

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ
ΕΝΩΣΕΩΝ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ
ΩΣ ΑΡΩΜΑΤΑ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ
ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ
ΑΜΥΛΟΥ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΗΣ
ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΘΕΜΙΣΤΟΚΛΗΣ ΒΟΥΛΓΑΡΕΛΛΗΣ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία αναπτύχθηκε η μέθοδος για τον προσδιορισμό φυσικοχημικών μεγεθών που χαρακτηρίζουν την αλληλεπίδραση δύο αρωματικών ενώσεων (διακετύλιο, dl-λεμονένιο) και τριών ειδών αμύλου (καλαμποκιού, ρυζιού και πατάτας) σε μορφή αιωρημάτων, τα οποία χαρακτηρίζονται από 100% υγρασία. Η μέθοδος βασίζεται στην τεχνική της αέριας χρωματογραφίας αναστρεφόμενης ροής (AXAP). Πραγματοποιήθηκαν πειράματα για τα συστήματα όλων των συνδυασμών αρωματική ένωση-αιώρημα αμύλου σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες, 303,15-333,15 K από τα οποία προέκυψαν χρωματογραφήματα για κάθε θερμοκρασία. Παρουσιάζεται η πειραματική πορεία που ακολουθήθηκε και η μαθηματική ανάλυση που αναπτύχθηκε για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Με τη χρήση προγράμματος σε γλώσσα προγραμματισμού gwbasic, υπολογίστηκαν οι συντελεστές διάχυσης των αρωματικών ενώσεων στο νερό και οι σταθερές συνάφειας μεταξύ των αρωματικών ενώσεων και του αμύλου.

Λέξεις κλειδιά: αρωματικές ενώσεις, αιωρήματα αμύλου, αέρια χρωματογραφία αναστρεφόμενης ροής, άμυλο.

ABSTRACT

In this work, a gas chromatographic method for the calculation of physicochemical quantities for the interaction between two aroma compounds (diacetyl, dl-limonene) and three types of starch (corn, rice and potato) in suspension form, is developed. The method is the technique of Reversed Flow Gas Chromatography (RFGC) which is a sub technique of the inverse gas chromatography. Experiments were conducted for all the systems aroma compound-starch suspension in four different temperatures, 303.15-333.15 K, from which, chromatograms for each temperature were obtained. The experimental procedure that was followed is presented along with the mathematical analysis that was developed for the results extraction. By using a program based on gwbasic programming language, the diffusion coefficients of the aroma compound in water as well as the physicochemical quantities for the interaction between aroma compounds and starch from different origin were calculated.

Key words: aroma compound, starch, Reversed Flow Gas Chromatography.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	2
ABSTRACT	3
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	4
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	5
2. ΑΜΥΛΟ	8
2.1. ΑΜΥΛΟΖΗ.....	10
2.2. ΑΜΥΛΟΠΗΚΤΙΝΗ	12
2.3. ΕΙΔΗ ΑΜΥΛΩΝ	13
2.3.1. ΑΜΥΛΟ ΣΙΤΟΥ.....	13
2.3.2. ΑΜΥΛΟ ΚΑΛΑΜΠΟΚΙΟΥ.....	15
2.3.3. ΑΜΥΛΟ ΡΥΖΙΟΥ.....	16
2.3.4. ΑΜΥΛΟ ΠΑΤΑΤΑΣ	17
2.4. ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ ΑΜΥΛΟΥ.....	18
3. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΑΜΥΛΟΥ	20
3.1. ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΑΜΥΛΟΥ	20
3.1.1. ΖΕΛΑΤΙΝΟΠΟΙΗΣΗ	20
3.1.2. ΑΝΑΔΙΑΤΑΞΗ ΤΟΥ ΑΜΥΛΟΥ-ΑΝΑΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ-ΣΥΝΑΙΡΕΣΗ.....	22
3.1.3. ΙΔΙΟΤΗΤΑ ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗΣ.....	23
3.1.4. ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΓΕΛΗΣ	24
3.2. ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΑΜΥΛΟΥ	25
3.2.1. ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΕΓΚΛΕΙΣΜΟΥ.....	25
3.2.2. ΥΑΛΩΔΗΣ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗ.....	28
4. ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	30
4.1. ΔΙΑΚΕΤΥΛΙΟ	30
4.2. DL-ΛΕΜΟΝΕΝΙΟ	31
5. ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΝΑΣΤΡΕΦΟΜΕΝΗΣ ΡΟΗΣ	33
6. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	37
7. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΜΕΓΕΘΩΝ	38
7.1 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ	38
7.2. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ.....	40
7.3. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	41
7.4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ	42
8. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	45
8.1.ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ ΑΜΥΛΟΥ	45
8.2. ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟ-ΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ.	47
8.3. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ.....	56
8.3.1. ΑΚΟΛΟΥΘΙΑ ΕΝΤΟΛΩΝ GWBASIC.....	56
9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	64
10. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	66

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά ή εμφανή χαρακτηριστικά των τροφίμων μπορούν να εκτιμηθούν με τις αισθήσεις. Η εμφάνιση, η δομή, το χρώμα, η υφή, η γεύση και το άρωμα αποτελούν συντελεστές ποιότητας για την αξιολόγηση της ποιότητας των τροφίμων αλλά και για τη διαμόρφωση της τιμής τους.

Το άρωμα των τροφίμων είναι είτε φυσικής προέλευσης προερχόμενο από το τρόφιμο, είτε προστίθεται τεχνητά ως πρόσθετο. Είναι επίσης δυνατή η ενίσχυση του. Το άρωμα θεωρείται από τα πιο σημαντικά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των τροφίμων και έχει μεγάλη σημασία για την αποδοχή των τροφίμων από τους καταναλωτές.

Η αντίληψη των αρωματικών ενώσεων συνδέεται άμεσα με τη διαθεσιμότητά τους στην αέρια φάση πάνω από το τρόφιμο (headspace). Η απελευθέρωση αρώματος από τη δομή του τροφίμου κυριαρχείται κυρίως από αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών των τροφίμων και των αρωματικών συστατικών. Η πλήρης κατανόηση των φαινομένων που συμμετέχουν στην απελευθέρωση αρώματος δεν έχει επιτευχθεί και απαιτούνται περισσότερες πληροφορίες. Ένας βασικός λόγος είναι ότι η έρευνα επικεντρώνεται σε πρότυπα εργαστηριακά συστήματα και είναι δύσκολο να πραγματοποιηθεί σε πολύπλοκα συστήματα όπως τα τελικά προϊόντα τροφίμων, τα οποία είναι πολυφασικά και πολλές φορές σε μορφή γαλακτώματος ή γέλης. Το επίπεδο της δομικής πολυπλοκότητας των προϊόντων οφείλεται σε αλληλεπιδράσεις μεταξύ μακρομορίων. Επομένως, η συγγένεια των αρωματικών ενώσεων με τις διαφορετικές φάσεις ενός συστήματος, επηρεάζει τη διαθεσιμότητα στην αέρια φάση. Επιπλέον, τα περισσότερα πτητικά συστατικά είναι λιπόφιλα και πριν απελευθερωθούν από την κύρια μάζα του τροφίμου, πρέπει να διασχίσουν διεπαφάνειες μεταξύ δύο φάσεων όπως λιπαρές-υδάτινες φάσεις και υδάτινες-αέριες φάσεις¹.

Οι φυσικοχημικές αλληλεπιδράσεις που εμφανίζονται μεταξύ αρωματικών ενώσεων και άλλων συστατικών του τροφίμου παίζουν σημαντικό ρόλο στη συγκράτηση πτητικών ουσιών και στην κατανόηση της συμπεριφοράς των οσμηρών ουσιών στα τρόφιμα. Η συνδεσμολογία που εμφανίζεται σε μοριακό επίπεδο αντικατροπτίζει αλλαγές, της θερμοδυναμικής ισορροπίας σε μακροσκοπικό επίπεδο, όπως η πτητικότητα και διαλυτότητα ή αλλαγές σε κινητικά φαινόμενα¹.

Η αντίληψη του αρώματος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση του τροφίμου. Σε γαλακτοκομικά προϊόντα, οι πρωτεΐνες του ορού γάλακτος μειώνουν την αντίληψη της έντασης της βανίλιας². Γενικά, η αντίληψη του αρώματος των τροφίμων κατά την κατανάλωση φαίνεται ότι αυξάνεται με την παρουσία των πρωτεϊνών³. Το περιεχόμενο λιπιδίων επηρεάζει τόσο την αντίληψη του αρώματος όσο και τη μόνιμη αίσθηση του αρώματος και τη διατήρησή του κατά την

αποθήκευση^{4,5}. Το περιεχόμενο λίπους είναι δυνατόν επίσης, να επηρεάσει τη διάρκεια της αντίληψης του αρώματος⁶.

Οι αρωματικές ενώσεις αλληλεπιδρούν με τα συστατικά των τροφίμων όπως το άμυλο. Το άμυλο είναι ένα από τα συστατικά των τροφίμων γνωστό για τις ικανότητες αλληλεπίδρασης. Συγκεκριμένα, το γραμμικό κομμάτι, η γραμμική αμυλόζη, έχει την ιδιότητα να σχηματίζει σύμπλοκα με οργανικές ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους⁷⁻¹⁵. Το άμυλο και τα συστατικά με βάση το άμυλο (τροποποιημένα άμυλα, μαλτοδεξτρίνες, β-κυκλοδεξτρίνες) χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία τροφίμων για τη βελτίωση της συντήρησης και της διάρκειας των πτητικών συστατικών. Μπορούν να λειτουργήσουν ως φορείς αρωμάτων, αντικαταστάτες λιπαρών, και ως σταθεροποιητές γαλακτωμάτων¹⁶. Στη βιομηχανία των τροφίμων δεσπόζει η ανάγκη για νέες τεχνικές που βασίζονται σε ουσίες φορείς κατάλληλες για αρωματική ενθυλάκωση, το άμυλο φαίνεται πολλά υποσχόμενο χάρις τις δυνατότητές του δεσμεύει χημικές ενώσεις¹⁷.

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ πτητικών αρωματικών ουσιών και μη πτητικών ενώσεων πραγματοποιούνται με: (α) έλξη-προσκόλληση των αρωματικών ουσιών σε μη πτητικά υποστρώματα ή (β) με απώθηση που οδηγεί σε απελευθέρωση των αρωματικών ενώσεων. Η φύση αυτών των αλληλεπιδράσεων εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των ενώσεων και συγκεκριμένα από τη τυχόν σύνδεση που μπορεί να παρουσιαστεί μεταξύ τους¹⁸. Επιπλέον, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ υδατανθρακών και αρωματικών ενώσεων γενικά έχουν ασθενή ενέργεια και εξαρτώνται από αναρίθμητους παράγοντες, όπως η φύση και οι συγκεντρώσεις τους.

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ αρωματικών ενώσεων και τροφίμων, πραγματοποιούνται με τρεις μηχανισμούς: την κατανομή των μορίων αρωματικών ενώσεων μεταξύ διαφορετικών φάσεων του τροφίμου, τη διάχυση των μορίων αρωματικών ενώσεων στον κύριο όγκο του τροφίμου και τέλος τη δέσμευση των μορίων αρωματικών ενώσεων από τα συστατικά του τροφίμου¹⁹. Αυτοί οι μηχανισμοί εξαρτώνται από τον τύπο της ένωσης που εγκλωβίζεται, τις μορφολογικές και ενεργειακές ιδιότητες τις επιφάνειας όπως και από τη σύνθεση των αμυλοκόκκων και ειδικά το ποσοστό της αμυλόζης και αμυλοπηκτίνης, τα οποία εξαρτώνται από την προέλευση του αμύλου^{20,21}.

Η δέσμευση πτητικών χαρακτηριστικών στο άμυλο χωρίζεται σε δύο κατηγορίες. Στην πρώτη περίπτωση το άμυλο φαίνεται πως έχει την ιδιότητα να σχηματίζει σύμπλοκα εγκλεισμού με πτητικά μόρια, στα οποία η αρωματική ένωση είναι παγιδευμένη εντός της έλικας του αμύλου και συγκρατείται με υδρόφοβους δεσμούς. Στη δεύτερη περίπτωση, η συγκράτηση γίνεται με πολικές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες αφορούν δεσμούς υδρογόνου που σχηματίζονται μεταξύ των ομάδων υδροξυλίου και αρωματικών ενώσεων²².

Η ερμηνεία της ενθυλάκωσης των αρωματικών ενώσεων και της αλληλεπίδρασης τους με τα τρόφιμα με βάση το άμυλο παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον και ταυτόχρονα πρόκληση για τη βιομηχανία των τροφίμων ως προς την εύρεση μεθόδων για τη χειραγώγηση τους αρώματος των προϊόντων. Πολλές τεχνικές όπως η φασματοσκοπία μαγνητικού συντονισμού, η κρυσταλλογραφία ακτίνων X, η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, και η στατική ή δυναμική χρωματογραφία υπερκείμενου χώρου έχουν χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη των μηχανισμών αλληλεπίδρασης αρωματικών ενώσεων και τροφίμων²³⁻²⁹.

Παρόλα αυτά, ενώ με τις παραπάνω τεχνικές μπορούν να προσδιορισθούν και η ποσότητα και ο βαθμός συγκράτησης, δεν είναι δυνατός ο υπολογισμός άλλων φυσικοχημικών μεγεθών (σταθερών απορρόφησης και εκρόφησης, συντελεστών διαχωρισμού, θερμοδυναμικές ποσότητες κ.τ.λ) και κινητικών παραμέτρων (σταθερά ρυθμού αντίδρασης) ώστε να ερευνηθεί ο μηχανισμός της απελευθέρωσης ή του περιορισμού/συγκράτησης των αρωματικών ενώσεων από το άμυλο. Αυτό σημαίνει, ότι με τις παραπάνω τεχνικές, δεν μπορεί να απαντηθεί γιατί κάποια τρόφιμα δεν έχουν σταθερό άρωμα και γιατί κάποια τρόφιμα είναι πιο αποτελεσματικά στο να συγκρατούν αρωματικές ενώσεις από άλλες. Επιπλέον, με αυτές τις τεχνικές, δεν είναι δυνατόν να υπολογιστεί η επιφανειακή ενέργεια και να προσδιοριστούν οι ενεργές περιοχές τις επιφάνειας του αμύλου.

Η τεχνική της Αέριας Ανάστροφης Χρωματογραφίας έχει χρησιμοποιηθεί με μεγάλη αποδοτικότητα για τη μέτρηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ αρωματικών ενώσεων και πολυμερών και ιδιαίτερα του αμύλου. Οι αλληλεπιδράσεις σχετίζονται με τη δομή και τη σύσταση των αμυλοκόκκων του αμύλου καθώς και τη φυσική κατάσταση, τη γεωμετρία του μορίου και την περιεκτικότητα σε αμυλόζη και αμυλοπηκτίνη. Το κύριο πλεονέκτημα της ανάστροφης αέριας χρωματογραφίας, είναι ότι στη συγκεκριμένη περίπτωση, το άμυλο έχει το ρόλο της στατικής φάσης και οι αρωματικές ενώσεις εγχύονται με ένεση πάνω από την επιφάνεια του αμύλου και η αλληλεπίδραση μεταξύ τους μπορεί να μελετηθεί ενώ ταυτόχρονα είναι δυνατός ο έλεγχος της υγρασίας. Τα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ερμηνεία κινητικών παραμέτρων και ότι οι αρωματικές ενώσεις πρέπει να βρίσκονται σε άπειρη αραιώση³⁰.

