

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ
Ι Δ Ρ Υ Μ Α



ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ

ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ

ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

«ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΩΝ ΣΕ ΑΜΥΛΟ
ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ»

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΝΙΚΗΤΑΚΗΣ ΣΠΥΡΙΔΩΝ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΚΑΠΟΛΟΣ ΙΩΑΝΝΗΣ

ΚΑΛΑΜΑΤΑ, ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2016



ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ
ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ

ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

«ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΩΝ ΣΕ ΑΜΥΛΟ
ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ»

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΝΙΚΗΤΑΚΗΣ ΣΠΥΡΙΔΩΝ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΚΑΠΟΛΟΣ ΙΩΑΝΝΗΣ

ΚΑΛΑΜΑΤΑ, ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2016

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	5
ABSTRACT	7
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ.....	9
1.1 Κατηγορίες αρωματικών υλών	9
1.2 Αρωματικές ενώσεις στα τρόφιμα.....	10
1.3 Φυσικοχημεία των αρωματικών ουσιών.....	11
1.4 Αλληλεπιδράσεις αρωματικών ενώσεων και τροφίμων	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΑΜΥΛΟ.....	16
2.1 Πηγές αμύλου	16
2.2 Σύνθεση αμύλου	17
2.3 Τα τροποποιημένα και μη άμυλα.....	18
2.4 Η χρήση του αμύλου στα τρόφιμα	20
2.5 Εφαρμογές του αμύλου	22
2.5.1 Γενικά	22
2.5.2 Εφαρμογές του αμύλου σε συγκεκριμένες κατηγορίες τροφίμων	24
2.6 Αλληλεπιδράσεις με άλλα συστατικά.....	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ	31
3.1 Εισαγωγή.....	31
3.2 Οργανολογία αέριας χρωματογραφίας.....	31
3.2.1 Φέρον αέριο (Carrier Gas).....	33
3.2.2 Ρυθμιστής πίεση – ροόμετρο.....	33
3.2.3 Εισαγωγέας δείγματος (Injector)	34
3.2.4 Θερμοστατούμενος κλίβανος – φούρνος (Oven)	34
3.2.5 Χρωματογραφική στήλη (Column).....	35
3.2.6 Ανιχνευτές (Detectors)	36
3.2.7 Ενισχυτής, καταγραφέας, παρουσίαση αποτελεσμάτων (Recorder / Data system).....	38
3.3 Εφαρμογές της αέριας χρωματογραφίας	38
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΝΑΣΤΡΕΦΟΜΕΝΗΣ ΡΟΗΣ.....	41
4.1 Εισαγωγή.....	41
4.2 Βασικές αρχές της τεχνικής.....	43
4.3 Μέρη αέριου χρωματογράφου αναστρεφόμενης ροής.....	45
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ.....	47

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	51
6.1. Όργανα, συσκευές και ουσίες.....	51
6.2. Διαδικασία εκτέλεσης πειράματος	55
6.3. Αποτελέσματα.....	55
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	62
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	63

Πίνακας εικόνων

Εικόνα 1 - Κύρια τμήματα αέριο χρωματογράφου. Στο τμήμα Α λαμβάνει χώρα ο διαχωρισμός και στο Β η ανάλυση (Παπαδογιάννης & Σαμανίδου, 2001).....	32
Εικόνα 2 - Σχηματική διάταξη ενός αέριου χρωματογράφου (Χατζηιωάννου & Κουππάρη, 2010).....	32
Εικόνα 3 - Σχηματική αναπαράσταση των στηλών και των συνδέσεων στην τεχνική αναστρεφόμενη ροής (Καπόλος, 1993).	43
Εικόνα 4 - Κορυφές δειγματοληψίας που δημιουργούνται από την αναστροφή της ροής του φέροντος αερίου (Καπόλος, 1993).	44
Εικόνα 5 - Απεικόνιση αμύλου από ρύζι σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.	52
Εικόνα 6 - Απεικόνιση αμύλου από καλαμπόκι σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.	52
Εικόνα 7 - Απεικόνιση αμύλου από σιτάρι σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.	54
Εικόνα 8 - Απεικόνιση αμύλου από πατάτα σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.....	54
Εικόνα 9 – Χρωματογράφημα με άμυλο ρυζιού και αρωματική ουσία το θυμάρι.....	56
Εικόνα 10 - Χρωματογράφημα με άμυλο καλαμποκιού και αρωματική ουσία το θυμάρι.	56
Εικόνα 11 - Χρωματογράφημα με άμυλο σιταριού και αρωματική ένωση το θυμάρι.	57
Εικόνα 12 - Χρωματογράφημα με άμυλο πατάτας και αρωματική ένωση το θυμάρι.....	57
Εικόνα 13 - Προφίλ θυμαριού.....	60

Πίνακες

Πίνακας 1 - Λειτουργικές βελτιώσεις μέσω τροποποιήσεων (BeMiller & Whistler, 2009).....	19
Πίνακας 2 - Ρόλοι των αμύλων που διαδραματίζονται σε διάφορα συστήματα τροφίμων (BeMiller & Whistler, 2009).	21
Πίνακας 3 - Παρουσίαση συντελεστών διάχυσης θυμαριού σε τέσσερις θερμοκρασίες.	58
Πίνακας 4 - Παρουσίαση φυσικοχημικών παραμέτρων σε τέσσερις θερμοκρασίες για το άμυλο καλαμποκιού.....	59
Πίνακας 5 - Παρουσίαση φυσικοχημικών παραμέτρων σε τέσσερις θερμοκρασίες για το άμυλο πατάτας.	59
Πίνακας 6 - Παρουσίαση φυσικοχημικών παραμέτρων σε τέσσερις θερμοκρασίες για το άμυλο ρυζιού.....	59
Πίνακας 7 - Παρουσίαση φυσικοχημικών παραμέτρων σε τέσσερις θερμοκρασίες για το άμυλο σιταριού.	59
Πίνακας 8 - Ουσίες θυμαριού.....	60

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι αρωματικές ύλες είναι ουσίες, είτε φυσικές είτε τεχνητές, οι οποίες χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα και έχουν ως στόχο να δώσουν ή να μεταβάλουν στα τρόφιμα το άρωμα ή/και τη γεύση τους. Το άρωμα θεωρείται ως ένα από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά για τον προσδιορισμό της αποδοχής των τροφίμων από τον καταναλωτή. Η γεύση και το άρωμα του τροφίμου γίνονται αντιληπτά από τη ρινική και τη στοματική κοιλότητα. Η κατανόηση της συμπεριφοράς των πτητικών αρωματικών ενώσεων στα τρόφιμα είναι ένα από τα πιο μελετημένα και πιο απαιτητικά θέματα στην επιστήμη των τροφίμων.

Το άμυλο στη φυσική του μορφή είναι ένα ευέλικτο προϊόν και η πρώτη ύλη για την παραγωγή τροποποιημένων προϊόντων, γλυκαντικών ουσιών και αιθανόλης. Η πλήρης σύνθεση του αμύλου είναι πολύπλοκη και δεν είναι πλήρως κατανοητή. Το άμυλο υπάρχει με τη μορφή ημικρυσταλλικών κόκκων και αποτελείται από αμυλοπηκτίνη (διακλαδισμένο πολυμερές, ~ 70%, 4000 μονάδες γλυκόζης) και αμυλόζη (γραμμικό πολυμερές, ~30%, 1000 μονάδες γλυκόζης). Το άμυλο είναι συστατικό τροφών, όπως ρύζι, ψωμί, και άλλα αρτοσκευάσματα, ζυμαρικά και πατάτες. Εκτός από το γεγονός ότι είναι μια σημαντική πηγή ενέργειας για την ανθρώπινη διατροφή, το άμυλο αποτελεί και μια εξαιρετική πρώτη ύλη για την τροποποίηση της υφής για πολλά επεξεργασμένα είδη διατροφής.

Ωστόσο, για να μελετήσουμε την προσρόφηση εκχυλίσματος σε διάφορα άμυλα είναι απαραίτητη η τεχνική της αέριας χρωματογραφίας αναστρεφόμενης ροής. Με την τεχνική αυτή μπορούμε να λάβουμε χρωματογραφήματα και με τη βοήθεια ενός μαθηματικού μοντέλου να υπολογίσουμε ορισμένες φυσικοχημικές παραμέτρους. Οι φυσικοχημικές παράμετροι είναι τα k_1 , k_R , k_2 , και D_y . Το k_1 είναι η σταθερά ταχύτητα προσρόφησης, δηλαδή πόσο εύκολα ή δύσκολα προσροφάται η αρωματική ένωση από διαφορετικού τύπου άμυλα, το k_R είναι ο λόγος ταχύτητας προσρόφησης προς την ταχύτητα εκρόφησης, k_2 είναι η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης και D_y είναι ο συντελεστής διάχυσης της αρωματικής ένωσης στο στερεό. Ο υπολογισμός αυτών των φυσικοχημικών παραμέτρων, που αφορούν την αλληλεπίδραση μεταξύ αρωματικών ενώσεων και αμύλου από διαφορετική προέλευση, γίνεται με τη βοήθεια ενός προγράμματος μη-γραμμικής παλινδρόμησης σε GW-BASIC.

Λέξεις κλειδιά: αέρια χρωματογραφία, αναστρεφόμενη ροή, αρωματικές ύλες, θυμάρι, φυσικοχημικές παράμετροι.

ABSTRACT

Flavourings are substances, either natural or artificial, which are used as additives and are intended to provide or modify flavor and/or taste in foods. Flavor is considered as one of the most important attributes determining the acceptance of food by the consumer. The taste and flavor of the food will be perceived by the nasal and oral cavity. The understanding of the behavior of volatile flavor compounds in foods is one of the most studied and most challenging issues in food science.

Starch in its native form is a versatile product, and the raw material for production of modified products, sweeteners and ethanol. The complete pathway of starch synthesis is complex and not completely understood. Starch exists as semi-crystalline granules composed of amylopectin (branched polymer, ~70%, 4000 glucose units) and amylose (linear polymer, ~ 30%, 1000 glucose units). Starch is a component of foods, such as rice, bread, and other pastries, pasta and potatoes. Besides the fact that it is an important energy source for human consumption, starch is also an excellent raw material to modify the texture of many processed foodstuffs.

However, to study the adsorption of extract from different starches, the technique of gas chromatography reverse flow is necessary. With this technique we can obtain chromatograms and with the help of a mathematical model to compute certain physicochemical parameters. The physicochemical parameters are k_1 , k_R , k_2 , and D_y . The k_1 is the constant adsorption velocity, that is how easy or difficult to adsorb the aromatic compound of the different starch-type, the k_R is the absorption rate ratio of the desorption rate, k_2 is the rate constant of the reaction and the D_y is the diffusion coefficient of the aromatic compound in the solid. To calculate these physicochemical parameters, on the interaction between aroma compounds and starch from different origin, a non-linear regression analysis PC program in GW-BASIC has to be applied.

Keywords: gas chromatography, reversed flow, flavorings, thyme, physicochemical parameters.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Οι αρωματικές ύλες διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στο άρωμα και τη γεύση των τροφίμων. Οι βιομηχανίες τροφίμων δείχνουν μεγάλο ενδιαφέρον στο κομμάτι αυτό λόγω του ότι οι αρωματικές ύλες αποτελούν σημαντικό κριτήριο των καταναλωτών για την αγορά ενός τροφίμου. Η πρώτη επαφή του καταναλωτή με ένα τρόφιμο είναι το άρωμα που θα γίνει αντιληπτό από τη ρινική κοιλότητα και ύστερα από τη στοματική. Το άμυλο είναι ένα συστατικό το οποίο το συναντάμε σε μεγάλη γκάμα τροφίμων. Χρησιμοποιείται για διάφορους σκοπούς και μπορεί να προσφέρει σε ορισμένα τρόφιμα συγκεκριμένες ιδιότητες. Μια από τις ικανότητες του αμύλου είναι να δεσμεύει πτητικές αρωματικές ενώσεις.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι με την βοήθεια την αέριας χρωματογραφίας αναστρεφόμενης ροής και με τη χρήση μαθηματικού μοντέλου να προσδιοριστούν οι συντελεστές διάχυσης του θυμαριού καθώς επίσης και ορισμένοι φυσικοχημικοί παράμετροι για το άμυλο και το θυμάρι. Ένα παράδειγμα τέτοιων παραμέτρων είναι το πόσο εύκολα ή δύσκολα προσροφάται η αρωματική ουσία στο άμυλο. Μελετήθηκαν άμυλα διαφορετικής προέλευσης και συγκεκριμένα από καλαμπόκι, πατάτα, σιτάρι και ρύζι σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες.

Στα κεφάλαια που ακολουθούν αναλύονται οι αρωματικές ουσίες, όπως για παράδειγμα οι κατηγορίες τους και οι αλληλεπιδράσεις τους με άλλα τρόφιμα. Στη συνέχεια το άμυλο, η σύνθεσή του, η χρήση του στα τρόφιμα και οι αλληλεπιδράσεις με άλλα συστατικά των τροφίμων. Αναλύεται η αέρια χρωματογραφία και η τεχνική αναστρεφόμενης ροής, τα όργανα, οι συσκευές και κάποιες βασικές εξισώσεις. Τέλος, η πειραματική διαδικασία, τα αποτελέσματα που πάρθηκαν και τα ανάλογα συμπεράσματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

1.1 Κατηγορίες αρωματικών υλών

Οι αρωματικές ύλες είναι ουσίες, είτε φυσικές είτε τεχνητές, οι οποίες χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα και έχουν ως στόχο να δώσουν ή να μεταβάλουν στα τρόφιμα το άρωμα ή/και τη γεύση τους. Οι αρωματικές ύλες, καθώς έχουν ιστορία στη βιομηχανία τροφίμων, χρησιμοποιούνται κυρίως σε ζαχαρώδη, αναψυκτικά, δημητριακά, εκλεκτά αρτοσκευάσματα (όπως κέικ) και επιδόρπια γιαουρτιού. Θεωρούνται ασφαλή στη χρήση καθώς απαιτούνται μικρές ποσότητες για να επιτευχθεί το τεχνολογικό τους αποτέλεσμα και επομένως η έκθεση του καταναλωτή σε αυτές είναι χαμηλή. Είναι ιδιαίτερα σημαντικό, οι αρωματικές ύλες να μην χρησιμοποιούνται με τρόπο παραπλανητικό προς τον καταναλωτή. Αυτό μπορεί να συμβεί σε θέματα που αφορούν, για παράδειγμα, τη φύση, τη φρεσκάδα, την ποιότητα των χρησιμοποιούμενων συστατικών, το φυσικό χαρακτήρα ενός προϊόντος ή της διαδικασίας παραγωγής, ή τη διατροφική αξία του προϊόντος.

Οι αρωματικές ύλες διακρίνονται σε έξι κατηγορίες:

- Αρωματικές ουσίες (flavouring substances): Αποτελούν χημικές ουσίες καθορισμένης χημικής δομής, με αρωματικές ιδιότητες, όπως για παράδειγμα η κιτράλη, η οποία προστίθεται σε τρόφιμα (κυρίως ποτά) δίνει τη χαρακτηριστική γεύση λεμονιού/κίτρου. Άλλες για παράδειγμα είναι η μενθόλη, η βανιλίνη, κ.α. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν και οι φυσικές ουσίες, οι οποίες εντοπίζονται στη φύση και λαμβάνονται με κατάλληλες φυσικές, ενζυμικές ή μικροβιακές διεργασίες από ύλη φυτικής, ζωικής ή μικροβιακής προέλευσης, είτε σε πρωτογενή κατάσταση είτε μετά από επεξεργασία για ανθρώπινη κατανάλωση. Παραδείγματα φυσικής αρωματικής ύλης είναι η μενθόλη, η οποία λαμβάνεται με κλασματική απόσταξη από έλαιο μέντας και το λιμονένιο, το οποίο λαμβάνεται με απόσταξη με ατμό από πορτοκάλι.
- Αρωματικά παρασκευάσματα (flavouring preparations): Αφορούν σε άλλα προϊόντα, πλην των αρωματικών ουσιών, που λαμβάνονται με κατάλληλες φυσικές, ενζυμικές ή μικροβιακές διεργασίες από τρόφιμο ή/και από ύλη φυτικής, ζωικής ή μικροβιακής προέλευσης, πλην των τροφίμων. Παραδείγματα τέτοιων αρωματικών παρασκευασμάτων είναι το εκχύλισμα μέντας, το εκχύλισμα βανίλιας, το έλαιο πορτοκαλιού κ.α.

- Αρωματικές ύλες θερμικής επεξεργασίας (thermal process flavourings): Τα προϊόντα αυτά λαμβάνονται μετά από θερμική επεξεργασία μείγματος συστατικών που δεν έχουν αναγκαστικά αρωματικές ιδιότητες και από τα οποία ένα τουλάχιστον περιέχει άζωτο και ένα άλλο είναι ανάγον σάκχαρο, οπότε και κατά την παραγωγική διαδικασία αναπτύσσεται η σχετική αρωματική ύλη. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι η ανάδειξη αρώματος στα τρόφιμα κατά το ψήσιμο π.χ. του κρέατος ή του ψωμιού. Τέτοιες ουσίες που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία χρησιμοποιούνται για τον αρωματισμό διαφόρων προϊόντων σάλτσας, σως και σούπας.
- Αρτύματα καπνιστών τροφίμων (smoke flavourings): Αυτά τα προϊόντα λαμβάνονται με κλασματοποίηση και απομόνωση καθαρού συμπυκνωμένου καπνού και τα οποία προστίθενται στα τρόφιμα κυρίως για να προσδώσουν τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά που επιτυγχάνονται με την παραδοσιακή μέθοδο της κάπνισης.
- Πρόδρομες αρωματικές ύλες (flavour precursors): Τα προϊόντα αυτά δεν διαθέτουν αναγκαστικά αρωματικές ιδιότητες, αλλά η αρωματική τους ιδιότητα προκύπτει κατά την επεξεργασία του τροφίμου με διάσπαση ή αντίδραση με άλλα συστατικά. Παραδείγματα αναφέρονται οι υδατάνθρακες, ολιγοπεπτίδια, αμινοξέα κλπ.
- Άλλες αρωματικές ύλες ή μείγματα αυτών (other flavourings): Οι ουσίες αυτές δεν κατατάσσονται στις ανωτέρω κατηγορίες, αλλά αν προστεθούν στα τρόφιμα προσδίδουν άρωμα ή/και γεύση. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι ο αιθέρας ρούμι, που αποτελεί μίγμα διαφορετικών αρωματικών συστατικών (ΕΦΕΤ, n.d.).

1.2 Αρωματικές ενώσεις στα τρόφιμα

Το άρωμα θεωρείται ως ένα από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά για τον προσδιορισμό της αποδοχής των τροφίμων από τον καταναλωτή. Η ζήτηση των καταναλωτών για πιο υγιεινά τρόφιμα με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε λιπαρά, ζάχαρη ή αλάτι έχει προκαλέσει μεγάλο ενδιαφέρον προς τη βιομηχανία, σε βασικά στοιχεία, σχετικά με την επιρροή των ιστών του τροφίμου στην απελευθέρωση του αρώματος και στην αντίληψή του από τους καταναλωτές (Guichard, 2002).

Η γεύση και το άρωμα του τροφίμου γίνονται αντιληπτά από τη ρινική και τη στοματική κοιλότητα. Η αίσθηση του αρώματος προκαλείται από τα μόριά του που απελευθερώνονται στην αέρια φάση κατά τη διάρκεια του φαγητού και στη συνέχεια μεταφέρονται στο οσφρητικό επιθήλιο. Ο άνθρωπος όταν καταναλώνει ένα τρόφιμο αντιλαμβάνεται έναν συνδυασμό

πραγμάτων, όπως άρωμα, γεύση, αίσθηση στο στόμα, υφή, ακόμα και ενόχληση (Guth & Rusu, 2008). Για να γίνει αντιληπτό, κατά τη διάρκεια της κατανάλωσης των τροφίμων, οι αρωματικές ενώσεις πρέπει να απελευθερωθούν από τους ιστούς των τροφίμων πριν μεταφερθούν σε κάποιο αισθητήριο όργανο. Σε στερεές τροφές, μια αλληλουχία γεγονότων λαμβάνει χώρα, που επηρεάζει την πτητική απελευθέρωση. Όταν η τροφή συνθλίβεται και αναμειγνύεται με το σάλιο, η δομή της τροποποιείται και η διάχυση των πτητικών της ουσιών από τη μασημένη μπουκιά στην υπερκείμενη αέρια φάση επηρεάζεται. Με τη μάσηση, η επιφάνεια των τροφίμων που εκτίθεται στον αέρα αυξάνεται, και ο ιστός των τροφίμων διαχωρίζεται από το νερό που περιέχει αρχικά. Αυτές οι διαδικασίες επηρεάζονται όχι μόνο από τη σύνθεση και τη δομή των τροφίμων, αλλά και από τις συνθήκες που επικρατούν στο στόμα, δηλαδή, τη θερμοκρασία, την παρουσία σάλιου, τον ρυθμό με τον οποίο τα τρόφιμα κατανέμονται κατά τη μάσηση, και την πιθανή προσρόφηση από το βλεννογόνο του στόματος. Επιπλέον, η διάσπαση των ιστών μπορεί να προκαλέσει την ενζυματική παραγωγή πτητικών ουσιών (Arvisenet *et al.*, 2008).

1.3 Φυσικοχημεία των αρωματικών ουσιών

Οι κύριες εφαρμογές της φυσικοχημείας, στην επιστήμη των αρωμάτων, είναι να περιγράψουν την κατάτμηση των μορίων του αρώματος μεταξύ των φάσεων: των μηχανισμών μεταφοράς μάζας (όπως είναι η διάχυση) όπου φέρουν μόρια αρώματος μέσω των ιστών των τροφίμων, και τη σύνδεση των αρωματικών μορίων στα συστατικά των τροφίμων. Οι πτητικές αρωματικές ενώσεις είναι πιο εύκολο να απομονωθούν και να εντοπιστούν από ότι τα μη πτητικά συστατικά. Θεωρούνται πως διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στον καθορισμό της συνολικής γεύσης.

Τα τρόφιμα μπορεί να θεωρηθεί ότι περιέχουν έναν αριθμό διαφορετικών φάσεων και ο διαμερισμός των πτητικών αρωματικών μορίων από τις φάσεις του τροφίμου στην αέρια φάση δίνει το χαρακτηριστικό πτητικό προφίλ όπου ανιχνεύεται από τον άνθρωπο. Στην περίπτωση αυτή, το πτητικό προφίλ στην αέρια φάση εξαρτάται από την κατάτμηση σε μεγάλο βαθμό.

Οι πτητικές αρωματικές ουσίες ανιχνεύονται από τον άνθρωπο σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα από ότι οι μη πτητικές. Επομένως, οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται στην ανάλυση τους πρέπει να είναι πιο ευαίσθητοι. Η αέρια χρωματογραφία, που χρησιμοποιείται ευρέως για την ανάλυση πτητικών ουσιών, έχει βελτιωθεί αισθητά, λόγω της προσθήκης των τριχοειδών στηλών. Σε σχετική έρευνα, δόθηκε έμφαση στη σημασία του συντελεστή κατανομής καθώς αυτή

είναι η βασική αρχή που διέπει την απελευθέρωση των αρωμάτων από τον ιστό του τροφίμου προς την υπερκείμενη αέρια φάση (headspace). Τα τρόφιμα συνήθως περιέχουν άλλες διαλυμένες ουσίες που μπορούν να επηρεάσουν την κατανομή των αρωματικών μορίων.

