (*FID*), λειτούργησε σε ισόθερμες συνθήκες σε θερμοκρασία 40°C . Οι θερμοκρασίες στο σημείο εισαγωγής του δείγματος και του ανιχνευτή διατηρήθηκαν στους 250°C . Η ταχύτητα ροής του φέροντος αερίου (αζώτου) ήταν ρυθμισμένη στα $20\text{ml}/\text{min}^{-1}$. Αυτή η ταχύτητα ροής παρέχεται σε πίεση $1,3\text{-}2,2\text{ bar}$ στην κορυφή της στήλης, ανάλογα με το άμυλο ($1,4\pm 0,1\text{ bar}$ για τα εξωθημένα άμυλα και $2,05\pm 0,15\text{ bar}$ για τα άλλα άμυλα). Όλα τα πειράματα έγιναν κάτω από υγρές συνθήκες. Πριν από τα πειράματα, η στήλη κανονικοποιήθηκε για 8 ώρες με το φέρον αέριο για να επιτευχθεί μια σταθερή περιεκτικότητα νερού στο άμυλο σε κατάσταση ισορροπίας, με αποτέλεσμα σταθερούς χρόνους κατακράτησης.

Η ένεση του δείγματος γίνεται σε κατάσταση *splitless* με σύριγγα *Hamilton 0,5μl* (*Supelco, Bellefonte, USA*). Οι χρόνοι κατακράτησης προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας *Borwin 1,2* ως λογισμικό απόκτησης δεδομένων. Η διατήρηση του ειδικού όγκου V_g υπολογίστηκε με χρήση της εξίσωσης 3, όπου:

t (min): είναι ο χρόνος κατακράτησης της διαλυμένης ουσίας

t_0 (min): ο χρόνος κατακράτησης της μη διατηρούμενης ένωσης (μεθανίου),

F (ml/min⁻¹): η ταχύτητα ροής του φέροντος αερίου,

M (g): η μάζα της στατικής φάσης και

T (K): η θερμοκρασία της στήλης.

Ο *James* και ο *Martin* χρησιμοποίησαν τον συντελεστή συμπίεστικότητας j ως παράγοντα για τον υπολογισμό της εξίσωσης 4 όπου P_i και P_o είναι η είσοδος και η έξοδος των πιέσεων αντίστοιχα.

$$V_g = j \frac{(t-t_0)F}{m} \frac{273}{T} \quad (3)$$

$$j = \frac{3 \left(\frac{P_i}{P_o}\right)^2 - 1}{2 \left(\frac{P_i}{P_o}\right)^3 - 1} \quad (4)$$

Όλες οι ενέσεις των αρωματικών ενώσεων έγιναν εις τριπλούν και παρατηρήθηκε μια διακύμανση μικρότερη του 10% μεταξύ των χρόνων κατακράτησης για τις επαναληπτικές ενέσεις. Η διακύμανση από στήλη σε στήλη ήταν χαμηλότερη του 10%.

2.2.4 Περιοικτικότητα σε νερό.

Το αρχικό νερό του αμύλου προσδιορίζεται με ζύγιση των δειγμάτων πριν και μετά την θέρμανση η οποία γίνεται για 1:30 ώρα στους 130 °C. Η περιοικτικότητα σε νερό του αμύλου στη στήλη μετρήθηκε μετά την προετοιμασία και επαληθεύτηκε μετά το πείραμα της *IGC* με ζύγιση της στήλης. Όλα τα περιεχόμενα του νερού που αναφέρθηκαν είναι σε υγρή βάση βάρους.

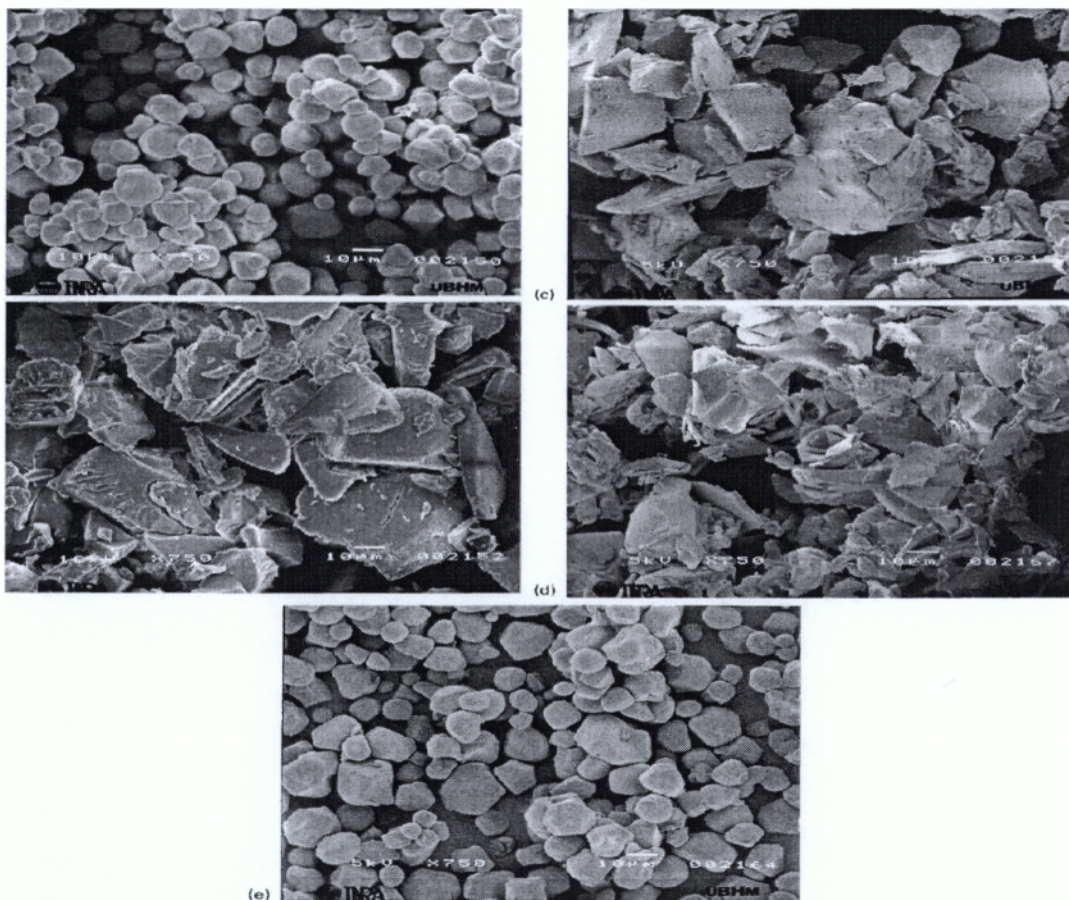
3. Αποτελέσματα

3.1 Χαρακτηρισμός αμύλου.

3.1.1 Μικροσκοπική δομή.

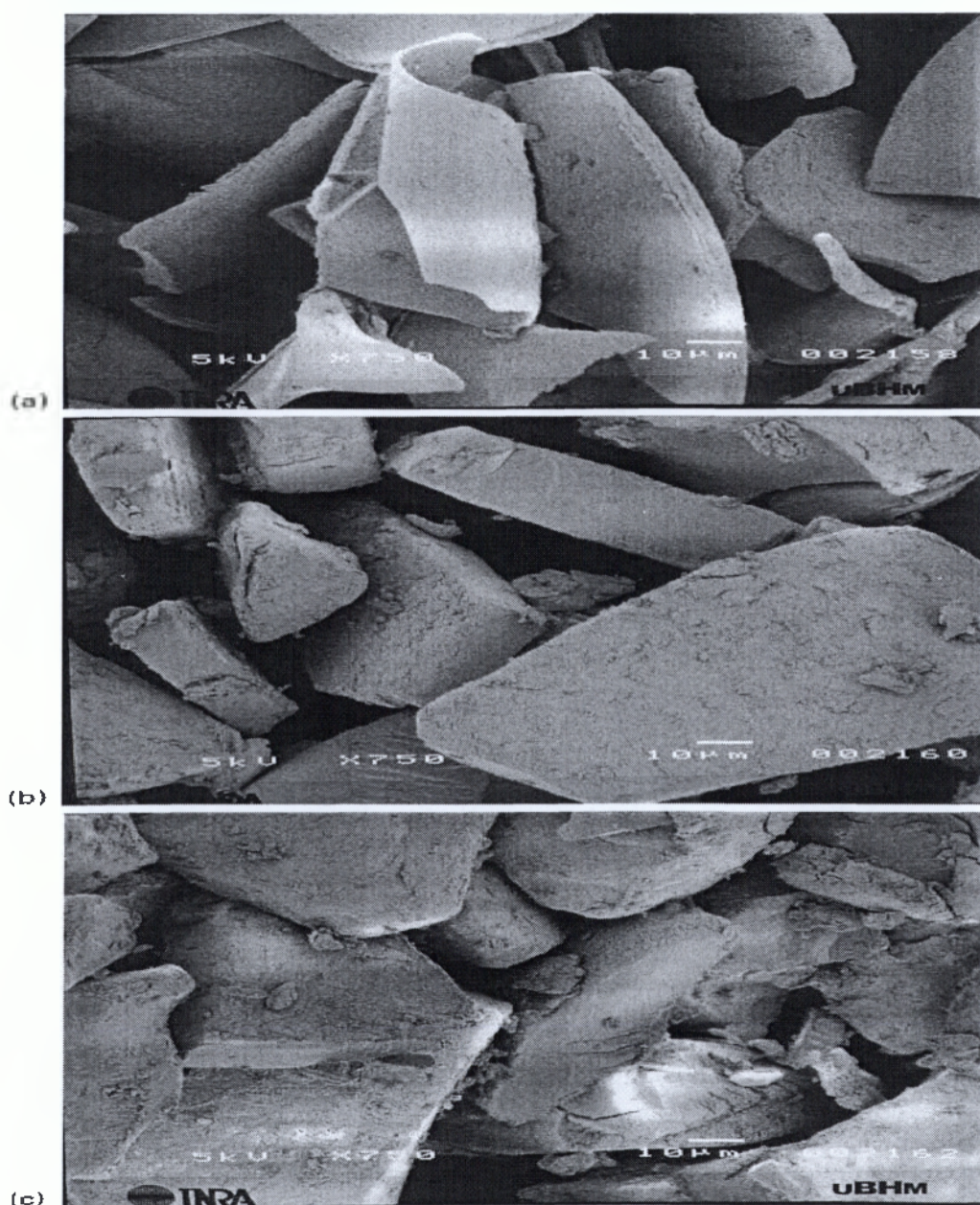
Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης επέτρεψε την παρατήρηση της δομής του αμύλου που παρέχει πληροφορίες σχετικά με το μέγεθος των σωματιδίων, το σχήμα και κυρίως την ακεραιότητα ή την απώλεια της αρχικής κοκκώδης δομής του. Στην εικόνα 3 (a) παρουσιάζονται οι εγγενείς κόκκοι αμύλου καλαμποκιού με στρογγυλά και πολυγωνικά σχήματα. Τα σωματίδια έχουν ένα κανονικό σχήμα και μέγεθος (5-15 μm διάμετρο) και μερικά από αυτά σχηματίζουν αδρανή υλικά. Τα

προζελατινοποιημένα άμυλα παρήχθησαν από άμυλα σε τύμπανο ξηράνσεως. Αυτή η σκληρή φυσική επεξεργασία που προκαλείται από την απώλεια των ακέραιων κόκκων του αμύλου παρατηρήθηκε με σάρωση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο όπως φαίνεται στην εικόνα 3 (b) και (c). Τα σωματίδια έχουν ετερογενή σχήμα και μέγεθος (5-50 μm μάκρος). Η μαλτοδεξτρίνη παράχθηκε από το εγγενή πρότυπο άμυλο καλαμποκιού με μερική ενζυματική υδρόλυση, καθαρισμό και ξήρανση με ψεκασμό. Η φυσική και ενζυμική θεραπεία οδήγησε επίσης στην απώλεια της κοκκώδους δομής του αμύλου. Η ηλεκτρονική σάρωση της μαλτοδεξτρίνης εικόνα 3 (d) μικρογραφικά έδειξε λεπτά φύλλα υλικού. Η ακετυλίωση του αμύλου είναι μια ήπια χημική επεξεργασία η οποία δεν επηρεάζει την ακεραιότητα των κόκκων του αμύλου εικόνα 3 (e). Όπως φαίνεται και στο φυσικό άμυλο καλαμποκιού, τα σωματίδια έχουν μια κανονική μορφή και μέγεθος (5-20 μm διάμετρο).



Εικόνα 3. Σωματίδια καλαμποκιού: α) φυσικό άμυλο καλαμποκιού, β) πρότυπο προζελατινοποιημένο άμυλο καλαμποκιού, γ) προζελατινοποιημένο κηροειδές άμυλο καλαμποκιού, δ) μαλτοδεξτρίνη και ε) ακετυλιωμένο άμυλο καλαμποκιού.