Στην συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της Αέριας Χρωματογραφίας Αναστρεφόμενης Ροής (AXAP), η οποία είναι υποτεχνική της Αέριας Ανάστροφης Χρωματογραφίας, για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης μεταξύ δύο αρωματικών ενώσεων (διακετύλιο, dl-λεμονένιο) και αμυλοκόκκων από τρεις πηγές (ρύζι, καλαμπόκι, πατάτα). Από τα πειραματικά αποτελέσματα, με κατάλληλη μαθηματική επεξεργασία υπολογίστηκαν οι συντελεστές διάχυσης των αρωματικών ενώσεων στο νερό και οι σταθερές συνάφειας μεταξύ των αρωματικών ενώσεων και του αμύλου.

2. ΑΜΥΛΟ

Το άμυλο είναι το δεύτερο μεγαλύτερο προϊόν που παράγεται στη Γη μετά την κυτταρίνη και συντίθεται στους αμυλοπλάστες των ανώτερων φυτών/τραχειοφυτών για να αξιοποιηθεί ως αποθήκη ενέργειας. Είναι η κύρια ενεργειακή αποθήκη γλυκόζης των ανωτέρων φυτών/τραχειοφυτών και κατ' επέκταση μία από τις βασικότερες πηγές ενέργειας στη δίαιτα των ανθρώπων και των περισσότερων θηλαστικών ζώων και ζώων που ανατρέφονται για το κρέας και το γάλα τους^{31α}. Είναι το κυρίαρχο συστατικό των σιτηρών. Βρίσκεται σε ποσοστό 60-70% ανάλογα με το γένος, το είδος, την ποικιλία και τις συνθήκες καλλιέργειας. Περιλαμβάνει περίπου το 70% της ξηράς ύλης του ενδοσπερμίου των ώριμων κόκκων των δημητριακών και περίπου το 16% της νωπής ύλης των ώριμων κονδύλων πατάτας. Διαμορφώνεται σε αμυλοκόκκους με διάμετρο μεταξύ 1 και 100 μm, οι οποίοι βρίσκονται εντός των χλωροπλαστών στα τμήματα φωτοσύνθεσης των φυτών και εντός των αμυλοπλαστών των οργάνων αποθήκευσης. Τα χαρακτηριστικά των αμυλοκόκκων όπως το μέγεθος, η μορφολογία και η σύνθεση (τα οποία διαφέρουν μεταξύ των ειδών) επηρεάζουν τις ιδιότητες επεξεργασίας του αμύλου.

Τέλος, στα σιτηρά, το άμυλο είναι ενωμένο με ελάχιστες ποσότητες λιπιδίων, μέχρι 1%^{31β}. Η περιεκτικότητα λιπιδίων επηρεάζεται από την περιεκτικότητα του νερού, το στάδιο της ωρίμανσης και το είδος του καρπού. Τα λιπίδια είναι άνισα κατανομημένα στα διάφορα μέρη των κόκκων των δημητριακών^{32α}.

Μεταξύ του αμύλου και των λιπιδίων των δημητριακών υπάρχει μία θετική συσχέτιση. Άμυλα διαφορετικής βοτανικής προέλευσης αποτελούνται από διαφορετικά είδη λιπιδίων. Για παράδειγμα, το κανονικό (normal) άμυλο καλαμποκιού, αποτελείται κυρίως από ελεύθερα λιπαρά οξέα, τριγλυκερίδια και μικρά φωσφολιπίδια. Το κανονικό άμυλο ρυζιού, περιέχει υπολογίσιμη ποσότητα φωσφολιπιδίων και μικρή ποσότητα ελεύθερων λιπαρών οξέων. Τα άμυλα σιταριού, κριθαριού σίκαλης και τριτικάλε, αποτελούνται αποκλειστικά από φωσφολιπίδια. Υπολογίσιμη ποσότητα αμυλόζης στο κανονικό άμυλο ανιχνεύεται και στα ελικοειδή σύμπλοκα με λιπίδια. Τα κηρώδη άμυλα των δημητριακών περιέχουν πολύ μικρή ποσότητα λιπιδίων, ενώ άμυλα με υψηλή περιεκτικότητα σε αμυλόζη περιέχουν πολύ περισσότερα λιπίδια. Ριζώδη και κονδυλώδη άμυλα, περιέχουν μικρή ποσότητα λιπιδίων και μη ανιχνεύσιμα φωσφολιπίδια.

Ελεύθερα λιπαρά οξέα, μονογλυκερίδια, διγλυκερίδια, και φωσφολιπίδια είναι καλά μέσα συμπλοκοποίησης με την αμυλόζη και με τις μακριές διακλαδώσεις της αμυλοπηκτίνης. Με τη χρήση διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC), θερμογραφήματα δείχνουν κορυφές διάσπασης συμπλόκων αμυλόζης-λιπιδίων (ALC) στους 90°C και υψηλότερα. Αντίθετα με την αναδιαμόρφωση του αμύλου που είναι

αργή διαδικασία και παίρνει μέρες, η δημιουργία αυτών των συμπλόκων είναι στιγμιαία αντίδραση. Τα σύμπλοκα αυτά στο γηγενές άμυλο είναι άμορφα^{31β}.

Το άμυλο είναι ένας αποθηκευτικός ομοπολυσακχαρίτης και αποτελεί σύμπλεγμα δύο πολυσακχαριτών-γλυκάνων, της κυρίως γραμμικής αμυλόζης και της υψηλά διακλαδισμένης αμυλοπηκτίνης. Οι δομικές διαφορές μεταξύ των δύο πολυμερών συνεισφέρουν στη σημαντική διαφορά στις ιδιότητες και στη λειτουργικότητα του αμύλου. Η αμυλόζη και η αμυλοπηκτίνη είναι ουσιαστικά οι δύο μορφές με τις οποίες απαντάται το άμυλο. Δομική μονάδα του αμύλου είναι η μαλτόζη, δισακχαρίτης, ο οποίος αποτελείται από δύο μόρια γλυκόζης. Το μονομερές τους και κατ'έκταση το μονομερές του αμύλου είναι η α-D-γλυκόζη.

Η αμυλοπηκτίνη αποτελεί περίπου το 70-80% και η αμυλόζη το 20-30% κατά βάρος του αμύλου αν και το ποσοστό διαφέρει ανάλογα με την πηγή. Η αμυλοπηκτίνη βρίσκεται σε ποσοστό 100% σε συγκεκριμένα είδη ρυζιού^{31γ} και 92-100% στο κηρώδες άμυλο^{33,34} ενώ ο χαρακτηρισμός άμυλο υψηλής περιεκτικότητας σε αμυλόζη δίνεται για ποσοστό ίσο και ανώτερο του 40%³⁵⁻³⁷. Τα μοριακά βάρη της αμυλόζης κυμαίνονται μεταξύ $8,1 \times 10^4$ και $9,7 \times 10^5$ g/mol³⁸ και της αμυλοπηκτίνης μεταξύ $7,0 \times 10^7$ και $5,7 \times 10^9$ g/mol για τα διάφορα άμυλα³⁹.

Οι γηγενείς αμυλόκοκκοι έχουν ημικρυσταλλική δομή και παρουσιάζουν σχήμα του σταυρού της Μάλτας ο οποίος παρατηρείται με χρήση μικροσκοπίας πολωμένου φωτός⁴⁰. Οι ημικρυσταλλικοί αμυλόκοκκοι είναι μη διαλυτοί στο νερό σε θερμοκρασία δωματίου και μπορούν να απομονωθούν από τη φυτική τους πηγή. Αυτό καθιστά το άμυλο ένα από τα πιο οικονομικά υλικά στη φύση.

Η αμυλόζη και η αμυλοπηκτίνη συνυπάρχουν στους αμυλόκοκκους σε μία διάταξη με μεγάλη κανονικότητα. Η αμυλόζη βρίσκεται στο εσωτερικό των αμυλοκόκκων ενώ η αμυλοπηκτίνη με τις διακλαδώσεις της καταλαμβάνει τον υπόλοιπο χώρο^{41α}. Τα μόρια της αμυλόζης και της αμυλοπηκτίνης είναι ευθυγραμμισμένα ακτινωτά στον ημικρυσταλλικό αμυλόκοκκο. Όσον αφορά το κανονικό άμυλο, η αμυλόζη βρίσκεται στην άμορφη περιοχή του αμυλόκοκκου διάσπαρτη ανάμεσα στα μόρια της αμυλοπηκτίνης^{42,43}. Η αμυλόζη είναι συγκεντρωμένη κυρίως στην περιφέρεια του αμυλοκόκκου^{44,45} το οποίο αποδίδεται στο ότι η αμυλόζη συντίθεται πιο δραστικά στο τελευταίο στάδιο της συσσώρευσης του αμύλου^{46,47}.

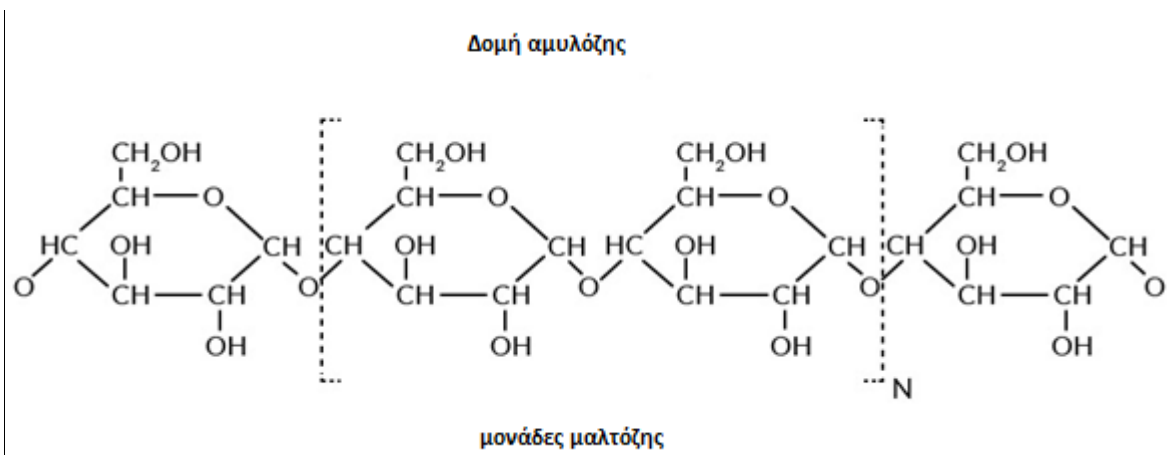
Οι γηγενείς αμυλόκοκκοι έχουν ειδική πυκνότητα $1,5 \text{ g cm}^{-3}$. Λόγω της μεγάλης πυκνότητας, τα κοκκώδη/κρυσταλλικά άμυλα μπορούν να απομονωθούν εύκολα από δημητριακά, κονδύλους, ρίζες, μίσχους διά της βαρύτητας με τη χρήση της μεθόδου της υγρής άλεσης. Η κοκκώδης δομή του αμύλου διευκολύνει επίσης τις χημικές τροποποιήσεις του αμύλου, μετά από τις οποίες το άμυλο μπορεί να εκπλυθεί για να αφαιρεθούν τυχόν κατάλοιπα και υποπροϊόντα. Συνεπώς, το άμυλο παράγεται σαν προϊόν με διατροφικές και βιομηχανικές χρήσεις.

2.1. ΑΜΥΛΟΖΗ

Η αμυλόζη συνήθως περιγράφεται ως “ουσιαστικά γραμμική”. Βασική δομική μονάδα της αμυλόζης είναι η μαλτόζη, δισακχαρίτης που αποτελείται από δύο μόρια γλυκόζης. Τα μόρια της γλυκόζης, **Εικόνα 1**, τα οποία αποτελούν το μονομερές του αμύλου ενώνονται μεταξύ τους με α -1,4 γλυκοζιτικούς δεσμούς σε μία μακριά αλυσίδα με ελάχιστες διακλαδώσεις οι οποίες συνδέονται με τη γραμμική αλυσίδα με α -1,6 γλυκοζιτικούς δεσμούς^{41β}. Στο χώρο σχηματίζεται αριστερόστροφη έλικα με έξι μόρια γλυκόζης ανά στροφή. Η έλικα αυτή σταθεροποιείται από λιπόφιλα μόρια όπως το ιώδιο. Στο εσωτερικό σχηματίζεται μια υδρόφοβη κυλινδρική περιοχή, ενώ προς τα έξω τοποθετούνται οι υδρόφιλες ομάδες⁴⁸. Η σύνθεση του μορίου της αμυλόζης φαίνεται στην **Εικόνα 1**.

Ένα τυπικό μόριο αμυλόζης αποτελείται από 2-11 αλυσίδες 200-700 μορίων γλυκόζης συνδεδεμένα με α -1,4 γλυκοζιτικό δεσμό. Το άτομο του άνθρακα στη θέση ένα του μορίου της γλυκόζης είναι το άτομο της αλδεΐδης σε αυτή τη θέση, συνδέεται με το άτομο άνθρακα στη θέση 4 του επόμενου μορίου της γλυκόζης. Οι αλυσίδες συνδέονται με α -1,6 δεσμούς καταλήγοντας σε ένα πολυμερές με συνολικό μέγεθος 1000-5000 μορίων γλυκόζης. Το μήκος των αλυσίδων και ο αριθμός των διακλαδώσεων είναι συγκεκριμένα για κάθε είδος^{32β}. Οι αλυσίδες του πολυμερούς της αμυλόζης καμπυλώνονται στο χώρο και αυτό παίρνει σχήμα έλικας. Εξαιτίας αυτής της αναδίπλωσης, η αμυλόζη έχει την ικανότητα να σχηματίζει σύμπλοκα εγκλεισμού με συγκεκριμένα μόρια (αλκοολών, αλδεΐδων, τερπενίων, λακτόνων κτλ), ενώ η αμυλοπηκτίνη έχει περιορισμένη ικανότητα σχηματισμού συμπλόκων, αφού μόνο οι μακριές εξωτερικές διακλαδώσεις μπορούν να σχηματίσουν έλικες⁴⁹.

Εντός του αμυλοκόκκου του αμύλου, η αλυσίδα της αμυλόζης βρίσκεται ως μονή έλικα. Στο υψηλής περιεκτικότητας άμυλο, όπως το άμυλο καλαμποκιού το οποίο έχει μέχρι και 90% αμυλόζη, τα μόρια αυτής, μπορούν να σχηματίσουν διπλές έλικες και να συνεισφέρουν στην κρυσταλλική δομή των αμυλοκόκκων⁵⁰. Η διπλή έλικα έχει εκτεταμένους δεσμούς υδρογόνου οι οποίοι καθιστούν την αμυλόζη μη διαλυτή στο νερό σε χαμηλές θερμοκρασίες και προσδίδει αντοχή στην αμύλαση. Μειώνουν την κρυσταλλικότητα της αμυλοπηκτίνης μειώνοντας τη δυνατότητα εισόδου νερού και ενζύμων στο μόριο. Για την ακρίβεια, με τη μορφή της μονής έλικας η αμυλόζη μπορεί να αποσπαστεί πολύ εύκολα από τους αμυλοκόκκους με παρουσία νερού σε θερμοκρασία 60-80 °C, ενώ με τη μορφή της διπλής έλικας δεν μπορεί να απελευθερωθεί μέχρι η θερμοκρασία να ξεπεράσει τους 100 °C. Η παρουσία κρυσταλλιτών αμυλόζης διπλής έλικας, είναι υπεύθυνη για την υψηλή θερμοκρασία ζελατινοποίησης που φτάνει μέχρι και τους 130 °C και διευκολύνει το σχηματισμό εμμηκών αμυλοκόκκων⁵¹.