Αν και οι συντελεστές κατανομής μπορεί να έχουν οριστεί και μετρηθεί, η συνάφειά τους με τα συστήματα αληθινών τροφίμων (real foods), συχνά αμφισβητείται. Το επιχείρημα είναι ότι οι τιμές κατανομής μετριοούνται σε κατάσταση ισορροπίας και δεν αντικατοπτρίζουν την κατάσταση στα αληθινά τρόφιμα (real foods), όπου η ισορροπία σπάνια επιτυγχάνεται. Η ισορροπία μπορεί να συμβεί υπό ορισμένες συνθήκες αποθήκευσης αλλά και σε πολλές περιπτώσεις, τα τρόφιμα υποβάλλονται σε μια δυναμική διαδικασία, όπου η αέρια φάση δεν περιορίζεται και η ισορροπία μεταξύ του τροφίμου και της αέριας φάσης δεν επιτυγχάνεται. Η κατάσταση αυτή συμβαίνει για τα περισσότερα τρόφιμα, όπου οι πτητικές αρωματικές ενώσεις χάνονται από τα τρόφιμα μέσα στην αέρια φάση. Όταν το τρόφιμο καταναλώνεται, η κατάσταση είναι πιο περίπλοκη και η ισορροπία δεν επιτυγχάνεται, αφού και οι δύο φάσεις υδατική και αέρια υποβάλλονται σε διάλυση, λόγω της ροής του σιέλου και της αναπνοής, αντίστοιχα. Για το μοντέλο της συγκεκριμένης συμπεριφοράς, οι συντελεστές κατανομής πρέπει να συνδυάζονται με άλλους παράγοντες, όπως η μεταφορά μάζας και η αραίωση (Taylor, 1998).

Η διατήρηση και η απελευθέρωση των αρωματικών ενώσεων, από τον ιστό των τροφίμων, διέπεται σε μεγάλο βαθμό από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του αρώματος και λίγο-πολύ από τις ειδικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αρωματικών ενώσεων και των συστατικών των τροφίμων. Ο σχηματισμός ελικοειδών συμπλόκων εγκλεισμού είναι ένα παράδειγμα συγκεκριμένης δέσμευσης αρωματικών ενώσεων σε άμυλο. Συγκεκριμένα, το γραμμικό κλάσμα αμυλόζης έχει την ικανότητα να σχηματίζει σύμπλοκα εγκλεισμού με ιώδιο, λιπίδια, και αρωματικές ενώσεις όπως αλκοόλες, αλδεΐδες, τερπένια, λακτόνες, κλπ. (Tietz *et al.*, 2008).

1.4 Αλληλεπιδράσεις αρωματικών ενώσεων και τροφίμων

Η κατανόηση της συμπεριφοράς των πτητικών αρωματικών ενώσεων στα τρόφιμα είναι ένα από τα πιο μελετημένα και πιο απαιτητικά θέματα στην επιστήμη των τροφίμων. Η συμπεριφορά των αρωματικών ενώσεων στα τρόφιμα δεν μπορεί να εξαρτάται αποκλειστικά από τις χημικές ιδιότητες των συστατικών. Έρευνες έχουν επισημάνει πως η ενθουλάκωση αρώματος μπορεί επίσης να εξαρτάται από τις φυσικές ιδιότητες του ιστού των τροφίμων. Βέβαια, παρά τις πολλές μελέτες που έχουν γίνει πάνω στο θέμα, υπάρχει ακόμα η ανάγκη για

μια πιο σφαιρική προσέγγιση της αλληλεπίδρασης των αρωμάτων με τα συστατικά των τροφίμων (Delarue & Giampaoli, 2000).

Οι πρωτεΐνες και οι πολυσακχαρίτες, επηρεάζουν την αίσθηση στο στόμα καθώς επίσης και την έκταση της απελευθέρωσης του αρώματος (Guth & Rusu, 2008). Συγκεκριμένα, μελέτες έχουν δείξει ότι οι πολυσακχαρίτες μπορεί να προκαλέσουν κατακράτηση των αρωματικών ενώσεων που προκαλείται είτε από την αύξηση του ιξώδους στον ιστό του τροφίμου, ή με μοριακές αλληλεπιδράσεις με αρωματικές ενώσεις (Savary *et al.*, 2006). Ωστόσο, οι κύριες επιδράσεις, για τους πολυσακχαρίτες, οφείλονται σε τροποποιήσεις του ιξώδους. Σε γενικές γραμμές, η μείωση στην πητικότητα των ενώσεων οφείλεται στις μη ειδικές μοριακές αλληλεπιδράσεις που είναι ήπιες, σε σύγκριση με τα αποτελέσματα που προκαλούν τις μεταβολές του ιξώδους που προκύπτουν από την παρουσία των πολυσακχαριτών (Guichard, 2002). Η αλληλεπίδραση των συστατικών του ιστού του τροφίμου με των οσφρητικών, επηρεάζει τη διαλυτότητα και το συντελεστή κατανομής. Η χημική σύνθεση του τροφίμου επηρεάζει σημαντικά τη γεύση και το άρωμα. Αν το τρόφιμο περιέχει κυρίως λιπίδια, πρωτεΐνες, υδατάνθρακες ή είναι υδατικό, θα επηρεάσει την απελευθέρωση του αρώματος από τον ιστό του τροφίμου (Guth & Rusu, 2008). Συγκεκριμένα τα λιπίδια είναι εκείνα που έχουν τη μεγαλύτερη επίδραση στο διαχωρισμό των αρωματικών ενώσεων από το τρόφιμο στην αέρια φάση (Keršienė *et al.*, 2008). Σε γενικές γραμμές, η διατήρηση των πτητικών με πρωτεΐνη είναι πολύ χαμηλότερη από ότι με το λίπος. Σε γαλακτώματα, ωστόσο, η παρουσία πρωτεΐνης στη διεπιφάνεια ελαίου/νερού προκαλεί μια σημαντική επίδραση στην απελευθέρωση αρώματος και της αντίληψης του στις υδρόφοβες αρωματικές ενώσεις. Για το άμυλο, σε ένα εκτενώς μελετημένο υδροκολλοειδές, η αμυλόζη σχηματίζει σύμπλοκα με αρωματικές ενώσεις. Η φυσική κατάσταση των υδατανθράκων είναι μια παράμετρος που επηρεάζει την κατακράτηση του αρώματος. Ωστόσο, η κύρια επίδραση του υδροκολλοειδούς φαίνεται να είναι ένας περιορισμός για τη διάχυση των αρωματικών ενώσεων που οφείλεται σε μεταβολές του ιξώδους. Η προσθήκη λίπους προκαλεί σημαντική συγκράτηση των υδρόφοβων αρωματικών ενώσεων με αποτέλεσμα να υπάρχουν αξιοσημείωτες επιπτώσεις στην αντίληψη του αρώματος. Η αλλαγή της περιεκτικότητας λίπους μεταβάλλει τη συνολική αντίληψη ενός μίγματος αρωματικών ενώσεων από διαφορετικές κατηγορίες ενώσεων. Το σημείο τήξεως των λιπών επηρεάζει την διαλυτότητα των αρωμάτων και έτσι την απελευθέρωσή τους. Η γαλακτωματοποίηση και το μέγεθος των σταγονιδίων επηρεάζουν επίσης την απελευθέρωση του αρώματος και την αντίληψή τους. Ωστόσο, απαιτείται περισσότερη έρευνα σχετικά με τις επιπτώσεις των δειγμάτων των τροφίμων που περιέχουν μείγματα διαφορετικών αρωματικών ενώσεων (Guichard, 2002).

Η οσμή και το άρωμα των τροφίμων έχουν ως αποτέλεσμα την ισορροπία ανάμεσα στις συγκεντρώσεις ενός σημαντικού αριθμού αρωματικών ενώσεων που έχουν διαφορετική χημική φύση στην αέρια φάση. Μια τροποποίηση της σύνθεσης των τροφίμων μπορεί να ευνοήσει ή να εμποδίσει την απελευθέρωση ορισμένων αρωματικών ενώσεων και κατά συνέπεια, μπορεί να οδηγήσει σε νόθευση του αρχικού αρωματικού προφίλ (Seuvre *et al.*, 2007). Η τροποποίηση της σύνθεσης του προϊόντος, π.χ. χρησιμοποιώντας υποκατάστατα λίπους ή γλυκαντικές ουσίες, θα προκαλέσει μια τροποποίηση ως προς την αντίληψη του αρώματος αλλάζοντας τη φύση των αλληλεπιδράσεων που εμπλέκονται. Η συστηματική ανάπτυξη των προϊόντων με τις επιθυμητές αρωματικές ιδιότητες θα είναι δυνατή μόνο εάν έχει διευκρινιστεί ο τρόπος σύνδεσης και αποδέσμευσης των αρωμάτων με τα συστατικά των τροφίμων. Η γνώση των αλληλεπιδράσεων αρώματος και συστατικών είναι σημαντική για να κατανοήσουμε την αντίληψη του αρώματος, ώστε να παρέχει τις απαραίτητες πληροφορίες για να επιλεγθούν τα κατάλληλα υποκατάστατα λίπους και να προσαρμοστούν μίγματα αρωμάτων, με το βέλτιστο τρόπο, με τα συστατικά που χρησιμοποιούνται σε νέα προϊόντα (Guichard, 2002).

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αρωματικών ενώσεων και των υδατανθράκων, έχουν μικρή 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 σε αλληλεπιδράσεις και σε αλλαγές της διάχυσης της αρωματικής ένωσης στους ιστούς του τροφίμου. Μελέτη απέδειξε ότι οι μονοσακχαρίτες και οι δισακχαρίτες μπορούν να επάγουν μια αύξηση της απελευθέρωσης για ορισμένες αρωματικές ενώσεις, ειδικά των περισσότερο πολικών (ethyl acetate, ethyl butanoate, methyl anthranilate, acetone, ethanol, 1-heptanol, methyl butanoate, κλπ.) και το αντίθετο αποτέλεσμα για άλλες αρωματικές ενώσεις, κυρίως οι μη πολικές ενώσεις (2-heptanone, ethyl hexanoate, 2-heptanal, octanal). Διαφορετικές συμπεριφορές παρατηρήθηκαν λόγω παρουσίας του μορίου της σακχαρόζης. Η μελέτη αυτή, αναφέρεται στην επίδραση της σακχαρόζης (65% v/v) για τη μεταβλητότητα 40 αρωματικών ενώσεων και παρατηρήθηκε ότι ορισμένες από αυτές παρουσίασαν το φαινόμενο εξαλάτωση (salting out) (linalool), και κάποιες άλλες το φαινόμενο εναλάτωση (salting in) (ethyl decanoate), ενώ για κάποιες άλλες δεν παρατηρήθηκε καμία τροποποίηση (acetaldehyde). Εναλάτωση, εννοούμε την αύξηση της διαλυτότητας της πρωτεΐνης, ενώ η εξαλάτωση μειώνει την αποτελεσματικότητα της διαλυτοποίησης της πρωτεΐνης, οδηγώντας σε κατακρήμνισή της.

Η απελευθέρωση των αρωματικών ενώσεων μπορεί επίσης να επηρεαστεί από πολυσακχαρίτες όπως προϊόντα αμύλου με βάση πηκτίνη ή ξανθανικό κόμμι. Η διαθεσιμότητα των αρωματικών ενώσεων μειώνεται με την παρουσία πυκνωτικών ή πηκτικών μέσων. Πολλές

μελέτες έχουν αποδείξει ότι τα υδροκολλοειδή όχι μόνο τροποποιούν το ιξώδες και την συνεκτικότητα, αλλά συχνά μειώνουν την ένταση της οσμής, της γεύσης και του αρώματος. Αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι η υφή της γέλης (gel) μπορεί να επηρεάσει άμεσα την απελευθέρωση των αρωματικών ενώσεων. Η κατακράτηση της αρωματικής ένωσης στον ιστό μπορεί να εξηγηθεί από τη μείωση της διάχυσης των αρωματικών ενώσεων με την αύξηση του ιξώδους και από την παρουσία των αλληλεπιδράσεων μεταξύ πολυσακχαριτών και πτητικών ενώσεων. Επίσης, έχει παρατηρηθεί ότι η διάχυση μιας διαλυμένης ουσίας είναι αντιστρόφως ανάλογη με το ιξώδες (Seuvre *et al.*, 2007).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΑΜΥΛΟ

2.1 Πηγές αμύλου

Το άμυλο στη φυσική του μορφή είναι ένα ευέλικτο προϊόν και η πρώτη ύλη για την παραγωγή τροποποιημένων προϊόντων, γλυκαντικών ουσιών και αιθανόλης. Ξεκινώντας από τη δεκαετία του '30, οι υδατάνθρακες έχουν χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη πολλών προϊόντων και η χρήση τους έχει επεκταθεί σε μεγάλο βαθμό στη βιομηχανία των τροφίμων.

Το άμυλο, ένα κοινό συστατικό των ανώτερων φυτών, είναι η κύρια μορφή αποθηκευτικού πολυσακχαρίτη. Το άμυλο σε χλωροπλάστες είναι παροδικό και συσσωρεύεται κατά τη διάρκεια της περιόδου που υπάρχει φως και χρησιμοποιείται κατά την διάρκεια που επικρατεί σκοτάδι. Ο κόκκος του αμύλου είναι ο κύριος τρόπος της φύσης να αποθηκεύει ενέργεια για μεγάλα χρονικά διαστήματα σε πράσινα φυτά. Το αποθηκευμένο άμυλο συσσωρεύεται στα αποθηκευτικά όργανα κατά τη διάρκεια μιας φάσης του κύκλου ζωής του φυτού και χρησιμοποιείται σε άλλη χρονική στιγμή. Τα άμυλα από τα αποθεματικά όργανα πολλών φυτών είναι σημαντικά για το εμπόριο. Τα όργανα και οι ιστοί που περιέχουν κόκκους αμύλου περιλαμβάνουν τη γύρη, τα φύλλα, τα κλαδιά, τους ξυλώδεις ιστούς, τις ρίζες, τους κονδύλους, τους βολβούς, τα ριζώματα, τα φρούτα, τα άνθη και στο περικάρπιο, τις κοτυληδόνες, το έμβρυο και το ενδόσπερμα των σπόρων. Εκτός από τα ανώτερα φυτά, το άμυλο βρίσκεται σε βρύα και φτέρες, και σε ορισμένα πρωτόζωα: τα φύκια και τα βακτήρια. Οι κόκκοι αμύλου εμφανίζονται σε όλα τα σχήματα και μεγέθη (σφαιροειδή, ελλειψοειδή, πολύγωνα κ.λ.π) και οι διαστάσεις τους σε μήκος κυμαίνονται από 0,1 έως τουλάχιστον 200 μm, αναλόγως με τη βοτανική προέλευση. Οι διαφορές στην εξωτερική μορφολογία των κόκκων είναι γενικά επαρκείς για το χαρακτηρισμό της βοτανικής τους προέλευσης, μέσω οπτικού μικροσκοπίου.

Τα άμυλα αραβοσίτου, ταπιόκα, πατάτας και σιταριού είναι τα συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα άμυλα στις ΗΠΑ και στην Ευρώπη. Στις ΗΠΑ, το 95% του αμύλου είναι φτιαγμένο από καλαμπόκι, ένα ποσό που αντιπροσωπεύει το 3,4% του συνόλου των καλλιεργειών καλαμποκιού, με εξαίρεση της υγρής άλεσης που είναι για γλυκαντικές ουσίες και αλκοόλ. Στην Ευρώπη, περίπου το 60% του αμύλου παράγεται από καλαμπόκι και περίπου ένα 20% από πατάτα και ένα άλλο 20% από σιτάρι. Ακόμα, χρησιμοποιούνται σε επιλεγμένες περιοχές, το ρύζι, το σόργο, η μαραντία, ο σάγος και άλλα άμυλα. Η σχετική χρησιμότητα αυτών των αμύλων σε τρόφιμα είναι συνάρτηση των διαφορών στο ιξώδες, στη σταθερότητα, στην

επεξεργασία, στη διανομή και στην αντοχή γέλης. Οι διαφορές στο ποσοστό αμυλόζης και αμυλοπηκτικής εξηγούν εν μέρει τις διαφορές στις ιδιότητες επικόλλησης (pasting: ένα φαινόμενο που ακόλουθα τη ζελατινοποίηση στη διάλυση του αμύλου). Τα άμυλα από ρίζα και κόνδυλο και εκείνων που περιέχουν μόνο αμυλοπηκτική (κηρώδη άμυλα) διογκώνονται σε μεγαλύτερο βαθμό, επιδεικνύουν μια μεγαλύτερη πτώση του ιξώδους κατά το παρατεταμένο μαγείρεμα, είναι πιο ικανά να αναπτύξουν μια συνεκτική ή ελαστική υφή στο μαγείρεμα και να μην γίνουν αδιαφανή ή γέλη επί ψύξη (BeMiller & Whistler, 2009).

2.2 Σύνθεση αμύλου

Η πλήρης σύνθεση του αμύλου είναι πολύπλοκη και δεν είναι πλήρως κατανοητή. Αν και σημαντική προσπάθεια έχει δοθεί στο χαρακτηρισμό των ενζύμων που εμπλέκονται στη σύνθεση του αμύλου, όπου ο ρόλος τους όπως και άλλων παραγόντων κατά τον προσδιορισμό λεπτών διαφορών στη δομή του κόκκου του αμύλου παραμένουν σε μεγάλο βαθμό άγνωστες (BeMiller & Whistler, 2009).

Το άμυλο θεωρείται ότι είναι ένα από τα πιο άφθονα βιοπολυμερή σε όλο τον κόσμο. Το άμυλο υπάρχει με τη μορφή ημικρυσταλλικών κόκκων και αποτελείται από αμυλοπηκτική (διακλαδισμένο πολυμερές, ~ 70%, 4000 μονάδες γλυκόζης) και αμυλόζη (γραμμικό πολυμερές, ~30%, 1000 μονάδες γλυκόζης). Τόσο η αμυλόζη όσο και η αμυλοπηκτική σχηματίζονται με α -1,4 γλυκοσιδικούς δεσμούς. Εκτός από αυτό, η αμυλοπηκτική περιέχει 1,6 σημεία διακλάδωσης. Τα τελευταία χρόνια, λόγω της αυξανόμενης περιβαλλοντικής ευαισθητοποίησης και τις περιβαλλοντικές νομοθεσίες, οι επιστήμονες σε όλο τον κόσμο έχουν κάνει έντονες προσπάθειες για την ανάπτυξη μεθόδων για τη χρήση φυσικών πολυμερών ως εναλλακτική λύση για τα συνθετικά πολυμερή πετρελαίου για βιομηχανικές και καταναλωτικές εφαρμογές. Το χαμηλό κόστος και η διαθεσιμότητα του αμύλου στην αγορά προσελκύει επιστήμονες για την ανάπτυξη νέων λειτουργικών παραγώγων αμύλου για βιομηχανικές εφαρμογές. Οι βιομηχανικές εφαρμογές των παραγώγων αμύλου εξαρτώνται από τον τύπο της λειτουργικής ομάδας που εισάγεται στον κύριο σκελετό του αμύλου, τις ιδιότητές του (ζελατινοποίηση, κρυστάλλωση, αναδιαμόρφωση, σχηματισμός γέλης), και οι αναλογίες αμυλόζης και αμυλοπηκτικής που εξαρτώνται από την πηγή της εκχύλισης (El-Tahlawy *et al.*, 2007).

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι τα μόρια αμυλόζης και αμυλοπηκτικής, η δομή των κόκκων, η φύση και η ποσότητα των λιπιδίων και των πρωτεϊνών που περιέχονται στους κόκκους

ποικίλει με τη βοτανική προέλευση του αμύλου, δηλαδή είναι μοναδικά για κάθε τύπο αμύλου. Ως εκ τούτου, ό,τι έχει ανακαλυφθεί σχετικά με τα δομικά χαρακτηριστικά ενός τύπου αμύλου δεν ισχύει απαραίτητως και σε άλλους τύπους αμύλου.

Το άμυλο είναι συστατικό τροφών, όπως ρύζι, ψωμί, και άλλα αρτοσκευάσματα, ζυμαρικά και πατάτες. Εκτός από το γεγονός ότι είναι μια σημαντική πηγή ενέργειας για την ανθρώπινη διατροφή, το άμυλο αποτελεί και μια εξαιρετική πρώτη ύλη για την τροποποίηση της υφής για πολλά επεξεργασμένα είδη διατροφής. Για το άμυλο έχουν βρεθεί και πολλές χρήσεις που δεν σχετίζονται με τα τρόφιμα, για παράδειγμα σκλήρυνση υφασμάτων, όπως είναι οι κόλλες, και συνδετικά υλικά, και ως παράγοντας κολλαρίσματος. Πολλά τρόφιμα και βιομηχανικές χρήσεις του αμύλου βασίζονται στις κολλοειδείς ιδιότητες των δύο δομικά διακριτών α-D-glucan συστατικών, στην αμυλόζη και στην αμυλοπηκτίνη.

Τα περισσότερα άμυλα περιέχουν περίπου 70-75% αμυλοπηκτίνη. Ωστόσο, έχουν παραχθεί μεταλλαγμένα προϊόντα χωρίς αμυλόζη ή πολύ υψηλότερη περιεκτικότητα σε αμυλόζη έχουν αναπτυχθεί από συμβατική καλλιέργεια, ιδιαίτερα για το καλαμπόκι, το κριθάρι και το ρύζι.

Έχει αναγνωρισθεί ότι οι λειτουργικές ιδιότητες του αμύλου εξαρτώνται από έναν αριθμό κυρίων παραγόντων που περιλαμβάνουν την πολυμερική σύνθεση, τη μοριακή δομή και δευτερεύοντα συστατικά όπως λιπίδια, ομάδες φωσφορικού εστέρα (τυπικό αμυλοπηκτίνης στη πατάτα) και πρωτεΐνες. Ως αποτέλεσμα, διάφορα βοτανικής προέλευσης άμυλα διαφέρουν στις φυσικές και λειτουργικές τους ιδιότητες. Επιπλέον, οι χημικές, ενζυμικές και φυσικές τροποποιήσεις του αμύλου, είτε με διατήρηση είτε με καταστροφή του φυσικού κόκκου, διευρύνουν τις λειτουργίες που προσδίδουν οι ιδιότητες των διαφορετικών αμύλων (BeMiller & Whistler, 2009).

2.3 Τα τροποποιημένα και μη άμυλα

Τα μη τροποποιημένα άμυλα χρησιμοποιούνται σε πολλά τρόφιμα. Τα άμυλα από καλαμπόκι, σόργο και σιτάρι είναι χρήσιμα ως πυκνωτικά και πηκτικά μέσα, όπου οι αλλαγές στην αναδιαμόρφωσή τους και στην επακόλουθη αδιαφάνεια και υφή τους δεν είναι περιοριστικές. Χρησιμοποιούνται ως σκόνες επίπασσης και ως παράγοντες ροής. Τα άμυλα αυτά χρησιμοποιούνται επίσης σε ξηρά μίγματα για τρόφιμα που καταναλώνονται αμέσως μετά την παρασκευή, όπως σάλτσες και πουτίγκες, ή σε μίγματα αμύλου για προϊόντα όπου είναι

επιθυμητός κάποιος σχηματισμός γέλης, όπως σάλτσες για σαλάτες. Τα άμυλα από κηρώδη αραβόσιτο και ταπιόκα προσφέρουν βελτιωμένη σταθερότητα, περισσότερο από τα άμυλα καλαμποκιού, σόργου και σιταριού, και χρησιμοποιούνται σε ορισμένα συσκευασμένα τρόφιμα όπως σάλτσες για σαλάτες και βουτυρόγαλα. Τα φυσικά άμυλα από κηρώδη αραβόσιτο και πατάτα χρησιμοποιούνται επίσης για την παροχή πλήρωσης ιξώδους -με σκοπό τη μέτρηση των σωματιδίων κατά την πλήρωση των δοχείων πριν από την απόσταξη. Τα φυσικά άμυλα υψηλής περιεκτικότητας σε αμυλόζη που χρησιμοποιούνται σε γλυκίσματα τσίχλας από ζελέ και κουρκούτι. Ωστόσο, σε γενικές γραμμές, τα τρόφιμα που γίνονται με φυσικά άμυλα έχουν ανεπαρκή αντοχή στη διαδικασία για την εμπορική κατασκευή και ανεπαρκής σε σταθερότητα στο ράφι για τη λιανική διανομή. Η τυπική επεξεργασία θα οδηγήσει σε απώλεια του ιξώδους και της απαλής υφής. Η παρατεταμένη καθυστέρηση θα οδηγήσει σε επιδείνωση, ειδικά με επανειλημμένη κατάψυξη και απόψυξη. Ως εκ τούτου, η βιομηχανία εξειδικευμένου αμύλου έχει αναπτύξει τεχνικές για την ενίσχυση συγκεκριμένων ιδιοτήτων του αμύλου και να βελτιώνει τη χρησιμότητά του σε τρόφιμα.