Κατά τη διάρκεια της εξώθησης-ψησίματος των φυτικών αμύλων, οι κόκκοι είναι ζελατινοποιημένοι και λιωμένοι (εικόνα 4 (a)-(c)), στην κύρια μάζα του αμύλου. Τα εξωθημένα σωματίδια ήταν πολύ μεγάλα ($>100 \mu\text{m}$ μακρά) σε σύγκριση με άλλα άμυλα και έχουν αρκετά κανονικό μέγεθος και σχήμα. Τα εξωθημένα σωματίδια υψηλής περιεκτικότητας σε αμυλόζη είναι σε λεπτά θρύμματα, ενώ τα σωματίδια του πρότυπου και του κηροειδούς εξωθημένου αμύλου είναι σε μεγάλα τμήματα (εικόνα 4 (b) και (c)). Τα μικρά τμήματα ($<10 \mu\text{m}$) θα μπορούσαν να διακριθούν μεταξύ των τμημάτων.



Εικόνα 4. Εξωθημένα σωματίδια: α) υψηλής περιεκτικότητας σε αμυλόζη, β) πρότυπο άμυλο καλαμποκιού, γ) κηρώδες άμυλο καλαμποκιού.

3.1.2 Μέγεθος σωματιδίων.

Η σκέδαση του φωτός παρακολουθώντας τον πίνακα 2 έδειξε ότι η κατανομή των σωματιδίων του άμυλου διαφέρει από τις αναμενόμενες τιμές (κοσκίνισμα 40-63 μm) και επίσης από άμυλο σε άμυλο. Η αποδοτικότητα του κοσκίνισματος επηρεάστηκε από το συνυπολογισμό των μικρών σωματιδίων αλλά και από το ακανόνιστο σχήμα τους. Ορισμένα άμυλα έχουν σφαιρικά μόρια (κοκκώδη άμυλα) ενώ άλλα έχουν ορθογώνιο ή τεμαχισμένο σχήμα (εξωθημένα άμυλα). Το εξωθημένο άμυλο καλαμποκιού με υψηλή περιεκτικότητα σε αμυλόζη είναι πιο λεπτό από τα μεγαλύτερα σωματίδια και έτσι εκτίθενται λόγω του μεγάλου μεγέθους τους μετά το κοσκίνισμα.

3.1.3 Ειδική επιφάνεια και πυκνότητα.

Η μέση ειδική επιφάνεια των κόκκων του άμυλου (φυσική και ακετυλιωμένη) είναι $0,44 \pm 0,07 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$. Οι τιμές αυτές είναι παρόμοιες με εκείνες που καθορίζονται από τους *Karathano* και *Saravako* [42,53] για τα κηροειδές και υψηλής περιεκτικότητας σε αμυλόζη άμυλα του καλαμποκιού (0,39 και $0,49 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$).

Με εξαίρεση τα υψηλής περιεκτικότητας σε αμυλόζη άμυλα καλαμποκιού η ειδική επιφάνεια έχει μειωθεί μετά το ψημένο εξωθημένο άμυλο, όπως περιγράφηκε προηγουμένως από τους *Colonna Buleon* [42,59]. Η μαλτοδεξτρίνη και το υψηλής περιεκτικότητας σε αμυλόζη εξωθημένο άμυλο παρουσίασαν υψηλότερη ειδική επιφάνεια ($0,82 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$) και επίσης χαμηλότερη πυκνότητα στο μεγαλύτερο μέρος ($0,41$ και $0,23 \text{ g}/\text{cm}^{-3}$ έναντι $0,63 \pm 0,03 \text{ g}/\text{cm}^{-3}$ για τα άλλα άμυλα). Η ειδική επιφάνεια εξαρτάται από την παρουσία ευγενών πόρων αλλά και από την επιφάνεια των σωματιδίων, η οποία αυξάνεται καθώς η πυκνότητα μειώνεται [42,58], όπως έχει παρατηρηθεί. Επιπλέον, όπως προκύπτει από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης τα σωματίδια της μαλτοδεξτρίνης και της υψηλής περιεκτικότητας σε αμυλόζη στο εξωθημένο άμυλο και στις δύο περιπτώσεις πήρε την μορφή λεπτών τμημάτων που οδηγούν σε υψηλότερη ειδική επιφάνεια.

Πίνακας 2. Φυσικά χαρακτηριστικά αμύλου.

	Μέγεθος των σωματιδίων ^a (μm)	Συγκεκριμένη περιοχή $\pm 0,03(m^{-2}g^{-1})$	Φαινομενική πυκνότητα (g cm ⁻³)	Περιεκτικότητα σε νερό αρχική IGC (%)
Ακετυλιωμένο άμ. καλ.	12-56	0,37	0,59	11,8 7,5
Φυσικό αμ.καλ.	Πρότυπο	10-46	0,40	12,0 \pm 0,5 8 \pm 0,2
	Κηροειδές	10-48	0,46	
	Υψ. αμυλόζη	9-51	0,52	
Προζελατινοποιημένο	Πρότυπο	11-69	0,51	7,5 \pm 0,1 7,1 \pm 0,1
	Κηροειδές	10-64	0,54	
Μαλτοδεξτρίνη		11-59	0,82	5 5
	Πρότυπο	26-108	0,30	
Εξωθημένο	Κηροειδές	42-112	0,20	7,7 \pm 0,1 7,2 \pm 0,1
	Υψ. αμυλόζη	38-140	0,82	

^a: αναφερόμαστε στο 80% των σωματιδίων.

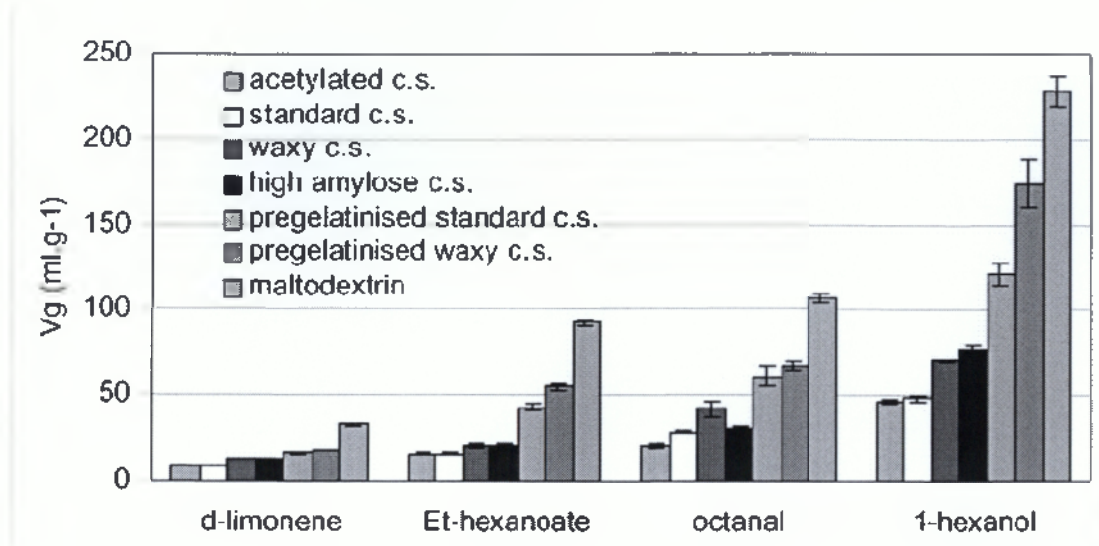
3.1.4 Φυσική κατάσταση.

Η φυσική κατάσταση του ακατέργαστου αμύλου παίζει σημαντικό ρόλο στη διατήρηση του αρώματος [42,60]. Ως εκ τούτου, χρήσιμο είναι να γνωρίζουμε εάν τα άμυλα είναι όλα στην ίδια κατάσταση. Τα κοκκώδη, προζελατινοποιημένα δείγματα και η μαλτοδεξτρίνη είναι στην κρυσταλλική μορφή υπό αυτές τις συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας (40°C) και χαμηλής περιεκτικότητας σε νερό (5-8%), [42,61,62]. Διαπιστώσαμε λοιπόν ότι και τα τρία εξωθημένα δείγματα είναι σε κρυσταλλική κατάσταση υπό αυτές τις συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας με την χρήση *DMTA*.

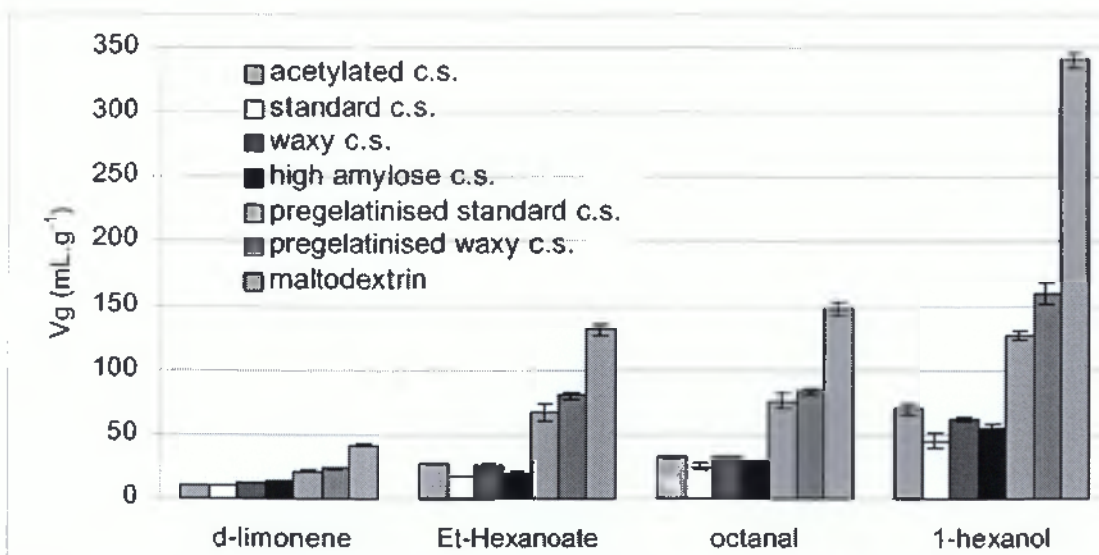
3.1.5 Περιεκτικότητα σε νερό.

Ο πίνακας 2 μας δείχνει την περιεκτικότητα σε νερό του αμύλου πριν και μετά την κανονικοποίηση της στήλης στην *IGC*. Η διαφορά του αμύλου είναι ότι δεν είχε την ίδια αρχική περιεκτικότητα σε νερό (τάξης 5-12%). Αυτή η περιεκτικότητα σε νερό

εξαρτάται από την φύση και την επεξεργασία του αμύλου. Μετά την προετοιμασία της IGC, η περιεκτικότητα του νερού σε κάθε τύπο αμύλου είναι διαφορετική (5-8%) χαμηλότερη ή ίση με την αρχική του περιεχομένου του.



Εικόνα 5. Ειδικός όγκος κατακράτησης (V_g) των αρωματικών συστατικών σε διαφορετικά άμυλα. c.s.: άμυλο καλαμποκιού (υγρές συνθήκες).



Εικόνα 6. Ειδικός όγκος κατακράτησης (V_g) των αρωματικών συστατικών σε διαφορετικά άμυλα. c.s.: άμυλο καλαμποκιού (ξηρές συνθήκες).

3.2 Κατακράτηση αρώματος για τα φυσικά, ακετυλιωμένα, προζελατινοποιημένα άμυλα και την μαλτοδεξτρίνη.

3.2.1 Επιρροή της φύσης και επεξεργασία του αμύλου.

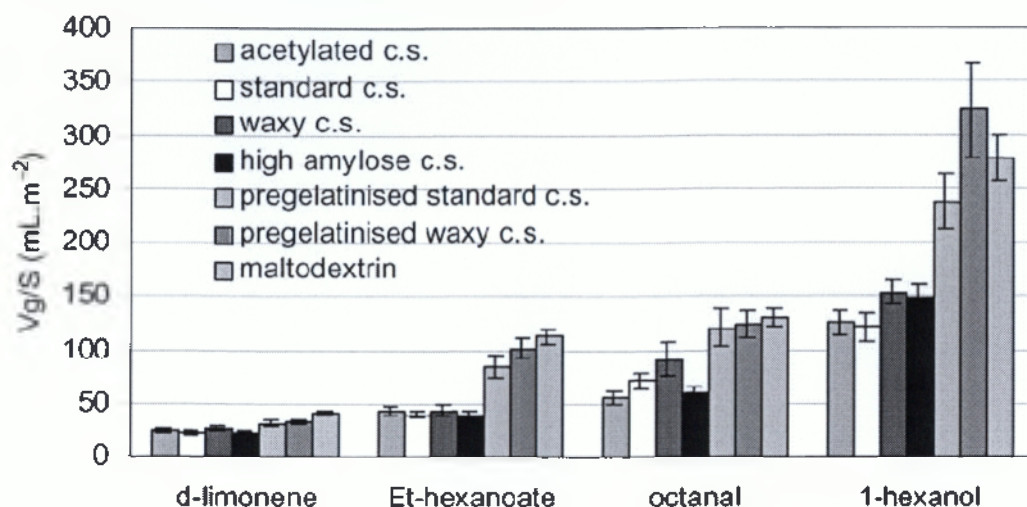
Η διατήρηση των αρωματικών συστατικών μετρήθηκαν σε διαφορετικά άμυλα. Ο ειδικός όγκος κατακράτησης (V_g) των τεσσάρων αρωματικών ενώσεων καταγράφηκαν και για τα επτά άμυλα (εικόνα 3).