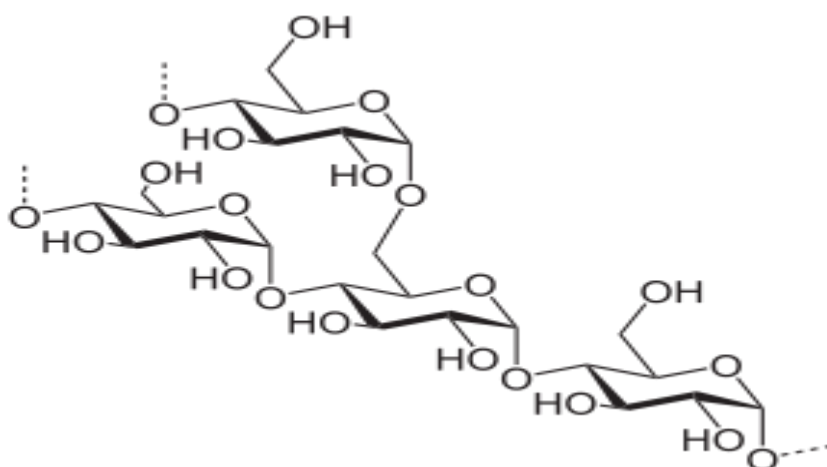


Εικόνα 1: Σχηματική απεικόνιση του χημικού τύπου της αμυλόζης.

2.2. ΑΜΥΛΟΠΗΚΤΙΝΗ

Η αμυλοπηκτίνη είναι πολυμερές της γλυκόζης. Έχει πολύ πιο πολύπλοκο σχηματισμό από την αμυλόζη και περιγράφεται ως υψηλά διακλαδισμένο μόριο^{32γ}. Η σχηματική απεικόνιση του μορίου της αμυλοπηκτίνης παρουσιάζεται στην **Εικόνα 2**. Η μοριακή της μάζα (MB) είναι της τάξης του 1000000 (10^6 - 10^8), γεγονός που την καθιστά ένα από τα μεγαλύτερα πολυμερή στη φύση. Τα μόρια της γλυκόζης στην αμυλοπηκτίνη σχηματίζουν διακλαδισμένη αλυσίδα που παίρνει στο χώρο σχήμα δένδρου^{41β}. Συνολικά το μόριο της αμυλοπηκτίνης σχηματίζεται από 2000 με 2 εκατομμύρια μόρια γλυκόζης. Η δομική μονάδα είναι η μαλτόζη. Τα ευθύγραμμα εσωτερικά τμήματα σχηματίζονται από 15-30 υπομονάδες γλυκόζης (μόρια), τα οποία ενώνονται με α-1,4 γλυκοζιτικούς δεσμούς σε μία μακριά αλυσίδα χωρίς διακλαδώσεις. Οι διακλαδώσεις απαντώνται κάθε 24-30 μόρια γλυκόζης και σχηματίζονται από το δισακχαρίτη ισομαλτόζη που αποτελείται από δύο μόρια γλυκόζης συνδεδεμένα με α-1,6 γλυκοζιτικούς δεσμούς.

Η αμυλοπηκτίνη έχει δηλαδή σα δεύτερη δομική μονάδα την ισομαλτόζη. Ενδέχεται τόσο οι κύριες αλυσίδες όσο και οι πλάγιες να έχουν ελικοειδή δομή⁴⁹ πράγμα που κάνει το μόριο διαλυτό και εύκολα αποσταθεροποιήσιμο^{32δ}. Και οι δύο δισακχαρίτες έχουν αναγωγικές ιδιότητες αφού έχουν ελεύθερο ημιακεταλικό υδροξύλιο. Η μαλτόζη αποτελεί προϊόν αποικοδόμησης του αμύλου, ενώ η ισομαλτόζη αποτελεί συστατικό του μορίου του αμύλου και προϊόν αποικοδόμησης κάποιων πολυσακχαριτών (π.χ. δεξτράνες)⁴⁸.

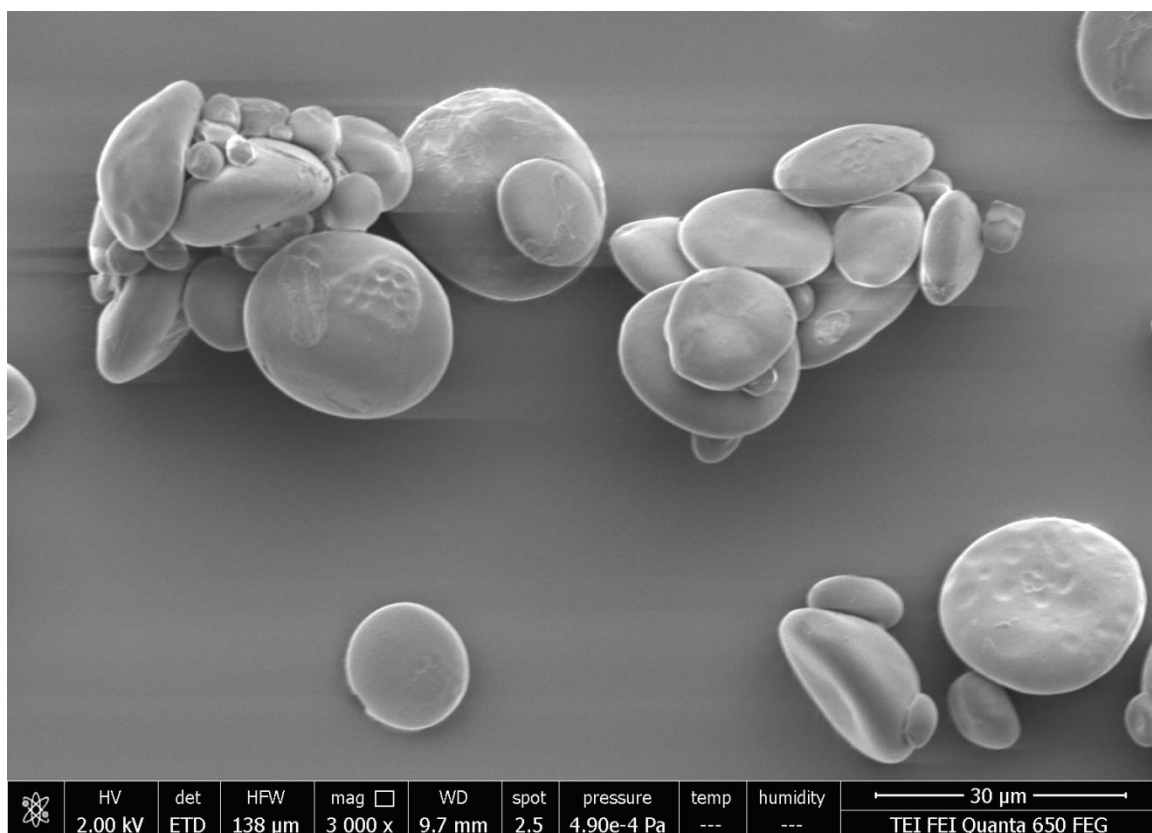


Εικόνα 2: Σχηματική απεικόνιση του χημικού τύπου της αμυλοπηκτίνης.

2.3. ΕΙΔΗ ΑΜΥΛΩΝ

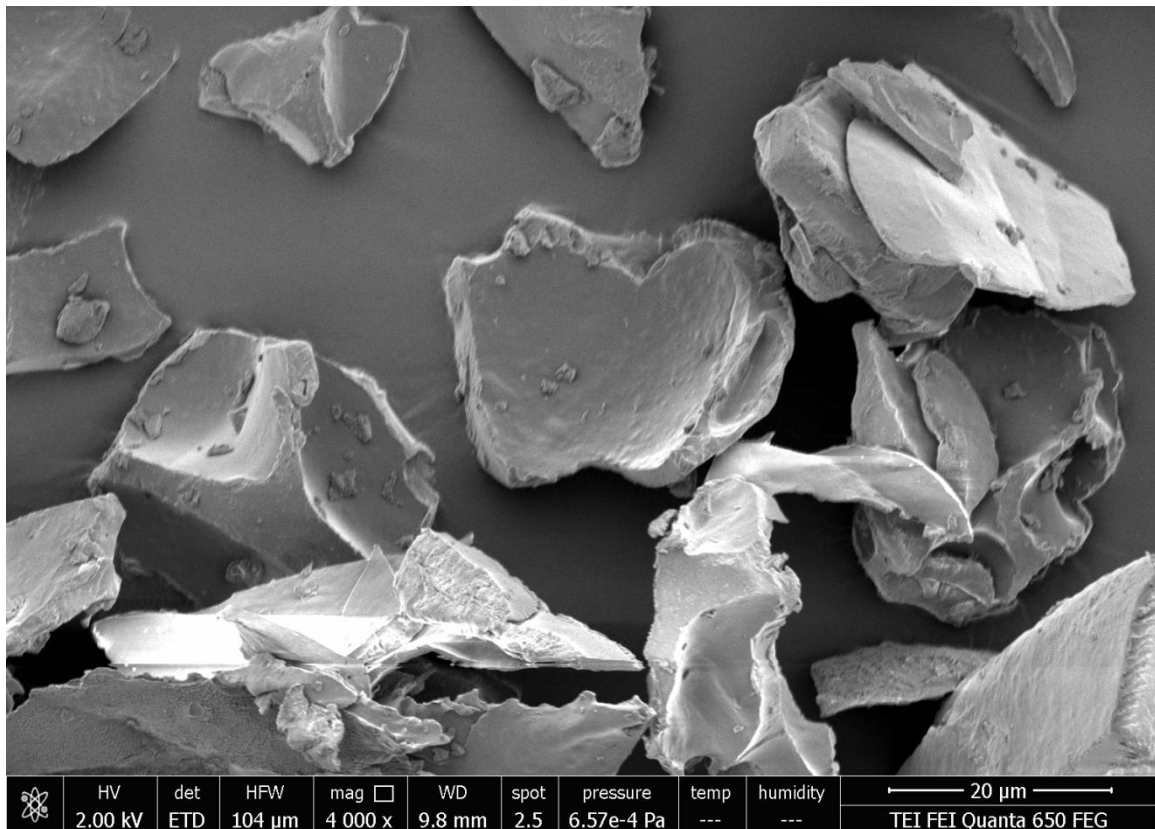
2.3.1. ΑΜΥΛΟ ΣΙΤΟΥ

Το σιτάρι (*Triticum* spp.) προέρχεται από τις περιοχές της ανατολικής Μεσογείου, εγγύς Ανατολής και της Μέσης Ανατολής. Είναι προσαρμοσμένο σε ξηρό, δροσερό και Μεσογειακό κλίμα. Το σιτάρι έχει βάρος πυρήνα χιλίων κόκκων (kernel weight) 31-35 g και περιέχει 80% άμυλο, 15% πρωτεΐνη, 2,5% λίπος και 3,5% φυτικές ίνες, επί της ξηρής βάσης. Ο κόκκος του σιταριού χωρίζεται σε 15% πίτυρο, 3% φύτρο και 82% ενδοσπέρμιο. Εντός του ενδοσπερμίου οι αμυλόκοκκοι, που σχηματίζονται στους αμυλοπλάστες, είναι ενσωματωμένοι σε μία πρωτεϊνική μήτρα. Οι αμυλόκοκκοι του σιταριού περιέχουν 25-28% αμυλόζη. Το άμυλο σίτου μπορεί να είναι κηρώδες και να περιέχει 100% αμυλοπηκτίνη και 20% αμυλάση. Υπάρχει μία διτροπική κατανομή των αμυλοκόκκων με βάση το μέγεθος, τα οποία ορίζονται ως Α-αμυλόκοκκοι και Β-αμυλόκοκκοι. Α-αμυλόκοκκοι είναι μεγαλύτεροι (20-45 μm) και έχουν φακοειδές σχήμα, ενώ οι Β-αμυλόκοκκοι είναι μικρότεροι (2-8 μm) με σφαιρικό σχήμα. Η μορφολογία των αμυλοκόκκων του σίτου παρουσιάζεται στην **Εικόνα 3**.



Εικόνα 3: Μορφολογία αμυλοκόκκων σίτου από φωτογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης³⁰.

Το άμυλο μπορεί να αποσπαστεί από το πυρήνα του σίτου. Παρόλα αυτά, η υγρή άλεση για την απόσπαση αμύλου και γλουτένης από τους πυρήνες παρεμποδίζεται από τη τάση της γλιαδίνης και της γλουτενίνης (δομικές πρωτεΐνες) να συσσωρεύονται. Οι δομικές πρωτεΐνες του σιταριού τείνουν να εμπλακούν με τα μόρια του πιτύρου και οι πρωτεΐνες δεν μπορούν πλέον να διαχωριστούν. Το άμυλο σίτου συνήθως απομονώνεται κυρίως από αλεύρι χαμηλής ποιότητας σίτου^{31δ}.

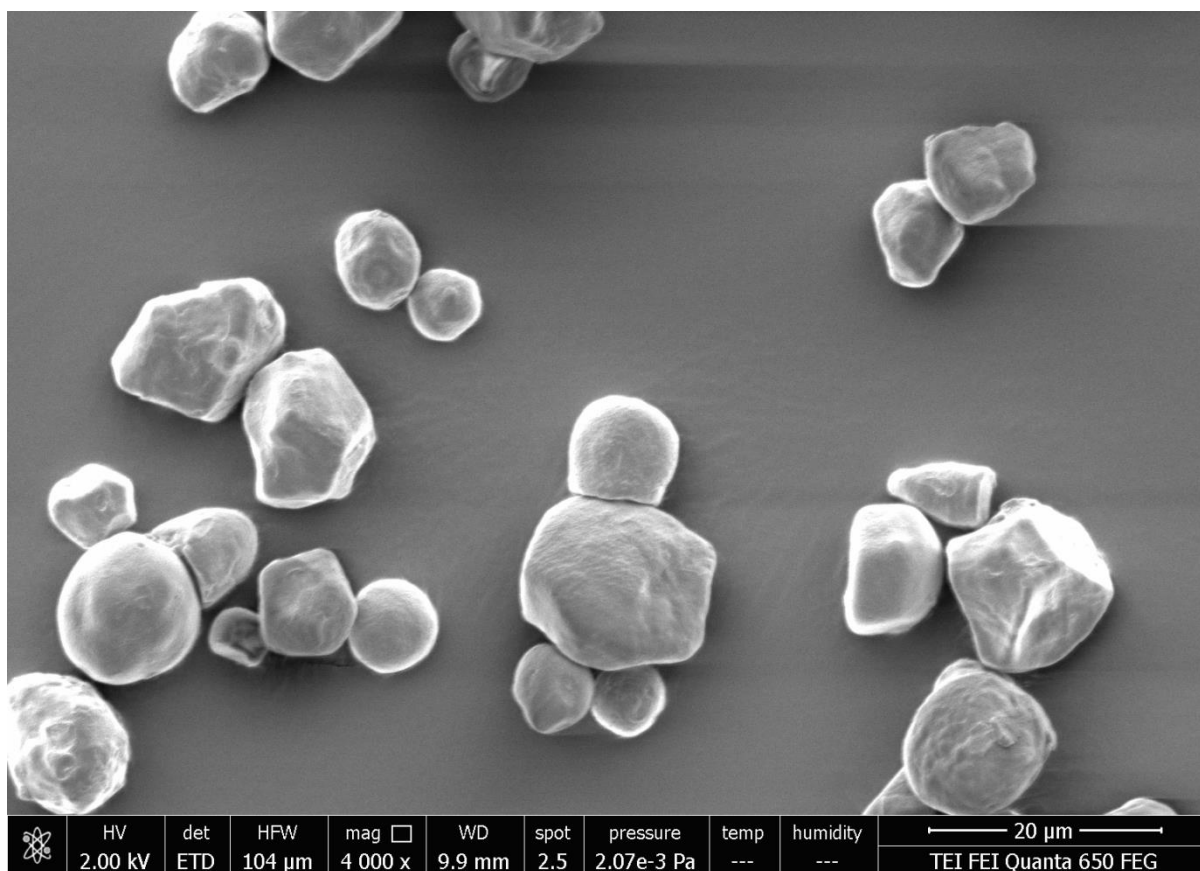


Εικόνα 4: Μορφολογία τροποποιημένων αμυλοκόκκων σίτου από φωτογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης³⁰.