Όσο αφορά για τα τροποποιημένα άμυλα, υπάρχουν λόγοι που χρησιμοποιούνται. Η τροποποίηση επιτρέπει στο άμυλο να διατηρεί την επιθυμητή εμφάνιση και υφή, ανεξάρτητα από καταπονήσεις κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας και διανομής των τροφίμων, και να επεκτείνει το φάσμα της χρησιμότητας στα τρόφιμα. Τα τροποποιημένα άμυλα θα διατηρήσουν φρέσκια εμφάνιση, π.χ. διαύγεια και απαλότητα και τις διατροφικές ιδιότητες περισσότερο. Τα άμυλα επίσης τροποποιούνται ώστε να αλλάξουν τη δυνατότητα επεξεργασίας, π.χ. για τη μείωση της θερμοκρασίας ζελατινοποίησης. Η τροποποίηση θα βελτιώσει επίσης την απόδοση σε μια ευρεία ποικιλία λειτουργιών, συμπεριλαμβανομένων του σχηματισμού φιλμ, την ενίσχυση της αίσθησης στο στόμα και της γαλακτωματοποίησης. Στον πίνακα 1 συνοψίζονται οι επιδράσεις χημικής και φυσικής τροποποίησης (BeMiller & Whistler, 2009).

Πίνακας 1 - Λειτουργικές βελτιώσεις μέσω τροποποιήσεων (BeMiller & Whistler, 2009).

Χημική τροποποίηση	Επίδραση
Διασταυρούμενη σύνδεση	Διατηρεί το ιξώδες παρά τη θερμότητα, το οξύ και τη διάτμηση
Μονοϋποκατάσταση	<ul style="list-style-type: none"> • Βελτιωμένη σταθερότητα στην αποθήκευση εν ψυχρώ • Μειωμένη ζελατινοποίηση • Μειωμένη θερμοκρασία γέλης για τρόφιμα με χαμηλή περιεκτικότητα σε υγρασία

	<ul style="list-style-type: none"> • Βελτιωμένες ιδιότητες γαλακτωματοποίηση
Κατεργασία με οξύ	Βελτιωμένος σχηματισμός γέλης
Οξειδωση	Βελτιωμένη προσκόλληση στο κτύπημα
Δεξτρίνοποίηση	<ul style="list-style-type: none"> • Γαλακτωματοποίηση • Αυξημένη σταθερότητα • Μειωμένο ιξώδες • Βελτιωμένος σχηματισμός μεμβράνης
Επαναζήρανση	Βελτιωμένη ροή και δέσμευση υγρασίας
Προσθήκη λαδιού	Διατηρεί το σχήμα για χύτευση
Προζελατινοποίηση	Διαλύει και πυκνώνει χωρίς θερμότητα
Υγροθερμική	<ul style="list-style-type: none"> • Αυξημένη θερμοκρασία γέλης • Μειωμένη διόγκωση • Αυξημένη σταθερότητα, διεύρυνση εύρους θερμοκρασίας γέλης • Μειωμένη ενθαλπία
Ξηρή θερμότητα	<ul style="list-style-type: none"> • Αυξημένο ιξώδες • Αυξημένη διαδικασία ανεκτικότητας • Αυξημένο εύρος θερμοκρασίας γέλης
Διάτμηση	<ul style="list-style-type: none"> • Υψηλότερη αντοχή γέλης • Βελτιωμένη σταθερότητα • Πήξη εν ψυχρώ
Διαλύτες	Προζελατινοποίηση, λεπτές-παχιές ιδιότητες

2.4 Η χρήση του αμύλου στα τρόφιμα

Το άμυλο χρησιμοποιείται σε ένα ευρύ φάσμα τροφίμων για διάφορους σκοπούς, όπως για παράδειγμα την πύκνωση, τη ζελατινοποίηση, τη σταθερότητα και την αντικατάσταση ή την αύξηση πιο ακριβών συστατικών (BeMiller & Whistler, 2009). Παρόλα αυτά, το άμυλο έχει την ικανότητα να δεσμεύει πτητικές αρωματικές ενώσεις με αποτέλεσμα να επηρεάζει την ποιότητα του αρώματος στο τρόφιμο. Με την ευρεία έννοια, ο όρος δέσμευση περιλαμβάνει την προσρόφηση και τη φυσική παγίδευση των αρωματικών ενώσεων στο άμυλο (Conde-Petit *et al.*, 2006). Έχει αποδειχτεί πως διάφοροι παράγοντες, όπως για παράδειγμα η φύση ορισμένων αμύλων, το μέγεθος των κόκκων, το σχήμα, παίζουν σημαντικό ρόλο στη δέσμευση των πτητικών

ουσιών. Η δέσμευση των αρωματικών ενώσεων στο άμυλο είναι γνωστή ως σχηματισμός συμπλόκου εγκλεισμού μέσω του υδρόφοβου δεσμού στην έλικα της αμυλόζης και/ή των πολικών αλληλεπιδράσεων που περιλαμβάνουν δεσμούς υδρογόνου μεταξύ ομάδων υδροξυλίου του αμύλου και της αρωματικής ουσίας (Błaszczak *et al.*, 2013).

Τα άμυλα ευνοούνται για τη διαθεσιμότητά τους, για το χαμηλό κόστος και τις μοναδικές τους ιδιότητες. Το άμυλο προστέθηκε στη σίκαλη και στα ψωμιά από σιτάρι στη δεκαετία του 1890 στη Γερμανία και στη μύρα το 1918 στην Αγγλία. Το 1928, περιγράφεται η χρήση του αμύλου από καλαμπόκι σε μπέκιν πάουντερ, γέμιση πίτας, σάλτσες, ζελέ και πουτίγκες.

Το άμυλο έχει μια σειρά από ρόλους σε μια ποικιλία από τρόφιμα, όπως φαίνεται στον πίνακα 2. Η κατανόηση του μηχανισμού που διέπει κάθε επίδραση είναι απαραίτητη για να γίνει η καλύτερη δυνατή χρήση του αμύλου σε αυτές τις λειτουργίες. Για να κατανοήσουμε αυτόν τον μηχανισμό, είναι χρήσιμο να παρακολουθούνται οι αλλαγές που υφίστανται στο άμυλο κατά την διάρκεια της συγκόλλησης (pasting) και της ψύξης, καθώς και τις επιπτώσεις που έχουν στις δομές των τροφίμων. Επιπλέον, είναι σημαντικό να αναγνωρίσουμε πως οι μαγειρεμένες πηκτές αμύλου αλλάζουν κατά την αποθήκευση και τα αποτελέσματα που προκύπτουν ως προς την υφή και την εμφάνιση των τροφίμων. Η επιλογή ενός αμύλου, για μια συγκεκριμένη χρήση, εξαρτάται από τις επιθυμητές ιδιότητες των τροφίμων, καθώς και την επεξεργασία και τη διανομή που εμπλέκονται.

Πίνακας 2 - Ρόλοι των αμύλων που διαδραματίζονται σε διάφορα συστήματα τροφίμων (BeMiller & Whistler, 2009).

Λειτουργία	Τρόφιμα
Προσκόλληση	Πανέ φαγητά
Δέσμευση	Διαμορφωμένα με βάση το κρέας, καρυκείματα
Θόλωση	Ποτά
Τραγανή υφή	Τηγανητά και ψητά τρόφιμα, σνακ
Επίπαση	Τσίχλες, προϊόντα αρτοποιίας

Σταθεροποίηση του γαλακτώματος	Ποτά, κρέμες
Ενθυλάκωση	Αρωματικές ουσίες
Επέκταση	Σνακ, δημητριακά
Αντικαταστατό λίπος	Παγωτό, σάλτσες για σαλάτες
Σταθεροποίηση του αφρού	Marshmallows
Ζελατινοποίηση	Ζελεδάκια
Συγκράτηση της υγρασίας	Κέικ, κρέατα
Πύκνωση	Ζωμοί, γεμίσιμα πίτας, σούπες

Το άμυλο αποτελεί ένα σημαντικό συστατικό σε πολλά τρόφιμα φυτικής προέλευσης. Σε απομονωμένη μορφή, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως πυκνωτικό μέσο (BeMiller & Whistler, 2009).

2.5 Εφαρμογές του αμύλου

2.5.1 Γενικά

Το άμυλο μπορεί να εκτελέσει πολλές λειτουργίες, συμπεριλαμβανομένου της πύκνωσης, της ζελατινοποίησης, της γαλακτωματοποίησης και της ενίσχυσης της αίσθησης στο στόμα. Το ιδανικό άμυλο για μια συγκεκριμένη εφαρμογή εξασφαλίζει τις επιθυμητές ιδιότητες του προϊόντος, ενώ εξυπηρετεί τις επιδράσεις άλλων συστατικών, μεταποίησης και διανομής. Κατά συνέπεια, ο δημιουργός του προϊόντος διατροφής πρέπει να εξετάσει την επιθυμητή υφή, την εμφάνιση, τη γεύση και την σήμανση, καθώς και στις δυσκολίες στη θερμοκρασία, στο οξύ και στη διάτμηση κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας. Κάτι που πρέπει εξίσου να αντιμετωπιστεί είναι η παρατεταμένη αποθήκευση, ενδεχομένως σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Το άμυλο χρησιμοποιείται για να πυκνώσει πολλά τρόφιμα, όπως για παράδειγμα σούπες, σάλτσες και γαρνιτούρες πιτών. Η πύκνωση περιλαμβάνει γενικά κοκκώδη άμυλα

διογκωμένα από τη θερμική επεξεργασία. Τα τροποποιημένα άμυλα κηρώδη αραβοσίτου, πατάτας και ταπιόκα, γενικά προτιμώνται λόγω της σχετικής σταθερότητάς τους στις αλλαγές της υφής κατά τη διάρκεια της διανομής.

Μια ποικιλία από άμυλα χρησιμοποιούνται για ζελατινοποίηση. Το άμυλο από καλαμπόκι χρησιμοποιείται σε πουτίγκες, λεμονόπιτες και τυροκομικά προϊόντα για μικρότερη διατήρηση υφής και σχήματος. Μίγματα από ζελατινοποιημένα και μη άμυλα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να παρέχουν ενδιάμεσες ιδιότητες, όπως μια ελαφριά δυνατότητα κοπής σε προϊόντα, όπως σάλτσες για σαλάτες. Το άμυλο ταπιόκας μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί, αλλά θα δώσει ένα πιο μαλακό σύνολο. Η ρευστότητα αμύλου από αραβόσιτο και πατάτα χρησιμοποιούνται για το σχηματισμό γέλης σε υψηλή περιεκτικότητα σε στερεά σκευάσματα καραμέλας. Καλαμπόκι υψηλής αμυλόζης χρησιμοποιείται επίσης σε καραμέλες, όπου είναι εφικτές υψηλότερες θερμοκρασίες μαγειρέματος. Επειδή οι εύθραυστες μεμβράνες των τροφίμων είναι αποξηραμένες γέλες, η ρευστότητα και τα υψηλής αμυλόζης άμυλα χρησιμοποιούνται για να κάνουν τα παναρισμένα και τα τηγανιτά φαγητά πιο τραγανά.

Η επιλογή του αμύλου μπορεί να επηρεάσει την αίσθηση στο στόμα. Άμυλο από ταπιόκα, εξαιρετικά σταθεροποιημένα προϊόντα και μη τροποποιημένο κηρώδες άμυλο αραβοσίτου, θεωρείται ότι συμβάλλουν περισσότερο στην επίστρωση στο στόμα και στην παρατεταμένη διαμονή στον ουρανίσκο. Προϊόντα υδρόλυσης αμύλου που χρησιμοποιήθηκαν για την ενίσχυση της αίσθησης στο στόμα, πρέπει να αποφεύγονται. Τόσο η απελευθέρωση της γεύσης όσο και του αρώματος διαφέρει ανάλογα το άμυλο. Το κηρώδες άμυλο αραβοσίτου είναι συνήθως άνοστο από ότι το άμυλο dent corn, μια διαφορά εμφανής σε άγευστα τρόφιμα. Το άμυλο ταπιόκας, θεωρείται ότι είναι άγευστο από ότι το κηρώδες άμυλο αραβοσίτου. Οι προτιμήσεις των καταναλωτών συχνά αντικατοπτρίζουν τις περιφερειακές προτιμήσεις για τις οικίες πηγές αμύλων. Για παράδειγμα, τα άμυλα πατάτας μπορεί να προτιμώνται σε γεύματα πατάτας ή σνακ. Η επισήμανση στην ετικέτα μπορεί επίσης να είναι ένας παράγοντας στην επιλογή του αμύλου, δεδομένου ότι η παράδοση επιβάλλει τη χρήση ορισμένων αμύλων σε ορισμένα τρόφιμα.

Η επιλογή του αμύλου επηρεάζει τη σύνθεση. Η αύξηση του ανταγωνισμού για το νερό (π.χ. με σάκχαρα) θα απαιτήσει λιγότερη διασταυρούμενη σύνδεση ή περισσότερο σταθεροποιημένο άμυλο που θα χρησιμοποιηθεί. Όξινες συνθέσεις θα απαιτήσουν περισσότερο διασταυρούμενη σύνδεση. Ο τρόπος με τον οποίο το τρόφιμο πρόκειται να διανεμηθεί είναι επίσης σημαντικός όσον αφορά την επιλογή βάσης και το ποσό της σταθεροποίησης. Η διανομή

ψύξης ή κατάψυξης απαιτεί μεγαλύτερη μονοϋποκατάσταση για την υφή και την σταθερότητα στην εμφάνιση (BeMiller & Whistler, 2009).

2.5.2 Εφαρμογές του άμυλου σε συγκεκριμένες κατηγορίες τροφίμων

Κονσερβοποιημένα τρόφιμα: Η κονσερβοποίηση διατηρεί τα τρόφιμα για αρκετά χρόνια, με την επίτευξη μιας θερμοκρασίας που είναι επαρκής για να καταστρέψει ή να αδρανοποιήσει την τροφική δηλητηρίαση ή την αλλοίωση. Το άμυλο είναι το συνηθέστερο που χρησιμοποιείται για πύκνωση, σταθεροποίηση και ενίσχυση της αίσθησης στο στόμα σε κονσερβοποιημένα τρόφιμα όπως είναι οι πουτίγκες, η γέμιση πίτας, οι σούπες, οι σάλτσες και οι ζωμοί. Χρησιμοποιείται επίσης για την παροχή ιξώδους κατά τη στιγμή του γεμίσματος για ελεγχόμενη μέτρηση των αιωρούμενων σωματιδίων και για τον έλεγχο του πιτσιλίσματος. Η κονσερβοποίηση περιλαμβάνει προθέρμανση των προϊόντων, γέμισμα και σφράγιση του δοχείου, και παροχή επαρκής θερμικής κατεργασίας για αποστείρωση. Οι χρόνοι και οι θερμοκρασίες που απαιτούνται ποικίλουν ανάλογα με το τρόφιμο, το δοχείο και τον εξοπλισμό, αλλά περιλαμβάνουν την κράτηση του ψυχρότερου μέρους του τροφίμου, για τουλάχιστον 20 λεπτά, πάνω από 120 °C και τουλάχιστον 145 °C για αρκετά δευτερόλεπτα. Η ελαχιστοποίηση της αύξησης του χρόνου μειώνει την απώλεια ποιότητας κατά τη διάρκεια της αποστείρωσης. Τα τρόφιμα με σωματίδια, ωστόσο, απαιτούν ιξώδες κατά την διάρκεια του γεμίσματος για τον έλεγχο της κατανομής των αιωρούμενων κομματιών στα δοχεία.

Hot-filled foods: Η μικροβιακή σταθερότητα μπορεί να επιτευχθεί μέσω των αθροιστικών επιδράσεων των διαφόρων εμποδίων κατά την ανάπτυξη, π.χ. αρχική θέρμανση, χαμηλή ενεργότητα νερού, αντιμικροβιακών, χαμηλό pH, κλπ. Χαμηλό pH, για παράδειγμα κάτω από 4, καθιστά αποτελεσματικά περιττή την αποστείρωση. Τα όξινα τρόφιμα μπορεί να είναι συσκευασμένα και σφραγισμένα, ενώ αρκετά ζεστά για να σκοτώσουν οργανισμούς που θα επιβιώσουν σε αυτό το pH σε χαμηλότερες θερμοκρασίες κατά τη διάρκεια σύντομης αποθήκευσης. Ένα pH από 4,6 ή χαμηλότερο και θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 68° C είναι απαραίτητα. Λόγω χαμηλού pH και επειδή το θερμό πακέτο αφήνεται να ψυχθεί αργά, είναι αναγκαία τα υψηλά επίπεδα διασταυρούμενης σύνδεσης. Τα hot-filled προϊόντα περιλαμβάνουν τις σάλτσες ντομάτας, τις σάλτσες για σαλάτες και τις γαρνιτούρες πιτών με φρούτα. Λευκές σάλτσες και γαρνιτούρες πιτών κρέμας δεν μπορούν να είναι hot-filled λόγω του υψηλότερού τους pH.

Κατεψυγμένα τρόφιμα: Το άμυλο χρησιμοποιείται σε κατεψυγμένα τρόφιμα για τον ίδιο λόγο που χρησιμοποιείται στα φρέσκα, στα ψυγμένα ή στα κονσερβοποιημένα τρόφιμα, δηλαδή

για πύκνωση, σταθερότητα χαμηλής θερμοκρασίας και για έλεγχο του χαρακτήρα ροής τους. Τα κατεψυγμένα γεύματα είναι μαγειρεμένα, ψυγμένα, συσκευασμένα και γρήγορα κατεψυγμένα. Οι γεμίσεις φρούτων πίτας αναμιγνύονται, θερμαίνονται, ψύχονται και γεμίζονται στους φλοιούς και καταψύχονται γρήγορα. Η κατάψυξη παρουσιάζει απαιτήσεις σταθερότητας πέρα από τις άλλες μορφές διανομής. Η σταθερότητα του αμύλου είναι κρίσιμη για τη σταθερότητα των κατεψυγμένων τροφίμων. Η κατάψυξη και ειδικά ο κύκλος ψύξης-απόψυξης επιταχύνει την αναδιαμόρφωση.

Το άμυλο χρησιμοποιείται σε κατεψυγμένα παναρισμένα τρόφιμα ώστε να παρέχει καλύτερη πρόσφυση και μειωμένη απορρόφηση λαδιού κατά το τηγάνισμα, και επίσης για να βελτιώνει την τραγανότητα μετά τον φούρνο ή τα μικροκύματα. Τα οξειδωμένα άμυλα χρησιμοποιούνται για βελτιωμένη σύμφυση, υποθετικά λόγω του ομοιοπολικού δεσμού με την πρωτεΐνη στην επιφάνεια του υποστρώματος. Άμυλα και άλευρα υψηλής περιεκτικότητας σε αμυλόζη ευνοούνται στην τραγανότητα. Προεπεξεργασμένο άμυλο υψηλής περιεκτικότητας σε αμυλόζη έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για να αυξήσει την τραγανότητα των τροφών.

Σάλτσες για σαλάτες: Το άμυλο χρησιμοποιείται στις σάλτσες αυτές για να τις πυκνώσει και να τις σταθεροποιήσει, ώστε να τις παρέχει τον επιθυμητό χαρακτήρα ροής. Λόγω του χαμηλού pH, των υψηλών θερμοκρασιών και της υψηλής διάτμησης που εμπλέκονται, η χρήση των σαλτσών που μαγειρεύονται απαιτούν διασταυρούμενη σύνδεση στο άμυλο.

Παιδικές τροφές: Το άμυλο χρησιμοποιείται σε retorted παιδικές τροφές για να τις πυκνώσει και να τις παρέχει απαλή υφή. Εκτός από την σταθερότητα υψηλής θερμοκρασίας, με βάση τα φρούτα, τα τύπου επιδόρπια προϊόντα απαιτούν αντοχή σε χαμηλό pH και σταθερότητα στη φιάλη, συμπεριλαμβανομένου (αν και είναι δευτερεύον) τη σταθερότητα παγώματος-απόψυξης. Κατά συνέπεια, τα άμυλα κηρώδη αραβόσιτου και ταπιόκα με διασταυρούμενη σύνδεση, προτιμώνται. Τα προϊόντα ταπιόκα προτιμώνται για τη γεύση και επειδή θεωρείται ότι είναι πιο υγιεινά για τα μωρά.

Ψημένα τρόφιμα (baked foods): Τα ψημένα τρόφιμα που περιέχουν προστιθέμενο άμυλο ως λειτουργικό συστατικό, συμπεριλαμβανομένου έξτρα νωπού τύπου κέικ, γλάσων και γεμίσεων. Προζελατινοποιημένο άμυλο χρησιμοποιείται σε μίγματα κέικ για να μαλακώσει η ψίχα του και να διατηρήσει την υγρασία στο ψημένο προϊόν. Τα προζελατινοποιημένα άμυλα χρησιμοποιούνται επίσης σε μπισκότα για τον έλεγχο της εξάπλωσης. Τα άμυλα χρησιμοποιούνται για τη σταθεροποίηση και την πύκνωση γέμισης φρούτων και κρέμας σε πίτες και τάρτες. Παρέχουν επίσης αντίσταση στο να μην ξεχειλίσει κατά την διάρκεια του ψησίματος.

Γλυκίσματα: Σε γλυκίσματα, το άμυλο χρησιμοποιείται για τον σχηματισμό γέλης και να παρέχει ελκυστικές επιστρώσεις. Για την παρασκευή jelly beans, το άμυλο μαγειρεύεται με νερό, σιρόπι καλαμποκιού και ζάχαρη. Μπορεί στην συνέχεια να προστεθούν γεύσεις και επεξεργάζεται περαιτέρω.

Σνακ και Δημητριακά πρωινού: Τα άμυλα έχουν χρησιμοποιηθεί, από τις βιομηχανίες, στα δημητριακά και στα σνακ για την επίτευξη συγκεκριμένων υφών, για παράδειγμα αυξημένη τραγανότητα. Οι τάσεις των σνακ στην αγορά τονίζουν τα χαμηλότερα λιπαρά, συμπεριλαμβανομένων των τηγανητών υφών από ψημένα προϊόντα, των πλούσιων ινών και απλούστερες διαδικασίες. Το άμυλο μπορεί να συμβάλει σημαντικά στην επίτευξη του καθενός από αυτούς του στόχους.

Κρέατα: Το άμυλο χρησιμοποιείται στα κρέατα, συμπεριλαμβανομένων εκείνων με μειωμένη περιεκτικότητα σε λιπαρά, για να αυξήσει την κατακράτηση της υγρασίας για τον έλεγχο της ζουμεράδας και της καθαρότητας. Το άμυλο προστίθεται σε κρέατα μέσω έγχυσης ενός ακατέργαστου πολτού. Η επιλογή της βάσης του αμύλου επηρεάζει την υφή. Τα άμυλα που διασπώνται μπορεί να γίνουν συνεκτικά, επηρεάζοντας αρνητικά την γεύση.

Γαλακτοκομικά προϊόντα: Τα τροποποιημένα άμυλα τροφίμων που χρησιμοποιούνται σε μια ευρεία ποικιλία των γαλακτοκομικών προϊόντων, παρέχουν ποικιλία αποτελεσμάτων, όπως την ενίσχυση του ιξώδους, την αίσθηση στο στόμα και την σταθερότητα. Σε πουτίγκες, το άμυλο χρησιμοποιείται για να προσδώσει ιξώδες και μια απαλή υφή. Τα άμυλα, σε γιαούρτια και ξινή κρέμα, χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της συναίρεσης και της πύκνωσης. Στο τυρί cottage, το άμυλο βελτιώνει την προσκόλληση στο τυρόπηγμα. Άλλα γαλακτοκομικά προϊόντα που περιέχουν άμυλο είναι το βουτυρόγαλα, το τυρί, τα ντιπ, και το παγωτό. Διογκωμένα κοκκώδη άμυλα που έχουν ομογενοποιηθεί μετά την παστερίωση πρέπει να έχουν υψηλή διασταυρούμενη σύνδεση για την αντίσταση της απώλειας του ιξώδους. Μία προσέγγιση είναι να ομογενοποιηθεί πριν από την παστερίωση, αποφεύγοντας έτσι όποια μηχανική πίεση στον διογκωμένο κόκκο. Στο γιαούρτι, το άμυλο χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της συναίρεσης, της πύκνωσης, της βελτίωσης της αίσθησης στο στόμα. Σε τυρί απομίμηση, π.χ. τυρί πίτσας, το άμυλο χρησιμοποιείται ως υποκατάστατο καζεΐνης για την μείωση του κόστους. Τα προϊόντα αμύλου είναι τυπικά ένζυμα υδρόλυσης με ειδικές ιδιότητες πήξης και τήξης (BeMiller & Whistler, 2009).