Αρχικά, ανεξάρτητα από την μορφή του αμύλου που χρησιμοποιήθηκε, η συγκράτηση έγινε αυξανόμενα με την ακόλουθη σειρά: *d*-λιμονένιο <εξανικός αιθυλεστέρας<οκτάνιο<1-εξανόλη. Η συγκράτηση του αμύλου αυξάνεται ανάλογα με την πολικότητα των γευστικών συστατικών, αφού το άμυλο είναι μια πολική στατική φάση που μπορεί να σχηματίσει δεσμούς υδρογόνου με αρωματικές ενώσεις [43,63]

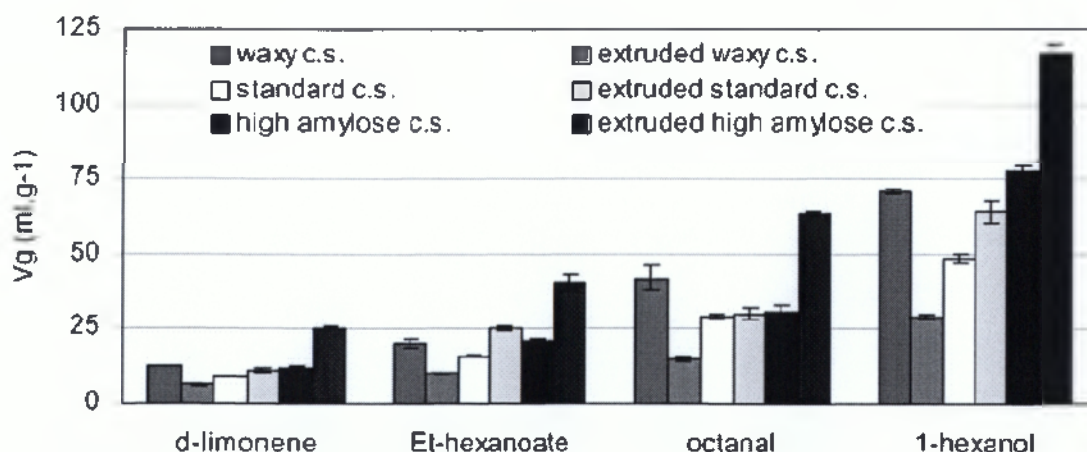
Όσον αφορά την συμπεριφορά του αμύλου, τρεις ομάδες μπορούν να διακριθούν. Στην πρώτη ομάδα περιέχονται τα κοκκώδη άμυλα κάθε είδους, συμπεριλαμβανομένων των ακετυλιωμένων και των τριών φυσικών αμύλων (πρότυπο, κηρωειδή και υψηλής περιεκτικότητας σε αμυλόζη άμυλο καλαμποκιού), στη δεύτερη ομάδα περιέχονται τα προζελατινοποιημένα άμυλα (πρότυπο προζελατινοποιημένο και κηρωειδές άμυλο καλαμποκιού) και στην τρίτη ομάδα, η μαλτοδεξτρίνη. Τα φυσικά άμυλα εμφανίζουν μόνο μικρές διαφορές και η διατήρηση του αρώματος τους δεν ακολούθησε την περιεκτικότητα σε αμυλόζη. Οι αρωματικές ενώσεις ήταν λιγότερο καλοδιατηρημένες από τα κοκκώδη άμυλα. Δόθηκε έμφαση σε ένα ενιαίο σύνθετο άρωμα, όπως η αιθυλική εξανόλη, σε έναν ειδικό όγκο κατακράτησης περίπου 20 ml/g^{-1} στα κοκκώδη άμυλα που προσδιορίστηκαν. Τα άμυλα τα οποία έχουν χάσει την ογκώδη δομή τους, οδηγούν σε υψηλότερους ειδικούς όγκους κατακράτησης για τις αρωματικές ενώσεις. Αυτή είναι η περίπτωση με τα προζελατινοποιημένα άμυλα ($V_g \approx 50 \text{ ml/g}^{-1}$ για την αιθυλική εξανόλη) και ιδιαίτερα για την μαλτοδεξτρίνη ($V_g \approx 90 \text{ ml/g}^{-1}$).

Η περιεκτικότητα σε νερό είναι ένας από τους παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν τη διατήρηση των πτητικών ουσιών. Ως εκ τούτου, σημαντικό είναι να γνωρίζουμε την ακριβή περιεκτικότητα νερού σε κάθε δείγμα αμύλου. Η περιεκτικότητα σε νερό διαφέρει για κάθε υλικό (5-8%). Προκειμένου να διαπιστωθεί αν αυτές οι διαφορές της περιεκτικότητας σε νερό μεταξύ των διαφορετικών δειγμάτων μπορούν να επηρεάσουν τα αποτελέσματα, τα ίδια πειράματα αναπαράγονται υπό ξηρές συνθήκες (ξηρά άμυλα και ξηρό άζωτο) όπου όλα τα

δείγματα έχουν ίδια περιεκτικότητα σε νερό ($\approx 0\%$). Κατά τη σύγκριση των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από τις υγρές συνθήκες (εικόνα 5) και υπό τις ξηρές συνθήκες (εικόνα 6), παρατηρήθηκε ότι ο ειδικός όγκος κατακράτησης των αρωματικών συστατικών σχετικά με τα άμυλα ποικίλουν ανάλογα με την περιεκτικότητα του νερού.



Εικόνα 7. Διατήρηση αρωματικών συστατικών σε διαφορετικά άμυλα τα οποία διορθώνονται από την ειδική επιφάνεια του δείκτη του αμύλου στον ειδικό όγκο κατακράτησης (V_g).



Εικόνα 8. Ειδικός όγκος κατακράτησης των αρωματικών συστατικών στα ακατέργαστα και εξωθημένα άμυλα. c.s: άμυλο καλαμποκιού

Ωστόσο, τα ακατέργαστα άμυλα ταξινομήθηκαν με βάση την ικανότητα τους να διατηρούν τα γευστικά συστατικά. Η ίδια διάταξη ακολουθήθηκε στις ξηρές και τις

υγρές συνθήκες και στις τρεις ομάδες που θα μπορούσαν ακόμα να διακριθούν: φυσικά άμυλα, προζελατινοποιημένα άμυλα και μαλτοδεξτρίνοποιημένα.

Κάτω από αυτές τις πειραματικές συνθήκες (θερμοκρασία και υγρασία) το άμυλο είναι σε κρυσταλλική μορφή και η χαμηλή κινητικότητα των μορίων της αμυλόζης δεν επιτρέπει το σχηματισμό των συμπλοκών ενσωμάτωσης με το άρωμα. Με την *IGC* αποκαλύφθηκε ότι άρωμα-άμυλο αλληλεπιδρούν και αυτό οφείλεται στο φαινόμενο της προσρόφησης το οποίο περιλαμβάνει δεσμούς υδρογόνου. Η μερική διάχυση των αρωματικών συστατικών ευνοήθηκε από την υγρασία του φέροντος αερίου και επίσης, θα μπορούσε να εξαρτάται από την κατανομή των αρωματικών συστατικών μεταξύ της αέριας φάσης και της περιεκτικότητας του νερού στα αρωματικά συστατικά..

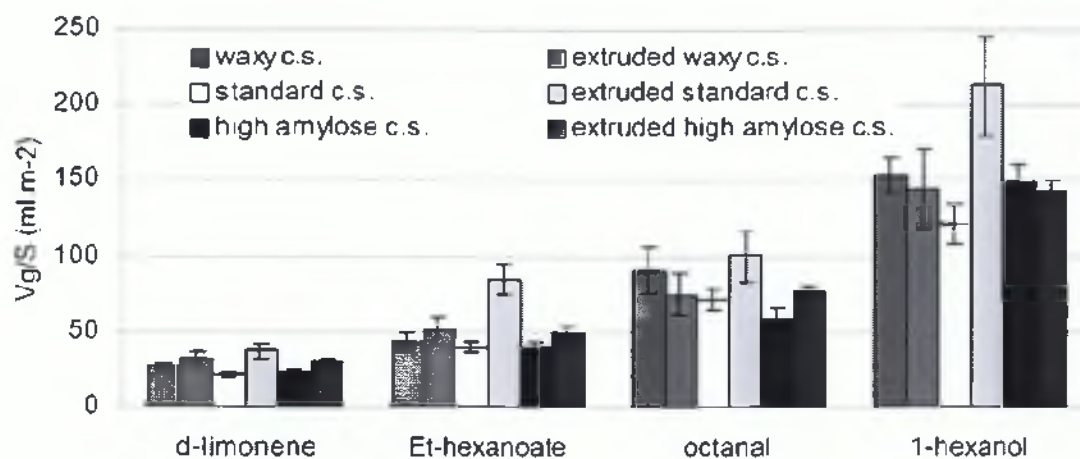
3.2.2 Επιρροή της ειδικής επιφάνειας του αμύλου.

Για να κατανοήσουμε το φαινόμενο της κατακράτησης, η ειδική επιφάνεια του αμύλου συσχετίστηκε με τη διατήρηση των αρωματικών συστατικών (πίνακας 2). Η κατακράτηση του αμύλου αυξήθηκε στην ειδική επιφάνεια του αμύλου, από ακετυλιωμένο άμυλο σε μαλτοδεξτρίνη (πίνακας 2 και εικόνα 5). Οι *Hau et al* [42,17], μέτρησαν την επίδραση της επιφάνειας σιταριού-εξωθημένου αμύλου χρησιμοποιώντας τη στατική ανάλυση του μετώπου και παρατήρησαν μια σημαντική αύξηση της δεσμευτικής ικανότητας, όταν η επιφάνεια αυξήθηκε μετά από την άλεση του εξωθημένου δείγματος.

Η εικόνα 7 δείχνει τη σχέση του ειδικού όγκου κατακράτησης των αρωματικών συστατικών στην ειδική επιφάνεια των αμυλούχων υλικών. Η V_g εκφράζει τη διατήρηση ανά γραμμάριο της στατικής φάσης, το V_g/S τη διατήρηση ανά m^2 της στατικής φάσης. Από τη σύγκριση των εικόνων 5 και 7 προκύπτουν οι διαφορές μεταξύ των εξασθετισμένων αμυλούχων υλικών, ειδικά στην περίπτωση της μαλτοδεξτρίνης, που παρουσιάζει την υψηλότερη ειδική επιφάνεια (πίνακας 2). Οι δύο αυτές ομάδες μπορούν στη συνέχεια να διακριθούν ως εξής: στην ομάδα των κόκκων αμύλου (ακετυλιωμένο και φυσικό άμυλο) και στην ομάδα των μη κοκκωδών αμύλων (προζελατινοποιημένο άμυλο και μαλτοδεξτρίνη). Έτσι η μαλτοδεξτρίνη (εικόνα 5) παρουσιάζει καλύτερη κατακράτηση από το προζελατινοποιημένο άμυλο λόγω της υψηλότερης ειδικής επιφάνειας.

Τα αποτελέσματα αυτά οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η ειδική επιφάνεια του αμύλου παίζει σημαντικό ρόλο στη κατακράτηση των αρωματικών συστατικών. Το άμυλο

χρησιμοποιείται ευρέως ως φορέας γευστικών συστατικών και πραγματοποιούνται πολυάριθμες μελέτες με σκοπό τη βελτίωση του πορώδους του και συγκεκριμένα στο άμυλο, ως εκ τούτου και για την προσρόφηση των αρωματικών συστατικών [42,64]. Έτσι τα μικροπορώδη υλικά που έχουν ληφθεί από την ζελατινοποίηση του αμύλου και την ξήρανσή του με αιθανόλη, παράγουν ειδικές επιφάνειες των $50 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ [42,49] και των $100 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ [42,51] και βελτιώνουν σημαντικά την κατακράτηση των αρωματικών συστατικών.



Εικόνα 9. Διατήρηση των αρωματικών συστατικών στα ακατέργαστα και εξωθημένα άμυλα τα οποία θα διορθωθούν στην ειδική επιφάνεια του αμύλου, ανάλογα του ειδικού όγκου κατακράτησης (V_g).

Πίνακας 3. Φυσικά χαρακτηριστικά κατακράτησης των εξωθημένων αμύλων και της 1-εξανόλης.