2.3.2. ΑΜΥΛΟ ΚΑΛΑΜΠΟΚΙΟΥ

Το καλαμπόκι (*Zea mays*) προέρχεται από την κεντρική Αμερική και παρόλο που ευδοκμεί κυρίως σε θερμό κλίμα, είναι καρπός προσαρμοσμένος σε διάφορα κλίματα. Ένα στάχυ καλαμποκιού περιέχει 8-28 σειρές κόκκων (αραβοσίτου) με κάθε σειρά να έχει 20-70 κόκκους. Υπάρχουν διάφορα είδη καλαμποκιού: Κίτρινο καλαμπόκι (dent corn), ινδικό καλαμπόκι (flint corn), ποπ κορν (popcorn), και γλυκό καλαμπόκι (sweet corn). Το κίτρινο καλαμπόκι είναι το πιο διαδεδομένο, ευρέως καλλιεργήσιμο είδος καλαμποκιού και χρησιμοποιείται για την παραγωγή αμύλου καλαμποκιού. Η μορφολογία των αμυλοκόκκων του καλαμποκιού παρουσιάζεται στην **Εικόνα 5**.

Το κίτρινο καλαμπόκι, έχει βάρος πυρήνα χιλίων κόκκων 300-360g και περιέχει 65-75% άμυλο, 8-15% πρωτεΐνη, 3-6% λιπίδια, και 10-15% φυτικές ίνες επί της ξηρής βάσης. Αποτελείται από το έμβρυο (12%) και το ενδοσπέρμιο (82%), τα οποία περιβάλλονται από το περικάρπιο (5%). Τα κύτταρα του ενδοσπερμίου περιέχουν αμυλοπλάστες με αμυλοκόκκους που περιέχουν 25% αμυλόζη. Οι αμυλοκόκκοι έχουν μέγεθος από 5 μέχρι 25 μm και έχουν στρογγυλό και πολυγωνικό σχήμα^{31ε}.

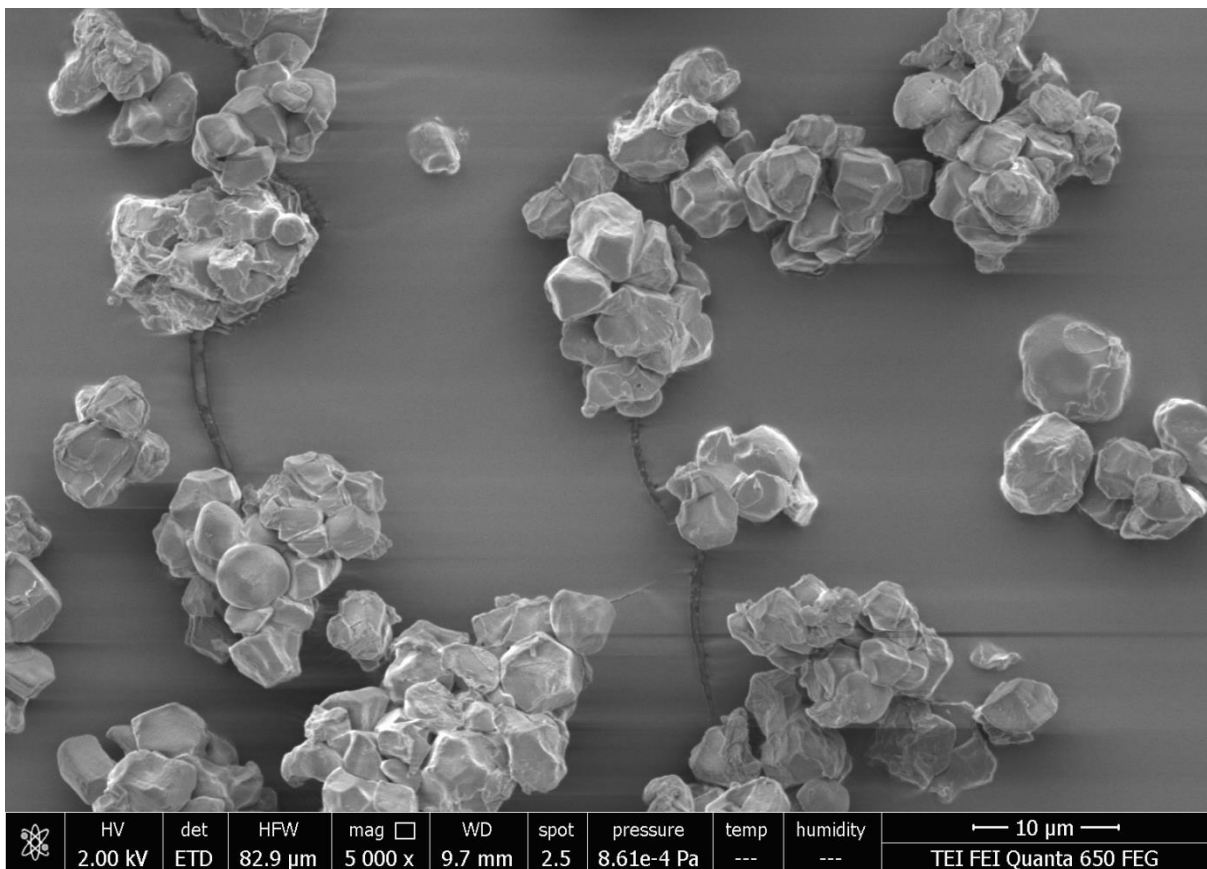


Εικόνα 5: Μορφολογία αμυλοκόκκων καλαμποκιού από φωτογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης³⁰.

2.3.3. ΑΜΥΛΟ ΡΥΖΙΟΥ

Το ρύζι, (*Oryza sativa*), προέρχεται από την Ινδία και τη Νοτιοανατολική Ασία. Χωρίζεται σε δύο υποείδη, *O. sativa indica* και *O. sativa japonica*. Το ρύζι ευημερεί σε ζεστό και υγρό κλίμα, με το 90% της παγκόσμιας παραγωγής να προέρχεται από την Ασία. Μπορεί να φυτρώσει και ευημερεί σε νερό. Το φυτό μπορεί να μεταφέρει το οξυγόνο στις βυθισμένες ρίζες από τα φύλλα, όπου το οξυγόνο απελευθερώνεται κατά τη φωτοσύνθεση. Η μορφολογία των αμυλοκόκκων του ρυζιού παρουσιάζεται στην **Εικόνα 6**.

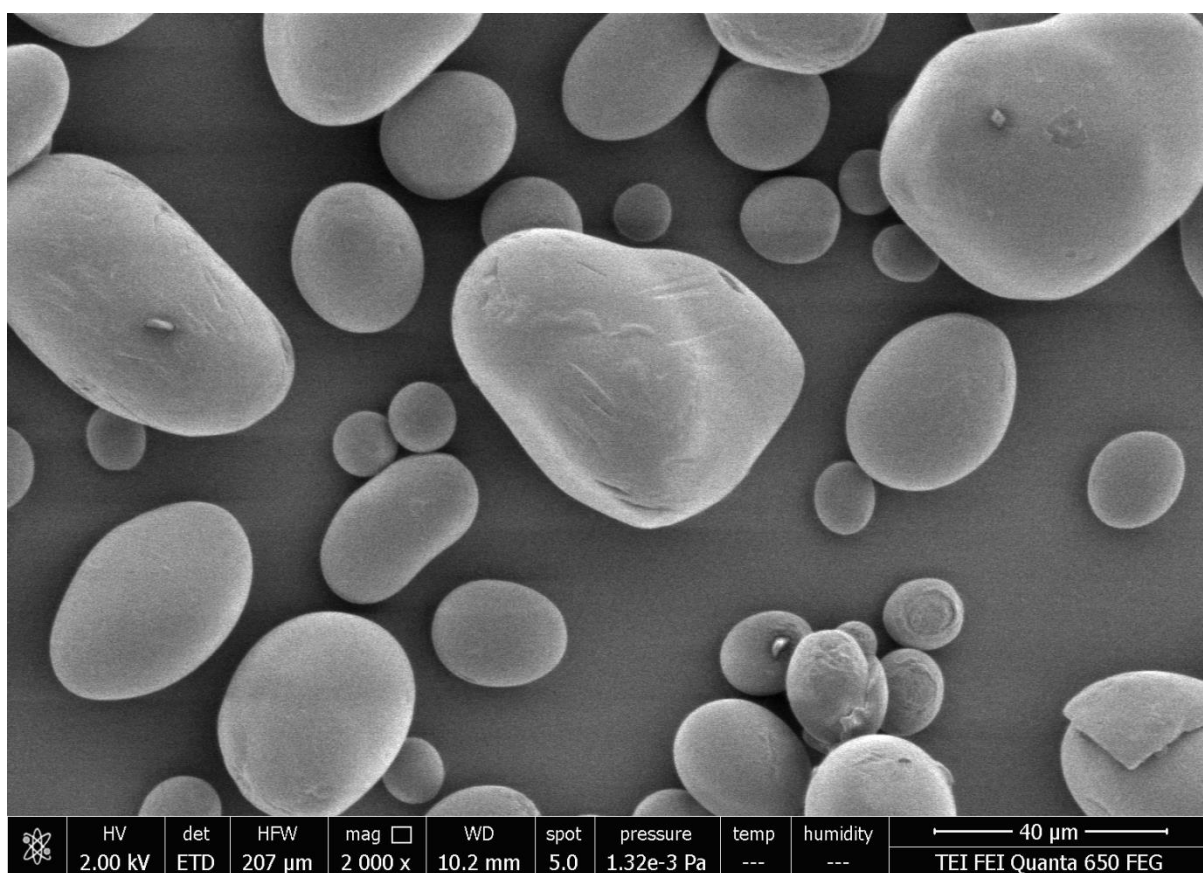
Το ρύζι έχει βάρος πυρήνα χιλίων κόκκων, 15-20g. Μετά από αφαίρεση του κελύφους και του πίτυρου, το ρύζι περιέχει, 90% άμυλο, 7-8% πρωτεΐνη, 0,3-0,5% λιπίδια και 0,2-0,5% φυτικές ίνες. Ο κόκκος του ρυζιού, αποτελείται από το κέλυφος (20%), ένα στρώμα πίτυρο (10%), το φύτρο (2%), και το ενδοσπέρμιο (68%). Τα κύτταρα του ενδοσπερμίου, περιέχουν μικρή ποσότητα πρωτεΐνης αλλά είναι γεμάτα με αμυλοπλάστες οι οποίοι περιέχουν αμυλοκόκκους. Οι αμυλόκοκκοι, περιέχουν 20% αμυλόζη και έχουν μέγεθος από 3μm μέχρι 8μm με λεία επιφάνεια και γωνιώδες και πολυγωνικό σχήμα. Το άμυλο ρυζιού εξάγεται από χαμηλής ποιότητας ρυζάλευρου και από σπασμένους κόκκους ρυζιού^{31ς}.



Εικόνα 6: Μορφολογία αμυλοκόκκων ρυζιού από φωτογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης³⁰.

2.3.4. ΑΜΥΛΟ ΠΑΤΑΤΑΣ

Η πατάτα (*Solanum tuberosum*) προέρχεται από το Περού και τη Βολιβία. Ευδοκίμει σε δροσερό κλίμα, κυρίως σε περιοχές της βόρειας Αμερικής και Ευρώπης. Το άμυλο πατάτας έχει λεία ωσειδή μορφή και μέγεθος αμυλοκόκκων 5-100μm. Η ρίζα της πατάτας αποτελείται από 76% νερό, 20% άμυλο, 2% πρωτεΐνες, 0.2% λιπίδια, και 1% φυτικές ίνες. Το περιεχόμενο αμύλου μειώνεται με την αποθήκευση. Οι αμυλόκοκκοι περιέχουν 20% αμυλόζη. Το άμυλο πατάτας παράγεται από αλλοιωμένες και παραμορφωμένες πατάτες που είναι είτε πολύ μικρές, είτε πολύ μεγάλες^{31η}. Η μορφολογία των αμυλοκόκκων της πατάτας παρουσιάζεται στην **Εικόνα 7**.



Εικόνα 7: Μορφολογία αμυλοκόκκων πατάτας από φωτογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης³⁰.

2.4. ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ ΑΜΥΛΟΥ

Εκτός από το να αποτελεί πηγή για την ανθρώπινη διαίτα και πηγή ζωοτροφών, η ευκολία του αμύλου ως προς την τροποποίησή του, οδήγησε σε πολλές εφαρμογές του και εκτός της βιομηχανίας τροφίμων όπως στη βιομηχανία χαρτιού, πούλπας, στην παραγωγή υφασμάτων, καλλυντικών, συσκευασίας βιοαποδομήσιμων πλαστικών φιλμ, στις κατασκευές, στην εξόρυξη μετάλλων κλπ. Το άμυλο επίσης, χρησιμοποιείται ως συνδετική ύλη, ως υλικό που προσδίδει υφή στα προϊόντα και ως υμενογόνο. Αφού είναι ανανεώσιμη και βιοαποδομήσιμη ύλη, τυγχάνει αυξημένου ενδιαφέροντος για την παραγωγή περιβαλλοντικά φιλικών βιοϋλικών. Παρόλα αυτά, η ανησυχία για το περιβάλλον και το υψηλό κόστος για τις χημικές μετατροπές είναι και οι κύριοι λόγοι για τους περιορισμούς για την πλήρη αξιοποίηση του αμύλου ως βιομηχανική πρώτη ύλη^{32ε}.