2.6 Αλληλεπιδράσεις με άλλα συστατικά

Στις συζητήσεις για το άμυλο και την απόδοσή του στα τρόφιμα συχνά παραβλέπονται και τα άλλα συστατικά που υπάρχουν καθώς και ο ρόλος των αλληλεπιδράσεων τους στην λειτουργικότητα του αμύλου (BeMiller & Whistler, 2009). Το άμυλο είναι από τα συστατικά των τροφίμων που είναι γνωστό για την ικανότητα του να αλληλεπιδρά (Arvisenet *et al.*, 2002b). Χρησιμοποιείται ευρέως στους ιστούς των τροφίμων για τις ιδιότητες της υφής του. Η ικανότητα της αμυλόζης να αλληλεπιδρά με ορισμένες ενώσεις, κυρίως αρωματικές, έχει γίνει γνωστό εδώ και πολύ καιρό. Έρευνα έχει δείξει πως οι αρωματικές ενώσεις γίνονται λιγότερο αντιληπτές σε ιστούς τροφίμων που περιέχουν άμυλο. Σε συγκεντρώσεις τροφίμων, ο παράγοντας υφή, μπορεί επίσης να είναι υπεύθυνος για την αύξηση της κατακράτησης αρώματος. Αρκετές μελέτες δείχνουν ότι σε ίσο ιξώδες, οι ιστοί των τροφίμων που περιέχουν άμυλο διατηρούν περισσότερες αρωματικές ενώσεις από εκείνους που περιέχουν άλλους παράγοντες υφής (Arvisenet *et al.*, 2002a).

Η αύξηση της δέσμευσης ενώσεων όπως δεκανάλη (13,78 mmol/ mol γλυκόζης), μενθόλη (43,94 mmol/ mol γλυκόζης) και 1-ναφθόλη (62,35 mmol/ mol γλυκόζης) συνοδεύονται από αύξηση της διαμέτρου των σχηματιζόμενων ελίκων από 6 έως 8 μονάδες D-γλυκόζης ανά στροφή. Η κατακράτηση του αρώματος από το άμυλο, το οποίο δεν μπορεί να εξηγηθεί από συμπλοκοποίηση με αμυλόζη υποτίθεται ότι οφείλεται στην αλληλεπίδραση με αμυλοπηκτίνη. Ωστόσο, μόνο λίγες μελέτες αντιμετώπισαν τέτοιες αλληλεπιδράσεις και δεν υπάρχουν φασματικά δεδομένα να υποστηρίξουν αυτό το φαινόμενο. Σε συστήματα με χαμηλή περιεκτικότητα σε νερό που περιέχουν διαφορετικούς τύπους αμύλου, η κατακράτηση του αρώματος αυξήθηκε με την πολικότητα των αρωματικών μορίων στην ακολουθία d-limonene < ethyl hexanoate < octanal < 1-hexanol. Η συσχέτιση της κατακράτησης του αρώματος με τις δομικές παραμέτρους των πολυσακχαριτών αποκάλυψε ότι οι αρωματικές ενώσεις κατακρατούνται λιγότερο από τα κοκκώδη άμυλα, το οποίο μπορεί να εξηγηθεί από το κατώτερη προσβασιμότητα των μακρομορίων του αμύλου. Η κατακράτηση αυξάνεται όταν η επιφάνεια αυξήθηκε. Με την αύξηση της περιεκτικότητας σε νερό των δειγμάτων αμύλου σίτου, παρατηρήθηκε μια αύξηση του ποσοστού της πρόσληψης διακετύλιου. Τα δείγματα σε υαλώδη κατάσταση δεσμεύουν διακετύλιο πιο αργά από τα ελαστικά δείγματα. Η ενσωμάτωση της σακχαρόζης στο προϊόν εξώθησης του αμύλου έχει μια αμελητέα επίδραση στην πτητική συμπεριφορά δέσμευσης. Ωστόσο, η κατακράτηση του αρώματος δεν συσχετίζεται με το περιεχόμενο αμυλόζης του φυσικού αμύλου, γεγονός που υποδηλώνει ότι οι αλληλεπιδράσεις αρώματος και αμύλου κυρίως ως αποτέλεσμα από προσρόφηση που περιλαμβάνουν δεσμούς

υδρογόνου και όχι από σύμπλοκα εγκλεισμού. Οι διαφορές που παρατηρήθηκαν στη διατήρηση του οξικού ισοαμυλίου στους ιστούς των τροφίμων, με βάση το άμυλο, ούτε έχουν εξηγηθεί από την περιεκτικότητα σε αμυλόζη ούτε από το ιξώδες των κρεμών (Guichard, 2002).

Παρακάτω περιγράφονται τα αποτελέσματα των κοινών συστατικών των τροφίμων για την λειτουργία του αμύλου.

pH: Το pH των περισσότερων τροφίμων κυμαίνεται μεταξύ του 4 και του 7. Μεταξύ αυτών των τιμών οι μεταβολές στην οξύτητα παράγουν μικρή επίδραση στο ιξώδες του αμύλου κατά τη διάρκεια της θέρμανσης. Οι σάλτσες σαλάτας, οι γემίσεις φρούτων και άλλα τρόφιμα μπορεί να έχουν pH από 3 ή και λιγότερο. Ένα τέτοιο pH θα επιταχύνει την διόγκωση του αμύλου και την διάσπασή του καθώς επίσης και την επίδραση της υδρόλυσης των γλυκοσιδικών δεσμών σε αυξημένες θερμοκρασίες, όπως συμβαίνει όταν οι τάρτες φρούτων ψήνονται. Ένα υψηλό επίπεδο διασταυρούμενης σύνδεσης μπορεί να αντισταθμίσει τις επιπτώσεις του οξέος επιτρέποντας την υδρόλυση, κατά τη διάρκεια του ψησίματος, να αυξήσει το ιξώδες του τελικού προϊόντος. Η όξινη διάσπαση του αμύλου αξιοποιείται στην κονσερβοποίηση. Η ενσωμάτωση του λιγότερο από 0,2% ασκορβικού οξέος, ισοασκορβικού οξέος ή διυδροξυμηλεϊνικού οξέος, επιτρέπει χαμηλότερο τελικό ιξώδες στα προϊόντα, όπως στις σούπες ζωμού κρέατος. Οι πηκτές αμύλου από πατάτα επιτυγχάνουν το μέγιστο δυναμικό ιξώδες σε pH 8,5, ενώ αυτά της ταπιόκας δεν επηρεάζονται από το pH. Σε πολύ υψηλές τιμές pH, δηλαδή μεγαλύτερο από 11, θα πραγματοποιηθεί ζελατινοποίηση υπό ήπια θέρμανση.

Αλάτι: Το άμυλο πατάτας περιέχει 0,07 έως 0,09% ομάδες φωσφορικού μονοεστέρα. Αυτή η μητρική μονοϋποκατάσταση (monosubstitution) καθιστά το άμυλο ανιονικό και ευαίσθητο στην παρουσία άλλων ιόντων. Έχει διαπιστωθεί ότι το δυναμικό ιξώδες του αμύλου πατάτας μειώνεται με αυξημένη ιοντική ισχύ, ενώ το άμυλο ταπιόκα είναι ανεπηρέαστο. Τα δισθενή κατιόντα είχαν μια πιο έντονη επίδραση από ότι τα μονοσθενή κατιόντα. Καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι τα κατιόντα μπορούν να διακόψουν την ηλεκτροστατική σύνδεση εντός του κόκκου. Αυτές οι ιδιότητες εναλλαγής κατιόντος μπορούν να προκαλέσουν τα άμυλα πατάτας και άλλων μονοφωσφορυλιωμένων άμυλων να επηρεαστούν από κατάλοιπα ανόργανων συστατικών που υπάρχουν κατά τη διάρκεια της υγρής άλεσης και τροποποίησης. Το ιξώδες μιας πηκτής φωσφορικού αμύλου αραβοσίτου επηρεάστηκε ελάχιστα με θέρμανση με χλωριούχο νάτριο σε συγκεντρώσεις έως και 0,1 M. Επίσης, πειράματα έχουν δείξει ότι το άλας νατρίου του αμύλου πατάτας έδωσε ένα υψηλότερο μέγιστο ιξώδες από το μη επεξεργασμένο άμυλο, ενώ το άλας ασβεστίου παρέχει λιγότερο ιξώδες από το δείγμα ελέγχου. Το άμυλο από καλαμπόκι σε παρόμοια επεξεργασία ήταν ανεπηρέαστο. Το άλας βρέθηκε να μειώνει το δείκτη συμπεριφοράς

της ροής του αμύλου αραβοσίτου και συνδυασμών ξανθάνης και αμύλου αραβόσιτου. Το αλάτι μειώνει την τάση του αμύλου στην οπισθοδρόμηση.

Σάκχαρα: Οι υδρόφιλες διαλυμένες ουσίες όπως η σακχαρόζη, η γλυκόζη και τα σιρόπια γλυκόζης ανταγωνίζονται για το νερό, και μπορεί να καθυστερήσουν και να εμποδίσουν την διόγκωση του αμύλου, εάν υπάρχει σε επαρκείς ποσότητες. Τα σάκχαρα και οι ολιγοσακχαρίτες επηρεάζουν τη θερμοκρασία έναρξης ζελατινοποίησης σε σχέση με τις επιπτώσεις τους στην ενεργότητα του νερού και του κλάσματος όγκου του νερού. Οι μεγάλες συγκεντρώσεις σακχάρων μειώνουν το ρυθμό της πύκνωσης και της ενθάλπιας της ζελατινοποίησης. Έχει διαπιστωθεί ότι η θερμοκρασία ζελατινοποίησης του αμύλου αυξήθηκε κατά 3,5 °C για κάθε αύξηση 10% σε συγκέντρωση σακχαρόζης άνω του 20% κατά βάρος ανά όγκο διαλύματος. Εάν η συγκέντρωση του σακχάρου είναι πολύ υψηλή μπορεί να εμποδίσει το σωστό μαγείρεμα. Η προσθήκη του σακχάρου, μετά την ολοκλήρωση του μαγειρέματος του αμύλου, μπορεί να είναι αναγκαία για την ανάπτυξη του ιξώδους. Τα σάκχαρα καθιστούν επίσης τους διογκωμένους κόκκους λιγότερο ευαίσθητους από κάποια μηχανική διάσπαση. Με τη μείωση του βαθμού διόγκωσης μπορεί να ελαχιστοποιηθούν οι τάσεις της ρήξης και του υπερβολικού ψησίματος στους κόκκους. Τα σάκχαρα και άλλες ενώσεις που περιέχουν υδροξύλιο σταθεροποιούν επίσης τις πηκτές αμύλου. Η προσθήκη σακχάρου μπορεί να μειώσει την αδιαφάνεια και την συναίρεση.

Λίπη: Τα λίπη και οι γαλακτωματοποιητές επηρεάζουν το ιξώδες της πηκτής αμύλου και μπορούν να τροποποιήσουν την αίσθηση στο στόμα. Τα αποτελέσματα ως επί το πλείστον οφείλονται σε φυσική ανάμειξη, αλλά μπορεί να περιλαμβάνουν και ειδικά σύμπλοκα. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του αμύλου και των λιπιδίων είναι περίπλοκες και ποικίλουν ανάλογα με τα συστατικά που εμπλέκονται και τις συνθήκες υπό τις οποίες έρχονται σε επαφή. Το λίπος μπορεί να επηρεάσει την διόγκωση του κόκκου, πιθανώς αποφράζοντας το άμυλο και αποτρέποντας την ενυδάτωση. Μπορεί να επιταχύνει το μαγείρεμα και να μειώσει τη θερμοκρασία στην οποία το άμυλο αναπτύσσει το μέγιστο ιξώδες του. Έχει διαπιστωθεί ότι η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο μέγιστο ιξώδες μειώνεται καθώς το λίπος προστίθεται μέχρι να αντιστοιχεί στο 8-12% του μίγματος. Ωστόσο, η πηγή του λίπους και ο αριθμός του ιωδίου του δεν έχει καμία επίδραση.

Πρωτεΐνες: Όταν το άμυλο και η πρωτεΐνη γάλακτος είναι μαγειρεμένα μαζί, το ιξώδες που προκύπτει μπορεί να είναι μεγαλύτερο από ότι αν μαγειρεύονταν χωριστά και στη συνέχεια αναμειγνυόντουσαν. Έχει βρεθεί ότι μείγματα από άμυλο και καζεΐνη ήταν συνεργατικά από άποψη σχηματισμού ιξώδους. Ομοίως, το άμυλο αυξάνει την ακαμψία στο σουρίμι σε αυξημένες θερμοκρασίες και η παρουσία της πρωτεΐνης των ψαριών αυξάνει τη θερμοκρασία της

ζελατινοποίησης του αμύλου. Ακόμα, έχει βρεθεί ότι η αλβουμίνη βοδινού ορού δεσμεύεται πιο ισχυρά σε κόκκους αμύλου πατάτας από ότι σε κόκκους αμύλου σιταριού ή καλαμποκιού. Η αμυλόζη και το ασπράδι αυγού σχηματίζουν ισχυρότερη γέλη, από ότι θα σχημάτιζαν το καθένα χωριστά.

Πτητικές ουσίες: Οι πολυσακχαρίτες, συμπεριλαμβανομένου των αμύλων και των δεξτρινών, έχουν αποδειχθεί ότι μειώνουν την μεταβλητότητα των αρωματικών ενώσεων, όπως τα limonene, isoamyl acetate, ethyl hexanoate και beta-ionones.

Αμυλολυτικά ένζυμα: Πολλά συστατικά τροφίμων περιέχουν αμυλάση που θα καταλύσει την υδρόλυση του μαγειρεμένου ή διαλυτοποιημένου αμύλου και επηρεάζει την ικανότητά της να πυκνώνει, να γίνεται γέλη, ειδάλλως να εξασφαλίσουν την επιθυμητή υφή. Τα παραδείγματα περιλαμβάνουν το μπλε τυρί σε σάλτσες για σαλάτες, τα βατόμουρα σε πίτες και το αλεύρι που χρησιμοποιείται για πασάλισμα σε αρτοποιήματα. Όπου είναι δυνατόν, είναι επιθυμητό να μαγειρεύεται η αμυλάση, συστατικό που περιέχεται μαζί με το άμυλο. Τυπικά το ένζυμο έχει μετουσιωθεί πριν το άμυλο καταστεί ευαίσθητο σε επίθεση. Για κρύες διαδικασίες, που περιλαμβάνουν προζελατινοποιημένα άμυλα, το πρόβλημα είναι δυσκολότερο να ξεπεραστεί, όπου τα συστατικά χωρίς αμυλάση είναι υποχρεωτικά. Εκεί που τα συστατικά προστίθενται για να μαγειρευτεί το άμυλο, τα χαμηλά επίπεδα του ενζύμου μπορεί να έχουν καθυστερήσει να επηρεάζουν. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα εάν οι υψηλές θερμοκρασίες υπάρχουν κατά τη διάρκεια της διανομής των προϊόντων ή εάν το συστατικό περιέχει μικρόβια που παράγουν δραστηριότητα αμυλάσης. Στην περίπτωση της επίπασης των αλεύρων, θα πρέπει να χρησιμοποιούνται μη βυνοποιημένο αλεύρι (BeMiller & Whistler, 2009).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ

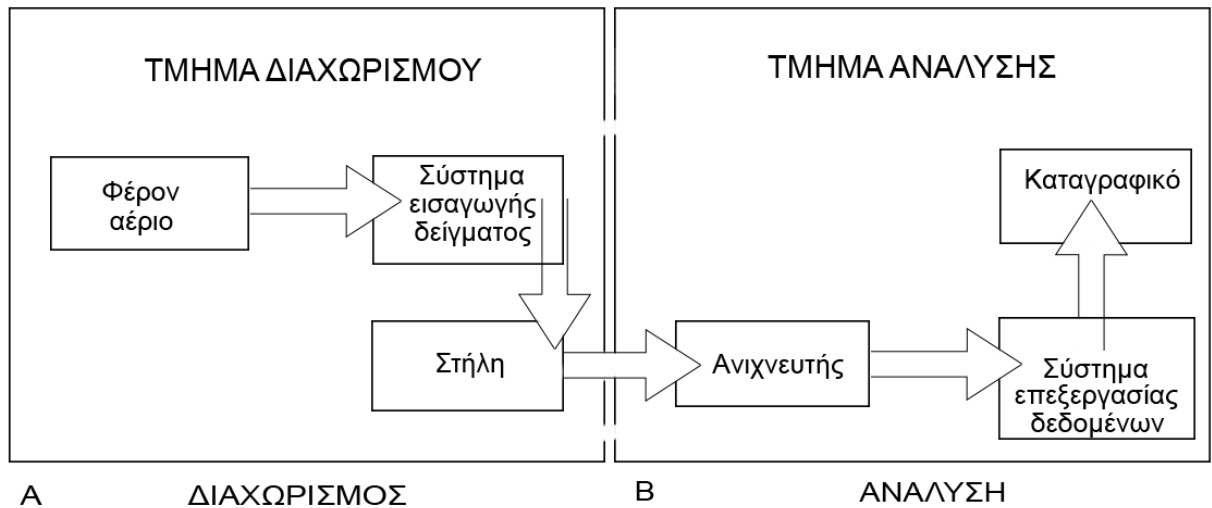
3.1 Εισαγωγή

Οι Martin και James, το 1952, ανέπτυξαν την τεχνική της αέριας χρωματογραφίας. Λίγα χρόνια αργότερα, το 1959, διατέθηκε στο εμπόριο ο πρώτος αέριος χρωματογράφος και από τότε μέχρι σήμερα έχουν υπάρξει σημαντικές βελτιώσεις. Η αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση πτητικών ενώσεων και βασίζεται στην κατανομή των συστατικών ενός πτητικού δείγματος ανάμεσα σε ένα μη πτητικό διαλύτη (στατική φάση) και ένα αέριο (κινητή φάση ή φέρον αέριο). Πρόκειται για μια γρήγορη μέθοδο και απαιτεί πολύ μικρή ποσότητα δείγματος (μερικά μg) (Αρβανιτογιάννης *et al.*, 2008).

Στην αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται αέρια κινητή φάση με στερεή (αέρια-στερεή χρωματογραφία, GSC) ή υγρή (αέρια-υγρή χρωματογραφία, GLC) στατική φάση. Ο διαχωρισμός, στην πρώτη περίπτωση, οφείλεται σε προσρόφηση ή μοριακό αποκλεισμό των συστατικών του μείγματος στη στατική φάση. Την τεχνική αυτή την χρησιμοποιούμε για να διαχωρίσουμε αέρια μικρού μοριακού βάρους, με περιορισμένες εφαρμογές στην ανάλυση. Στην αέρια-υγρή χρωματογραφία ή απλώς αέρια χρωματογραφία, ο διαχωρισμός των συστατικών (αέριων ή πτητικών) βασίζεται στην κατανομή τους μεταξύ ενός μη πτητικού υγρού (στατική φάση), καθηλωμένου σε στερεό φορέα ή στα τοιχώματα ανοικτών τριχοειδών στηλών, και ενός αέριου (κινητή φάση, φέρον αέριο). Ο διαχωρισμός οφείλεται στην κίνηση των συστατικών μέσα από τη στήλη με διαφορετικές ταχύτητες, που εξαρτώνται από τις τάσεις ατμών των συστατικών και από τις αλληλεπιδράσεις τους με τη στατική φάση (Χατζηιωάννου & Κουππάρη, 2010).

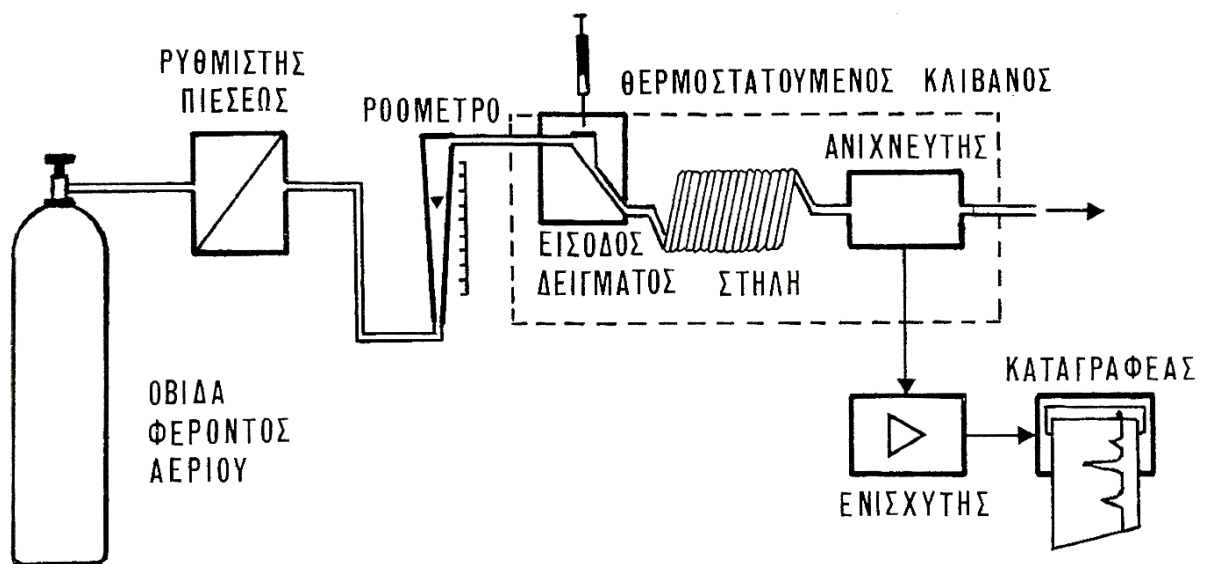
3.2 Οργανολογία αέριας χρωματογραφίας

Ο αέριος χρωματογράφος αποτελείται από δύο τμήματα: 1) το φέρον αέριο και το κύριο μέρος του χρωματογράφου, όπου γίνεται ο διαχωρισμός και 2) το σύστημα ανίχνευσης, καταγραφής και αποτίμησης του σήματος, όπως φαίνεται στην εικόνα 1.



Εικόνα 1 - Κύρια τμήματα αέριο χρωματογράφου. Στο τμήμα Α λαμβάνει χώρα ο διαχωρισμός και στο Β η ανάλυση (Παπαδογιάννης & Σαμανίδου, 2001).

Πιο συγκεκριμένα η διάταξη ενός αέριου χρωματογράφου δίνεται στην εικόνα 2, ενώ τα βασικά μέρη ενός αέριου χρωματογράφου αναλύονται στη συνέχεια (Παπαδογιάννης & Σαμανίδου, 2001).



Εικόνα 2 - Σχηματική διάταξη ενός αέριου χρωματογράφου (Χατζηγιάννου & Κουππάρη, 2010)

3.2.1 Φέρον αέριο (Carrier Gas)

Το φέρον αέριο αποτελεί την κινητή φάση, και πρέπει να είναι χημικών αδρανές έναντι του υλικού κατασκευής του αέριου χρωματογράφου, του πληρωτικού υλικού της στήλης και των προς διαχωρισμό ουσιών (Χατζηιωάννου & Κουππάρη, 2010). Το φέρον αέριο μεταφέρει τα συστατικά του δείγματος μέσα στη στήλη όπου διαχωρίζονται και το ένα μετά το άλλο διέρχονται από τον ανιχνευτή, ο οποίος στέλνει ένα σήμα στον καταγραφέα για κάθε ένωση που ανιχνεύει (Αρβανιτογιάννης *et al.*, 2008). Τα αέρια που χρησιμοποιούνται κυρίως είναι He, N₂ και CO₂. Η επιλογή του φέροντος αερίου γίνεται κυρίως με βάση τον τύπο του χρησιμοποιούμενου ανιχνευτή, γιατί το φέρον αέριο πρέπει να διαφέρει σημαντικά από τις διαχωριζόμενες ουσίες ως προς μια ιδιότητα, π.χ. θερμική αγωγιμότητα, πυκνότητα κλπ., στην οποία βασίζεται η λειτουργία του ανιχνευτή. Το συνηθέστερα χρησιμοποιούμενο αέριο με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας είναι το ήλιο, παρά το υψηλό του κόστος, επειδή έχει μεγάλη θερμική αγωγιμότητα και μικρή πυκνότητα, που επιτρέπει τη χρησιμοποίηση μεγαλύτερων ταχυτήτων ροής αερίου, με αντίστοιχη μείωση του χρόνου αναλύσεως. Το υδρογόνο χαρακτηρίζεται επίσης από μικρή πυκνότητα, μειονεκτεί όμως έναντι του ηλίου στο ότι είναι εύφλεκτο και κάτω από ορισμένες συνθήκες δραστικό έναντι οξειδωτικών και ακόρεστων ενώσεων. Με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας προτιμάται το άζωτο, ενώ με ανιχνευτή συλλήψεως ηλεκτρονίων απαιτεί άζωτο ή αργό.