Εξωθημένο άμυλο καλαμποκτού	Υψηλή αμυλόζη	Πρότυπο	Κηροειδές
Εξωθημένη πυκνότητα (gcm^{-3})	0,047	0,230	0,177
Ογκομετρική διαστολή	9,54	1,95	2,47
Ειδική επιφάνεια (m^2g^{-1})	0,82	0,30	0,20
V_g της 1-εξανόλης (ml g^{-1})	120	65	30

Ωστόσο, η ειδική επιφάνεια δεν είναι ο μόνος παράγοντας που επηρεάζει τη διατήρηση των αρωματικών συστατικών. Άλλες παράμετροι που μπορούν να συμμετέχουν, είναι η προσβασιμότητα των μακρομορίων του αμύλου στις αρωματικές ενώσεις. Στα φυσικά άμυλα, τα μακρομόρια του αμύλου (αμυλόζη και αμυλοπηκτίνη) συνδέονται σε κοκκώδη ενώσεις. Όταν υποβάλλονται σε σημαντικές επεξεργασίες, οι κόκκοι του αμύλου διαταράσσονται και οι αλυσίδες της αμυλόζης και της αμυλοπηκτίνης καθίστανται πλέον διαθέσιμες σε αρωματικές ενώσεις. Αυτό μπορεί να εξηγήσει την υψηλότερη διατήρηση των αρωματικών συστατικών σε μη κοκκώδη άμυλα από ότι στα κοκκώδη.

3.3 Διατήρηση αρωματικών συστατικών σε φυσικά και εξωθημένα άμυλα.

3.3.1 Επιρροή της εξώθησης για την διατήρηση των αρωματικών συστατικών.

Η διατήρηση των αρωματικών συστατικών στα τρία φυσικά άμυλα συγκρίθηκε με την διατήρηση των τριών αντίστοιχων εξωθημένων αμύλων (εικόνα 8). Για τις τέσσερις αρωματικές ενώσεις, μια σημαντική μείωση της V_g παρατηρήθηκε μετά την εξώθηση για το κηροειδές άμυλο καλαμποκιού ($70-30 \text{ ml/g}^{-1}$ για την 1-εξανόλη), στο πρότυπο άμυλο καλαμποκιού δεν παρατηρήθηκε σημαντική μεταβολή ($50-65 \text{ ml/g}^{-1}$) και τέλος παρατηρήθηκε μια έντονη αύξηση στα υψηλής περιεκτικότητας σε αμυλόζη άμυλα καλαμποκιού ($80-120 \text{ ml/g}^{-1}$). Αν επικεντρωθούμε στα εξωθημένα άμυλα, παρατηρούμε ότι η διατήρηση αυξήθηκε με την περιεκτικότητα σε αμυλόζη.

3.3.2 Επιρροή της διάστασης της ειδικής επιφάνειας.

Προκειμένου να κατανοήσουμε καλύτερα τα φαινόμενα συγκράτησης των αρωματικών συστατικών μελετήθηκαν (πίνακας 3) ως συνάρτηση των διαφανικών ιδιοτήτων και της ειδικής επιφάνειας. Η αύξηση του όγκου στα δείγματα με υψηλή περιεκτικότητα σε αμυλόζη και το τήγμα του αμύλου, είναι πέντε και τέσσερις φορές υψηλότερα από εκείνα του πρότυπου και του κηροειδούς τήγματος αμύλου. Κατά τη διαδικασία εξώθησης, τα δείγματα υψηλής περιεκτικότητας σε αμυλόζη, διογκώθηκαν περισσότερο από τα κηροειδή και τα τυποποιημένα δείγματα, οδηγώντας σε μια χαμηλότερη πυκνότητα. Ως εκ τούτου, τα τοιχώματα ανάμεσα στις κυψελίδες του αέρα ήταν λεπτότερα στα εξωθημένα προϊόντα υψηλής περιεκτικότητας σε αμυλόζη, οδηγώντας σε πιο λεπτά τμήματα μετά την άλεση και συνεπώς σε μια υψηλότερη ειδική επιφάνεια ($0,82 \text{ ml/g}^{-1}$ μέχρι $0,30$ και $0,20 \text{ ml/g}^{-1}$

για το πρότυπο και το κηροειδές εξωθημένο άμυλο). Το φαινόμενο αυτό επιβεβαιώθηκε από τα ηλεκτρονικά μικροσκοπία σάρωσης (εικόνα 4 (a)-(c)).

Αν το V_g διορθωθεί στην ειδική επιφάνεια του αμύλου (εικόνα 9), όλα τα άμυλα (φυσικά και εξωθημένα) παρουσιάζουν την ίδια κατακράτηση, ($V_g/S = 135 \pm 15 \text{ ml m}^{-2}$ για την 1-εξανόλη), εκτός από το πρότυπο εξωθημένο άμυλο καλαμποκιού κατά το οποίο οι αρωματικές ενώσεις και ιδιαίτερα η αιθυλική εξανόλη και η 1-εξανόλη παρουσιάζουν την μεγαλύτερη κατακράτηση ($V_g = 215 \text{ ml/m}^{-2}$ για την 1-εξανόλη).

Πίνακας 4. Αναλογία της ειδικής κατακράτησης της 1-εξανόλης (V_g) σχετικά με το άμυλο και με το πρότυπο άμυλο καλαμποκιού (V_g standard).

Υλικά αμύλου	V_g/V_g standard
Εξωθημένο κηροειδές άμυλο καλαμποκιού	0,60
Ακετυλιωμένο άμυλο καλαμποκιού	0,96
Πρότυπο άμυλο καλαμποκιού	1,00
Εξωθημένο πρότυπο άμυλο καλαμποκιού	1,32
Κηροειδές άμυλο καλαμποκιού	1,46
Υψηλής αμυλόζης άμυλο καλαμποκιού	1,60
Εξωθημένο υψηλής αμυλόζης άμυλο καλαμποκιού	2,42
Προζελατινοποιημένο πρότυπο άμυλο καλαμποκιού	2,50
Προζελατινοποιημένο κηροειδές άμυλο καλαμποκιού	3,60
Μαλτοδεξτρίνη	4,70

Αυτά τα αποτελέσματα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η ειδική επιφάνεια είναι ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει τη διατήρηση των αρωματικών συστατικών στο εξωθημένο άμυλο. Εδώ λοιπόν, τα εξωθημένα άμυλα επηρεάζονται από την μακροσκοπική κυψελιδική δομή των εξωθημένων αμύλων η οποία με την σειρά της εξαρτάται από τις παραμέτρους εξώθησης και την περιεκτικότητα σε αμυλόζη των φυσικών αμύλων.

3.4 Σύγκριση των 10 αμύλων όσον αφορά την ικανότητά τους να διατηρούν τα αρωματικά συστατικά.

Η λειτουργική ομάδα της 1-εξανόλης επιλέχθηκε για να συγκριθούν τα άμυλα εξαιτίας της σημαντικής διατήρησής της λόγω του οινοπνεύματος. Τα άμυλα ταξινομήθηκαν κατά αύξουσα σειρά (πίνακας 4) ως προς την ικανότητά τους να διατηρούν αυτό το μόριο, λαμβάνοντας το πρότυπο άμυλο καλαμποκιού ως υλικό αναφοράς. Τα πιο αποτελεσματικά υλικά για την διατήρηση των γευστικών συστατικών είναι καταρχάς η μαλτοδεξτρίνη, κατά δεύτερο λόγω, το προζελατινοποιημένο κηροειδές άμυλο καλαμποκιού, τρίτον το προζελατινοποιημένο πρότυπο και τέλος το εξωθημένο υψηλής περιεκτικότητας σε αμυλόζη άμυλο καλαμποκιού.

4. Συμπεράσματα

Η *IGC* επέτρεψε τη μέτρηση για το ποσοστό διατήρησης του αρώματος σε διαφορετικά άμυλα. Η συγκράτηση των αρωματικών συστατικών αυξήθηκε με την πολικότητα των μορίων τους και δεν ακολούθησαν την περιεκτικότητα σε αμυλόζη του αρχικού αμύλου. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι αλληλεπιδράσεις αρώματος-αμύλου προέρχονται κυρίως από την απορρόφηση, φαινόμενο που περιλαμβάνει δεσμούς υδρογόνου και όχι σύμπλοκα ενσωμάτωσης.

Η κατακράτηση των αρωματικών συστατικών μετριέται με την *IGC* η οποία έδειξε καλή συσχέτιση με τα φυσικά χαρακτηριστικά των υλικών του αμύλου και ιδιαίτερα την ειδική επιφάνεια. Η διατήρηση των αρωματικών συστατικών αυξάνεται σύμφωνα με την ειδική επιφάνεια του αμύλου.

Γνωρίζοντας ότι η δομή επηρεάζει την συγκράτηση των αρωματικών συστατικών, θα μπορούσε να είναι σπουδαίου ενδιαφέροντος για την βιομηχανία τροφίμων. Η επιλογή του φορέα, επιτρέπει βελτίωση σε συγκεκριμένες ιδιότητες του φορέα (ειδική επιφάνεια και πορώδες) και τη βελτιστοποίηση των συνθηκών για την επεξεργασία των τροφίμων.

Κεφάλαιο 5^ο: Χρήση της ανάστροφης αέριας χρωματογραφίας με έλεγχο της υγρασίας του φέροντος αερίου που χαρακτηρίζει τις αλληλεπιδράσεις αρώματος-αμύλου.

1. Εισαγωγή.

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αρωματικών συστατικών και των συστατικών των τροφίμων διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην αντίληψη των γευστικών συστατικών. Η γνώση αυτών των αλληλεπιδράσεων είναι χρήσιμη για τη βελτίωση της διαδικασίας και της αρωματικής ύλης των προϊόντων διατροφής [41,65]. Οι υδατάνθρακες, και κυρίως το άμυλο, βρίσκονται σε όλα τα τρόφιμα χαμηλής περιεκτικότητας σε νερό, όπως προϊόντα με βάση τα δημητριακά. Αυτά επίσης χρησιμοποιούνται ευρέως ως σταθερή υποστήριξη των αρωματικών συστατικών [41,66] και ως υποκατάστατα λίπους [41,67]. Η πολύπλοκη ενσωμάτωση του αμύλου σε διαφορετικές αρωματικές ενώσεις έχουν χαρακτηριστεί από αμπερομετρικές ογκομετρήσεις με ιώδιο [41,68,69], με διάθλαση ακτίνων X και σάρωση διαφορετικής θερμιδομετρίας [41,70]. Οι παράμετροι που αλληλεπιδρούν γενικά έχουν μετρηθεί με διαλύματα αμύλου, στατικής υπερκείμενης φάσης [41,38] ή με μεθόδους εκχύλισης [41,71]. Οι *Hau, Gray* και *Taylor* [41,72], απέδειξαν την ύπαρξη των αλληλεπιδράσεων μεταξύ του φυσικού αμύλου και των αρωματικών συστατικών. Επιπλέον, οι *Hau et al.* [41,44] απέδειξαν ότι η φυσική κατάσταση του εξωθημένου αμύλου, καθώς και η περιεκτικότητα νερού έχουν επίδραση στους πτητικούς δεσμούς. Η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε είναι η ανάστροφη αέρια χρωματογραφία (*IGC*) η οποία έχει ήδη χρησιμοποιηθεί για την μελέτη των αλληλεπιδράσεων μεταξύ πολυμερών και μονομερών [41,73], μεταξύ των αρωματικών συστατικών και των πολυμερών συσκευασιών των τροφίμων [41,53,74], όπως επίσης και μεταξύ αρωματικών συστατικών και υδατανθράκων [41,52]. Η προσρόφηση του νερού και της αιθανόλης σε πολυσακχαρίτες (άμυλο, πηκτίνες) έχει δοκιμαστεί ευρέως με αυτή την τεχνική [41,75,76,77,78]. Στις περισσότερες *IGC* μελέτες, το δείγμα αναμιγνύεται με υλικά όπως υαλοβάμβακα ή *Chromosorb* [41,75,77] ή επικαλυμμένα με γυάλινα σφαιρίδια [41,73], προκειμένου να μειωθεί η πτώση της πίεσης στη στήλη. Ωστόσο, η δεύτερη ανάμιξη των ρευστών με το άμυλο μπορεί να επηρεαστεί από τις

παραμέτρους διατήρησης. Σε αυτή τη μελέτη, το φυσικό άμυλο καλαμποκιού χρησιμοποιήθηκε ως στατική φάση. Για να διατηρηθεί η αρχική περιεκτικότητα σε νερό του φυσικού αμύλου δημιουργήθηκε σύστημα για να υγράνει το φέρον αέριο. Για την αξιολόγηση της επίδρασης του νερού στις αλληλεπιδράσεις αρώματος-αμύλου μετρήθηκε η διατήρηση των αρωματικών συστατικών σε άμυλο καλαμποκιού κάτω από ξηρές και υγρές συνθήκες.

2. Πειραματικό μέρος

2.1. Υλικά και μέθοδοι.

2.1.1 Υλικά.

2.1.1.1 Πτητικές ενώσεις.

Οι πτητικές ενώσεις που ελήφθησαν από τη *Sigma Aldrich Chimie (Saint Quentin Fallavier, France)* είναι: 1-εξανόλη, 2-εξανόλη, εξανάλη, επτανάλη, οκτανάλη, 2(E)-εξανάλη, 2(E)-επτενάλη, 2(E)οκτενάλη, 2-εξανόνη, κυκλοεξανόνη, αιθυλική εξανόλη, οκτάνιο, δεκάνιο και δωδεκάνιο. Το εννεάνιο, δεκάνιο, βουτανόλη και πεντανόλη ελήφθησαν από την *Merck (Nogent sur Marne, France)*, η βενζαλδευδη και το *d*-λιμονένιο ελήφθησαν από τη *Rene Caurent(La Cannel, France)*. Η καθαρότητα των αρωματικών συστατικών κυμαίνεται από το 95 έως 99%.