Το άμυλο από διαφορετικές πηγές έχει διαφορετική γεύση, διαφορετικό ιξώδες κατά τη ζελατινοποίηση και διαφορετική συνεκτικότητα της πηκτής. Το άμυλο από σιτηρά που διατίθεται στο εμπόριο προέρχεται από καλαμπόκι, σιτάρι και ρύζι. Το άμυλο από καλαμπόκι είναι πιο διαδεδομένο και λόγω της εξοικείωσης των τεχνιτών με τις ιδιότητες του προτιμάται από τα υπόλοιπα. Μία μορφή τροποποιημένου αμύλου διατίθεται σε μορφή σκόνης και μόλις έρθει σε επαφή με κρύο νερό διογκώνεται (CWS=Cold Water Swelling) και ονομάζεται από πολλούς “στιγμαίο άμυλο”. Οι τομείς που χρησιμοποιείται το άμυλο είναι:

- α) Στις βιομηχανίες και στις βιοτεχνίες προστίθεται σε γαλακτοκομικά προϊόντα (γιαούρτη), σάλτσες και αρτύματα (μουςτάρδα), αλλαντικά. Αποτελεί (το καλαμπόκι κυρίως) τη βασική ύλη στη βιομηχανία αμυλοσιροπιού και γλυκόζης.
- β) Σε βιομηχανίες και βιοτεχνίες ζαχαροπλαστικής, σε κρέμες ζαχαροπλαστικής και οτιδήποτε έχει όψη και υφή κρέμας (παγωτά, επικαλύψεις), καραμέλες (σκληρές και μαλακές), προϊόντα ζαχαροπλαστικής (μπισκότα, μπαντεσπάνι, γκοφρέτες), όπου χρησιμοποιείται αδύνατο αλεύρι σε μίγμα με άμυλο ως διογκωτικό⁵².
- γ) Στην υφαντουργία για το κολλάρισμα υφασμάτων με την οξειδωμένη μορφή του.
- δ) Στη χαρτοβιομηχανία ως συνδετικό υλικό.
- ε) Στη φαρμακοβιομηχανία ως αδρανές υλικό για την αραίωση της δραστικής ουσίας και ως συγκολλητική ύλη για τα δισκία^{41γ}.
- στ) Στην παρασκευή αλκοόλης βιομηχανικής χρήσης από καλαμπόκι.
- ζ) Στη βιομηχανική παραγωγή συγκολλητικών ουσιών (κηρώδες καλαμπόκι).
- η) Στην αρτοποιία μετά από υδρόλυση αμύλου λαμβάνεται ως τελικό προϊόν η μαλτόζη, η οποία αποτελεί ζυμώσιμο ζάχαρο που χρειάζεται για τη δράση της μαγιάς^{41γ}.

θ) Στα αρτοσκευάσματα το άμυλο που δεν υδρολύεται, ζελατινοποιείται κατά το ψήσιμο και έτσι συμμετέχει μαζί με την πρωτεΐνη στη σταθεροποίηση του σχήματος και στην υφή του προϊόντος.

Ι) Ως ελικοειδής πολυσακχαρίτης, η αμυλόζη χρησιμοποιείται ευρέως για βιοϊατρικές εφαρμογές, συμπεριλαμβανόμενων των: προκατεργασία φαρμάκων, ενθυλάκωση βόειας αιμογλοβίνης και της διάθεσης στοματικών φαρμάκων.

3. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΑΜΥΛΟΥ

3.1. ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΑΜΥΛΟΥ

3.1.1. ΖΕΛΑΤΙΝΟΠΟΙΗΣΗ

Οι γηγενής αμυλόκοκκοι μπορούν να απορροφήσουν 30% w/v υγρασίας όταν έρχονται σε επαφή με το νερό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος στην οποία η απορρόφηση είναι αντιστρεπτή. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, παρουσία νερού διπλάσιας ή μεγαλύτερης ποσότητας, αυξάνεται η απορρόφηση του νερού και οι αμυλόκοκκοι αρχίζουν να διογκώνονται. Το νερό διανέμεται στην άμορφη περιοχή των αμυλοκόκκων. Όταν η θερμοκρασία φθάσει στην περιοχή των 55-70 °C ανάλογα με την προέλευση και το είδος των αμυλοκόκκων συμβαίνει απότομη διόγκωσή τους που συνοδεύεται με απορρόφηση μεγάλων ποσοτήτων νερού (300-2500% του βάρους τους)^{41δ}. Το άμυλο χάνει την κρυσταλλική δομή του και ο σταυρός της Μάλτας γίνεται διάφανος. Οι αμυλόκοκκοι παραμορφώνονται και μέρος του αμύλου διαλύεται στο νερό. Λόγω της διόγκωσής τους, οι αμυλόκοκκοι καθίστανται ιδιαίτερα δυσκίνητοι με αποτέλεσμα να αυξάνεται το ιξώδες του συστήματος. Με περαιτέρω θέρμανση, οι αμυλόκοκκοι διερρηγνύονται και το ιξώδες του συστήματος αυξάνει περισσότερο. Τη στιγμή που συμβαίνει η απότομη διόγκωση των αμυλοκόκκων χάνεται η διπλοθλαστικότητα τους και παύουν να εμφανίζουν στο πολωτικό μικροσκόπιο το σταυρό της Μάλτας.

Αυτή η θερμική μετάβαση και η απώλεια της διπλοθλαστικότητας ορίζεται ως ζελατινοποίηση του αμύλου. Είναι μία ενδόθερμη μη αντιστρεπτή διαδικασία⁵³. Η θερμοκρασία κατά την οποία συμβαίνει (η απώλεια της κρυσταλλικής δομής του αμύλου), ονομάζεται θερμοκρασία ζελατινοποίησης. Είναι χαρακτηριστική ιδιότητα για κάθε τύπο αμύλου και γενικά έχει μία θετική συσχέτιση-αναλογία με το μήκος της διακλαδισμένης αλυσίδας της αμυλοπηκτίνης^{31θ}.

Οι ιδιότητες του ζελατινοποιημένου αμύλου που προέρχεται από διαφορετικές βοτανικές πηγές διαφέρουν και εξαρτώνται από τη δομή της αμυλοπηκτίνης, το περιεχόμενο σε αμυλόζη, και την παρουσία άλλων υποδιέστερων συστατικών (π.χ. τα παράγωγα φωσφορικού μονοεστέρα του αμύλου πατάτας). Γενικά, άμυλο υψηλής περιεκτικότητας σε αμυλοπηκτίνη με μακριές αλυσίδες παρουσιάζει υψηλότερη θερμοκρασία ζελατινοποίησης επειδή οι αλυσίδες αυτές ευνοούν το σχηματισμό σταθερών κρυσταλλιτών διπλής έλικας^{54,55}.

Για να επιτευχθεί σταθερή θερμοκρασία ζελατινοποίησης του αμύλου είναι απαραίτητη η διπλάσια παρουσία (w/w) νερού. Απουσίας της αναγκαίας ποσότητας, το άμυλο ζελατινοποιείται σε υψηλότερη θερμοκρασία με μεγαλύτερο εύρος θε-

ρμοκρασίας. Χωρίς την παρουσία νερού ή άλλων πλαστικοποιητών το άμυλο δεν ζελατινοποιείται από τη θερμότητα αλλά διασπάται θερμικά σε θερμοκρασίες άνω των 250 °C. Γενικά, όσο περιορισμένη είναι η ποσότητα νερού, τόσο αυξάνει η θερμοκρασία ζελατινοποίησης. Τα παράγωγα του φωσφορικού μονοεστέρα του αμύλου μειώνουν τη θερμοκρασία ζελατινοποίησης. Για παράδειγμα το άμυλο πατάτας παρουσιάζει αρκετά μικρότερη εναρκτήρια θερμοκρασία ζελατινοποίησης ($T_0 = 58,2$ °C) από αυτή του σιταριού και του ρυζιού (64,1 και 70,3 °C αντίστοιχα), παρόλο που η αμυλοπηκτική πατάτας έχει πολύ μεγαλύτερες αλυσίδες διακλαδώσεων από το άμυλο σίτου και ρυζιού. Αυτό είναι αποτέλεσμα της υψηλότερης περιεκτικότητας (0,08%) των φωσφορικών παραγώγων του αμύλου πατάτας. Η απόθεση μεταξύ αρνητικών φορτίων των φωσφορικών ομάδων αποσταθεροποιεί τη δομή της διπλής έλικας του αμύλου της πατάτας και μειώνει την T_0 . Γενικά, το εύρος των θερμοκρασιών ζελατινοποίησης για τα διάφορα είδη αμύλου είναι: άμυλο σίτου, 53-64 °C, άμυλο καλαμποκιού 61-72 °C, άμυλο ρυζιού 65-73 °C, άμυλο πατάτας 62-68 °C.

3.1.2. ΑΝΑΔΙΑΤΑΞΗ ΤΟΥ ΑΜΥΛΟΥ-ΑΝΑΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ-ΣΥΝΑΙΡΕΣΗ

Μετά από παρατεταμένη αποθήκευση και ψύξη του ζελατινοποιημένου αμύλου, τα άμορφα μόρια του, εντός του υδάτινου μέσου, σχηματίζουν κρυσταλλική δομή διπλής έλικας και χάνουν την ικανότητα συγκράτησης ύδατος. Με το πέρασμα του χρόνου επέρχεται απώλεια υγρασίας και το άμυλο βαθμιαία αναδιατάσσεται σε κανονική διάταξη με μεγάλο βαθμό κανονικότητας, δηλαδή επανέρχεται μερικώς η κρυσταλλική δομή του. Αυτή η μετάβαση-επανακρυστάλλωση ονομάζεται αναδιαμόρφωση του αμύλου, φαινόμενο το οποίο παρατηρείται στο μπαγιατεμένο ψωμί και στη συναίρεση των σαλτσών. Έχει ως αποτέλεσμα τη σκλήρυνση της δομής του παρασκευάσματος, το οποίο στην περίπτωση του άρτου, χάνει τη φρεσκάδα του (μπαγιατέμα)^{41ε}. Είναι μη επιθυμητό φαινόμενο για κάποια προϊόντα τροφίμων, όπως το ψωμί και διάφορα είδη πουτίγκας διότι προκαλεί διάρρηξη της δομής και συναίρεση, μειώνοντας τη διάρκεια ζωής αυτών των προϊόντων.

Ο ρυθμός συναίρεσης αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του αμύλου στην πάστα, με την αποθήκευση της πάστας στους 0-5 °C, με την άνοδο της περιεκτικότητας σε αμυλόζη και ανεβάζοντας το μήκος της διακλάδωσης της αμυλοπηκτίνης. Το άμυλο των δημητριακών σε μορφή γέλης ή πάστας έχει τη τάση να αναδιαμορφώνεται γρηγορότερα από τα κονδυλώδη και ριζωματώδη άμυλα, λόγω της περιορισμένης διόγκωσης των αμυλόκοκκων τους. Στο άμυλο των δημητριακών, τα μόρια βρίσκονται σε κοντινή απόσταση εντός των διογκωμένων αμυλοκόκκων γεγονός που διευκολύνει την αναδιαμόρφωση. Τα χημικά παράγωγα του αμύλου, όπως οι ακετυλικές και υδροξυλικές ομάδες, καθυστερούν την αναδιαμόρφωση του αμύλου. Όταν τα τζελ ή οι πάστες του αμύλου είναι αποθηκευμένα σε θερμοκρασίες κάτω από τη θερμοκρασία μετάβασης υάλου (T_g), η αναδιαμόρφωση καθυστερείται χάρις στην έλλειψη μοριακής κινητικότητας. Η προσθήκη μέσω συμπλοκοποίησης, όπως τα μονογλυκερίδια, για παράδειγμα, στην παρασκευή ψωμιού, μπορεί να μειώσει το βαθμό αναδιαμόρφωσης του ψωμιού χάρις στο σχηματισμό μονής έλικας με τα μονογλυκερίδια. Όταν οι υδρόφοβες ομάδες των μορίων του αμύλου συνδέονται με τα μέσα συμπλοκοποίησης καθυστερείται ή αναστέλλεται ο σχηματισμός της διπλής έλικας. Η αναδιαμόρφωση του αμύλου είναι γενικά αργή διαδικασία, χρειάζονται συνήθως μέρες για να αναπτυχθεί η διπλή έλικα³¹.

3.1.3. ΙΔΙΟΤΗΤΑ ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗΣ

Όταν το ζελατινοποιημένο άμυλο θερμαίνεται συνεχόμενα σε περίσσεια νερού με διάτμηση, οι αμυλόκοκκοι του αμύλου διογκώνονται με άνοδο του ιξώδους και ένα μέρος των μορίων του αμύλου διασπείρονται στο υδάτινο μέσο. Η αύξηση του ιξώδους σε αυτή τη διαδικασία είναι γνωστή ως ιδιότητα συγκόλλησης (δημιουργία πάστας αμύλου). Η ιδιότητα συγκόλλησης του αμύλου είναι πολύ σημαντική για πολλές εφαρμογές του αμύλου όπως διογκωτικοί παράγοντες και κάθε είδος αμύλου παρουσιάζει διαφορετικά ιξώδη και θερμοκρασίες συγκόλλησης. Η ιδιότητα συγκόλλησης του αμύλου μετριέται με τη χρήση αμυλογράφου, όπως ο αμυλογράφος Brabender και Rapid Visco Analyzer (RVA)⁵⁶.

Γενικά, άμυλα με υψηλή περιεκτικότητα σε αμυλόζη, συγκεκριμένα με την παρουσία λιπιδίων, παρουσιάζουν υψηλότερη θερμοκρασία συγγόλησης επειδή η αμυλόζη περιορίζει τη διόγκωση των αμυλοκόκκων κατά τη διάρκεια της θέρμανσης και διάτμησης^{57,58}.

Η αμυλοπηκτίνη είναι κυρίως υπεύθυνη για τη διογκωτική δύναμη των αμυλοκόκκων και την αύξηση του ιξώδους σε αντίθεση με τα μόρια της αμυλόζης που όπως αναφέρθηκε, κυρίως με τη παρουσία των λιπιδίων έχουν τη τάση να περιορίζουν τη διόγκωση των αμυλοκόκκων. Συνεπώς το άμυλο του καλαμποκιού, το οποίο περιέχει 25% και άνω, αμυλόζη και περίπου 1% λιπίδια, παρουσιάζει πολύ υψηλή θερμοκρασία συγκόλλησης (82 °C) και μία χαμηλότερη κορυφή ιξώδους.

Μεταξύ όλων των αμύλων δημητριακών, τα άμυλα σίτου και κριθαριού παρουσιάζουν τις υψηλότερες θερμοκρασίες συγκόλλησης και τις μικρότερες κορυφές ιξώδους επειδή και τα δύο έχουν υψηλές συγκεντρώσεις φωσφολιπιδίων τα οποία είναι εύκολα διαθέσιμα για σχηματισμό συμπλόκων. Σε αντίθεση, το άμυλο πατάτας, έχει αξιοσημείωτα χαμηλότερη θερμοκρασία συγκόλλησης (63,6 °C) και μεγάλη κορυφή ιξώδους, αποτέλεσμα της μεγάλης περιεκτικότητας του σε παράγωγα φωσφορικού μονοεστέρα. Η απόθεση μεταξύ των αρνητικών φορτίων των ομάδων φωσφορικού μονοεστέρα ενισχύει τη διόγκωση των αμυλοκόκκων και ανεβάζει την κορυφή ιξώδους και τη διαύγεια-καθαρότητα της πάστας αμύλου. Επομένως, το άμυλο πατάτας έχει τη χαμηλότερη θερμοκρασία συγκόλλησης και την υψηλότερη κορυφή ιξώδους ανάμεσα σε όλα τα γνωστά άμυλα. Το μεγάλο μέγεθος των αμυλοκόκκων του αμύλου πατάτας με διάμετρο 75μm συνεισφέρει επίσης στη μεγάλη κορυφή ιξώδους^{31κ}.