3.2.2 Ρυθμιστής πίεση – ροόμετρο

Το φέρον αέριο από τη φιάλη, όπου βρίσκεται σε υψηλή πίεση 100-200 ατμοσφαιρών (συνήθως χρησιμοποιούνται οβίδες από ανοξείδωτο υλικό, που πρέπει να είναι στερεωμένες σταθερά), διαβιβάζεται μέσα από το ρυθμιστή (μειωτήρα) πίεσεως, ο οποίος με σύστημα βαλβίδων και ενδιάμεσων θαλάμων μειώνει δραστικά την πίεση (συνήθως σε 1-2 atm πάνω από τη ατμοσφαιρική πίεση) και στη συνέχεια μέσα από το ροόμετρο, με το οποίο μετρείται με ακρίβεια η ταχύτητα του (μεταξύ ρυθμιστή πίεσεως και ροομέτρου μπορεί να παρεντεθεί ξηραντικός σωλήνας). Η πολύ ακριβής μέτρηση της ταχύτητας ροής του φέροντος αερίου είναι απαραίτητη, κυρίως στην ταυτοποίηση ενώσεων, επειδή οι χρόνοι (όγκοι) συγκρατήσεως εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την ταχύτητα. Χρησιμοποιούνται ροόμετρα με πλωτήρα στην είσοδο της στήλης ή ροόμετρα σαπωνοδιαλύματος στην έξοδο της (όχι όμως όταν χρησιμοποιείται υδρογόνο ως φέρον αέριο, γιατί αυτό αναφλέγεται εύκολα).

3.2.3 Εισαγωγέας δείγματος (Injector)

Το δείγμα εισάγεται με μικροσύριγγα στην αρχή της στήλης, μέσα από κατάλληλο στόμιο εισαγωγής, που φράσσεται με παχύ διάφραγμα από θερμοανθεκτικό ελαστικό (septum), το οποίο δρα ως βαλβίδα, που επιτρέπει την είσοδο του δείγματος, όχι όμως την έξοδο αυτού και του φέροντος αερίου. Για την επίτευξη καλών διαχωρισμών θα πρέπει η εισαγωγή του δείγματος να είναι ακαριαία (για να αποφευχθεί η διασπορά της ζώνης του δείγματος), ο όγκος του δείγματος να είναι όσο το δυνατόν μικρότερος (η διαχωριστικότητα ελαττώνεται, όταν η ποσότητα του δείγματος αυξάνεται) και τέλος ο χώρος εισαγωγής του δείγματος να θερμαίνεται υψηλότερα από τη θερμοκρασία της στήλης (σε θερμοκρασία υψηλότερη από τα σημεία ζέσεως των συστατικών του δείγματος), ώστε να πετυχαίνεται άμεση εξάερση του δείγματος και παραλαβή των ατμών από το φέρον αέριο. Αν και τα αέρια δείγματα μπορούν να εισαχθούν με αεροστεγή σύριγγα, η εισαγωγή τους γίνεται συνήθως με ειδικό σύστημα περιστρεφόμενης βαλβίδας με βρόχο. Στερεά ή πολύ ευαποσύνθετα υγρά δείγματα μπορούν να τοποθετηθούν μέσα σε υάλινες μικροφύσιγγες, οι οποίες θραύονται ακριβώς πριν από τη στήλη. Στην περίπτωση τριχοειδών στηλών, ειδική παρακαμπτήρια διάταξη επιτρέπει την εισαγωγή μόνο μικρού ποσοστού (1‰) του δείγματος στη στήλη. Το μέγεθος του δείγματος καθορίζεται από πολλούς παράγοντες (διαθέσιμη ποσότητα, χωρητικότητα στήλης, ευαισθησία ανιχνευτή κλπ.). Στην ιδανική περίπτωση το εισαγόμενο δείγμα πρέπει να καταλαμβάνει μία θεωρητική πλάκα. Συνήθως χρησιμοποιούνται 0,1-10 μL για υγρά, 1-10 mL για αέρια και 1-10 nL στην περίπτωση τριχοειδών στηλών με ειδικές διαιρετικές διατάξεις. Η ακρίβεια των χρωματογραφικών αναλύσεων εξαρτάται πάρα πολύ από την ακρίβεια και την επαναληπτικότητα της διαδικασίας εισαγωγής του δείγματος. Γι' αυτό επιβάλλεται εξοικείωση προς την τεχνική της ενέσεως με μικροσύριγγα, πριν από την έναρξη των αναλύσεων (Χατζηιωάννου & Κουππάρη, 2010).

3.2.4 Θερμοστατούμενος κλίβανος – φούρνος (Oven)

Χώρος όπου βρίσκεται τοποθετημένη η στήλη. Για τον καλύτερο διαχωρισμό των συστατικών του δείγματος η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή όσο διαρκεί η χρωματογραφική ανάλυση ή αυξάνει σταδιακά και προγραμματισμένα, ώστε να βοηθήσει το διαχωρισμό των λιγότερο πτητικών ουσιών (Αρβανιτογιάννης *et al.*, 2008). Δηλαδή, όταν η θερμοκρασία της στήλης διατηρείται σταθερή σε όλη τη διάρκεια της χρωματογραφήσεως (ισόθερμη αέρια

χρωματογραφία), συχνά είναι δύσκολο, και μερικές φορές και αδύνατον, να επιτευχθεί πλήρης διαχωρισμός και ανίχνευση των συστατικών ενός μείγματος, όταν αυτά είναι πολυάριθμα ή τα σημεία ζέσεως τους ή/και οι πολικότητες τους καλύπτουν ευρείες περιοχές. Αυτό συμβαίνει γιατί οι κορυφές των πτητικότερων συστατικών (χαμηλών σημείων ζέσεως) εμφανίζονται η μία κοντά στην άλλη ή και αλληλοεπικαλύπτονται σε μεγάλο βαθμό (μικρή διαχωριστικότητα), ενώ οι κορυφές των λιγότερο πτητικών ουσιών (υψηλών σημείων ζέσεως) είναι μικρού ύψους, πλατιές και σε ορισμένες περιπτώσεις απέχουν τόσο πολύ μεταξύ τους (υπέρμετρη διαχωριστικότητα), ώστε ενώσεις υψηλού σημείου ζέσεως να μην ανιχνεύονται. Το μειονέκτημα αυτό αναιρείται με τη θερμοπρογραμματιζόμενη αέρια χρωματογραφία, στην οποία η θερμοκρασία της στήλης μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της χρωματογραφήσεως, με βάση προκαθορισμένο πρόγραμμα (Χατζηιωάννου & Κουππάρη, 2010).

3.2.5 Χρωματογραφική στήλη (Column)

Η στήλη αποτελεί το σπουδαιότερο τμήμα του αέριου χρωματογράφου, και σε αυτό γίνεται ο διαχωρισμός των συστατικών ενός μείγματος. Υπάρχουν δύο είδη στηλών, οι πληρωμένες στήλες (πακεταρισμένες, packed columns) και οι τριχοειδείς στήλες (capillary columns). Η στήλη αποτελείται από ένα επιμήκη σωλήνα, συνήθως με τη μορφή σπειράματος ή U, ώστε να καταλαμβάνει κατά το δυνατόν μικρότερο χώρο, από ανοξειδωτο χάλυβα, χαλκό, αργίλιο, ύαλο ή πλαστικό, μήκους από 1-2 m για τις πληρωμένες στήλες μέχρις και αρκετών εκατοντάδων μέτρων για τις τριχοειδείς στήλες, εσωτερικής διαμέτρου της τάξεως του mm στις αναλυτικές (χρωματογραφικές) στήλες, πολλών δεκάδων cm στις παρασκευαστικές στήλες.

Οι πληρωμένες στήλες περιέχουν ένα στερεό υπόστρωμα, συνήθως από γη διατόμων (πυριτικός σκελετός των αλγών) ή κονιοποιημένο πυρίμαχο υλικό ή πορώδη οργανικά πολυμερή, διαποτισμένο με κατάλληλο υγρό, το οποίο αποτελεί την υγρή στατική φάση. Το στερεό υπόστρωμα πρέπει να είναι χημικώς αδρανές (Χατζηιωάννου & Κουππάρη, 2010). Η πλήρωση των στηλών γίνεται με δύο τρόπους: α) με τη χρησιμοποίηση κάποιου αερίου το οποίο βρίσκεται υπό πίεση ή β) με τη χρησιμοποίηση γραμμής κενού. Και στις δύο περιπτώσεις μετά το τέλος της πλήρωσης της στήλης πρέπει να τη σφραγίσουμε ερμητικά. Το επόμενο στάδιο είναι να σταθεροποιήσουμε τη στήλη με θέρμανση 20-30 °C πάνω από τη θερμοκρασία στην οποία πρόκειται να εργαστούμε. Κατά το στάδιο αυτό πρέπει να περνά μέσα από τη στήλη το φέρον αέριο για να απομακρύνει το διαλύτη και πιθανές πτητικές ουσίες, οι οποίες υπάρχουν στη στατική φάση και οι οποίες, αν δεν απομακρυνθούν, είναι δυνατό στη συνέχεια να

δημιουργήσουν προβλήματα στον ανιχνευτή και να δώσουν ανεπιθύμητα σήματα. Βέβαια για κάθε στατική φάση υπάρχει μία μέγιστη τιμή θερμοκρασίας, πάνω από την οποία δε μπορούμε να εργαστούμε (Παπαδογιάννης & Σαμανίδου, 2001).

Οι τριχοειδείς στήλες, γνωστές και ως στήλες ανοικτού σωλήνα, χρησιμοποιούνται λιγότερο από τις πληρωμένες στήλες, για ειδικές αναλύσεις (Χατζηιωάννου & Κουμπάρη, 2010). Οι στήλες αυτές είναι μεταλλικές ή γυάλινες και σ' αυτές η στατική φάση τοποθετείται απευθείας στο εσωτερικό τοίχωμα της στήλης ή σε υπόστρωμα, το οποίο είναι δεσμευμένο στο εσωτερικό τοίχωμα της στήλης. Υπάρχουν δύο κυρίως τύποι τριχοειδών στηλών: α) οι τριχοειδείς στήλες στατικής φάσης (Wall Coated Open Tubular, WCOT), οι οποίες έχουν ανοιχτά άκρα και φέρουν στα εσωτερικά τους τοιχώματα λεπτή επικάλυψη στατικής φάσης και β) οι τριχοειδείς στήλες υλικών πλήρωσης και στατικής φάσης (Support Coated Open Tubular, SCOT), στις οποίες η εσωτερική επιφάνεια καλύπτεται με λεπτό υμένιο 30 μm αδρανούς υλικού στήριξης για να κρατά την υγρή στατική φάση.

Η επιλογή της στήλης εξαρτάται από δείγμα που πρόκειται να αναλύσουμε και από την πείρα του αναλυτή, αλλά υπάρχει ένας γενικός κανόνας, ο οποίος λέει ότι για την ανάλυση πολικών ενώσεων χρησιμοποιούμε στήλες με πολικό υλικό πλήρωσης, ενώ για την ανάλυση μη πολικών ενώσεων χρησιμοποιούμε μη πολικές στήλες. Πολικά μόρια είναι τα μόρια εκείνα τα οποία περιέχουν δίπολα που δημιουργούνται από τη παρουσία ηλεκτροαρνητικού ατόμου ή ατόμων τοποθετημένων σε ασύμμετρες θέσεις μέσα στο μόριο. Πολλές φορές η πολικότητα των μορίων μεταβάλλεται κατά την πορεία της ανάλυσης από δεσμούς που αναπτύσσονται από αυτά και τη στατική φάση, ή από τη δημιουργία γέφυρας υδρογόνου (Παπαδογιάννης & Σαμανίδου, 2001).

3.2.6 Ανιχνευτές (Detectors)

Με τον ανιχνευτή γίνεται φανερή η παρουσία καθενός από τα συστατικά του μείγματος, τα οποία εξέρχονται από τη στήλη και μετρείται η ποσότητα ή η συγκέντρωσή τους μέσα στο φέρον αέριο. Υπάρχουν πολλοί ανιχνευτές, οι οποίοι συνήθως ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες, αναλόγως του εάν αυτοί αποκρίνονται στη συγκέντρωση (μοριακό κλάσμα) της εκλουόμενης ουσίας Χ μέσα στο φέρον αέριο ή στην ταχύτητα ροής μάζας της Χ (σε moles/s). Οι ανιχνευτές μπορούν επίσης να ταξινομηθούν σε ανιχνευτές ολοκληρώσεως και διαφορικούς ανιχνευτές, αναλόγως του εάν στο χρωματογράφημα παρουσιάζεται αθροιστικά σε κάθε στιγμή η ποσότητα της ουσίας Χ, που έχει διέλθει (το χρωματογράφημα αποτελείται από βαθμίδες) ή η διερχόμενη

ποσότητα ή συγκέντρωση της X (το χρωματογράφημα αποτελείται από κορυφές) (Χατζηιωάννου & Κουππάρη, 2010).

Οι πιο συνηθισμένοι ανιχνευτές είναι οι εξής:

- Ανιχνευτής δέσμησης ηλεκτρονίων (Electron Capture Detector, ECD) για την ανίχνευση ενώσεων που στο μόριό τους περιέχουν N, O και αλογόνα. Είναι αρκετά ευαίσθητος ανιχνευτής, γι' αυτό και τα εκχυλίσματα που θα προσδιοριστούν με αυτόν θα πρέπει να είναι ιδιαίτερα καθαρά.
- Ανιχνευτής αζώτου-φωσφόρου (N-P Detector) για την ανίχνευση ενώσεων που στο μόριό τους περιέχουν άζωτο ή/και φώσφορο.
- Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (Flame Ionization Detector, FID) για την ανίχνευση των περισσότερων οργανικών ενώσεων (υδρογονάνθρακες και παράγωγά τους). Πολύ εξειδικευμένος ανιχνευτής, υστερεί όμως σε ευαισθησία.
- Φασματομετρικός ανιχνευτής μάζας (Mass Spectrometric Detector, MSD). Χαρακτηρίζεται από τη μεγάλη εκλεκτικότητά του και τη γενική χρήση του. Η όλη διαδικασία οδηγεί στην καταγραφή του φάσματος μάζας. Ειδικές, ενσωματωμένες στο σύστημα, βιβλιοθήκες επιτρέπουν την ταυτοποίηση των ουσιών. Χρησιμοποιείται είτε με αέριο χρωματογράφο είτε με υγρό χρωματογράφο (Αρβανιτογιάννης *et al.*, 2008).

Τα κυριότερα χαρακτηριστικά ποιότητας ενός ανιχνευτή είναι: 1) η ευαισθησία, 2) η σταθερότητα, 3) η περιοχή γραμμικότητας ή γραμμική δυναμική περιοχή, δηλαδή ο λόγος του μέγιστου προς το ελάχιστο σήμα, για τα οποία η απόκριση είναι ανάλογη του μεγέθους του δείγματος, 4) ο χρόνος αποκρίσεως και 5) η χημική δραστηριότητα. Επίσης σημαντικό είναι να ο ανιχνευτής είναι ειδικής χρήσεως ή γενικής χρήσεως, οπότε αποκρίνεται σε μεγάλο αριθμό ουσιών και πετυχαίνει την ανίχνευση και τον προσδιορισμό όλων των συστατικών ενός δείγματος.

Επειδή η ευαισθησία ενός ανιχνευτή ποικίλει ευρέως για διάφορες κατηγορίες ενώσεων, πολλοί αέριοι χρωματογράφοι διαθέτουν δύο (ή και περισσότερους) ανιχνευτές, συνδεδεμένους σε σειρά (όταν δεν καταστρέφεται το δείγμα) ή παράλληλα, για την ανίχνευση περισσότερων ουσιών στην έξοδο της ίδιας στήλης.

3.2.7 Ενισχυτής, καταγραφέας, παρουσίαση αποτελεσμάτων (Recorder / Data system)

Το σήμα που προέρχεται από τον ανιχνευτή είναι πολύ ασθενές και πρέπει να ενισχυθεί πριν από την καταγραφή του. Ενισχυτές στερεής καταστάσεως επιτρέπουν την ενίσχυση του σήματος πρακτικώς σε οποιοδήποτε βαθμό. Η εισαγωγή πολλαπλών σταδίων ενισχύσεως συνήθως εισάγει πρόσθετο θόρυβο, και γι' αυτό ο άριστος βαθμός ενισχύσεως είναι προϊόν συμβιβασμού μεταξύ επιθυμητού ορίου ανιχνεύσεως και στάθμης θορύβου.

Για τη λήψη του χρωματογραφήματος απαιτείται καταγραφέας ταχείας αποκρίσεως και με υψηλό βαθμό σταθερότητας των ηλεκτρονικών. Κατά κανόνα, ο καταγραφέας είναι μια χωριστή μονάδα, μη ενσωματωμένη στο κύριο όργανο. Το χρωματογράφημα είναι διάγραμμα τάσεως (κατά μήκος αντιστάσεως) ως συνάρτηση του χρόνου, με κατάλληλη βαθμονόμηση όμως μπορεί να ερμηνευθεί ως διάγραμμα συγκεντρώσεως των συστατικών, που εκλύονται, ως συνάρτηση του όγκου του φέροντος αερίου.

Οι περισσότεροι αεριοχρωματογράφοι είναι εφοδιασμένοι με σύστημα ολοκληρωτή, ώστε παράλληλα προς τις κορυφές που καταγράφονται να παρέχεται και το ολοκλήρωμά τους. Παλαιότερα η ολοκλήρωση γινόταν με ηλεκτρομηχανικό σύστημα συνδεδεμένο με τη γραφίδα του καταγραφέα. Αυτό το σύστημα ολοκληρώσεως υστερεί ως προς την ακρίβεια για τις κορυφές μικρής επιφάνειας. Σε άλλα ηλεκτρονικά συστήματα η ολοκλήρωση των κορυφών επιτελείται με τελεστικούς ενισχυτές. Τα σύγχρονα αεριοχρωματογραφικά συστήματα διαθέτουν ηλεκτρονικό μικροϋπολογιστή για την ακριβέστερη μέτρηση των κορυφών. Αυτός επιτρέπει τη μέτρηση της επιφάνειας ακόμη και κορυφών που μερικώς αλληλοεπικαλύπτονται, και επιφέρει διόρθωση για οποιαδήποτε ολίσθηση της γραμμής βάσεως του χρωματογραφήματος. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται απ' ευθείας στις επιθυμητές μονάδες (στα εκατό, ppm κλπ.). Με βαθμονόμηση των αεριοχρωματογραφικών συστημάτων με πρότυπα μείγματα ενώσεων είναι δυνατόν να παρουσιασθούν απ' ευθείας σε ταινία εκτυπωτή το είδος και η περιεκτικότητα καθενός συστατικού ενός άγνωστου μείγματος.

3.3 Εφαρμογές της αέριας χρωματογραφίας

Η GLC χρησιμοποιείται ευρύτατα στην ποιοτική και την ποσοτική ανάλυση, κυρίως για την ανίχνευση, την ταυτοποίηση και τον προσδιορισμό οργανικών ουσιών σε πολύπλοκα δείγματα, όπως και τον προσδιορισμό διαφόρων φυσικοχημικών μεγεθών. Προϋπόθεση για την εφαρμογή της τεχνικής είναι η πτητικότητα της χρωματογραφούμενης ουσίας στη θερμοκρασία

της στήλης. Σε περιπτώσεις μη πτητικών ουσιών, αυτές μετατρέπονται σε πτητικά παράγωγα, με αντίδραση με κατάλληλα αντιδραστήρια. Εντυπωσιακές αποκαλύψεις, όπως είναι η διευκρίνιση της δομής και η κατανόηση του τρόπου δράσεως των ενζύμων και άλλων πρωτεϊνών, προήλθαν από την εφαρμογή της αέριας χρωματογραφίας στη βιολογική και τη βιοχημική έρευνα. Το ευρύτατο φάσμα των εφαρμογών αποδεικνύεται από την πληθώρα εξειδικευμένων αναφορών, που αφορούν τη χρησιμοποίηση της GLC σε διάφορες αναλυτικές εφαρμογές, όπως είναι οι αναλύσεις πετρελαιοειδών, φυσικών προϊόντων, βιολογικών δειγμάτων, τροφίμων, αιθέριων ελαίων, εντομοκτόνων, παρασιτοκτόνων, στεροειδών ορμονών, ναρκωτικών, λιπασμάτων, πλαστικών, αλκοολούχων ποτών, συνθετικών απορρυπαντικών, αναλύσεις για τον έλεγχο της μόλυνσης του περιβάλλοντος, για τη μελέτη της μετακίνησης αερίων μαζών στη μετεωρολογία, για την εξερεύνηση της ατμόσφαιρας πλανητών κλπ.

Η GLC χρησιμοποιείται για τον έλεγχο καθαρότητας φαρμακευτικών πρώτων υλών. Με την προϋπόθεση ότι εκλύονται και ανιχνεύονται όλα τα συστατικά του δείγματος, που εισάγεται στον αέριο χρωματογράφο, η συνολική επιφάνεια της κύριας και των δευτερεύουσων κορυφών αντιστοιχεί στο 100%. Η καθαρότητα του δείγματος μπορεί να υπολογισθεί από τη σύγκριση των σχετικών εμβαδών των κορυφών, με την προϋπόθεση ότι η απόκριση του ανιχνευτή είναι παρόμοια για όλα τα συστατικά (πράγμα που ισχύει συνήθως για συγγενείς ουσίες).

Για την υπερνίκηση δυσκολιών, που παρουσιάζονται κατά την ανάλυση πολύπλοκων μειγμάτων με τη GLC, αυτή συχνά συνδυάζεται με άλλες τεχνικές αναλύσεως, π.χ. χρωματογραφία λεπτής στιβάδας, φασματοφωτομετρία, φασματομετρία μαζών κλπ. Ο συνδυασμός γίνεται, είτε με ανάλυση των εκλουσμάτων που συλλέγονται, είτε με απ' ευθείας σύνδεση του αέριου χρωματογράφου με το όργανο της βοηθητικής αναλυτικής τεχνικής. Οι συνδυασμένες τεχνικές, παρέχουν αναλυτικά συστήματα εξαιρετικής εκλεκτικότητας και αξιοπιστίας, που αποτελούν σήμερα τις παραδεκτές τεχνικές στην ανάλυση ναρκωτικών και ελέγχου φαρμακοδιέργεσης (doping), είναι όμως υψηλού κόστους. Τα κυριότερα απ' αυτά είναι ο αέριος χρωματογράφος με φασματόμετρο μαζών (GC-MS) και ο αέριος χρωματογράφος με φασματοφωτόμετρο υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (GC-FTIR) (Χατζηγιάννου & Κουμπάρη, 2010).

Η μεγάλη εξάπλωση της κατάχρησης των βαρβιτουρικών έχει δημιουργήσει την ανάγκη της ανάπτυξης ευαίσθητων αναλυτικών μεθόδων για τον εντοπισμό και προσδιορισμό των βαρβιτουρικών. Μία από τις τεχνικές αυτές είναι η αέρια χρωματογραφία τριχοειδούς στήλης. Τα βαρβιτουρικά είναι πολικές ενώσεις μικρής πτητικότητας και για να αναλυθούν με τριχοειδή

αέρια χρωματογραφία θα πρέπει η στήλη να πληροί τις εξής προϋποθέσεις: 1) να είναι θερμικά σταθερή 2) να έχει υψηλή ικανότητα διαχωρισμού, 3) να απενεργοποιείται ικανοποιητικά και 4) να έχει υψηλή εκλεκτικότητα. Σήμερα υπάρχει η δυνατότητα να αναλυθούν τα βαρβιτουρικά με τη χρήση γυάλινων τριχοειδών στηλών με υλικό πλήρωσης και στατική φάση.