2.1.2 Άμυλο.

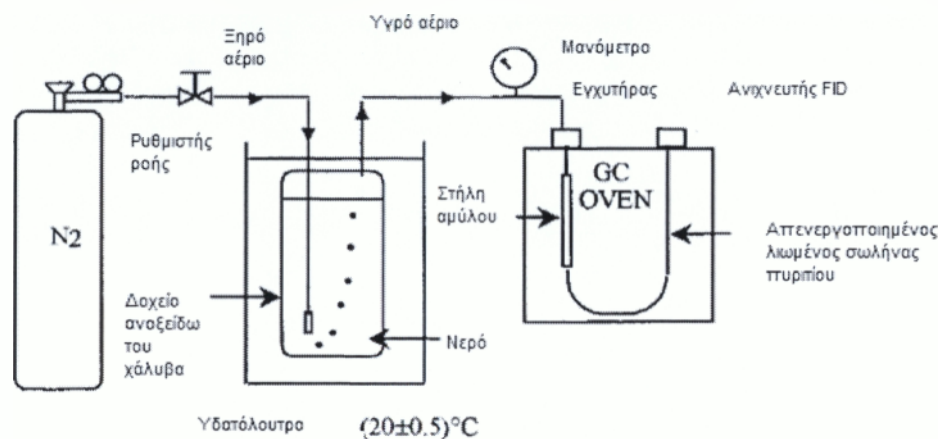
Το άμυλο καλαμποκιού έχει περιεκτικότητα σε αμυλόζη 70-80% και λιγότερο από 1% σε εκχυλισμένα λιπίδια (*Roquette Freres, Lestrem, France*). Το κοσκινισμένο άμυλο απέκτησε μέγεθος σωματιδίων μεταξύ των 40 και 63μm.

2.2 Μέθοδοι.

2.2.1 Ανάστροφη αέρια χρωματογραφία.

Οι γυάλινες στήλες (11,5cm*4,5cm id.) απενεργοποιήθηκαν για να γεμίσουν με άμυλο. Η πλήρωση των στηλών έχει διευκολυνθεί με το συνδυασμό ηλεκτρικής ανάδευσης και ενός συστήματος κενού. Η μάζα της στατικής φάσης είναι $1,15 \pm 0,01$ g. Η αέρια χρωματογραφία, εφοδιασμένη με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (*FID*), λειτούργησε σε ισόθερμες συνθήκες σε θερμοκρασία 40°C. Οι θερμοκρασίες στο σημείο εισόδου της στήλης και στον ανιχνευτή διατηρήθηκαν στους 250°C. Ο ρυθμός

ροής του αζώτου ρυθμίζεται στα 20ml ανά min^{-1} με παρεχόμενη ταχύτητα πίεσης στα $2,1\text{bars}$ στην κορυφή της στήλης η οποία μετράται με μανόμετρο ακριβείας. Για τα πειράματα που εκτελούνται υπό υγρές συνθήκες, το φέρον αέριο σε αναλογία 19:1 βρίσκεται σε δοχείο ανοξειδωτου χάλυβα ανθεκτικού στην πίεση (*Paar, USA*) γεμάτο με νερό ($16:1,40\text{ cm}$ υψηλότερη) (εικόνα 10).



Εικόνα 10. Η IGC είναι στημένη με ελεγχόμενη ροή του φέροντος αερίου.

Το δοχείο διατηρείται σε θερμοκρασία $20\pm 0,5^\circ\text{C}$ ρυθμιζόμενη από υδατόλουτρο. Με αυτό το σύστημα επιτεύχθηκε η ροή του αζώτου στα $56\pm 3\%$ της σχετικής υγρασίας (RH) κάτω από $2,1\text{bars}$ πίεσης.

Η σχετική υγρασία του φέροντος αερίου προσδιορίζεται με ζύγιση του νερού που παγιδεύεται στη στήλη που περιέχει κόκκους θειϊκού χαλκού. Για να μετρηθεί η σχετική υγρασία κάτω από τα $2,1\text{bars}$, η στήλη του θειϊκού χαλκού έχει τοποθετηθεί μεταξύ του υγρανήρα και της στήλης με το άμυλο (εικόνα 11). Η σχετική υγρασία του αζώτου σε ατμοσφαιρική πίεση έχει μετρηθεί χωρίς τη στήλη του αμύλου. Οι καθαρές πτητικές ενώσεις ($0,05\ \mu\text{l}$) εμβολιάστηκαν. Η διατήρηση του όγκου V_g υπολογίστηκε με τη χρήση της εξίσωσης 1, όπου:

t (min): είναι ο χρόνος κατακράτησης της διαλυμένης ουσίας

t_o (min): είναι ο χρόνος κατακράτησης των μη κατακρατούμενων ενώσεων (μεθάνιο)

F ($\text{ml}/\text{min}^{-1}$): είναι η ταχύτητα ροής του φέροντος αερίου

m (g): είναι η μάζα της στατικής φάσης

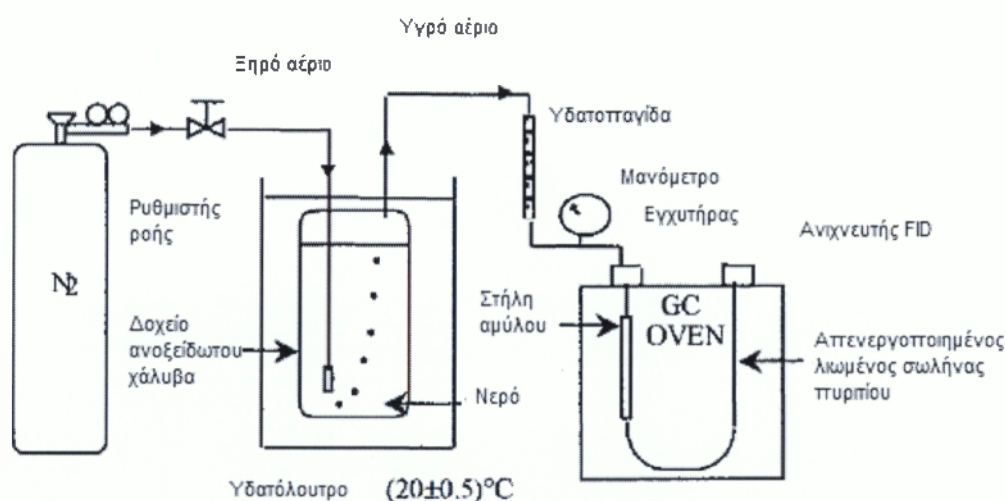
T (k): είναι η θερμοκρασία της στήλης.

Ο *James* και ο *Martin* υπολόγισαν τον συντελεστή συμπίεστικότητας (*j*) χρησιμοποιώντας την εξίσωση 2, όπου P_i και P_o είναι οι πιέσεις εισόδου και εξόδου, αντίστοιχα.

$$Vg = j \frac{(t-t_o)F}{m} \frac{273}{T} \quad (1)$$

$$j = \frac{3 \left(\frac{P_i}{P_o} \right)^2 - 1}{2 \left(\frac{P_i}{P_o} \right)^3 - 1} \quad (2)$$

Η διατήρηση των δεικτών του αμύλου έχουν υπολογιστεί με βάση της σειράς των C8-C12 αλκανίων.



Εικόνα 11. Η IGC είναι στημένη για την μέτρηση της ύγρανσης του φέροντος αερίου κάτω από 2,1 bars.

3. Αποτελέσματα

3.1 Βελτιστοποίηση της IGC τεχνικής.

Η αρχική περιεκτικότητα σε νερό του φυσικού αμύλου καλαμποκιού ήταν 12,5%(w/w). Με την χρήση της IGC υπό ξηρές συνθήκες (ξηρό άζωτο), μια σημαντική αφυδάτωση των ακατέργαστων αμύλων εμφανίζεται. Η απώλεια βάρους είναι περίπου 8% στους 40°C μετά από ένα όγκο 10 προς 1 αζώτου το οποίο πέρασε μέσα από τη στήλη. Αυτό οδήγησε στη μεταβολή του ρυθμού ροής και των χρόνων κατακράτησης. Για την επίλυση αυτών των προβλημάτων μειώθηκε η αφυδάτωση του αμύλου από την ύγρανση του φέροντος αερίου. Η σχετική υγρασία του αζώτου

εξαρτάται από την πίεση και κυρίως τη θερμοκρασία και έτσι το σύστημα ύγρανσης πρέπει να είναι θερμοστατικό. Η θερμοκρασία των κιβωτίων $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$ πρέπει να είναι χαμηλότερη από την θερμοκρασία δωματίου ($22-29^\circ\text{C}$) για να αποφευχθεί η συμπύκνωση του νερού στους σωλήνες σύνδεσης.

Η Σ.Υ. υπολογίστηκε με τη σύγκριση αυτή των υπολογιζόμενων τάσεων ατμού με τους πίνακες των κορεσμένων τάσεων ατμού του νερού (P_{Vsat}) [41,79] στους 20°C (εξίσωση 6). Αν υποθέσουμε λοιπόν την ιδανική συμπεριφορά του φυσικού αερίου και η τάση των ατμών του νερού (P_V) έχει υπολογιστεί τότε μπορούμε να υπολογίσουμε το συνολικό ποσό το νερού που συλλέγεται (M_{H_2O}), το συνολικό όγκο του φέροντος αερίου (V_{N_2}) που πέρασε μέσα από τη στήλη, τη πίεση του αερίου (P) και τη θερμοκρασία (T) εξίσωση 3-5.

$$P_V = \frac{wP}{w + \left(\frac{M_{H_2O}}{M_{N_2}}\right)} \quad (3)$$

$$w = \frac{m_{H_2O}}{m_{N_2}} \quad (4)$$

Όπου: w είναι η αναλογία της ανάμιξης, η μάζα του νερού σε σχέση με το βάρος του ξηρού αζώτου, m_{N_2} είναι το βάρος του ξηρού αζώτου, M_{H_2O} και M_{N_2} είναι αντίστοιχα, η μοριακή μάζα του νερού και του αζώτου.

$$m_{N_2} = \frac{PV_{N_2}M_{N_2}}{RT} \quad (5)$$

$$RH(\%) = \frac{P_V}{P_{Vsat}} * 100 \quad (6)$$

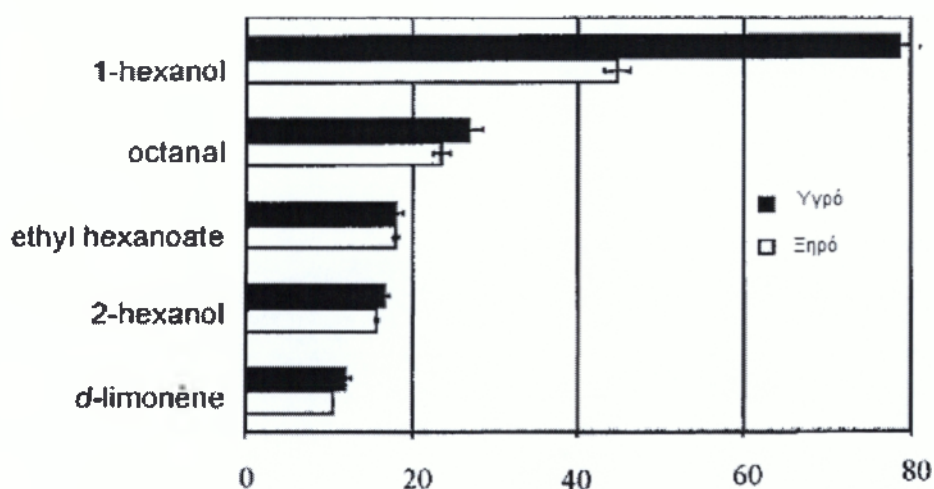
Η μετρούμενη σχετική υγρασία του αζώτου υπό ατμοσφαιρική πίεση, χωρίς την στήλη του αμύλου είναι $95 \pm 3\%$, η οποία πλησιάζει την τιμή κορεσμού (100% Σ.Υ.). Αυτό αποδεικνύει την αποτελεσματικότητα του συστήματος ύγρανσης υπό ατμοσφαιρική πίεση. Όταν η στήλη του αμύλου είναι συνδεδεμένη, η παρεχόμενη πίεση ($2,1 \text{ bars}$) μείωσε την σχετική υγρασία στο $56 \pm 3\%$.

Η αφυδάτωση του αμύλου μειώθηκε όταν η *IGC* εφαρμόστηκε κάτω από συνθήκες υγρασίας. Η απώλεια βάρους είναι μόνο 2,5 αντί για 8% στις ξηρές συνθήκες. Έτσι, η υγρασία του αμύλου διατηρείται σε σταθερή τιμή των 10% κατά τη διάρκεια όλων των πειραμάτων. Σε ημιδυναμικές συνθήκες (καταψύκτη με ήπια κυκλοφορία αέρα πάνω από το δείγμα), η σχετική υγρασία 56% είναι επαρκής για να παρέχει μια περιεκτικότητα σε νερό 14% σε άμυλο στους 40°C , όπως φαίνεται από την ισόθερμη καμπύλη προσρόφησης του νερού για το άμυλο καλαμποκιού [41,80]. Στις δυναμικές συνθήκες όμως της *IGC*, η υγρασία του αμύλου είναι χαμηλότερη (10 αντί για 14%).