3.1.4. ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΓΕΛΗΣ

Μετά τη ψύξη και την αποθήκευση πάστας με περιεκτικότητα 5-15% σε αμύλο, οι διογκωμένοι αμυλόκοκκοι μέσα στην πάστα, παραμορφώνονται επειδή είναι προσκολλημένοι από την αμυλόζη, η οποία εκλύεται από τους διογκωμένους αμυλόκοκκους και διατηρούν το σχήμα του καλουπιού ώστε να σχηματίσουν μία γέλη. Η διαφορά μεταξύ πάστας και γέλης είναι ότι η πάστα έχει ρευστότητα, ενώ η γέλη έχει καθορισμένο σχήμα χωρίς ρευστότητα⁵⁹. Ο σχηματισμός της γέλης, είναι αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων μεταξύ αμυλόζης και αμυλοπηκτικής εντός των διογκωμένων αμυλοκόκκων ώστε να σχηματίσουν δίκτυα και να συγκρατήσουν νερό στο εσωτερικό τους⁶⁰. Για να διατηρηθεί ο όγκος των διογκωμένων αμυλοκόκκων, τα μόρια της αμυλόζης και αμυλοπηκτικής πρέπει να αλληλεπιδρούν ώστε να σχηματίζουν ένα δίκτυο το οποίο συγκρατεί το νερό.

Η δύναμη της γέλης αμύλου αυξάνεται με τη συγκέντρωση του αμύλου. Οι διογκωμένοι αμυλόκοκκοι διατηρώντας σταθερότητα, συνεισφέρουν στη σταθερή δομή της γέλης^{61,62}. Επιπλέον, η δύναμη της γέλης αυξάνεται με το χρόνο αποθήκευσης, γεγονός που αποδίδεται στην αυξημένη ακεραιότητα των διογκωμένων αμυλοκόκκων ως αποτέλεσμα της αναδιάταξης του αμύλου.

Τα διάφορα είδη αμύλου των σιτηρών όπως τα άμυλα του αραβόσιτου, σιταριού και ρυζιού, έχουν την ιδιότητα να διατηρούν άκαμπτους τους διογκωμένους αμυλόκοκκους και να σχηματίζουν δυνατή γέλη. Τα κηρώδη άμυλα, το άμυλο πατάτας και το άμυλο ταπιόκα, έχουν τη τάση να διογκώνονται και να διασπείρονται μετά τα μαγείρεμα χάρις στην έλλειψη αμυλόζης και αμυλοπηκτικής των αμυλοκόκκων. Επομένως, τα συγκεκριμένα άμυλα δεν μπορούν να σχηματίσουν γέλη. Αφότου αναμιχθούν και ομογενοποιηθούν με λιπίδια, συμπεριλαμβανομένων των, λεκιθίνη σόγιας, ολεϊκό και λινολεϊκό οξύ, πριν το μαγείρεμα, τα μίγματα αμύλου ταπιόκα και λιπιδίων μπορούν να αναπτύξουν γέλη. Το αποτέλεσμα αυτό φανερώνει ότι ο σχηματισμός ALC διευκολύνει μοριακές αλληλεπιδράσεις εντός των αμυλοκόκκων, οι οποίες περιορίζουν τη διόγκωση και διατηρούν τη συνοχή των διογκωμένων αμυλοκόκκων για το σχηματισμό γέλης. Οι αμυλόκοκκοι αμύλου πατάτας που έχουν υποστεί προηγουμένως χημική ή υγροθερμική επεξεργασία, μπορούν επίσης να αναπτύξουν γέλη. Τα τζελ αμύλου σχηματίζονται με την αποθήκευση παστών αμύλου σε θερμοκρασία κατάψυξης για συγκεκριμένο χρόνο και η δύναμη του τζελ μπορεί να μετρηθεί με τη χρήση Αναλυτή υφής³¹.

3.2. ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΑΜΥΛΟΥ

3.2.1. ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΕΓΚΛΕΙΣΜΟΥ

Η αμυλόζη σχηματίζει κρυσταλλικά σύμπλοκα, με ποικιλία πολικών και μη πολικών οργανικών ενώσεων. Αυτά τα σύμπλοκα παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο σε διεργασίες αξιοποίησης και επεξεργασίας υλικών που περιέχουν άμυλο. Συνεπώς, η υφή και η δομική σταθερότητα των δημητριακών και των προϊόντων με βάση το άμυλο, επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από τον περίπλοκο σχηματισμό συμπλόκων γραμμικών αμύλων με διάφορους συμπλοκοποιητές-υποκαταστάτες. Είναι πλέον σίγουρο ότι η μετάβαση από σπείρα σε έλικα πραγματοποιείται με την προσθήκη μέσου συμπλοκοποίησης σε ένα υδατικό διάλυμα αμύλου.

Το άμυλο έχει την ιδιότητα να δεσμεύει πτητικές αρωματικές ενώσεις επηρεάζοντας με αυτό το τρόπο την ποιότητα των τροφίμων. Η κινητήρια δύναμη για το σχηματισμό των έλικων της αμυλόζης είναι η υδρόφοβη αλληλεπίδραση μεταξύ των εταίρων των συμπλόκων⁵². Η αμυλόζη που προέρχεται από γηγενές άμυλο πατάτας, έχει δυνατότερη ικανότητα συμπλοκοποίησης σε σύγκριση με αυτή άλλων πηγών γηγενούς αμύλου⁶³. Σημαντικό χαρακτηριστικό των αμύλων των σιτηρών είναι ότι ένα μικρό μέρος της αμυλόζης είναι συμπλοκοποιημένο με ενδογενή λιπίδια⁶⁴. Στους γηγενής αμυλοκόκκους, τα σύμπλοκα αυτά είναι μία άμορφη κατάσταση και η κρυστάλλωσή τους γίνεται δυνατή με τη θέρμανση του αμύλου με νερό ως πλαστικοποιητή⁶⁵.

Η αμυλόζη έχει την ικανότητα να σχηματίζει ελικοειδή σύμπλοκα εγκλεισμού με διαφορετικές πτητικές ενώσεις. Οι ενώσεις αυτές, ως υποκαταστάτες του συμπλόκου συνδέονται με το άμυλο μη ομοιοπολικά και λειτουργούν ως συμπλοκοποιητές επάγοντας την ελικοειδή μορφή της αμυλόζης, η οποία σχηματίζεται λόγω σχηματισμού του συμπλόκου. Η δύναμη συγκράτησης, οι διαστάσεις της έλικας και η θέση των υποκαταστατών διαφέρουν ανάλογα με τις ιδιότητες των “φιλοξενούμενων” μορίων⁵². Σε ουδέτερο υδατικό διάλυμα, η αμυλόζη έχει τα χαρακτηριστικά τυχαίας σπείρας, ενώ ταυτόχρονα μπορεί να υπάρχουν ελικοειδείς περιοχές⁶⁶. Το νερό είναι κακός διαλύτης για την αμυλόζη γεγονός που προωθεί την αυθόρμητη σύνδεση των γραμμικών τμημάτων αμύλου, ώστε να σχηματιστεί διπλή έλικα. Με την παρουσία κατάλληλων μορίων, η αμυλόζη παίρνει τη μορφή μονής έλικας η οποία σταθεροποιείται με δεσμούς υδρογόνου⁵².

Η εξωτερική επιφάνεια της αριστερόστροφης μονής έλικας είναι υδρόφιλη ενώ η εσωτερική υδρόφοβη και επομένως κατάλληλη για να διευκολύνει τον εγκλεισμό λιπόφιλων μορίων στα σύμπλοκα. Έτσι προκύπτει η δομή του συμπλόκου εγκλεισμού η οποία σε ένα βαθμό σταθεροποιείται από υδρόφοβες δυνάμεις⁶⁷. Η ευκολία της

αμυλόζης να σχηματίζει σύμπλοκα με κατάλληλα μόρια οφείλεται και στο ότι η ελικοποίηση δεν εμποδίζεται από τις πλευρικές αλυσίδες. Από την άλλη, ο αυθόρμητος σχηματισμός της διπλής έλικας παρεμποδίζει το σχηματισμό συμπλόκων εξαιτίας της απουσίας κεντρικού καναλιού.

Η αμυλοπηκτίνη έχει περιορισμένη ικανότητα να σχηματίζει σύμπλοκα αφού μόνο οι μακριές εξωτερικές αλυσίδες μπορούν να σχηματίζουν έλικα στο χώρο⁴⁹. Η ακριβής φύση της δέσμευσης του αρώματος στην αμυλοπηκτίνη παραμένει άγνωστη. Παρόλα αυτά, υπάρχουν ενδείξεις ότι η αμυλοπηκτίνη μπορεί να είναι ικανή να συμμετέχει στο σχηματισμό συμπλόκων και στη δέσμευση αρωμάτων σε συγκεκριμένες περιπτώσεις ή ακόμα και όταν χημικές ενώσεις που σχηματίζουν σύμπλοκα με την αμυλόζη, όταν η τελευταία δεν είναι διαθέσιμη, αλληλεπιδρούν με την αμυλοπηκτίνη. Ο προσδιορισμός και χαρακτηρισμός των αλληλεπιδράσεων μεταξύ αμυλοπηκτίνης και συμπλοκοποιητών δεν είναι ακόμα ξεκάθαρος διότι δεν υπάρχουν οι κατάλληλες μέθοδοι για τη μελέτη τους. Η διερεύνηση αυτών των σχέσεων έχει πολύ ενδιαφέρον χάρις τη μεγάλη χρήση της αμυλοπηκτίνης και των κηρωδών αμύλων στη βιομηχανία καλλυντικών⁶⁸. Ο σχηματισμός συμπλόκων μεταξύ αμύλου και αρωματικών ενώσεων είναι αντιστρεπτή διεργασία.

Παρομοίως, για να επιτευχθεί η συμπλοκοποίηση με την προσθήκη συμπλοκοποιητών ουσιών προϋποθέτει ότι η αμυλόζη είναι προσβάσιμη και κατέχει επαρκή κινητικότητα ώστε να μπορεί να υποστεί διαμορφωτικές αλλαγές. Για τους γηγενής αμυλόκοκκους αυτό σημαίνει ότι είναι απαραίτητο να σπάσει η δομή των κόκκων με υδροθερμική κατεργασία σαν αυτή που συμβαίνει κατά την επεξεργασία των τροφίμων. Η θέρμανση σε συνθήκες περίσσειας νερού, οδηγεί στη διόγκωση των κόκκων του αμύλου και στην έκπλυση της αμυλόζης διότι το νερό είναι καλός πλαστικοποιητής για το πολυμερές. Η κινητικότητα του αμύλου σχετίζεται με τη θερμοκρασία υάλου. Αυτό σημαίνει ότι σε χαμηλή περιεκτικότητα νερού είναι απαραίτητες μεγάλες θερμοκρασίες για να πλαστικοποιηθεί η αμυλόζη, ώστε να σχηματιστούν τα σύμπλοκα εγκλεισμού.

Λαμβάνοντας υπ' όψη ότι το νερό είναι κακός διαλύτης για το άμυλο και έτσι προκύπτει ότι η συμπλοκοποίηση της καθαρής αμυλόζης σε ένα υδατικό ουδέτερο σύστημα απαιτεί θερμοκρασίες υψηλότερες των 100 °C ώστε να αποφευχθεί η απότομη κρυστάλλωση της αμυλόζης στη μορφή διπλής έλικας φαινόμενο που είναι γνωστό ως αναδιάταξη του αμύλου. Οι μεγάλες συγκεντρώσεις συμπλοκοποιητών, συνεισφέρουν στην ιζηματοποίηση της αμυλόζης στην περίπτωση της αιθανόλης, οδηγούν στη μείωση της θερμοδυναμικής ποιότητας του νερού ως διαλύτη. Τέλος, ο σχηματισμός των συμπλόκων εκδηλώνεται με μία αύξηση της θολότητας κατά το σχηματισμό του ιζήματος⁵².

Παρόλα αυτά, στα τρόφιμα, είναι πιο πιθανός ο σχηματισμός άμορφων συμπλόκων και συμπλόκων με φτωχή κρυστάλλωση, λαμβάνοντας υπ' όψιν, την

πολύπλοκη σύνθεση των τροφίμων, την πληθώρα συστατικών, τις συνθήκες επεξεργασίας και την παρουσία συμπλοκοποιητών σε μικρή συγκέντρωση. Η ανάγκη για έρευνα, βρίσκεται στη μελέτη της δομής και των ιδιοτήτων της σχέσεις άμορφων και μερικώς κρυσταλλικών συμπλόκων, αφού αυτά είναι πιο σχετικές δομές στα τρόφιμα. Η έρευνα της δομής, του σχηματισμού και των μηχανισμών αποδόμησης των συμπλόκων σε διαδικασίες επεξεργασίας αποθήκευσης και κατανάλωσης είναι απαραίτητα θέματα έρευνας. Ο χαρακτηρισμός των συμπλόκων αμύλου σε περίπλοκα μοντέλα τροφίμων καθώς και ο χαρακτηρισμός των αλληλεπιδράσεων αμυλοπηκτικής με αρωματικές ενώσεις, μπορεί να συνεισφέρει στην καλύτερη πρόβλεψη και έλεγχο της ποιότητας του αρώματος σε τρόφιμα με βάση το άμυλο⁵².

3.2.2. ΥΑΛΩΔΗΣ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗ

Ένα τέλεια κρυσταλλικό πολυμερές, λιώνει σε καθορισμένη θερμοκρασία. Σε ένα άμορφο πολυμερές, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, η μοριακή κίνηση των αλυσίδων του πολυμερούς είναι παγωμένη σε μία τυχαία διαμόρφωση, η οποία το καθιστά υαλώδες και ακίνητο. Όταν δέχεται θερμότητα, μοριακή κίνηση εισάγεται και τα μόρια έχουν επαρκή ενέργεια ώστε να αρχίσουν να ολισθαίνουν πλευρικά μεταξύ τους⁶⁹. Σε αυτό το σημείο, το πολυμερές γίνεται κολλώδες, ελαστικό και εύκαμπτο. Αυτή η αλλαγή αντικατροπτίζει την αύξηση της τμηματικής κίνησης σημαντικών κομματιών (20-50 άτομα άνθρακα) του κύριου τμήματος του πολυμερούς και ονομάζεται υαλώδης μετάπτωση, η οποία είναι αντιστρεπτή διεργασία.

Όταν θερμανθούν τα κρυσταλλικά πολυμερή υφίστανται τήξη, δηλαδή μεταπίπτουν σε μία ρευστή φάση. Όταν θερμανθούν τα άμορφα πολυμερή, υφίστανται υαλώδη μετάβαση, δηλαδή μεταπίπτουν από την υαλώδη, σε μια πιο εύκαμπτη ή ελαστόμορφη κατάσταση. Είναι ενδόθερμη διαδικασία. Τα ημικρυσταλλικά πολυμερή (στα οποία συνυπάρχουν οι κρυσταλλικές με τις άμορφες περιοχές) εμφανίζουν πρώτα την υαλώδη μετάβαση και στη συνέχεια τήξη. Στα άμορφα πολυμερή, εμφανίζεται η υαλώδης μετάβαση η οποία συμβαίνει επειδή σε κάποιο συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών αυξάνεται απότομα η κινητικότητα των αλυσίδων τους στη θερμοκρασία η οποία καλείται θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g . Αυτή η κινητικότητα έχει δραματική επίδραση σε σημαντικές ιδιότητες, όπως ο ελεύθερος όγκος (ο όγκος μεταξύ των αλυσίδων που τους προσδίδει ευκινησία), η μηχανική συμπεριφορά τους (τα κάνει πιο μαλακά ή ελαστοειδή), η επεξεργασιμότητα κ.λ.π.