Επίσης, η παρατεταμένη χρήση παρασιτοκτόνων οδήγησε σε αύξηση των συγκεντρώσεων των ενώσεων στα νερά των ποταμών, λιμνών και θαλασσών και κατέστησε απαραίτητη την ανάπτυξη μεθόδου ποσοτικής ανάλυσης στα δείγματα αυτά με χαμηλό όριο ανίχνευσης. Η αέρια χρωματογραφία είναι μια τεχνική η οποία μπορεί να εφαρμοστεί με επιτυχία στον προσδιορισμό των χλωριωμένων παρασιτοκτόνων σε φυσικά νερά (Παπαδογιάννης & Σαμανίδου, 2001).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΝΑΣΤΡΕΦΟΜΕΝΗΣ ΡΟΗΣ

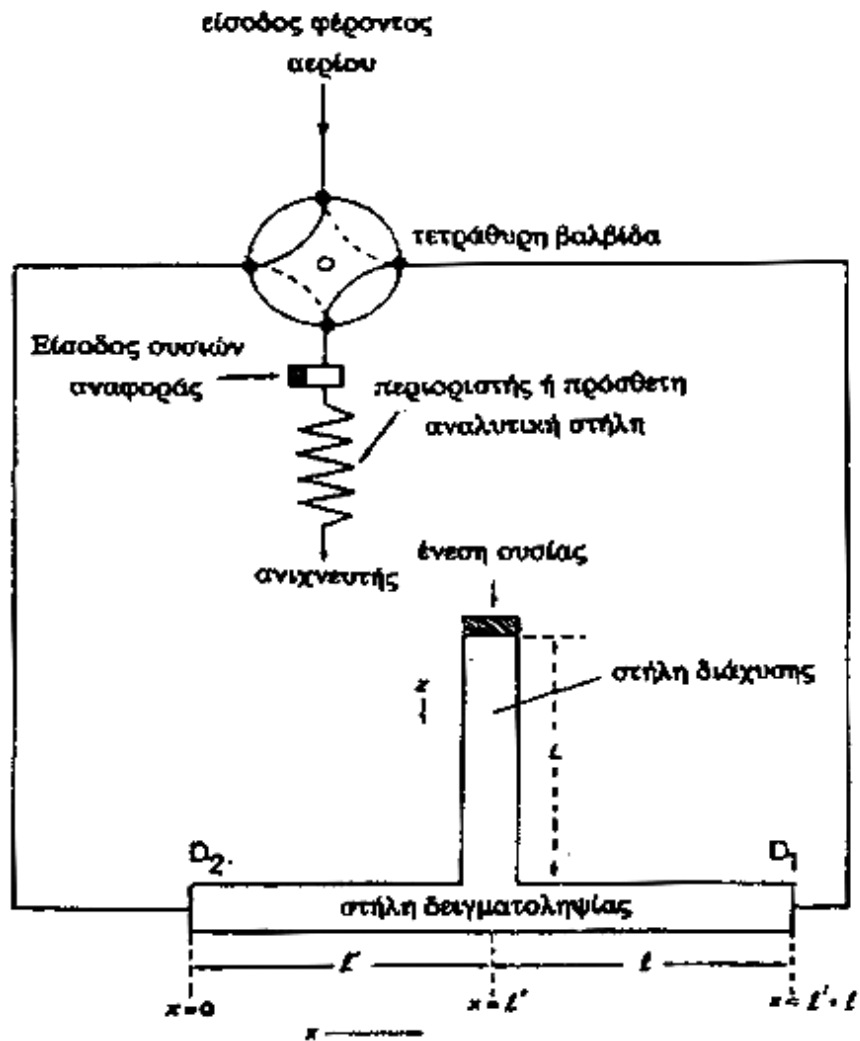
4.1 Εισαγωγή

Η αέρια χρωματογραφία (GC) είναι μια τεχνική που δεν χρησιμοποιείται μόνο για να διαχωρίσει ουσίες μεταξύ τους, αλλά και για να διαχωρίσει φυσικοχημικά μεγέθη με μέτρηση της τιμής του ενός με την παρουσία του άλλου, π.χ. ο ρυθμός μιας χημικής αντίδρασης με την παρουσία φαινομένων διάχυσης. Πολλά βιβλία, αναλύσεις και άρθρα έχουν δημοσιευθεί με θέμα τις φυσικοχημικές μετρήσεις με αέριο χρωματογράφο. Ωστόσο, η πλειοψηφία των φυσικοχημικών ιδιοτήτων που μελετήθηκαν με GC σχετίζονται με τη στατική φάση και την αλληλεπίδρασή τους με γνωστές διερευνημένες διαλυμένες ουσίες, π.χ. οι καταλυτικές ιδιότητες της στερεάς στατικής φάσης για αντιδράσεις μεταξύ των αερίων. Αυτό ονομάζεται αντίστροφη αέρια χρωματογραφία (inverse gas chromatography) και έχει τη στατική φάση του συστήματος ως το κύριο αντικείμενο της έρευνας. Οι διαδικασίες που χρησιμοποιούνται είναι οι ίδιες με αυτές που χρησιμοποιούνται άμεσα στον GC, αλλά τα αποτελέσματα χρησιμοποιούνται για την άντληση ιδιοτήτων της στατικής φάσης. Η κύρια πηγή των πληροφοριών που λαμβάνονται πειραματικά είναι η διεύρυνση των χρωματογραφικών κορυφών έκλουσης, κυρίως λόγω της μη εκπλήρωσης των παραδοχών βάσει των οποίων προέρχεται η κεντρική χρωματογραφική εξίσωση, δηλαδή: 1) αμελητέα αξονική διάχυση της αέριας διαλυμένης ουσίας στη χρωματογραφική στήλη, 2) η γραμμικότητα των ισόθερμων διανομής και 3) η στιγμιαία εξισορρόπηση της διαλυμένης ουσίας μεταξύ της κινητής και στατικής φάσης. Τα κλασικά χρωματογραφικά συστήματα δεν είναι συνήθως σε πραγματική ισορροπία κατά τη διάρκεια της περιόδου κατακράτησης, έτσι ώστε η εξαγωγή σε άπειρη αραίωση και ο ρυθμός ροής του μηδενικού φέροντος αερίου απαιτείται για την προσέγγιση αληθινών παραμέτρων ισορροπίας.

Μια άλλη προσέγγιση για την άντληση πληροφοριών σχετικά με τις φυσικοχημικές ιδιότητες της στατικής φάσης από τις κορυφές έκλουσης βασίζεται στην ανάλυση των στατικών ροπών των κορυφών. Και οι δύο αυτές προσεγγίσεις, δηλαδή μέτρηση της διεύρυνσης των κορυφών και η ανάλυση των στατιστικών ροπών τους, είναι δυναμικές μετρήσεις λόγω της συναγωγής κίνησης του φέροντος αερίου εντός της χρωματογραφικής στήλης. Σε πολλές περιπτώσεις, η επίτευξη μιας αποδεκτής ακρίβειας για τα μεγέθη που προσδιορίζονται είναι δύσκολο, αν όχι αδύνατο, έργο. Η τεχνική αέριας χρωματογραφίας αναστρεφόμενης ροής (RF-GC) προσφέρει ένα επιπλέον μονοπάτι από πειραματικές μετρήσεις με τις ιδιότητες της στατικής φάσης, όπως περιγράφεται παρακάτω.

Παρά το γεγονός ότι δεν θα υπήρχε αέρια χρωματογραφία χωρίς μια κινητή αέρια φάση, δηλαδή ένα φέρον αέριο, στις περισσότερες μελέτες ο ρυθμός ροής του παραμένει σταθερός καθ' όλη τη διάρκεια ενός πειράματος. Η σημασία του ρυθμού ροής συνήθως αντιμετωπίζεται ως μια ρυθμιζόμενη παράμετρος. Υπάρχουν, ωστόσο, δύο μέθοδοι διατάραξης του ρυθμού ροής, η τεχνική διακοπτόμενης ροής και η τεχνική αναστρεφόμενης ροής. Και οι δύο είναι πολύ απλές στην εφαρμογή και αποτελούνται είτε από τη διακοπή της ροής του φέροντος αερίου για μικρά χρονικά διαστήματα, είτε από αναστροφή της κατεύθυνσης της ροής περιστασιακά. Πειραματικά, αυτό γίνεται εύκολα με τη χρήση βαλβίδων διακοπής στην πρώτη τεχνική και μια βαλβίδα τεσσάρων θυρών στη δεύτερη, όπως φαίνεται στην εικόνα 3. Αλλάζοντας τη βαλβίδα από τη θέση που φαίνεται από τις συνεχείς γραμμές σε αυτές με τις διακεκομμένες γραμμές, το φέρον αέριο, που ρέει αρχικά από το άκρο D_1 έως το D_2 της στήλης δειγματοληψίας, τώρα ρέει προς την αντίθετη κατεύθυνση, δηλαδή από το D_2 στο άκρο D_1 .

Η μέθοδος της αναστρεφόμενης ροής παρουσιάστηκε για πρώτη φορά το 1982, μετά από προκαταρκτικές μελέτες σε ετερογενή κατάλυση. Αργότερα, αναπτύχθηκε για τη μέτρηση διάφορων φυσικοχημικών ποσοτήτων που συνδέονται τόσο με ουσίες που περιέχονται στην κινητή όσο και στη στατική αέρια φάση. Η τεχνική αναθεωρήθηκε το 1988 και ξανά πιο πρόσφατα (Katsanos & Roubani-Kalantzopoulou, 2000).

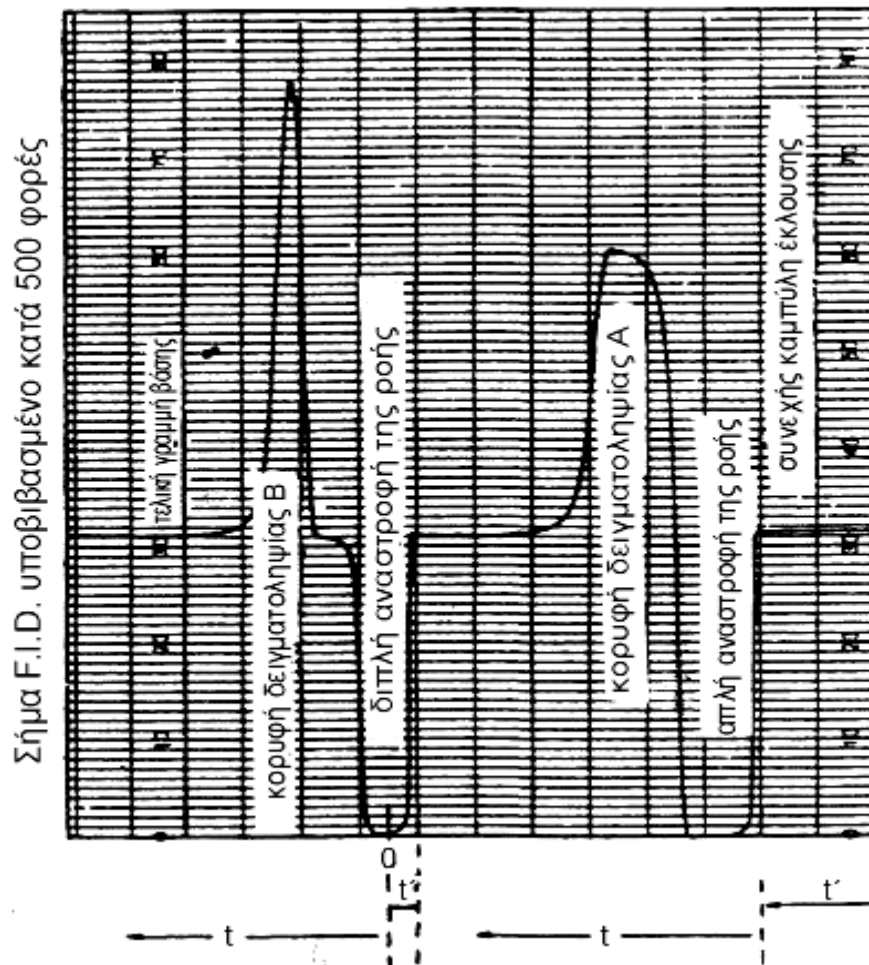


Εικόνα 3 - Σχηματική αναπαράσταση των στηλών και των συνδέσεων στην τεχνική αναστροφόμενης ροής (Καπόλος, 1993).

4.2 Βασικές αρχές της τεχνικής

Με την αναστροφή της ροής του φέροντος αερίου, υπάρχουν δύο πιθανά ενδεχόμενα να συμβούν. Πρώτον, αν το φέρον αέριο δεν περιέχει καμία ουσία, τότε πάνω στην καμπύλη έκλουσης δεν θα εμφανισθεί καμία μεταβολή. Δεύτερον, όταν το φέρον αέριο περιέχει και άλλες ουσίες, που καταγράφονται από τον ανιχνευτή του χρωματογράφου, η αναστροφή της ροής δημιουργεί διαταραχές στην καμπύλη έκλουσης, που έχουν τη μορφή χρωματογραφικών κορυφών και τις ονομάζουμε κορυφές δειγματοληψίας, και φαίνονται στην εικόνα 4. Η κορυφή που σημειώνεται με A, οφείλεται σε απλή αναστροφή της ροής, ενώ αυτή που σημειώνεται με B

οφείλεται σε διπλή αναστροφή της ροής για μικρό χρόνο t' και στη συνέχεια επαναφορά στην αρχική διεύθυνση ροής.



Εικόνα 4 - Κορυφές δειγματοληψίας που δημιουργούνται από την αναστροφή της ροής του φέροντος αερίου (Καπόλος, 1993).

Αν οι ουσίες στο φέρον αέριο προέχονται από ένα βραδύ φαινόμενο, που γίνεται στη χρωματογραφική στήλη, π.χ. βραδεία χημική αντίδραση, τότε το ύψος ή το εμβαδόν των κορυφών δειγματοληψίας αντιστοιχεί στη συγκέντρωση ουσίας και έτσι μπορούμε να παρακολουθήσουμε την πορεία του φαινομένου.

Η τεχνική της αναστεφόμενης ροής έχει εφαρμοσθεί με επιτυχία στη μελέτη της ετερογενούς και της ομογενούς κατάλυσης, στον προσδιορισμό συντελεστών διάχυσης, συντελεστών μεταφοράς μάζας και σταθερών προσρόφησης, στη μελέτη της αλληλεπίδρασης μεταξύ των συστατικών σε τροποποιημένους προσροφητές, της κινητικής ξήρανσης καταλυτών,

στον προσδιορισμό σχετικών μοριακών αποκρίσεων, μοριακών διαμέτρων και κρίσιμων όγκων αερίων, παραμέτρων Lennard-Jones, συντελεστών ταχύτητας εξαέρωσης καθαρών υγρών, συντελεστών ενεργότητας καθαρών υγρών, παραμέτρων σε δυαδικά υγρά μίγματα, διαλυμάτων πολυμερών, του πορώδους, στη μελέτη της αλληλεπίδρασης μαρμάρου διοξειδίου του θείου και διοξειδίου του αζώτου, της αλκοολικής ζύμωσης (Καπόλος, 1993).

4.3 Μέρη αέριου χρωματογράφου αναστρεφόμενης ροής

Η πειραματική διάταξη της τεχνικής της αναστρεφόμενης ροής είναι αρκετά απλή και αποτελείται από τα ακόλουθα μέρη.

1. Έναν απλό αέριο χρωματογράφο, εξοπλισμένο με τον κατάλληλο ανιχνευτή για την ανίχνευση της ουσίας. Ο ανιχνευτής αυτός μπορεί να είναι ιονισμού φλόγας, θερμικής αγωγιμότητας, φλογοφωτομετρικός, σύλληψης ηλεκτρονίων κλπ.
2. Μια στήλη δειγματοληψίας (sampling column), η οποία μπορεί να είναι κατασκευασμένη από γυαλί, ανοξείδωτο χάλυβα ή άλλο υλικό οποιασδήποτε διαμέτρου (συνήθως $\frac{1}{4}$ in/ 6,35 mm) και συνολικού μήκους 0,8-2,5 m, ανάλογα με την εφαρμογή. Η στήλη αυτή είναι κενή ή γεμάτη από χρωματογραφικό υλικό ή καταλύτη ή και τα δύο μαζί. Η συγκεκριμένη στήλη είναι τοποθετημένη μέσα στον κλίβανο του χρωματογράφου.
3. Η στήλη διάχυσης (diffusion column), η οποία αποτελείται από τα ίδια υλικά όπως και η στήλη δειγματοληψίας και συνδέεται κάθετα προς αυτήν, συνήθως στο μέσον της. Το άλλο άκρο της στήλης διάχυσης είναι κλειστό και από εκεί εισάγεται στο σύστημα το προς μελέτη συστατικό. Μπορεί να είναι κενή ή γεμάτη με προσροφητικό υλικό και το μήκος της είναι σχετικά μικρό (30-100 cm). Η στήλη διάχυσης μπορεί να είναι ευθεία ή κεκαμμένη, μέσα ή έξω από τον κλίβανο του χρωματογράφου.
4. Η στήλη δειγματοληψίας και η στήλη διάχυσης αποτελούν το κελίο δειγματοληψίας (sampling cell). Αυτό, συνδέεται με την είσοδο του φέροντος αερίου και με τον ανιχνευτή με τέτοιον τρόπο, ώστε να επιτυγχάνεται η αναστροφή της ροής του φέροντος αερίου. Αυτό επιτυγχάνεται, όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, με τη βοήθεια μιας τετράθυρης ή εξάθυρης βαλβίδας, η οποία συνδέει τα δύο άκρα D_1 και D_2 της στήλης δειγματοληψίας με την είσοδο του φέροντος αερίου και τον ανιχνευτή, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.

Όταν χρησιμοποιείται ανιχνευτής με φλόγα, όπως F.I.D., τοποθετείται συνήθως πριν απ' αυτόν ένας περιοριστής της ροής για να προστατεύσει τη φλόγα, όταν η βαλβίδα στρέφεται από

τη μια θέση στην άλλη. Επίσης, περιοριστής χρησιμοποιείται, όταν θέλουμε να αυξήσουμε την πίεση μέσα στο κελίο δειγματοληψίας.

Ο διαχωρισμός των διαφόρων συστατικών, που περιέχονται στο φέρον αέριο, επιτυγχάνεται με πλήρωση της στήλης δειγματοληψίας με κατάλληλο χρωματογραφικό υλικό ή, όταν η στήλη δειγματοληψίας είναι κενή, με μια πρόσθετη αναλυτική στήλη στη θέση του περιοριστή, οποίος δεν χρειάζεται τώρα. Η πρόσθετη στήλη μπορεί να τοποθετηθεί στον ίδιο κλίβανο με όλο το κελίο ή σε κλίβανο διαφορετικής θερμοκρασίας.

Ωστόσο, η αναστροφή της διεύθυνσης της ροής γίνεται μόνο στη στήλη δειγματοληψίας, ενώ στην αναλυτική στήλη το φέρον αέριο ρέει μόνο κατά μια διεύθυνση. Η στήλη διάχυσης βέβαια είναι γεμάτη με φέρον αέριο, το οποίο είναι στατικό (Καπόλος, 1993).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ

Στην περίπτωση που καθαρό φέρον αέριο περάσει μέσα στη στήλη δειγματοληψίας, ο ανιχνευτής δεν θα λάβει κανέναν σήμα και δε θα συμβεί τίποτα στην αντίστροφη ροής. Ωστόσο, στην περίπτωση της έγχυσης 1μl μιας αρωματικής ένωσης, μέσα στο γυάλινο δοχείο που περιέχει το άμυλο, θα εμφανίσει κορυφές. Κάθε αναστροφή διαρκεί πάντοτε 6 δευτερόλεπτα, χρόνος μικρότερος από το νεκρό χρόνο του φέροντος αερίου στη στήλη δειγματοληψίας. Η αναστροφή της ροής καταγράφει τη συγκέντρωση των ατμών της αρωματικής ένωσης. Η καταγραφή αυτής της συγκέντρωσης έχει τη μορφή επιπλέον χρωματογραφικών κορυφών, τις οποίες ονομάζουμε κορυφές του δείγματος.

Έτσι, λοιπόν, επαναλαμβάνοντας αυτή τη διαδικασία δειγματοληψίας σε διάφορους χρόνους, δημιουργήθηκε μια σειρά από κορυφές του δείγματος. Κάθε πείραμα διήρκεσε περίπου 500 λεπτά. Το χρονικό διάστημα αναστροφών ροής ήταν 5 λεπτά για τα πρώτα 200 λεπτά του πειράματος, ενώ για τον υπόλοιπο χρόνο η αναστροφή της ροής του φέροντος αερίου πραγματοποιούνταν κάθε 10 λεπτά. Ο συνολικός αριθμός των κορυφών στο τέλος του κάθε πειράματος ήταν περίπου εβδομήντα.

Η περιοχή κάτω από την καμπύλη ή το ύψος H από το συνεχές σήμα των κορυφών, μετρούμενη ως συνάρτηση του χρόνου t όταν η αναστροφή της ροής επιτυγχάνεται είναι ανάλογη προς τη συγκέντρωση της ουσίας υπό μελέτη στη διασταύρωση $x=l'$ του κελιού δειγματοληψίας, στο χρόνο t . Η μέτρηση του ύψους H πειραματικά ως συνάρτηση του t , μπορεί κανείς να κατασκευάσει τη ζώνη διάχυσης, το σχήμα και την αλλοίωση των οποίων οδηγεί στον προσδιορισμό των φυσικοχημικών παραμέτρων που αφορούν την αλληλεπίδραση μεταξύ των αρωματικών ενώσεων και των κόκκων αμύλου.

Για τον υπολογισμό των συντελεστών διάχυσης των αέριων αρωματικών ενώσεων εντός του φέροντος αερίου, ακολουθήθηκε ακριβώς η ίδια διάταξη και η ίδια διαδικασία. Η μόνη διαφορά ήταν ότι το γυάλινο δοχείο ήταν κενό από κάθε στερεό υλικό. Σε όλα τα πειράματα η πτώση της πίεσης κατά μήκος του κελιού ήταν αμελητέα και η στέρεα κλίση (solid bed) ήταν υπό πίεση 1 atm. Οι θερμοκρασίες των πειραμάτων ήταν 303,15 K, 313,15 K, 323,15 K και 333,15 K.

Απεικονίζοντας γραφικά το $\ln H$ έναντι του χρόνου t , όταν χρησιμοποιήθηκε άδειο δοχείο, μια ζώνη διάχυσης δημιουργήθηκε και οι συντελεστές διάχυσης, D_z , των ατμών από τις

αρωματικές ενώσεις στον φέρον αέριο υπολογίστηκαν από την κλίση (slope) του γραμμικού τμήματος της ζώνης διάχυσης μετά το μέγιστο σύμφωνα με την εξίσωση.

$$\text{slope} = - \frac{\pi^2 D_z}{L_1^2} \quad (1)$$

όπου D_z ο συντελεστής διάχυσης (cm^2/s) και L το μήκος της στήλης διάχυσης που στη προκειμένη περίπτωση είναι 56 cm.

Από την ακρίβεια μεταξύ των θεωρητικών και των πειραματικών καθορίζονται οι συντελεστές διάχυσης. Η ικανότητα του RFGC ως εργαλείο για τον υπολογισμό των συντελεστών διάχυσης έχει αποδειχθεί. Είναι γνωστό ότι ο υπολογισμός των φυσικοχημικών παραμέτρων από τον RFGC βασίζεται σε μια θεωρητική ανάλυση της ζώνης διάχυσης που λαμβάνεται με γραφική παράσταση $H^{1/M}$ ή $(1/M) \ln H$ έναντι t (min), όπου M (αδιάστατο) είναι ο συντελεστής απόκρισης για τον ανιχνευτή (1 για το FID) και t ο χρόνος, όταν γίνεται η αντίστοιχη αναστροφή της ροής.

Το ύψος H (σε αυθαίρετες μονάδες, για παράδειγμα cm) είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση $c(l', t)$, $H^{1/M} = g c(l', t)$, όπου $c(l', t)$ είναι η συγκέντρωση της αρωματικής ένωσης, mol cm^{-3} , που μετράται στο σημείο σύνδεσης της στήλης δειγματοληψίας με τη στήλη διάχυσης και g ο συντελεστής βαθμονόμησης του ανιχνευτή, $\text{cm ανά mol cm}^{-3}$.