3.2 Διατήρηση αρωματικών συστατικών στο άμυλο.

3.2.1 Επίδραση του νερού

Η κατακράτηση των αρωματικών συστατικών του αμύλου συγκρίθηκαν χωρίς υγρασία και υπό υγρές συνθήκες (εικόνα 12). Οι ξηρές συνθήκες (ξηρό άζωτο) αντιστοιχούν στο 4,5% περιεκτικότητας σε νερό του αμύλου. Οι υγρές συνθήκες (άζωτο με 56% σχετική υγρασία) αντιστοιχούν σε 10% περιεκτικότητα σε νερό στο άμυλο. Όλες οι ενέσεις των αρωματικών συστατικών έγιναν εις τριπλούν και παρατηρήθηκε λιγότερο από 6% μεταβολή στους χρόνους κατακράτησης κατά τις επαναληπτικές ενέσεις.



Εικόνα 12. Ειδικός όγκος κατακράτησης των αρωματικών συστατικών σε άμυλο καλαμποκιού κάτω από ξηρές και υγρές συνθήκες. Ξηρές συνθήκες: ξηρό άζωτο 4,5% περιεκτικότητα νερού στο άμυλο. Υγρές συνθήκες: 56±3 σ. χ. του αζώτου, 10% περιεκτικότητα νερού στο άμυλο.

Ο ειδικός όγκος κατακράτησης γενικά είναι υψηλότερος κάτω από υγρές συνθήκες. Η διαφορά είναι ιδιαίτερα υψηλή για την 1-εξανόλη, αρκετά υψηλή για την οκτανάλη και χαμηλότερη για τις άλλες ενώσεις. Το νερό έχει μεγαλύτερη επιρροή στις διατηρούμενες ενώσεις. Οι ενώσεις αυτές παρουσιάζουν ισχυρή προσρόφηση στο άμυλο μέσω του σχηματισμού των δεσμών υδρογόνου. Με παρουσία του νερού ενισχύεται η δραστηριότητα του αμύλου και έτσι οι δυνατότητες προσρόφησης.

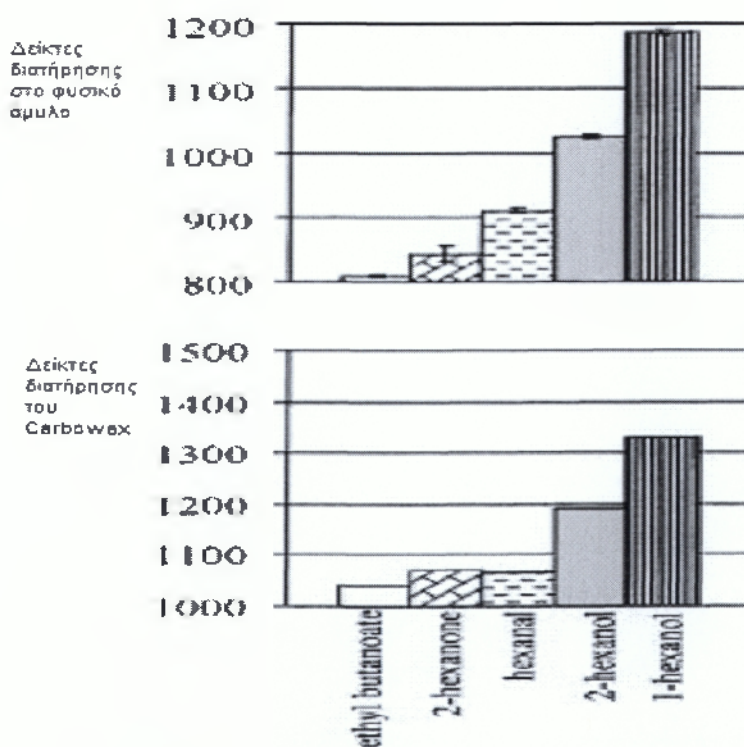
Η παρουσία του νερού έχει μεγάλη επίδραση στην αλληλεπίδραση του αρώματος και των υδατανθράκων. Οι *Hau et al.*[41,44] βρήκαν μια δεσμευτική αύξηση του

ποσοστού για τα ακετυλιωμένα και εξωθημένα άμυλα με την αύξηση της περιεκτικότητας νερού στο άμυλο (19-43%). Το άμυλο είναι ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές, που αποτελείται από υψηλά διακλαδισμένα μόρια αμυλοπηκτίνης (κρυσταλλική φάση) και γραμμικά μόρια αμυλόζης (άμορφη φάση), τα οποία συνδέονται με κοκκώδη ενώσεις.

Το φυσικό άμυλο καλαμποκιού που δοκιμάστηκε περιείχε γύρω στο 75% αμυλόζης. Αυτό το άμυλο ήταν κυρίως άμορφο και στην κρυσταλλική του μορφή περιείχε νερό. Το νερό παίζει σημαντικό ρόλο στις φυσικές ιδιότητες του αμύλου [41,81]. Επίσης, ασκεί πλαστικοποίηση η οποία επιδρά στα πολυμερή αντικαθιστώντας τους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των μορίων του νερού και των αλυσίδων αμυλόζης με δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των μορίων του νερού και των κατάλοιπων της γλυκόζης. Για την περιεκτικότητα σε νερό μεταξύ 0 και 10%, το νερό καθορίζει σημαντικά τα όρια του υδρογόνου στις ομάδες του υδροξυλίου στα μακρομόρια του αμύλου και είναι οργανωμένα σε επίπεδες μονομοριακές επιφάνειες. Τα μόρια του νερού με σταθερά διαδοχικά στρώματα με ασθενεστερά τα όρια υδρογόνου έχουν περιεκτικότητα σε νερό μεταξύ 10 και 65%. Το 'ελεύθερο' νερό, μπορεί να συμπεριφερθεί ως διαλύτης για τα άλλα μόρια, διευκολύνοντας τη διάδοση τους μέσω του ακατέργαστου αμύλου. Κάτω από ξηρές συνθήκες, το άμυλο περιέχει μόνο 4,5% νερό. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αρωματικών συστατικών και του αμύλου οδηγούν σε ένα φαινόμενο προσρόφησης. Κατά την *JGC* σε υγρές συνθήκες, το άμυλο περιέχει 10% νερό. Μια συνεχόμενη ροή φέροντος αερίου που περιέχει και νερό περνά από την στήλη του αμύλου. Το 'ελεύθερο' νερό θα μπορούσε να διαλύσει μερικώς τα υδρόφιλα μόρια, τα οποία θα μπορούσαν να διεισδύσουν στη συνέχεια στο ακατέργαστο άμυλο. Η συγκράτηση αυτών των μορίων επίσης αυξάνεται με την περιεκτικότητα σε νερό, αυτό το φαινόμενο θα μπορούσε να αφορά τον συντελεστή κατανομής μεταξύ της αέριας φάσης και του νερού που βρίσκεται στην μάζα του αμύλου. Η ύπαρξη αρκετών δεσμευτικών μηχανισμών μπορούν να προταθούν ως εξής: α) με τη προσρόφηση των πτητικών ουσιών για τα ελεύθερα *OH* του αμύλου και β) με τη διάχυση των μορίων μέσα στην μήτρα, η οποία διευκολύνεται από το 'ελεύθερο' νερό. Επιπλέον, το νερό μπορεί να ξεχωρίσει τις αλυσίδες της αμυλόζης, από την πλαστικοποίηση και έτσι να απελευθερώσει τις νέες ενσωματώσεις. Στην περίπτωση αυτή, το φαινόμενο της προσρόφησης αυξάνεται από την παρουσία του νερού.

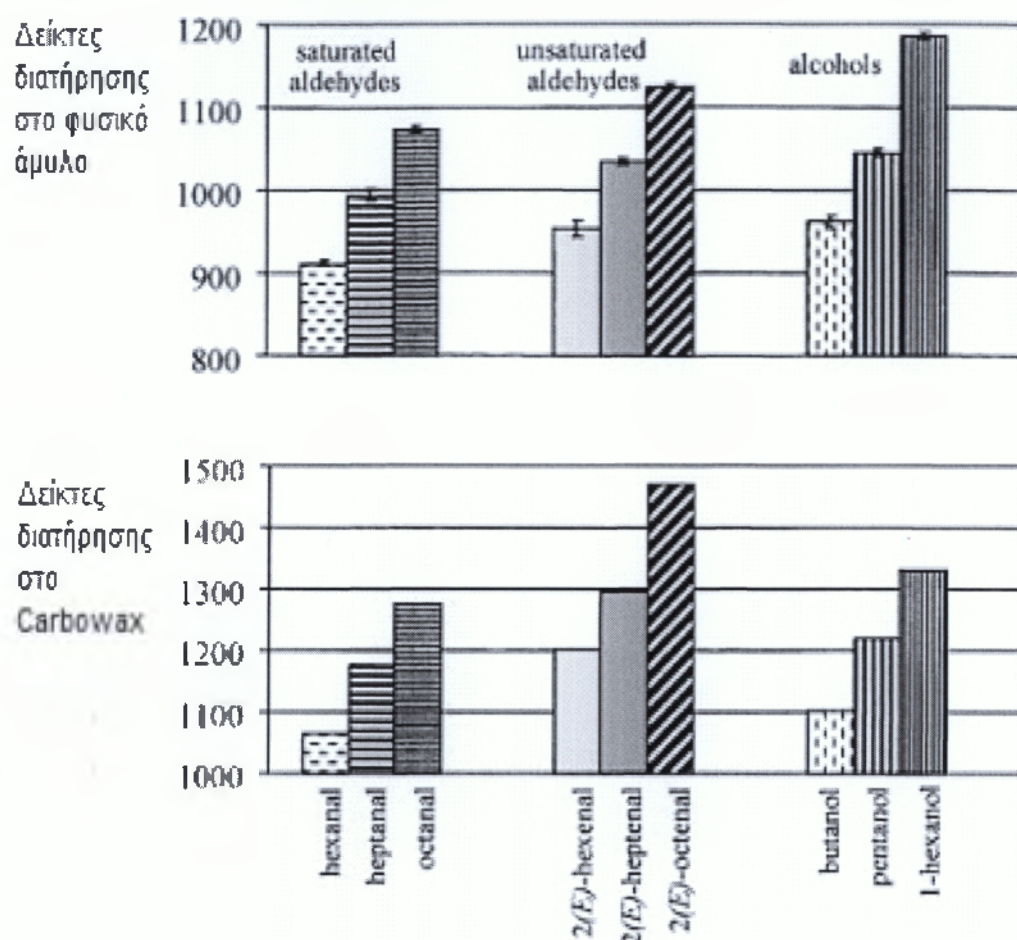
3.2.2 Επίδραση της χημικής δομής του μορίου

Η αξιολόγηση της φύσης των αλληλεπιδράσεων αμύλου-αρώματος, γίνεται με τη μελέτη της διατήρησης των πτητικών ουσιών με τις διάφορες λειτουργικές ομάδες και τα διαφορετικά μήκη της αλυσίδας και τα πειράματα πραγματοποιούνται κάτω από υγρές συνθήκες. Οι δείκτες κατακράτησης (*RI*), υπολογίζονται με το άμυλο και σε σύγκριση με τους δείκτες κατακράτησης (*RI*) του *Carbowax*, δηλαδή μια πολική στατική φάση. Όλοι οι *RI* του αμύλου είναι χαμηλότεροι από τους *RI* του *Carbowax*. Αυτό σημαίνει ότι το άμυλο έχει μικρότερη πολική στατική φάση από ότι το *Carbowax* για μία σειρά μορίων με έξι άτομα άνθρακα (εικόνα 13). Για να διατηρούνται επί του αμύλου και του *Carbowax* ακολουθείτε η ίδια γενική σειρά, σε σχέση με την λειτουργική ομάδα. Οι *RI* αυξάνουν με την ακόλουθη σειρά: εστέρας < κετόνη < αλδεύδη < αλκοόλη. Οι δευτερογενείς αλκοόλες διατηρούνται λιγότερο από τις αντίστοιχες πρωτογενείς αλκοόλες εξαιτίας της μειωμένης πρόσβασης του υδροξυλίου στην ομάδα τους.



Εικόνα 13. Δείκτες διατήρησης C6 αρωματικών συστατικών σε διαφορετικές λειτουργικές ομάδες σε φυσικό άμυλο (10% περιεκτικότητα νερού) και στο Carbowax.