Με τη θέρμανση άνω της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, το άμορφο στερεό πολυμερές, από δύσκαμπτο, μετασχηματίζεται σε ελαστόμορφο. Πιο συγκεκριμένα, τα μόρια αρχίζουν απότομα να υφίστανται σημαντική ενίσχυση στις περιστροφικές και μεταφορικές κινήσεις. Συνεπώς, η τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης θα εξαρτάται από τα μοριακά χαρακτηριστικά που επηρεάζουν τη σχετική ακαμψία των αλυσίδων. Κατά τη θέρμανση σε θερμοκρασίες άνω του T_g επιφέρεται αύξηση της κινητικότητας των αλυσίδων, αυξάνεται ο ελεύθερος όγκος (V_f), αυξάνεται η ελαστικότητα, αυξάνεται ο γραμμικός συντελεστής θερμικής διαστολής (LCTE) και το υλικό γίνεται πιο “κολλώδες”.

Το άμυλο, επειδή είναι ημικρυσταλλικό πολυμερές θα έπρεπε να μπορεί να υποστεί και τις δύο μεταβάσεις. Η υαλώδης μετάπτωση των άμορφων περιοχών δεν έχει καταγραφεί. Παρόλο που οι χημικοί πολυμερών δεν έχουν καταφέρει να εξηγήσουν τη θεωρία της T_g , υπάρχουν όμως αρκετές γνώσεις για τις παραμέτρους που τις επηρεάζουν. Οι παράμετροι αυτές αλλάζουν την ακαμψία του πολυμερούς, το οποίο αλλάζει την T_g . Αυτό συμβαίνει όταν η μοριακή κίνηση του πολυμερούς, η

οποία καθορίζει την T_g , παρεμποδίζεται από συνεκτικές δυνάμεις εντός της αλυσίδας και μεταξύ των αλυσίδων⁷⁰.

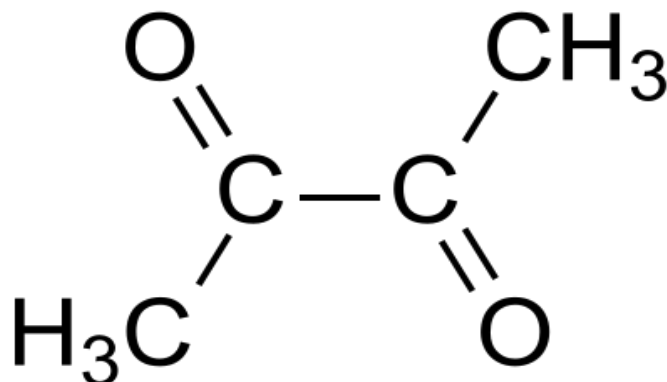
Πιο άκαμπτες αλυσίδες απαιτούν υψηλότερες θερμοκρασίες για να φθάσουν το επίπεδο της μοριακής κίνησης αναγκαία για τη μετάβαση. Έχει βρεθεί επίσης ότι το νερό και άλλες ενώσεις (διαλύτες) μικρού μοριακού βάρους, ασκούν δράση πλαστικοποιητή σε πολλά πολυμερή και υποβιβάζουν τη T_g ⁷¹. Η παρουσία κρυσταλλικών μειώνει την αλλαγή της ειδικής θερμότητας (C_p) στο T_g , και ανεβάζει την T_g μέσω αλληλεπίδρασης της άμορφης-κρυσταλλικής διεπαφής. Σε μελέτες σε κηρώδες άμυλο σίτου, φαίνεται ότι η μετάβαση συμβαίνει αμέσως πριν την τήξη και το νερό δρα ως πλαστικοποιητής και μειώνει και τις δύο μεταβάσεις^{72,73}.

4. ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

4.1. ΔΙΑΚΕΤΥΛΙΟ

Το διακετύλιο (βουταν-2,3-διόνη κατά IUPAC) είναι οργανική ένωση με χημικό τύπο $(\text{CH}_3\text{CO})_2$. Έχει μοριακό βάρος 86,1 και είναι διαλυτή στο νερό. Είναι κίτρινο/πράσινο υγρό με έντονο βουτυρώδες άρωμα και γεύση. Είναι γειτονική δικετόνη (έχει δύο $\text{C}=\text{O}$ ομάδες που συνδέονται με δεσμό $\text{C}-\text{C}$) και έχει μοριακό τύπο: $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ ή $\text{CH}_3\text{COCOCCH}_3$ ⁷⁴. Ο χημικός τύπος φαίνεται στην **Εικόνα 8**. Ο χημικός τύπος, το μοριακό βάρος, το σημείο βρασμού και η χαρακτηριστική οσμή του διακετυλίου παρουσιάζονται στον **Πίνακα 1**, ενώ οι φυσικοχημικές ιδιότητες παρουσιάζονται στον **Πίνακα 2**.

Το διακετύλιο, είναι εύκολα διαλυτό σε οργανικούς διαλύτες. Παράγεται φυσικά ως υποπροϊόν της ζύμωσης κατά τη σύνθεση βαλίνης, όταν από τη ζύμη παράγεται ακετογαλακτασυνθάση, η οποία αποκαρβοξυλώνεται αυθόρμητα σε διακετύλιο. Βιομηχανικά παράγεται με αφυδρογόνωση της 2,3-βουτανοδιόλης. Στη βιομηχανία των τροφίμων, το διακετύλιο χρησιμοποιείται σαν πρόσθετο και βελτιωτικό γεύσης και αρώματος για να προσθέσει βουτυρώδες άρωμα και γεύση σε μαργαρίνες, υποκατάστατα βουτύρου και άλλα προϊόντα φυτικών λιπαρών τα οποία υπό άλλες συνθήκες θα ήταν σχετικά άγευστα. Σε κάποια αλκοολούχα ποτά χρησιμοποιείται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις για τη βελτίωση της υφής τους.



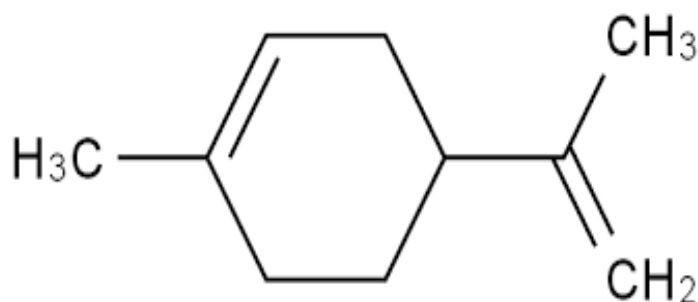
Εικόνα 8: Χημικός τύπος διακετυλίου.

4.2. dl-ΛΕΜΟΝΕΝΙΟ

Το dl-Λεμονένιο (1-μέθυλ-4-προπ-1-εν-2-κυκλοεξάνιο κατά IUPAC) είναι κυκλικός υδρογονάνθρακας και ανήκει στην ομάδα των τερπενίων με χημικό τύπο $C_{10}H_{16}$. Ο χημικός τύπος φαίνεται στην **Εικόνα 9**. Ο χημικός τύπος, το μοριακό βάρος, το σημείο βρασμού και η χαρακτηριστική οσμή του dl-λεμονενίου παρουσιάζονται στο **πίνακα 1**, ενώ οι φυσικοχημικές ιδιότητες παρουσιάζονται στο **πίνακα 2**.

Το dl-λεμονένιο είναι άχρωμη ένωση με μοριακό βάρος 136,24 και είναι αδιάλυτη στο νερό⁷⁵. Είναι ασύμμετρη ένωση που απαντάται στη φύση με τη μορφή R-εναντιομερούς. Έχει χαρακτηριστική οσμή λεμονιού/κίτρου στην οποία οφείλει το όνομά του και συνεισφέρει σημαντικά στην χαρακτηριστική οσμή όλων των εσπεριδοειδών.

Παράγεται από τη φλούδα των εσπεριδοειδών με δύο μεθόδους: απόσταξη με ατμό και φυγοκεντρικό διαχωρισμό. Στη βιομηχανία των τροφίμων χρησιμοποιείται γενικά ως βελτιωτικό γεύσης και αρώματος. Στη βιομηχανία των φαρμάκων χρησιμοποιείται για την κάλυψη της αλκαλικής ή πικρής γεύσης κάποιων φαρμάκων. Χρησιμοποιείται επίσης στη βιομηχανία των καλλυντικών και σε προϊόντα που επιλέγονται για την οσμή τους όπως κολώνιες, σαπούνια και διάφορα προϊόντα καθαρισμού.



Εικόνα 9 : Χημικός τύπος dl-Λεμονενίου.

Πίνακας 1. Μοριακή μάζα (M_w), πυκνότητα (d), σημείο βρασμού (b_p) και χαρακτηριστική οσμή των αρωματικών ενώσεων³⁰.

Αρωματική ένωση	Χημικός τύπος	M_w (g mol ⁻¹)	d (g ml ⁻¹) ¹	b_p (°C) ²	Χαρακτηριστική Οσμή
Διακετύλιο	C ₄ H ₆ O ₂	86.09	0.990	88	βουτύρου
dl-Λεμονένιο	C ₁₀ H ₁₆	136.24	0.841	176	κίτρου

¹ σε θερμοκρασία 25 °C

² σε πίεση 760 mm Hg

Πίνακας 2. Φυσικοχημικές ιδιότητες των αρωματικών ενώσεων³⁰.

Αρωματική ένωση	Μοριακός Όγκος (cm ³ mol ⁻¹)	Log P (25 ⁰ C)	Πίεση ατμών (hPa) ¹	Διαλυτότητα στο νερό (g/L) ²
Διακετύλιο	88.8	-1.33	52.0	200.0
dl-Λεμονένιο	163.3	4.45	2.1	αδιάλυτο

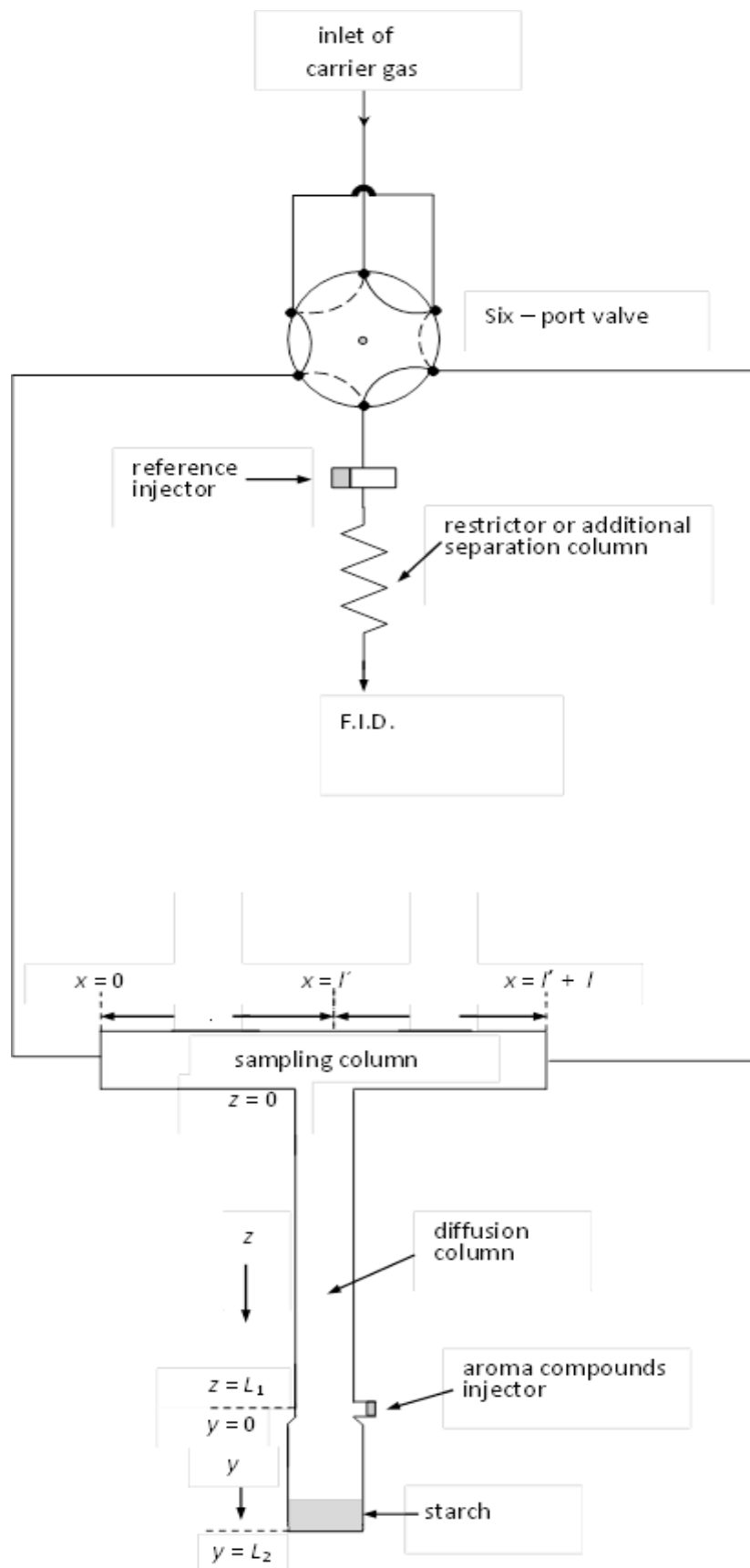
¹ σε θερμοκρασία 20 °C

² σε θερμοκρασία 25 °C

5. ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΝΑΣΤΡΕΦΟΜΕΝΗΣ ΡΟΗΣ

Είναι μια τεχνική δειγματοληψίας, η οποία ανήκει στην αέρια χρωματογραφία και στηρίζεται παρομοίως στην ύπαρξη μίας κινούμενης φάσης, δηλαδή φέροντος αερίου. Η AXAP είναι μία υποτεχνική την Ανάστροφης αέριας Χρωματογραφίας (IGC). Σε αντίθεση με τη συμβατική χρωματογραφία το κύριο ζητούμενο είναι η μελέτη του υποστρώματος και όχι της ουσίας. Η μέθοδος επιτρέπει τον προσδιορισμό φυσικοχημικών μεγεθών και συνίσταται στην απλή ή διπλή αναστροφή της διεύθυνσης της ροής του φέροντος αερίου, σε διάφορες χρονικές στιγμές. Αυτό επιτυγχάνεται με τη βοήθεια μίας βαλβίδας τεσσάρων ή έξι θυρών και δύο θέσεων. Για την εφαρμογή της μεθόδου χρειάζεται να γίνει κατάλληλη τροποποίηση του αερίου χρωματογράφου έτσι ώστε να τοποθετηθεί εντός αυτού το κελίο δειγματοληψίας το οποίο φέρει τη στήλη διάχυσης και να συνδεθεί μέσω μιας τετράθυρης ή εξάθυρης βαλβίδας με τον ανιχνευτή και το φέρον αέριο^{76α}. Η σχηματική απεικόνιση του συστήματος του Αερίου Χρωματογράφου Αναστρεφόμενης Ροής παρουσιάζεται στην **Εικόνα 10**.