Η εξίσωση που περιγράφει τη συγκέντρωση των αρωματικών ενώσεων ως συνάρτηση του χρόνου είναι:

$$H^{1/M} = g c(l', t) = \sum_{i=1}^4 A_i \exp(B_i t) \quad (2)$$

όπου οι εκθετικοί συντελεστές του χρόνου δίνονται από τις εξισώσεις:

$$X = a_1 + a_2 + a_2 Q + k_R + k_2 = -(B_1 + B_2 + B_3 + B_4) \quad (3)$$

$$\begin{aligned} Y &= (a_2 + a_1 + a_2 Q)(k_R + k_2) + a_1 a_2 + k_1 k_R \\ &= B_1 B_2 + B_1 B_3 + B_1 B_4 + B_2 B_3 + B_2 B_4 + B_3 B_4 \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} Z &= a_1 a_2 (k_R + k_2) + a_1 k_1 k_R + k_1 k_R k_2 + a_2 Q k_R k_1 \\ &= -(B_1 B_2 B_3 + B_1 B_2 B_4 + B_1 B_3 B_4 + B_2 B_3 B_4) \end{aligned} \quad (5)$$

$$W = (a_2 Q + a_1) k_1 k_R k_2 = B_1 B_2 B_3 B_4 \quad (6)$$

$$\text{όπου, } a_1 = \frac{2D_z}{L_1^2}, a_2 = \frac{2D_y}{L_2^2}, Q = 2a_y L_2 / a_z L_1 \quad (7)$$

και X, Y, Z , και W είναι βοηθητικοί παράμετροι.

Για να παραχθεί η εξ. (2), ένα σύστημα τεσσάρων διαφορικών εξισώσεων πρέπει να επιλυθεί. Οι εξισώσεις αυτές είναι οι εξής:

- i) Η τοπική ισόθερμος προσρόφησης της αρωματικής ένωσης στο στερεό:

$$c_s^* = \frac{n_s}{a_s} \delta(y - L_2) + \frac{a_y}{a_s} k_1 \int_0^t c_y(\tau) d\tau \quad (8)$$

όπου, c_s^* είναι η τοπική συγκέντρωση της προσροφημένης αρωματικής ένωσης στο χρόνο t , (mol g^{-1}), n_s είναι η αρχική συγκέντρωση της προσροφημένης αρωματικής ένωσης (mol), a_s είναι η ποσότητα των κόκκων αμύλου ανά μονάδα μήκους της κλίνης (g cm^{-1}), $\delta(y - L_2)$ είναι η δέλτα συνάρτηση του Dirac's η οποία περιγράφει τη στιγμιαία εισαγωγή της αρωματικής ένωσης στο σημείο $y = L_2$ (cm^{-1}), y είναι το ύψος του στερεού στο τμήμα L_2 (cm), a_y είναι το εμβαδόν καθέτου διατομής της περιοχής y (cm^2), C_y είναι η συγκέντρωση της αρωματικής ένωσης στη περιοχή y (mol cm^{-3}) και τ είναι η εικονική μεταβλητή για τον χρόνο (s).

- ii) Η εξίσωση ισοζυγίου μάζας για αρωματικές ενώσεις στην αέρια περιοχή z της στήλης διάχυσης:

$$\frac{\partial c_z}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 c_z}{\partial z^2} \quad (9)$$

Όπου c_z είναι η συγκέντρωση της αρωματικής ένωσης στην περιοχή z (mol cm^{-3}).

- iii) Η εξίσωση ισοζυγίου μάζας για αρωματικές ενώσεις στο γυάλινο δοχείο που περιέχει άμυλο από διαφορετικής προέλευσης πηγές:

$$\frac{\partial c_y}{\partial t} = D_y \frac{\partial^2 c_y}{\partial y^2} - k_R \frac{a_s}{a_y} (c_s^* - c_s) \quad (10)$$

- iv) Ο ρυθμός μεταβολής της προσροφημένης συγκέντρωσης:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = k_R (c_s^* - c_s) - k_2 c_s \quad (11)$$

όπου c_s είναι η συγκέντρωση της προσροφημένης αρωματικής ένωσης επί του στερεού (mol g^{-1}). Λαμβάνοντας υπόψη τις αρχικές και τις οριακές συνθήκες, το ανωτέρω σύστημα των διαφορικών εξισώσεων (8-11) μπορεί να λυθεί οδηγώντας στην εξ. (2).

Για τον υπολογισμό των φυσικοχημικών παραμέτρων που αναφέρθηκαν παραπάνω, άλλη μαθηματική προσέγγιση για την επίλυση του παραπάνω συστήματος των διαφορικών εξισώσεων έχει υιοθετηθεί. Έχει αναφερθεί ότι δεν μπορούν να υπολογιστούν μόνο από τις τέσσερις εξισώσεις (6-9) και έτσι μια άλλη μαθηματική προσέγγιση έπρεπε να υιοθετηθεί. Αυτό οδήγησε στην εξ. (5) με $i=5-7$. Αντί των εξισώσεων (3-6) ανωτέρω, ισχύουν οι ακόλουθες:

$$X_1 = \frac{a_2 a_1}{a_1 + a_2 + a_2 Q} + k_R + k_2 = - (B_5 + B_6 + B_7) \quad (12)$$

$$Y_1 = \frac{a_1 a_2 (k_R + k_2) + (a_1 + a_2 Q) k_1 k_R}{a_1 + a_2 + a_2 Q} = B_5 B_6 + B_5 B_7 + B_6 B_7 \quad (13)$$

$$Z_1 = \frac{a_1 + a_2 Q}{a_1 + a_2 + a_2 Q} k_1 k_R k_2 = - (B_5 B_6 B_7) \quad (14)$$

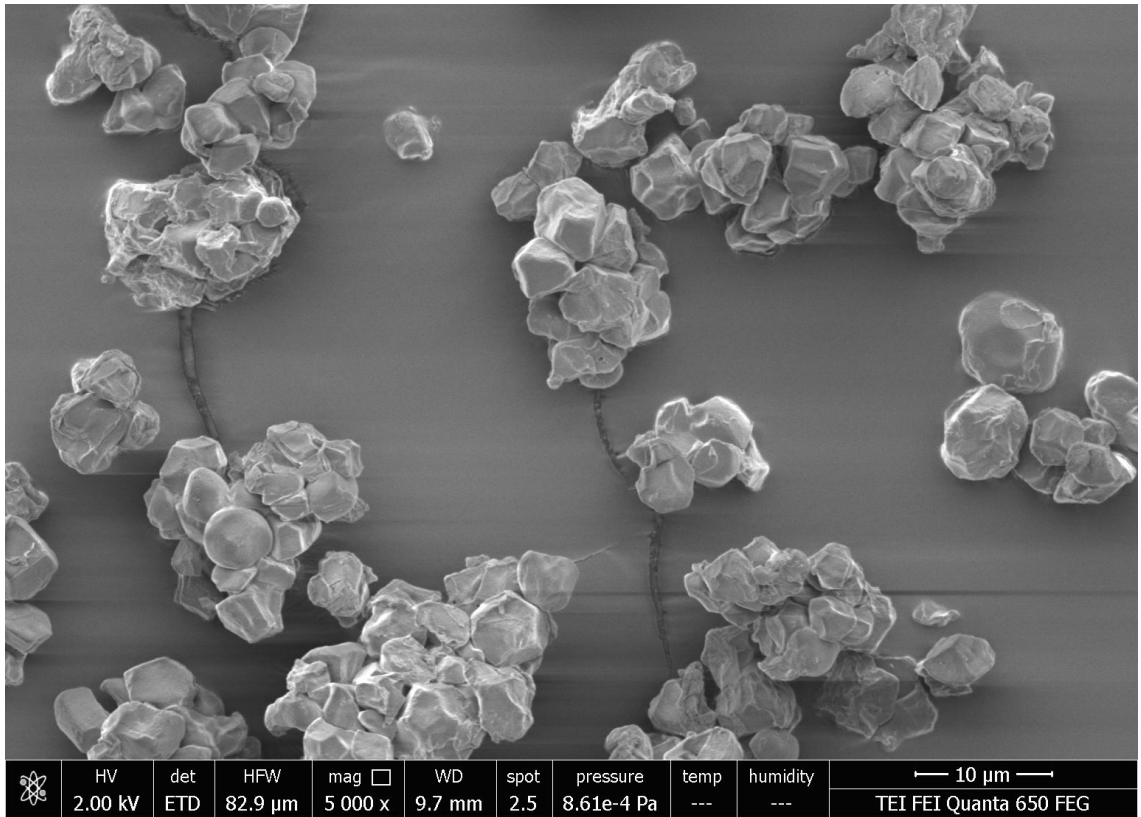
Οι φυσικοχημικές παράμετροι που ορίζονται είναι k_1 , k_R , k_2 , και D_γ και είναι κρυμμένοι κάτω από εκθετικούς συντελεστές του χρόνου B_1 , B_2 , B_3 , B_4 , B_5 , B_6 και B_7 , ενώ οι προ-εκθετικοί παράγοντες δεν έχουν χρησιμοποιηθεί στους υπολογισμούς των φυσικοχημικών παραμέτρων. Το k_1 είναι η σταθερά ταχύτητα προσρόφησης, δηλαδή πόσο εύκολα ή δύσκολα προσροφάται η αρωματική ένωση από διαφορετικού τύπου άμυλα, το k_R είναι ο λόγος ταχύτητας προσρόφησης προς την ταχύτητα εκρόφησης, k_2 είναι η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης και D_γ είναι ο συντελεστής διάχυσης της αρωματικής ένωσης στο στερεό.

Ο υπολογισμός των φυσικοχημικών παραμέτρων, που αφορούν την αλληλεπίδραση μεταξύ αρωματικών ενώσεων και αμύλου από διαφορετική προέλευση, γίνεται με τη βοήθεια ενός προγράμματος μη-γραμμικής παλινδρόμησης σε GW-BASIC (Bakaoukas *et al.*, 2005).

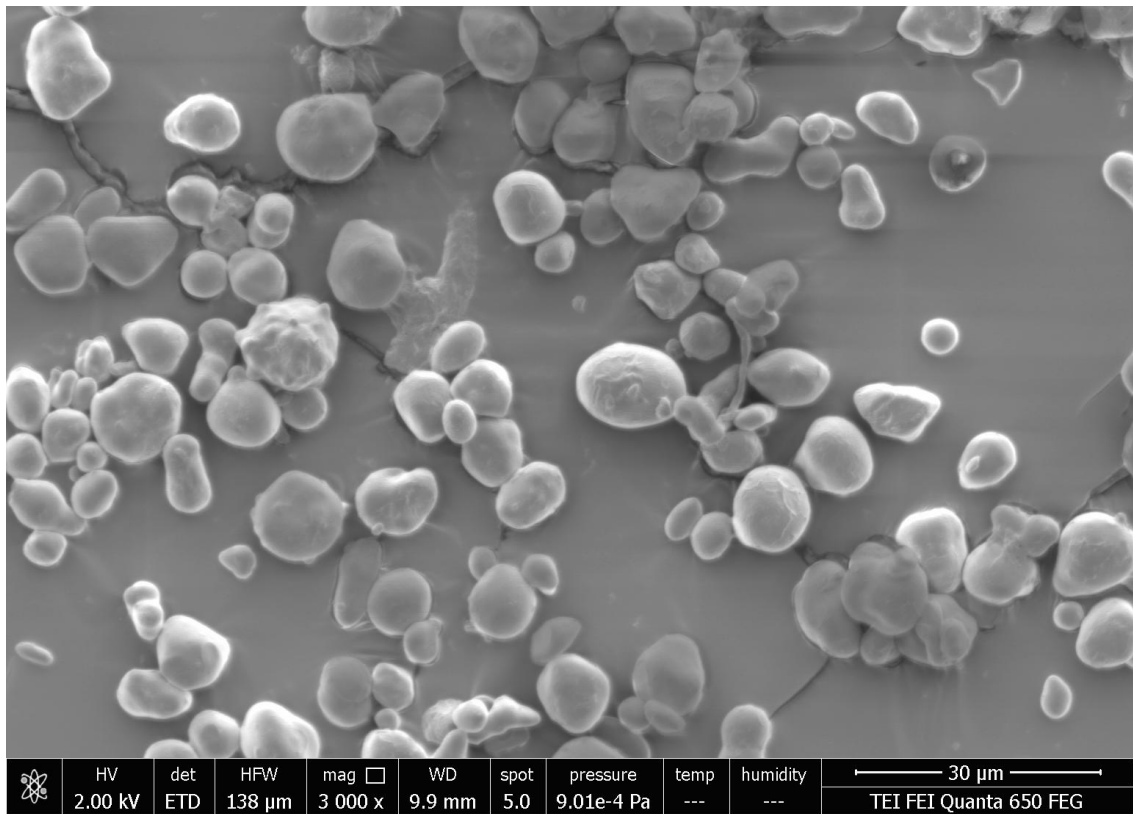
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6.1. Όργανα, συσκευές και ουσίες

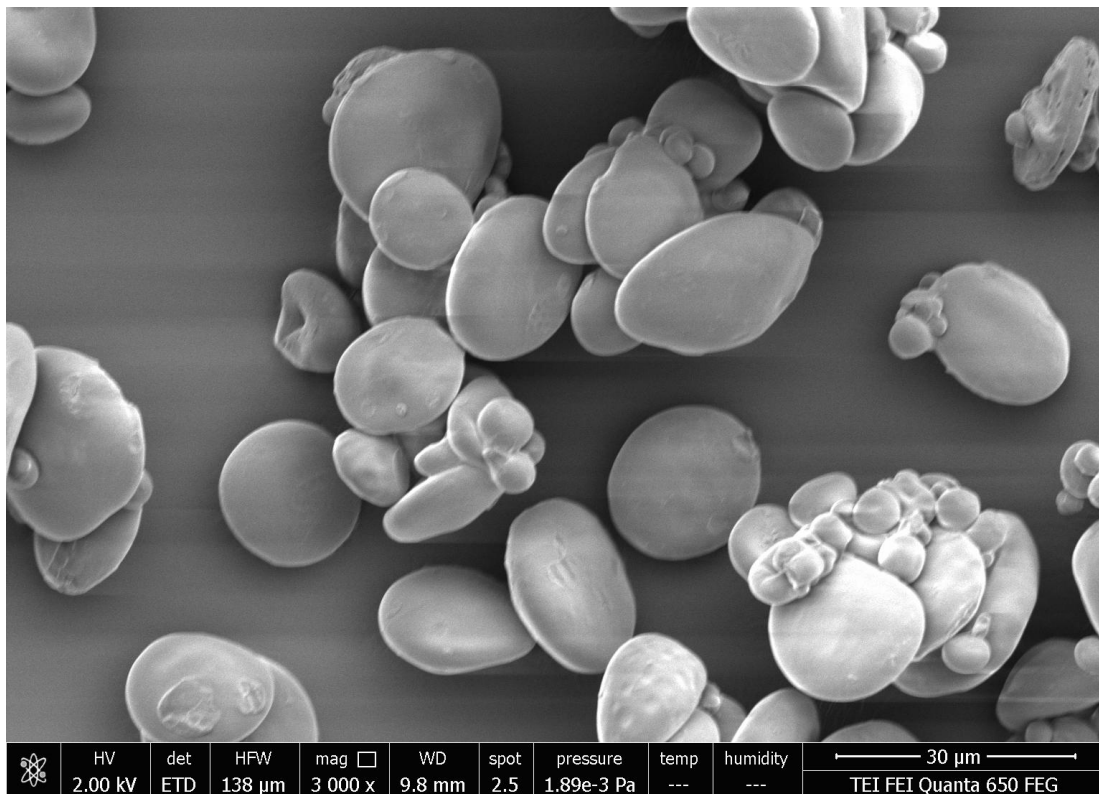
- Αέριος χρωματογράφος αναστρεφόμενης ροής
- Ηλεκτρονικός υπολογιστής
- Μικροσύριγγα 10 μL
- Γυάλινο δοχείο/φιαλίδιο
- Ειδικός αναπτήρας για το άναμμα της φλόγας
- Ήλιον
- Υδρογόνο
- Ακετόνη
- Εκχύλισμα θυμαριού
- Άμυλο ρυζιού (εικόνα 5)
- Άμυλο καλαμποκιού (εικόνα 6)
- Άμυλο σιταριού – μη τροποποιημένο (εικόνα 7)
- Άμυλο πατάτας (εικόνα 8)



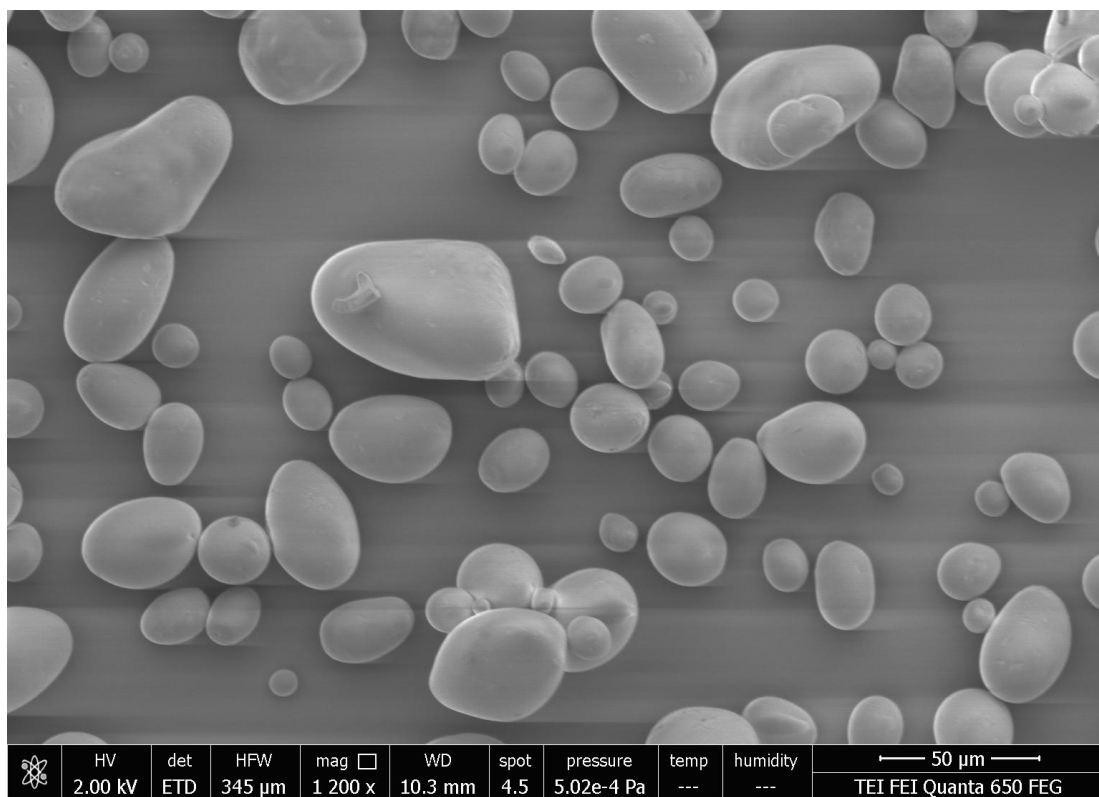
Εικόνα 5 - Απεικόνιση αμύλου από ρύζι σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.



Εικόνα 6 - Απεικόνιση αμύλου από καλαμπόκι σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.



Εικόνα 7 - Απεικόνιση αμύλου από σιτάρι σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.



Εικόνα 8 - Απεικόνιση αμύλου από πατάτα σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

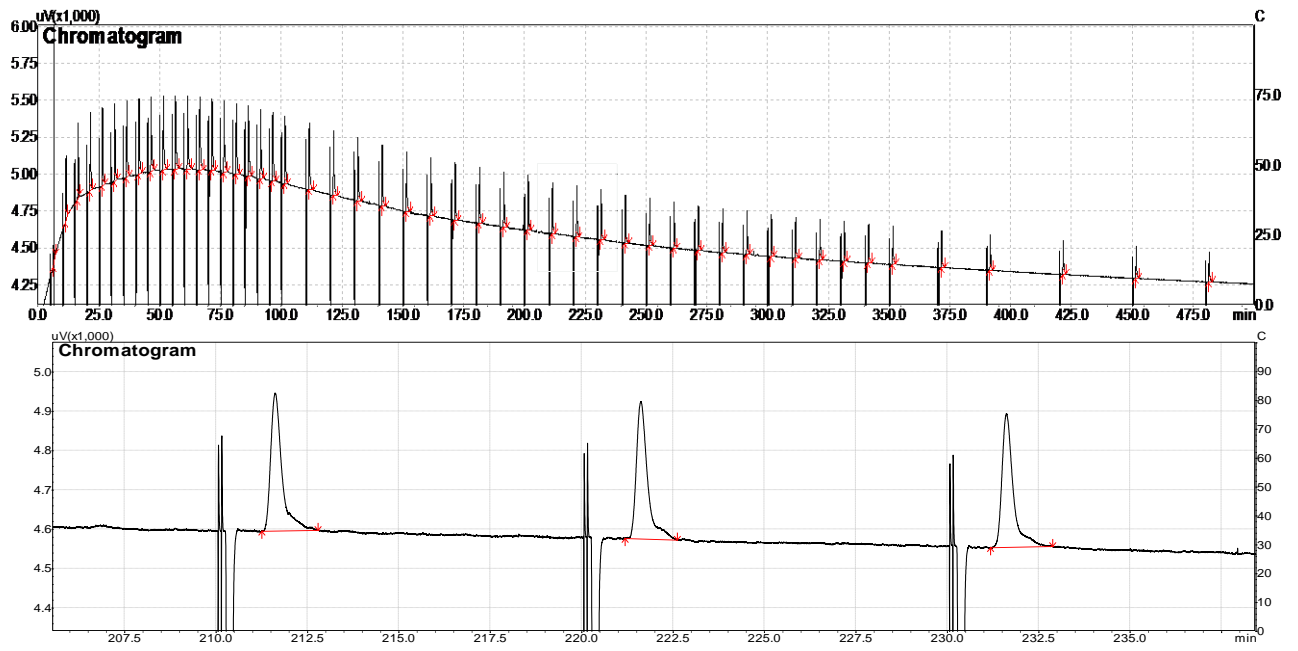
6.2. Διαδικασία εκτέλεσης πειράματος

Η διαδικασία του πειράματος είχε ως στόχο την μελέτη της προσρόφησης εκχυλίσματος θυμαριού σε άμυλα διαφορετικής προέλευσης. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν άμυλα από ρύζι, καλαμπόκι, σιτάρι και πατάτα σε τέσσερις θερμοκρασίες, 30 °C, 40 °C, 50 °C και 60 °C. Τα στάδια των πειραμάτων αυτών έγιναν ως εξής:

- Άνοιγμα ηλεκτρονικού υπολογιστή και προγράμματος.
- Ρύθμιση ροής του αέρα, του ηλίου και του υδρογόνου.
- Ζύγιση 0,5 g αμύλου και τοποθέτησή του στο ειδικό γυάλινο φιαλίδιο.
- Μέτρηση ύψους κλίνης του αμύλου μέσα στο γυάλινο δοχείο.
- Τοποθέτηση του φιαλιδίου στην υποδοχή μέσα στον κλίβανο του αέριου χρωματογράφου.
- Άναμμα της φλόγας.
- Μηδενισμός του σήματος της φλόγας.
- Επιλογή θερμοκρασίας και χρόνου από τον πίνακα ελέγχου.
- Καθαρισμός της μικροσύριγγας με ακετόνη και απορρόφηση 1 mL θυμαριού.
- Ένεση της αρωματικής ουσίας και έναρξη του πειράματος και του χρόνου.
- Εμφάνιση κορυφών δειγματοληψίας για όλο τον χρόνο του πειράματος.
- Αποσύνδεση του φιαλιδίου από την στήλη και αντικατάσταση αυτού με πώμα με σκοπό τον καθαρισμό της στήλης.
- Διακοπή της ροής των αερίων, απενεργοποίηση χρωματογράφου και ηλεκτρονικού υπολογιστή.