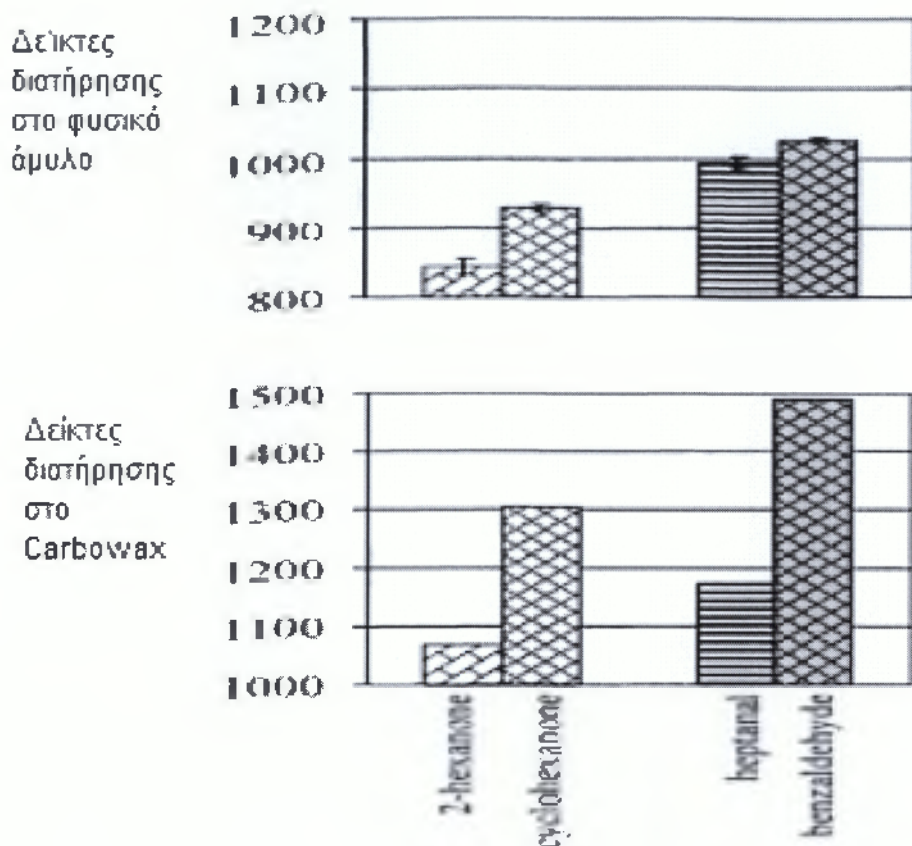
Όσον αφορά τις αλδεΐδες, τις ακόρεστες αλδεΐδες και σειρά αλκοολών (εικόνα 14), η συγκράτηση του αμύλου αυξάνεται με το μήκος της αλυσίδας του άνθρακα, όπως στο *Carbowax*. Η κατακράτηση αυξάνεται στο σημείο βρασμού του μορίου και αυτό ακολουθεί το γενικό κανόνα της αέριας χρωματογραφίας.



Εικόνα 14. Δείκτες διατήρησης τριών σειρών των αρωματικών συστατικών στο φυσικό άμυλο καλαμποκιού και στο *Carbowax*.

Η παρουσία ενός διπλού δεσμού σε κάθε ομάδα αλδεΐδης (C6, C7, C8) αυξάνει σημαντικά τα *RI* στο *Carbowax* και έχουν ασθενέστερη επίδραση στο άμυλο. Η παρουσία μιας κυκλικής ομάδας (εικόνα 15) ιδιαίτερα αρωματικής, έχει μεγαλύτερη επιρροή για τη συγκράτηση στην *Carbowax* απ' ό τι στο άμυλο. Αυτές οι διαφορές πολύ πιθανόν σχετίζονται με τη χρήση δυο τεχνικών: υγρή-αέρια χρωματογραφία για την *Carbowax* και με τις πτητικές ενώσεις να διαλυτοποιούνται μερικώς από τη στατική φάση. Λόγω αυτού του φαινομένου διαλυτοποίησης, το *Carbowax*

δημιουργεί πιο ισχυρές αλληλεπιδράσεις απ' ό τι το άμυλο ειδικά στα ακόρεστα συστατικά.



Εικόνα 15. Σύγκριση των δεικτών διατήρησης των κυκλικών και γραμμικών αρωματικών συστατικών C6-C7 στο φυσικό άμυλο και στο Carbowax.

Τα αποτελέσματα αυτά οδηγούν στο συμπέρασμα για την ύπαρξη δεσμών υδρογόνου μεταξύ των αρωματικών ενώσεων και των υπολειμμάτων γλυκόζης του αμύλου, όπως 'αξιώνει' ο *Maier* [41,63] για τις αλδεϋδες, αλκοόλες και κετόνες. Ωστόσο, οι δεσμευτικές πτητικές ουσίες σε ένα ακατέργαστο άμυλο τροφίμου φαίνεται να είναι το άθροισμα των διαφορετικών φαινομένων: α) των επιφανειακών δεσμών (προσρόφηση), β) της διάχυσης από την επιφάνεια στο ακατέργαστο άμυλο και γ) των διαφορετικών φυσικών και χημικών επιδράσεων σύνδεσης [41,44]. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με αυτές τις παραδοχές `υποθέτοντας ως κυρίαρχο φαινόμενο την προσρόφηση (με τη συμμετοχή δεσμών υδρογόνου) και την πιθανότητα εν μέρη το φαινόμενο της διάχυσης στην παρουσία του νερού για τις υδρόφιλες ενώσεις. Η διεύθυνση αυτή παρατηρήθηκε από τον *Bemiller* και τον *Pratt*

[41,82] για το νερό στις υδατοδιαλυτές αλκοόλες, σε μη ζελατινοποιημένους κόκκους.

4. Συμπεράσματα

Ο έλεγχος της πίεσης και της υγρανσης του φέροντος αερίου στην *IGC* επιτρέπει τη διατήρηση του ακατέργαστου αμύλου σε σταθερή περιεκτικότητα νερού μεταξύ 4 και 10%.

Ο έλεγχος της υγρασίας στην *IGC* με φυσικό άμυλο καλαμποκιού αποκαλύπτει την ύπαρξη της επιλεκτικής αλληλεπίδρασης με τα αρωματικά συστατικά. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις προέρχονται κυρίως από το φαινόμενο της προσρόφησης που περιλαμβάνει δεσμούς υδρογόνου. Επιπλέον, για τις περισσότερες υδρόφιλες ενώσεις, η ενυδάτωση από το νερό μπορεί να παράγει μια μερική διάχυση στο ακατέργαστο άμυλο. Η προσέγγιση με την *IGC* μας δίνει μια άποψη για την δυναμική των πτητικών συστατικών για ένα στερεό δείγμα όπως το άμυλο. Σε περαιτέρω έρευνες, η προσρόφηση ισοθερμικών καμπύλων των πτητικών ουσιών σε άμυλο και οι συντελεστές διαλυτότητας προσδιορίζονται εύκολα με αυτή την μέθοδο. Η τροποποίηση της φυσικής δομής των πολυμερών μετά από τη θερμική επεξεργασία μπορεί επίσης να διερευνηθεί σε σχέση με τις αλληλεπιδράσεις των αρωματικών συστατικών.

Συμπεράσματα

Η απελευθέρωση των αρωματικών συστατικών από τα τρόφιμα είναι ένας ουσιαστικός αλλά καθοριστικός παράγοντας για την αντίληψη της γεύσης. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αρωματικών συστατικών και των υδατανθράκων εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες όπως η φύση, οι συγκεντρώσεις των αρωματικών συστατικών και των υδατανθράκων. Η τροποποίηση της απελευθέρωσης αποδίδεται στις αλληλεπιδράσεις και τις αλλαγές της διάχυσης των αρωματικών συστατικών. Η μελέτη απλών πρότυπων μέσων (νερό, αρωματικά συστατικά, υδατάνθρακες) αποδεικνύει ότι οι μονοσακχαρίτες και οι δισακχαρίτες μπορούν να προκαλέσουν αύξηση της απελευθέρωσης για ορισμένα αρωματικά συστατικά, ειδικά των περισσότερο πολικών και αντίθετα μείωση για τα άλλα αρωματικά συστατικά, κυρίως τα μη πολικά. Αυτό μας βοηθά να συμπεράνουμε ότι οι αλληλεπιδράσεις των αρωματικών συστατικών-αμύλου κυρίως οφείλονται σε ένα φαινόμενο προσρόφησης το οποίο εμπεριέχει δεσμούς υδρογόνου και όχι από σύμπλοκα εγκλωβισμού. Η *IGC* επιτρέπει τη μέτρηση για το ποσοστό διατήρησης του αρώματος σε διαφορετικά άμυλα. Η συγκράτηση των αρωματικών συστατικών αυξάνεται με την πολικότητα των μορίων και δεν ακολουθούν την αμυλόζη του αρχικού αμύλου. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι αλληλεπιδράσεις αρώματος-αμύλου προέρχονται κυρίως από την απορρόφηση, φαινόμενο που περιλαμβάνει δεσμούς υδρογόνου και όχι σύμπλοκα ενσωμάτωσης.

Η κατακράτηση των αρωματικών συστατικών μετρήθηκε με την *IGC* η οποία έδειξε καλή συσχέτιση με τα φυσικά χαρακτηριστικά των υλικών του αμύλου και ιδιαίτερα στην ειδική επιφάνεια. Η διατήρηση των αρωματικών συστατικών αυξάνεται σύμφωνα με την ειδική επιφάνεια του αμύλου. Ο έλεγχος της πίεσης και της ύγρανσης του φέροντος αερίου στην *IGC* επέτρεψε τη διατήρηση του ακατέργαστου αμύλου σε σταθερή περιεκτικότητα νερού μεταξύ 4 και 10%. Η χρήση της υγρασίας στην *IGC* σε συνδυασμό με φυσικό άμυλο καλαμποκιού αποκάλυψε την ύπαρξη επιλεκτικής αλληλεπίδρασης με τα αρωματικά συστατικά. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις προέρχονται κυρίως από το φαινόμενο της προσρόφησης που περιλαμβάνει δεσμούς υδρογόνου. Η εφαρμογή του συνδυασμού της *IGC* με υγρασία σε φυσικό άμυλο καλαμποκιού αποκάλυψε την ύπαρξη εκλεκτικών αλληλεπιδράσεων με τα αρωματικά συστατικά. Σε περαιτέρω έρευνες, η προσρόφηση ισοθερμικών καμπύλων των πτητικών ουσιών σε άμυλο και οι συντελεστές διαλυτότητας προσδιορίζονται εύκολα με αυτή την μέθοδο. Η τροποποίηση της φυσικής δομής των πολυμερών μετά από τη

θερμική επεξεργασία μπορεί επίσης να διερευνηθεί σε σχέση με τις συνδέσεις του αρώματος.

Βιβλιογραφία.

- [1] Καπόλος Ιωάννης. (1993). *Διδακτορική Διατριβή*, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών.
- [2] Makela M.J., Korpela T. and Laakso S. (1982). *Starch*, 34, 329.
- [3] Morrison W. R., Scott D. C. and Karkalas D. J. (1986). *Starch*, 38, 374.
- [4] Imberty A. and Perez S. (1988). *Biopolymers*, 27, 1205.
- [5] Shannon, J. C., Garwood D. L. and Boyer C. D. (2009). *Genetics and physiology of starch development in Starch Chemistry and Technology* (Whistler, R. and J. BeMiller. eds., 3rd ed.), Elsevier Academic Press, 23–82.
- [6] Jane J.L., Kasemsuwan T., Leas S., Zobel H. and Robyt J. F. (1994). *Starch*, 46,121.
- [7] Bathgate G. N., Palmer G. H. (1972). *Die Staerke*, 24, 336.
- [8] Goering K. J., Fritts D. H., Eslick R. F. (1973). *Die Staerke*, 25, 297.
- [9] Palmer G. H., Inst J. (1972). *Brew*, 78, 326.
- [10] McDonald A. M. L., Stark J. R., Morison W. R. *Cereal Sci.* 13, 93.
- [11] Maule D. R. (1989). *Ferment*, 2, 315.
- [12] Tillett I. J. L., Bryce J. H. (1993). *Proceedings of the European Brewery Convention Congress*, 45.
- [13] French D. (1984). *Organization of Starch granules in starch chemistry and technology* (Whistler R. L. et al.), Orlando F.L. Academic Press 184-247.
- [14] Sanchez-Rivera M. M., Agama-Acevedo E. , Bello-Perez L.A. and Rodriguez-Amdiz S. L. (2010). *Starch Macromolecular structure in starch characterization properties and applications* (Bertolini A. C.). Boca-Raton, Fl, CRC Press, 37.
- [15] Dollimore D.P., Spooner and Turner A. (1976). *Review paper, the BET method of analysis of gas adsorption and its relevance to the calculation of surface area. Surface technology*, 121-160.
- [16] Branauer S., Emmett P.H. and Teller E. (1938). *Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society*, 309-319.
- [17] Farmakis L., Karaiskakis G. and Koliadima A. (2002). *Investigation of the variation of the mass ration for large and small starch granules with the pH and ionic strength of the dispersing medium by sedimentation/steric Field-Flow Fractionation. Journal of Liquid Chromatography and related technologies*, 2135-2152.