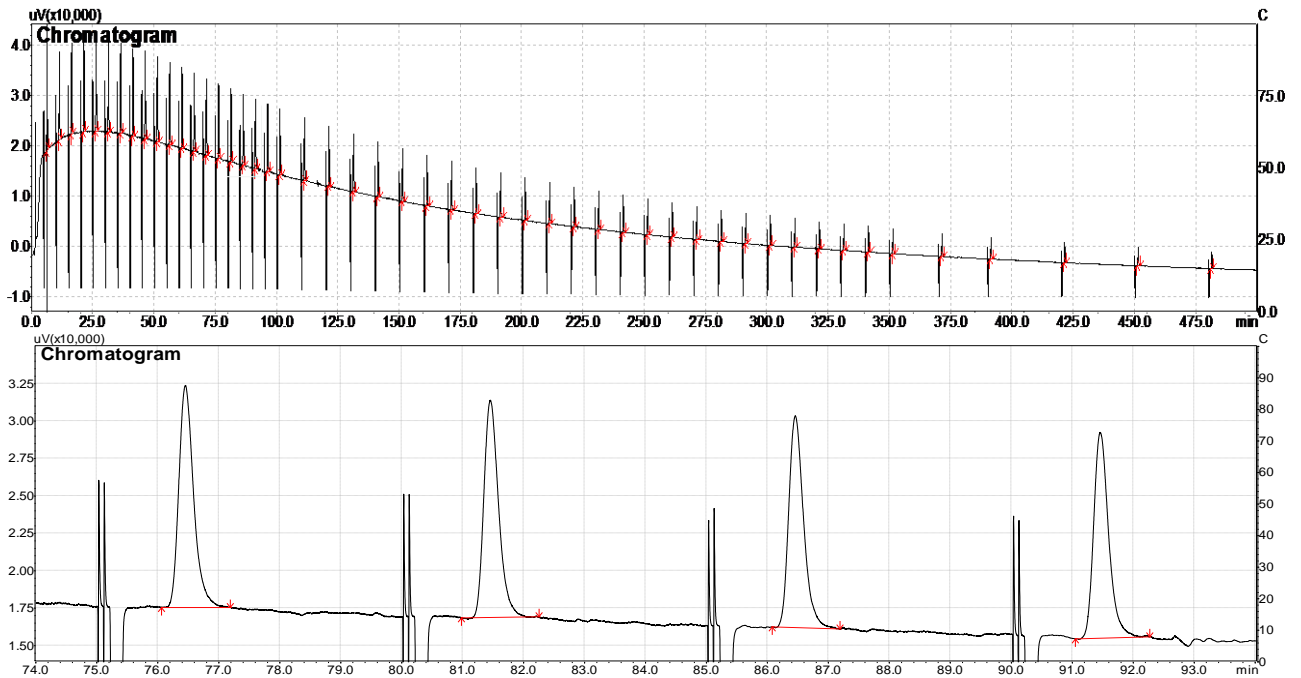
6.3. Αποτελέσματα

Από τα πειράματα που αναφέρθηκαν προηγουμένως πάρθηκαν και τα αντίστοιχα χρωματογραφήματα, σε συνάρτηση ύψους έναντι του χρόνου. Παρακάτω, μπορούμε να δούμε ενδεικτικά κάποια χρωματογραφήματα σε διάφορες θερμοκρασίες. Η εικόνα 9 απεικονίζει, αρχικά, το σύνολο του χρωματογραφήματος του αμύλου από ρύζι με αρωματική ουσία το θυμάρι, καθώς επίσης και ορισμένες κορυφές σε μεγέθυνση.



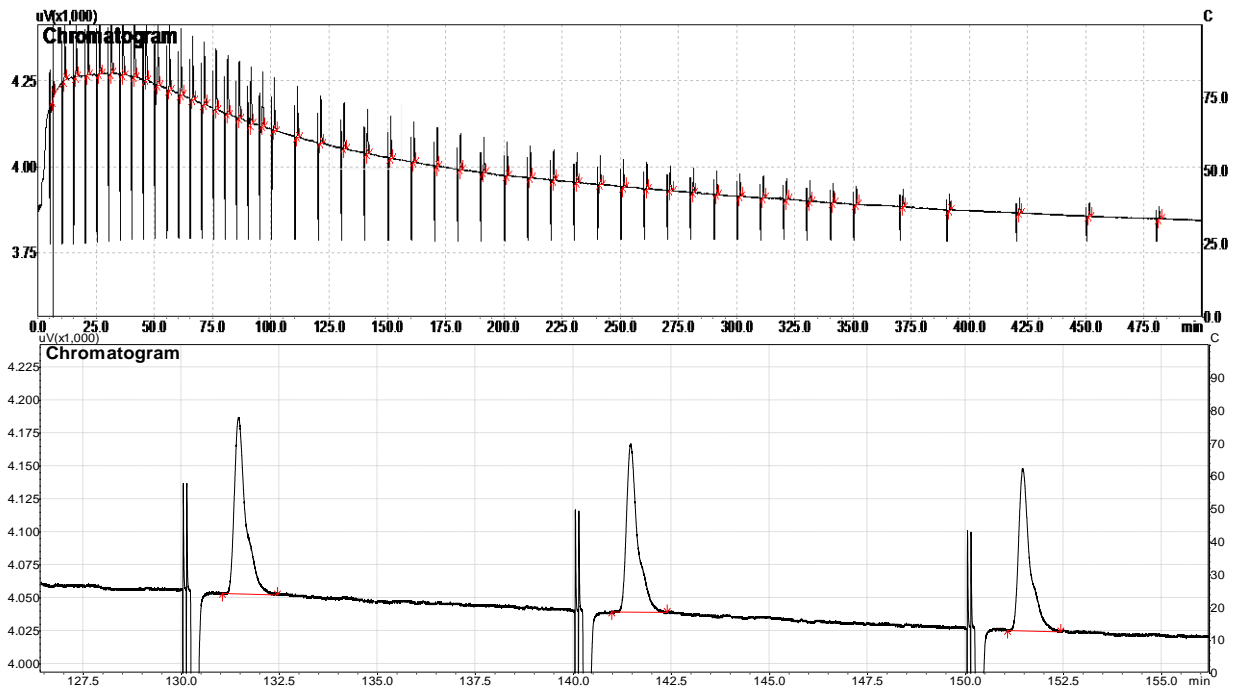
Εικόνα 9 – Χρωματογράφημα με άμυλο ρυζιού και αρωματική ουσία το θυμάρι.

Εξίσου στις εικόνες 10, 11 και 12 βλέπουμε τα χρωματογραφήματα για το άμυλο

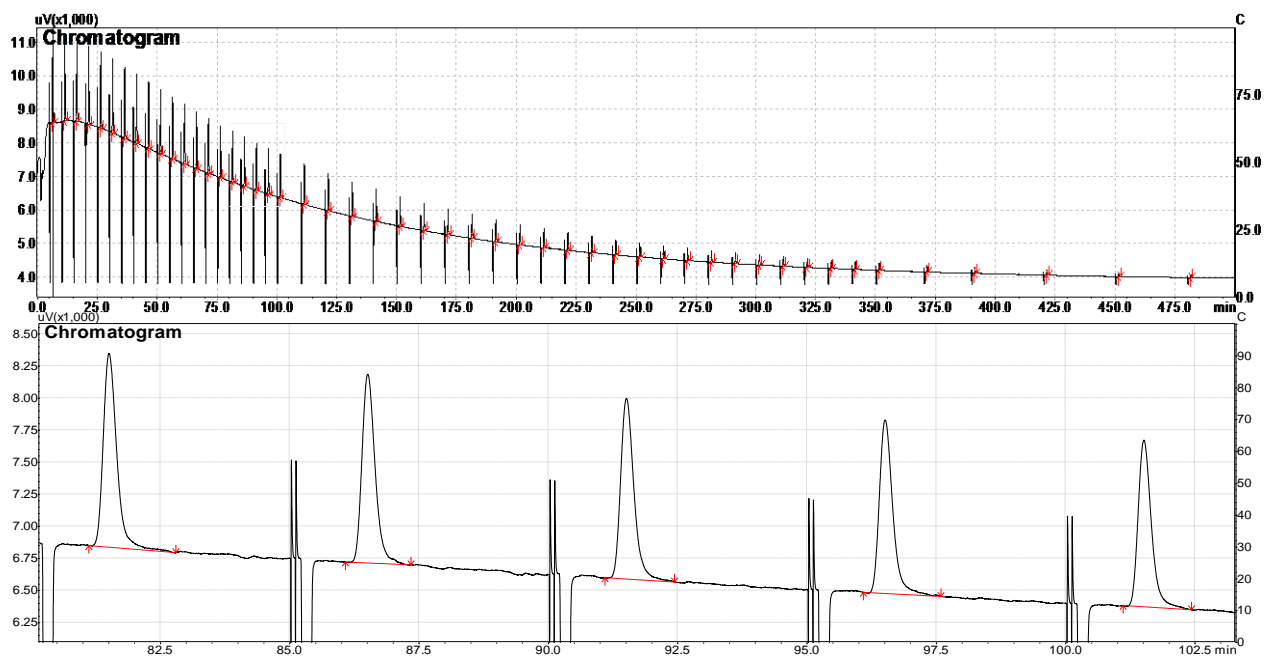


Εικόνα 10 - Χρωματογράφημα με άμυλο καλαμποκιού και αρωματική ουσία το θυμάρι.

καλαμποκιού, σιταριού και πατάτας αντίστοιχα.



Εικόνα 11 - Χρωματογράφημα με άμυλο σιταριού και αρωματική ένωση το θυμάρι.



Εικόνα 12 - Χρωματογράφημα με άμυλο πατάτας και αρωματική ένωση το θυμάρι.

Αυτό που παρατηρούμε στα χρωματογραφήματα είναι πως οι κορυφές, στην αρχή του πειράματος, έχουν μια λογαριθμική αύξηση και με την πάροδο του χρόνου μειώνονται έως ότου εξαφανιστούν.

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, για τον υπολογισμό του συντελεστή διάχυσης των ατμών από τις αρωματικές ενώσεις στον φέρον αέριο απαιτείται ο υπολογισμός της κλίσης του γραμμικού τμήματος της ζώνης διάχυσης μετά το μέγιστο της καμπύλης.

Επομένως, σύμφωνα με την εξ. 1, μπορούμε να υπολογίσουμε τις κλίσεις για κάθε θερμοκρασία και εν τέλει τους συντελεστές διάχυσης των ατμών του θυμαριού στο φέρον αέριο. Οι συντελεστές διάχυσης παρουσιάζονται στον πίνακα 3.

Πίνακας 3 - Παρουσίαση συντελεστών διάχυσης θυμαριού σε τέσσερις θερμοκρασίες.

Ουσία	Θερμοκρασία (K)	D (cm ² /s)
Θυμάρι	303	1,018
	313	2,576
	323	2,846
	333	3,244

Στη συνέχεια υπολογίστηκαν οι φυσικοχημικές παράμετροι k_1 , k_R , k_2 , και D_y , οι οποίοι αναφέρθηκαν σε προηγούμενο κεφάλαιο. Ο υπολογισμός των φυσικοχημικών παραμέτρων, που αφορούν την αλληλεπίδραση μεταξύ αρωματικών ενώσεων και αμύλου από διαφορετική προέλευση, γίνεται μ' ένα πρόγραμμα μη-γραμμικής παλινδρόμησης σε GW-BASIC. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν παρουσιάζονται στους πίνακες που ακολουθούν.

Πίνακας 4 - Παρουσίαση φυσικοχημικών παραμέτρων σε τέσσερις θερμοκρασίες για το άμυλο καλαμποκιού.

	T / K	k_1 / s^{-1}	k_R	k_2 / s^{-1}	$D_y / cm^2 s^{-1}$
Καλαμπόκι	303	-	-	-	6,19E-06
	313	-	-	-	1,45E-05
	323	1,10E-04	7,92E-05	2,09E-04	1,11E-05
	333	3,83E-04	2,18E-05	4,05E-04	1,23E-05

Πίνακας 5 - Παρουσίαση φυσικοχημικών παραμέτρων σε τέσσερις θερμοκρασίες για το άμυλο πατάτας.

	T / K	k_1 / s^{-1}	k_R	k_2 / s^{-1}	$D_y / cm^2 s^{-1}$
Πατάτα	303	-	9,85E-04	-	2,91E-06
	313	-	-	6,25E-04	3,99E-06
	323	-	-	7,54E-03	7,70E-06
	333	3,85E-04	2,38E-05	3,16E-04	4,86E-06

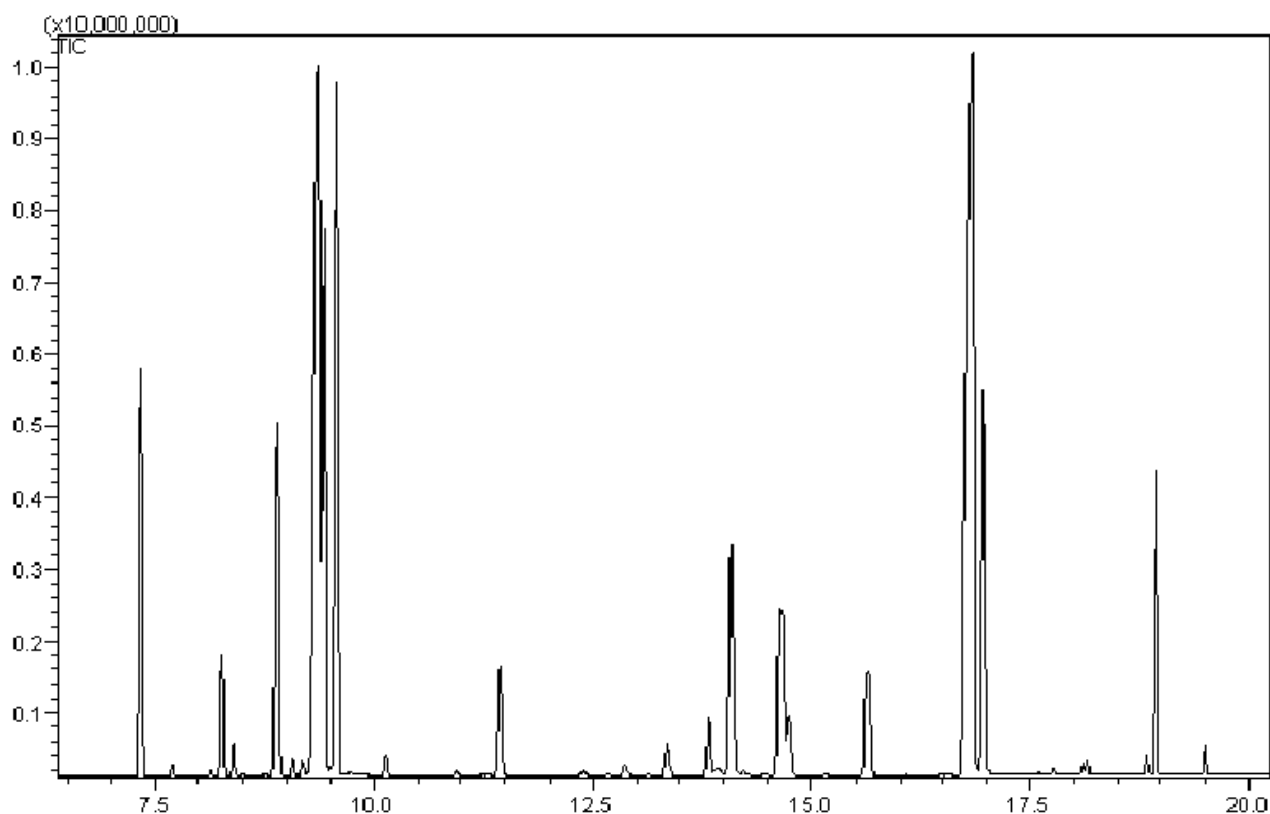
Πίνακας 6 - Παρουσίαση φυσικοχημικών παραμέτρων σε τέσσερις θερμοκρασίες για το άμυλο ρυζιού.

	T / K	k_1 / s^{-1}	k_R	k_2 / s^{-1}	$D_y / cm^2 s^{-1}$
Ρύζι	303	-	2,19E-03	-	4,50E-06
	313	1,31E-04	1,11E-04	1,19E-04	3,09E-05
	323	-	-	-	1,14E-05
	333	-	-	1,88E-03	1,91E-05

Πίνακας 7 - Παρουσίαση φυσικοχημικών παραμέτρων σε τέσσερις θερμοκρασίες για το άμυλο σιταριού.

	T / K	k_1 / s^{-1}	k_R	k_2 / s^{-1}	$D_y / cm^2 s^{-1}$
Σιτάρι	303	-	-	-	6,21E-06
	313	-	-	-	1,45E-05
	323	-	-	-	1,23E-05
	333	-	-	-	1,39E-05

Στην εικόνα 13 παρατηρούμε το προφίλ του θυμαριού. Ουσιαστικά, αυτό που απεικονίζει είναι οι ουσίες οι οποίες αποτελούν το θυμάρι. Το συγκεκριμένο γράφημα πάρθηκε με σύστημα αέριας χρωματογραφίας/ φασματομετρίας μάζας (GC/MS). Κάθε κορυφή αποτελεί και μια ουσία στο θυμάρι, η οποία το πρόγραμμα μας την αποκαλύπτει κατά προσέγγιση.

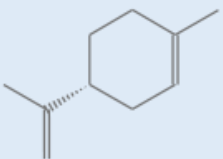

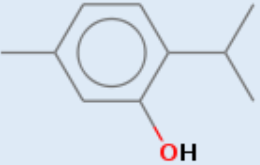
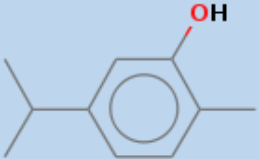


Ορισμένες από αυτές τις ουσίες αναφέρονται στον πίνακα 8.

Εικόνα 13 - Προφίλ θυμαριού.

Πίνακας 8 - Ουσίες θυμαριού.

Χρόνος (min)	Ουσία	Χημικός τύπος	Χημική δομή
9,25-9,40	Benzene, 1-methyl-2-(1-methylethyl)	C ₁₀ H ₁₄	

9,40-9,50	D-Limonene	$C_{10}H_{16}$	
9,50-9,65	1,8-Cineole (Eucalyptol)	$C_{10}H_{18}O$	
16,70-16,90	Phenol, 5-methyl-2-(1-methylethyl) (Thymol)	$C_{10}H_{14}O$	
16,90-17,00	Phenol, 2-methyl-5-(1-methylethyl)	$C_{10}H_{14}O$	

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η αέρια χρωματογραφία αναστρεφόμενης ροής αποδεικνύει ότι είναι μια απλή και ακριβής τεχνική κατάλληλη για τη μελέτη των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αρωματικών ενώσεων και αμύλου διαφορετικής προέλευσης. Με τη βοήθεια της μπορούμε να υπολογίσουμε διάφορες φυσικοχημικές παραμέτρους, στην προκειμένη περίπτωση τα k_1 , k_R , k_2 , και D_{γ} . Ωστόσο, διάφορες συνθήκες, κατά την διάρκεια της πειραματικής πορείας, μπορούν να επηρεάσουν το αποτέλεσμα. Ορισμένες τιμές αυτών των παραμέτρων δεν βγήκαν όπως ήταν αναμενόμενο. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε διάφορους παράγοντες όπως είναι το θυμάρι, το οποίο αποτελείται από διάφορα συστατικά που δεν είμαστε σε θέση να γνωρίζουμε, και επομένως να επηρέασε τα τελικά αποτελέσματα. Επίσης, παρατηρούμε τις τιμές των συντελεστών διάχυσης των ατμών του θυμαριού στις θερμοκρασίες 30, 40, 50 και 60 °C και διαπιστώνουμε ότι όσο η θερμοκρασία μεγαλώνει αυξάνεται και η τιμή του συντελεστή. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι το θυμάρι διαχέεται όλο και περισσότερο με την αύξηση της θερμοκρασίας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Arvisenet G., Billy L., Poinot, Vigneau, Bertrand, & Prost C. (2008, May 14). Effect of apple particle state on the release of volatile compounds in a new artificial mouth device. *Agricultural and Food Chemistry*, 56 (9), σσ. 3245-3253.
- Arvisenet G., Le Bail P., Voilley A., & Cayot N. (2002a, October). Influence of Physicochemical Interactions between Amylose and Aroma Compounds on the Retention of Aroma in Food-like Matrices. *Agricultural and Food Chemistry*, 50(24), σσ. 7088-7093.
- Arvisenet G., Voilley A., & Cayot N. (2002b, December 4). Retention of aroma compounds in starch matrices: competitions between aroma compounds toward amylose and amylopectin. *Agricultural and Food Chemistry*, 50(25), σσ. 7345-7349.
- Bakaoukas N., Kapolos J., Koliadima A., & Karaiskakis G. (2005, May). New gas chromatographic instrumentation for studying the action of sulfur dioxide on marbles. *Journal of Chromatography*, 1087(1-2), σσ. 169-176.
- BeMiller J., & Whistler R. (Επιμ.). (2009). *Starch - Chemistry and Technology* (Third εκδ.). Academic Press.
- Błaszczak W., Misharina T., Fessas D., Signorelli M., & Górecki A. (2013, November). Retention of aroma compounds by corn, sorghum and amaranth starches. *Food Research International*, 54(1), σσ. 338-344.
- Conde-Petit B., Escher F., & Nuessli J. (2006, May). Structural features of starch-flavor complexation in food model systems. *Trends in Food Science & Technology*, 17(5), σσ. 227-235.
- Delarue J., & Giampaoli P. (2000, June). Study of Interaction Phenomena between Aroma Compounds and Carbohydrate Matrixes by Inverse Gas Chromatography. *Food chemistry*, 48(6), σσ. 2372-2375.
- El-Tahlawy K., Venditti R., & Pawlak J. (2007, February 1). Aspects of the preparation of starch microcellular foam particles crosslinked with glutaraldehyde using a solvent exchange technique. *Carbohydrate Polymers*, 67(3), σσ. 319-331.

- Guichard E. (2002, March 05). Interactions between flavor compounds and food ingredients and their influence on flavor perception. *Food Reviews International*, 18, σσ. 49-70.
- Guth H., & Rusu M. (2008, June 15). Food matrices – determination of odorant partition coefficients and application of models for their prediction. *Food Chemistry*, 108(4), σσ. 1208–1216.
- Katsanos N., & Roubani-Kalantzopoulou F. (2000). Reversed-flow gas chromatography. *Academic Press*, σσ. 4091-4097.
- Keršienė M., Adams A., Dubra A., De Kimpe N., & Leskauskaitė D. (2008, June 15). Interactions between flavour release and rheological properties in model custard desserts: Effect of starch concentration and milk fat. *Food Chemistry*, 108(4), σσ. 1183-1191.
- Savary G., Guichard E., Doublier J.-L., & Cayot N. (2006, April). Mixture of aroma compounds: Determination of partition coefficients in complex semi-solid matrices. *Food Research International*, 39(3), σσ. 372-379.
- Seuvre A.-M., Philippe E., Rochard S. & Voilley A. (2007, May). Kinetic study of the release of aroma compounds in different model food systems. *Food Research International*, 40(4), σσ. 480-492.
- Taylor A. (1998, February). Physical chemistry of flavour. *International Journal of Food Science and Technology*, 33, σσ. 53-62.
- Tietz M., Buettner A., & Conde-Petit B. (2008, June 15). Interaction between starch and aroma compounds as measured by proton transfer reaction mass spectrometry (PTR-MS). *Food Chemistry*, 108(4), σσ. 1192–1199.
- Αρβανιτογιάννης Ι., Βαρζάκας Θ., & Τζίφα Κ. (2008). Έλεγχος ποιότητας τροφίμων - Εργαστηριακός οδηγός. Αθήνα: Αθ. Σταμούλης.
- ΕΦΕΤ. (n.d.). Ερωτήσεις και απαντήσεις για τις αρωματικές ύλες τροφίμων. Ελλάδα.
Διαθέσιμο στη σελίδα:
http://www.efet.gr/portal/page/portal/efetnew/consumers/food_security/consumers_info/aroma

Καπόλος Ι. (1993). Μέτρηση συντελεστών διαχύσεως αερίων σε υγρά διαλύματα και φυσικοχημικών παραμέτρων καταλυόμενων αντιδράσεων αεριοχρωματογραφικώς. *Διδακτορική διατριβή*, 55-60. Πάτρα.

Παπαδογιάννης Ι., & Σαμανίδου Β. (2001). Ενόργανη χημική ανάλυση. Θεσσαλονίκη: Πήγασος.

Χατζηιωάννου Θ., & Κουππάρη Μ. (2010). Ενόργανη ανάλυση. Αθήνα: Πανεπιστήμιο Αθηνών.