- [18] Science Photo Library, s.d. Wheat Starch Granules. (online : http://www.sciencephoto.com/images/download_lo_res.html?id=661000059) accessed March 21, 2011)
- [19] Lindeboom N., Chang P. R. and Tyler R. T. (2004). *Analytical Biochemical and Physiocochemical Aspects of starch granule size with emphasis on small granule starches*. A review starch/starke, 89-99.
- [20] Evers A. D. (1973). *The size distribution among starch granules in wheat endosperm*. Stärke, 303–304.
- [21] Farmakis L., Karaiskakis G. and Koliadima A. (2002). *Study of the influence of ionic strength and pH of the suspending medium on the size of wheat starch granules, measured by sedimentation/Steric field-flow fractionation*. *Journal of Liquid Chromatography and related technologies*, 167-183
- [22] Zheng G. H. and Sosulski F. W. (1997). *Physicochemical properties of small granule starches*. AACC Annual Meeting, San Diego.
- [23] Hoover R. (2001). *Composition, molecular structure and physiochemical properties of tuber and root starches: a review*. *Carbohydrate Polymers*, 253-267.
- [24] Gunaratne A. and Corke H. (2004). *Analysis of Quality in " Encyclopedia in Grain Science" (Wrigley, C. W., Corke H. and Walker C. eds.)*, Amsterdam, Elsevier Academic Press, 202-212
- [25] Schoch T. J. and Maywald E. C. (1956). *Microscopic Examination of Modified Starches*. *Analytical Chemistry* 28 (3), 382-387
- [26] Colonna P. and Buleon A. (2010). *Thermal transition of starch in Starches Characterization, Properties and Applications* (Bertolini, A. C. ed.), Boca Raton, FL, CRC Press, 37.
- [27] Taylor A.J. (1998). *Physical chemistry of flavor*. *International Journal of Food Science and Technology* 33: 53-62.
- [28] Escher F. E., Nuessli J., Conde-Petit B. (2000). *Flavor release, New Orleans American Chemical Society: Washington, DC*, 230-245.

- [29] Kugimiya, M., Donovan J. W. (1981). *Calorimetric study of the amylose content of starches based on formation and melting of the amylose-lysolecithin complex*, 765-777.
- [30] Solms, J., Osman-Ismail F., Beyeler M. (1973). *The interaction of volatile with food components*. Can. Inst. Food Sci. Technol. J., A10-A15.
- [31] Nussli, J. (1998). *Complexation behavior of amylose with small ligands in aqueous starch systems*. Thesis, ETH, Zurich.
- [32] Heinemann C., Conde-Petit J., Nuessli J., Escher F. (2001). *Evidence of starch inclusion complexation with lactones*. *J. Agric. Food Chem.*, 1370-1376.
- [33] Jane J. L., Robyt J. F. (1984). *Structure studies of amylose-V complexes and retrogradation amylose by action of alpha-amylases, and a new method for preparing amyloextrins*. *Carbohydr. Res.*, 132, 105-118.
- [34] Rutschmann M. A., Solms J. (1990). *Formation of inclusion complexes of starch with different organic compounds. IV. Ligand binding and variability in helical conformations of V amylose complexes*. *Lebensm. Wiss. Technol.*, 23, 84-87.
- [35] Kubik S., Wulff G. (1993). *Characterization and chemical modification of amylose complexes*. *Starch/Stärke*, 45, 220-225
- [36] Buleon A., Delage M. M., Brisson J., Chanzy H. (1990). *Single crystals of V amylose complexed with isopropanol and acetone*. *Int. J. Biol. Macromol.*, 12, 25-33.
- [37] Helbert W. (1994). *Données sur la structure du grain d'amidon et des produits de recristallisation de l'amylose*. These de doctorat, Universite Joseph Fourier.
- [38] Le Thanh M., Thibeau P., Thibaut M. A. and Voilley A. (1992). *Interactions between volatile and non-volatile compounds in the presence of water*, *Food Chem.* 43 129-135.
- [39] Langourieux S., Crouzet J. (1994). *Study of Aroma Compounds–Polysaccharides Interactions by Dynamic Exponential Dilution*. *Lebensm.-Wiss. Technol.* 27, 544–549.
- [40] Godet M.C., Bizot H., Buleon A. (1995). *Crystallisation of Amylose–Fatty Acid Complexes*. *Carbohydr. Polym.* 27, 47–52.
- [41] Boutboul A., Giampaoli P., Feigenbaum A., Ducruet V. (2000). *Use of Inverse Gas Chromatography with Humidity Control of the Carrier Gas to Characterise Aroma–Starch Interactions*. *Food Chem.*, 71, 387–392.

- [42] Boutboul A., Giampaoli P., Feigenbaum A., Ducruet V. (2002). *Influence of the Nature and Treatment of Starch on Aroma Retention*. Carbohydr. Polym. 47, 73–82.
- [43] Hau M.Y.M., Gray D.A., Taylor A.J. (1994). *Binding of Volatiles to Starch*. In *Flavor–Food Interactions* McGorin R.J., Leland J.V., Eds., American Chemical Society: Washington, 109–117.
- [44] Hau, M.Y.M., Gray D.A. Taylor A.J. (1998). *Binding of Volatiles to Extruded Starch at Low Water Contents*. Flavour Fragr. J., 13, 77–84.
- [45] Rutschmann M.A., Solms J. (1990). *Formation of Inclusion Complexes of Starch in Ternary Model Systems with Decanal Menthone and 1-Naphthol*. Lebensm.-Wiss. Technol, 23, 457–464.
- [46] Rutschmann M.A., Solms J. (1990). *The Formation of Ternary Inclusion Complexes of Starch with Menthone and Monostearate—A Possible Food Model System*. Lebensm.-Wiss. Technol., 23, 451–456.
- [47] Seuvre A.M., Philippe E., Rochard S., Voilley A. (2007). *Kinetic study of the release of aroma compounds in different model food systems*. Food Research International, 40, 480–492.
- [48] Thomas D. J. and Atwell W.A. (1999). *Starches*, Saint Paul, Minnesota, Eagan Press.
- [49] Glenn G. M. and Stern D. J. (1999). *Starch-based microcellular foams*. US Patent Serial 5958589.
- [50] Golovnya R. V., Misharina T. A. and Terenina M. B. (1998). *GC evaluation of flavour compound sorption from water solutions by corn starch crytextures obtained by freezing*. Narhung, 42 (6), 380-384.
- [51] Smelik A. (1991). *Modification of corn starch*. Czechoslovak patent 272-971.
- [52] Delarue J. and Giampaoli P. (2000). *Study of interaction phenomena between aroma compounds and carbohydrate matrices by inverse gas chromatography*. Journal of Agricultural and food chemistry, 48 (6), 2372-2375.
- [53] Gavara R., Catala R. and Hernandez-Munoz P. (1997). *Study of aroma scalping through thermosealable polymers used in food packaging by inverse gas chromatography*. Food Additives and Contaminants, 14 (6 and 7), 609-616.
- [54] Druaux C. and Voilley A. (1997). *Effect of food composition and microstructure on volatile flavour release*. Trends in food science and technology, 8, 364-368.

- [55] Goubet I., Le Quere J. L. and Voilley A. J. (1998). *Retention of aroma compounds by carbohydrates: influence of their physicochemical characteristics and their physical state*. A review. *Journal of Agricultural and food chemistry*, 46, 1981-1990.
- [56] Tharrault J.-T. (1992). *Contribution a l'etude du comportement des farines de ble tendre en cuisson-extrusion bi-vis. Application a l'appréciation de leur valeur industrielle*. Doctorat de l'Université de Paris 11, Paris 7, ENSIA, France.
- [57] Launay B. (1994). *Expansion des materiex amylices en sortie de filiere: caracterisation experimentale et interpretation*. In P. Colonna and G. Dellavalle, *La cuisson-extrusion* (166-199). Paris: Lavoisier Tec and Doc.
- [58] Karathanos V. T. and Saravakos G. D. (1993). *Porosity and pore size distribution of starch materials*. *Journal of food Engineering*, 18, 259-280.
- [59] Colonna P. and Buleon A. (1994). *Transformation structurale de l'amidon*. In P. Colonna and G. Dellavalle, *La cuisson-extrusion* (18-43). Paris: Lavoisier Tec and Doc.
- [60] Whorton C. (1995). *Factors influencing volatile release from encapsulation matrices*. In S. J. Risch and G. A. Reineccius, *Encapsulation and controlled release of food ingredients* (134-142). Washington DC: American Chemical Society.
- [61] Biliaderis C. G., Page C. M., Maurice T. J. and Juliano B. O. (1986). *Thermal characterization of rice starches: a polymeric approach to phase transitions of granular starch*. *Journal of Agricultural and food chemistry*, 34, 6-14.
- [62] Zeleznak K. J. and Hosoney R. C. (1987). *The glass transition in starch*. *Cereal chemistry*, 64 (2), 121-124.
- [63] Maier H. G. (1972). *Bindung fluchtiger aromastoffe an lebensmittel*. *Lebensmittel-Wissenschaft-und-Technologie*, 5, 1-6.
- [64] Zeller B. L., Saleeb F. Z. and Ludescher R. D. (1999). *Trends in development of porous carbohydrate food ingredients for use in flavor encapsulation*. *Trends in food science and technology*, 9, 389-394.
- [65] Dubois C., Lubbers S. and Voilley A. (1995). *Revue bibliographique: interactions aromes autres constituants, application a l'aromatization*. *Industries Alimentaires et Agricoles*, 112, 186-193.
- [66] Goubet I., LeQuere J. L. and Voilley A. J. (1998). *Retention of aroma compounds by carbohydrates influence of their physicochemical characteristics and*

their physical state. A review. Journal of Agricultural and food chemistry, 46, 1981-1990.

[67] Godshall M. A. (1997). *How carbohydrates influence food flavor*. Food technology, 51 (1), 63-67.

[68] Nuessli J. Conde-Petit B., Trommsdorff, U. R. and Escher F. (1995). *Influence of starch flavour interactions on rheological properties of low concentration starch systems*. Carbohydrate Polymers, 28, 167-170.

[69] Rutschmann M. A., Solms J. (1990). *Formation of inclusion complexes of starch with defferent organic compounds. IV.Characterization of complexes with amperometric iodine titration, as compared with direct quantitative analysis*. Ledensmittel-Wissenschaft-und-Technologie, 23, 88-93.

[70] Nuessli J., Sigg B., Conde-Petit B. and Escher F. (1997). *Characterization of amylose-flavour complexes by DSC and X-ray diffraction*. Food Hydrocolloids, 11, 27-34.

[71] Rutschmann M. A., Heiniger J., Pliska V. and Solms J. (1989). *Formation of inclusion complexes of starch with defferent organic compounds. I. Method of evaluation of bining profiles with menthone as an example*. Ledensmittel-Wissenschaft-und-Technologie, 22, 240-244.

[72] Hau M. Y. M., Gray D. A. and Taylor A. J. (1996). *Binding of volatiles to starch. In R. J. McGorin and J. V. Leland, Flavor-food interactions, A. C. S. Symposium series 6334 (107-117)*. Washington DC: A. C. S.

[73] Kontominas M. G. and Giacini J. L. (1993). *Interaction of food grade polystyrene with styrene monomer using inverse gas chromatography: migration aspects*. In G. Charalambous, Food flavours, ingredients and composition (769-779), Oxford: Elsevier.

[74] Aucejo S., Pozo M. J. and Gavara R. (1998). *Effect of water presence on the sorption of organic compounds in ethylene-vinyl alcohol copolymers*. Journal of Applied Polymer Science 70, 711-716.

[75] Demertzis P. G., Riganakos K. A., Giannakos P. N. and Kontominas M. G. (1991). *Study of water sorption behavoir of pectins using a computerised elution gas chromatographic techique*. Journal of the Science and food Agriculture, 54, 421-428.

- [76] Greenway G. W. (1986). *Water vapor sorption of soluble coffes, corn starch and microcrystalline cellulose by frontal gas chromatography*. PhD thesis, University of New Jersey.
- [77] Paik S. W. and Gilbert S. G. (1986). *Water sorption isotherms on sucrose and starch by modified inverse frontal gas chromatography*. Journal of Chromatography, 351, 417-423.
- [78] Valeri G. D., Demertizis P. G. and Akrida-Demertzi K. (1998). *Effect of adsorbent particle size and temperature on water-ethanol separation by starchy and cellulosic substrate*. Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung A., 207, 122-127.
- [79] Wexler A. and Greenpan L. (1971). *Vapor pressure for water in the range 0°C to 100°C*. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 75 (3), 213-229.
- [80] Shotton E. and Hard N. (1965). *The effect of humidity and temperature on the equilibrium moisture content of powders*. Journal of Pharmacy and Pharmacology, 17, 504-510.
- [81] Garcia V. (1996). *Transitions thermiques de l'amidon de manioc en milieux peu hydrates*. These de l'Institut National Agromique, Paris.
- [82] BeMiller J. N. and Patt G. W. (1981). *Sorption of water, sodium sulphate and water-soluble alcohols by starch granules in aqueous suspension*. Cereal Chemistry 58, 517-520.