Η τεχνική έχει αναπτυχθεί από τον Κατσάνο και τους συνεργάτες του⁷⁷ στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας του Πανεπιστημίου Πατρών και έχει χρησιμοποιηθεί μέχρι σήμερα για τη μελέτη διαφόρων συστημάτων δύο φάσεων στα οποία συμπεριλαμβάνονται και τα συστήματα πτητικών αρωματικών ενώσεων και μη πτητικών συστατικών των τροφίμων. Η AXAP έχει χρησιμοποιηθεί μέχρι σήμερα για τον ταυτόχρονο και ακριβή υπολογισμό διαφόρων φυσικοχημικών μεγεθών όπως συντελεστών διάχυσης, κατανομής, προσρόφησης και εκρόφησης, σταθερών ταχύτητας αντίδρασης, για ενεργειακούς χαρακτηρισμούς επιφανειών μέσου του υπολογισμού θερμοδυναμικών ποσοτήτων όπως εντροπίας, ελεύθερης ενέργειας Gibbs, για προσδιορισμούς προσρόφησης ισόθερμων αερίων σε στερεές επιφάνειες κτλ.³⁰ Έχει επίσης εφαρμοστεί με επιτυχία στη μελέτη της ετερογενούς κατάλυσης⁷⁸⁻⁹⁰, συντελεστών διάχυσης και συντελεστών μεταφοράς μάζας⁹¹⁻⁹⁹, ομογενούς κατάλυσης¹⁰⁰, σταθερών προσρόφησης^{101,102}, αλληλεπίδραση μεταξύ των συστατικών σε τροποποιημένους προσροφητές¹⁰³, κινητική ξήρανσης καταλυτών¹⁰⁴, σχετικών μοριακών αποκρίσεων, μοριακών διαμέτρων και κρίσιμων όγκων αερίων¹⁰⁵, παραμέτρων Lennard-Jones¹⁰⁶, συντελεστών ταχύτητας εξαέρωσης καθαρών υγρών¹⁰⁷ συντελεστών ενεργότητας καθαρών υγρών¹⁰⁸⁻¹¹⁰, παραμέτρων σε δυαδικά υγρά μίγματα¹¹¹, διαλυμάτων πολυμερών¹¹²⁻¹¹⁴, του πορώδους¹¹⁵, της αλληλεπίδρασης μαρμάρου διοξειδίου του θείου και διοξειδίου του αζώτου¹¹⁶⁻¹¹⁸, μελέτη της αλκοολικής ζύμωσης¹¹⁹.



Εικόνα 10. Σχηματική απεικόνιση του συστήματος του Αερίου Χρωματογράφου Αναστρεφόμενης Ροής με τη βαλβίδα έξι θυρών και δύο θέσεων³⁰.

Πιο αναλυτικά, η πειραματική διάταξη της τεχνικής της αναστρεφόμενης ροής απο-τελείται από:

1. Έναν απλό αέριο χρωματογράφο, με κλίβανο εφοδιασμένο με τον κατάλληλο ανιχνευτή για την ανίχνευση της ουσίας, π.χ. ιονισμού φλόγας, θερμικής αγωγιμότητας, φλωγοφωτομετρικό, σύλληψης ηλεκτρονίων κ.λ.π.
2. Μία στήλη δειγματοληψίας (sampling column), η οποία βρίσκεται εντός του κλιβάνου του χρωματογράφου, κατασκευασμένη από γυαλί, ανοξείδωτο χάλυβα ή άλλο υλικό συγκεκριμένης διαμέτρου (συνήθως $\frac{1}{4}$ in) και συνολικού μήκους 0,8-2,5 m ανάλογα με την εκάστοτε εφαρμογή. Αυτή η στήλη είναι κενή ή γεμάτη από χρωματογραφικό υλικό, καταλύτη ή και τα δύο μαζί.
3. Η στήλη διάχυσης (diffusion column), η οποία κατασκευάζεται 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 στο εύρος 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 συνιστούν το κελίο δειγματοληψίας (sampling cell). Αυτό συνδέεται με τη είσοδο του φέροντος αερίου και με τον ανιχνευτή με τέτοιο τρόπο, ώστε να επιτυγχάνεται η αναστροφή της ροής του φέροντος αερίου. Αυτό επιτυγχάνεται με τη βοήθεια μια 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^{76β}, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 10**.

Όταν η βαλβίδα είναι στη θέση που δείχνουν οι πλήρεις γραμμές, φέρον αέριο εισέρχεται στη στήλη από το D_2 και εξέρχεται από το D_1 στον ανιχνευτή. Στρέφοντας τη βαλβίδα στην άλλη θέση (διακεκομμένες γραμμές), η διεύθυνση του φέροντος αερίου αναστρέφεται και εισέρχεται από το D_1 . Όταν χρησιμοποιείται ανιχνευτής με φλόγα, π.χ. F.I.D., τοποθετείται συνήθως πριν απ' αυτόν ένας περιοριστής της ροής για να προστατεύσει τη φλόγα, όταν η βαλβίδα στρέφεται από τη μία θέση στην άλλη. Επίσης, περιοριστής χρησιμοποιείται, όταν πρέπει να αυξηθεί η πίεση μέσα στο κελίο δειγματοληψίας. Ο διαχωρισμός των διαφόρων συστατικών, που περιέχονται στο φέρον αέριο, επιτυγχάνεται με πλήρωση της στήλης δειγματοληψίας η οποία είναι κενή, με μια πρόσθετη αναλυτική στήλη στη θέση του περιοριστή, όταν αυτός είναι απαραίτητος. Η πρόσθετη στήλη μπορεί να τοποθετηθεί στον ίδιο κλίβανο με όλο το κελίο ή σε κλίβανο διαφορετικής θερμοκρασίας.

Πρέπει να σημειωθεί ότι 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^{76β}.

6. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Αναπτύχθηκε η μέθοδος της AXAP που επιτρέπει τη εξαγωγή συμπερασμάτων για την αλληλεπίδραση των δύο φάσεων σε σχέση με τις ιδιότητες της καθεμίας εκ των δύο. Το αντικείμενο της παρούσης εργασίας είναι η προσδιορισμός των φυσικοχημικών παραμέτρων για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης αρωματικών ενώσεων με αιωρήματα των επιλεγμένων αμύλων (συνθήκες 100% υγρασίας). Χρησιμοποιήθηκε η AXAP για να μελετηθεί η ενθυλάκωση των αρωματικών ενώσεων σε γαλακτώματα αμύλου. Όπως προαναφέρθηκε η αμυλόζη του αμύλου σε αυδέτερα υδατικά διαλύματα σχηματίζει έλικες μέσα στις οποίες ενθυλακώνονται μικρού μοριακού βάρους αρωματικές ενώσεις. Αντιθέτως, η αμυλοπηκτίνη δε σχηματίζει τέτοιου είδους έλικες. Επιπρόσθετα, τα περισσότερα τρόφιμα είναι υδαρή συνεπώς έχει ιδιαίτερη σημασία η μελέτη της συμπεριφοράς των διαφόρων τύπων αμύλου έναντι των αρωματικών ενώσεων παρουσία νερού.

Για τη συγκεκριμένη μελέτη πραγματοποιήθηκε μία ελαφρά τροποποίηση της πειραματικής διάταξης και στο άκρο της στήλης διάχυσης συνδέθηκε ένα μικρό γυάλινο δοχείο στο οποίο έγινε η προσθήκη των δειγμάτων αμύλου. Η εισαγωγή της πτητικής ένωσης έγινε στην επιφάνεια του υγρού και στη συνέχεια ακολούθησε η διαδικασία που περιγράφεται στο κεφάλαιο 7.

Με τη χρήση κατάλληλης μαθηματικής ανάλυσης σε πρόγραμμα GWBASIC θα γίνει ο υπολογισμός των συντελεστών διάχυσης των αρωματικών ενώσεων στο νερό και των σταθερών συνάφειας μεταξύ των αρωματικών ενώσεων και του αμύλου. Επιπρόσθετα, θα εξαχθούν πληροφορίες για την επίδραση που έχει η περιεκτικότητα της αμυλόζης και της αμυλοπηκτίνης στη δέσμευση και αποδέσμευση των αρωματικών ενώσεων.

7. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΜΕΓΕΘΩΝ

7.1 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζεται στην **Εικόνα 10**. Αποτελείται από ένα αέριο χρωματογράφο Shimadzu 14B, εφοδιασμένο με έναν ανιχνευτή ιονισμού φλόγας F.I.D., συνδεδεμένο με ενισχυτή και προγραμματιστή θερμοκρασίας. Επίσης χρησιμοποιείται ένα μόνιτορ για τη ρύθμιση των παραμέτρων κάθε μέτρησης (χρόνος μέτρησης, αρχική και τελική θερμοκρασία μέτρησης, μεταβολή θερμοκρασίας). Ο ανιχνευτής πρέπει να είναι ικανός να ανιχνεύει τις διαλυμένες ουσίες οι οποίες βρίσκονται ανά πάσα στιγμή στο φέρον αέριο. Το φέρον αέριο ρέει ασταμάτητα για όσο διάστημα είναι ανοιχτός ο χρωματογράφος. Η μέτρηση της ροής του φέροντος αερίου, γίνεται με τη χρήση ροομέτρου το οποίο βρίσκεται στο σωλήνα παροχής του αερίου πριν από το χρωματογράφο και η ροή του αερίου εντός της στήλης ελέγχεται με ροοόμετρο τοποθετημένο πάνω στο χρωματογράφο. Εντός του κλιβάνου του χρωματογράφου τοποθετείται ένα κελί δειγματοληψίας σχήματος T, το οποίο είναι χωρισμένο σε τρία μέρη: τη στήλη δειγματοληψίας, τη στήλη διάχυσης και ένα γυάλινο φυαλίδιο.

Η στήλη δειγματοληψίας είναι κατασκευασμένη από μία κενή χρωματογραφική στήλη από ανοξείδωτο χάλυβα εσωτερικής διαμέτρου 4 mm η οποία είναι χωρισμένη σε δύο διακλαδώσεις ίσου μήκους $l=l'=0,60$ m. Η στήλη διάχυσης, κατασκευασμένη επίσης από ανοξείδωτο χάλυβα, με την ίδια εσωτερική διάμετρο είναι συνδεδεμένη κάθετα στη στήλη δειγματοληψίας στο κεντρικό σημείο της και έχει μήκος $L_1=0,54$ m. Όλες οι στήλες είναι κεκαμμένες και τοποθετημένες εντός του χρωματογραφικού κλιβάνου όπου η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή χωρίς μεγάλες διακυμάνσεις εφόσον η θύρα του κλιβάνου παραμένει διαρκώς κλειστή. Η ανάγνωση της θερμοκρασίας γίνεται με τη βοήθεια ψηφιακού θερμομέτρου (Fluka), το οποίο είναι τοποθετημένο και συνδεδεμένο με τη πάνω πλευρά του χρωματογράφου. Το φυαλίδιο L_2 το οποίο περιέχει το δείγμα του αιωρήματος αμύλου (1ml), είναι κατασκευασμένο από γυαλί και έχει εσωτερική διάμετρο στο κάτω άκρο $17,5 \times 10^{-3}$ m και 4×10^{-3} m στο επάνω άκρο και το ύψος του υγρού κυμαίνεται μεταξύ 0,4-0,8 cm. Συνδέεται με τη στήλη L_1 με μία ένωση Swagelok $6,35 \times 10^{-3}$ 30.

Η στήλη δειγματοληψίας πρέπει να είναι συνδεδεμένη με την είσοδο του φέροντος αερίου και με τον ανιχνευτή με τρόπο που η διεύθυνση του φέροντος αερίου εντός της στήλης να μπορεί να αντιστραφεί κάθε επιθυμητή στιγμή, ενώ η ροή παραμένει στάσιμη εντός της στήλης διάχυσης και του γυάλινου φυαλιδίου. Αυτό

επιτυγχάνεται με τη χρήση βαλβίδας έξι θυρών και 2 θέσεων. Η βαλβίδα συνδέει τα δύο άκρα D_1 και D_2 της στήλης δειγματοληψίας με τον φέρον αέριο και με τον ανιχνευτή ιονισμού φλόγας όπως φαίνεται στην **Εικόνα 10**. Όταν η βαλβίδα στρέφεται από τη μία θέση στην άλλη με αυτόματο ή χειροκίνητο τρόπο, η ροή του φέροντος αερίου αντιστρέφεται. Για την αντιστροφή χρησιμοποιείται ηλεκτρονική βαλβίδα προμηθευμένη από τη VICI (Valco Instrument Co). Όταν η βαλβίδα βρίσκεται στη θέση που δείχνουν οι συνεχόμενες γραμμές (solid lines), το φέρον αέριο (ξηραμένο και διοχετευόμενο από ελεγκτή ροής), εισέρχεται στη στήλη από το D_2 σημείο και εξέρχεται από το D_1 προς τον ανιχνευτή.

Αλλάζοντας τη βαλβίδα στη θέση που υποδεικνύεται από τις διακεκομμένες γραμμές, η ροή του φέροντος αερίου αντιστρέφεται και εισέρχεται στη στήλη από το D_1 . Για να αποφευχθεί η συμπύκνωση των διαλυμένων ουσιών εντός της βαλβίδας και των ενώσεων, προτιμάται να θερμαίνεται ολόκληρη η βαλβίδα καθώς και οι σωλήνες σύνδεσης. Με την αναστροφή αυτή, εισάγεται το αέριο μείγμα του δείγματος στη στήλη δειγματοληψίας και δημιουργείται μία ζώνη διάχυσης με τη βάση του αμύλου η οποία είναι παραμορφωμένη, ανάλογα με τις αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν μεταξύ της ενιόμενης ουσίας (δείγμα) και του αμύλου³⁰.

Η αναστροφή έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία κορυφών δειγματοληψίας το ύψος των οποίων είναι ανάλογο της ποσότητας της ουσίας που έφθασε στη στήλη δειγματοληψίας τη στιγμή της αναστροφής. Με κατάλληλη μαθηματική επεξεργασία από τη μεταβολή του ύψους των κορυφών δειγματοληψίας με το χρόνο, μπορούν να υπολογιστούν φυσικοχημικές παράμετροι που σχετίζονται με τη διεργασία της αλληλεπίδρασης.

7.2. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Αμυλόκκοκοι σιταριού, ρυζιού, καλαμποκιού και πατάτας υπό μορφή σκόνης προμηθεύτηκαν από την Sigma-Aldrich. Οι ειδικές επιφάνειες και οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης παρουσιάζονται στον **Πίνακα 3**. Δύο αρωματικές ενώσεις (dl-λεμονένιο και διακετύλιο) 99% καθαρότητας, επιλέχθηκαν και προμηθεύτηκαν από την Merck. Ως φέρον αέριο επιλέχθηκε το ήλιο 99,999% καθαρότητας, το οποίο προμηθεύτηκε από την Air Liquide (Ελλάδα, Αθήνα). Ξηράνθηκε στην αέρια μορφή του με τη διεύλεση του από συσκευή καθαρισμού αερίων No. 452 κατασκευασμένη από τη Matheson Gas Products (East Rutherford, NJ, USA). Η ταχύτητα ροής του φέροντος αερίου (διορθωμένη για τη θερμοκρασία στήλης) ήταν $0,35 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων³⁰.

Πίνακας 3. Ειδικές επιφάνειες, θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης, T_g , περιεκτικότητα αμυλόζης και ποσοστό υγρασίας, πρωτεΐνης, λιπιδίων των αμυλοκόκκων³⁰.

Προέλευση αμύλου	Ειδική επιφάνεια ($\text{m}^2 \text{ gr}^{-1}$)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	Αμυλόζη, %*	Υγρασία, %*	Πρωτεΐνη, %*	Λιπίδια %
Ρύζι	1,075	65,3	13-25	7,5-13,0	$\leq 1,0$	-
Πατάτα	0,277	71,2	n/a	-	n/a	0,08
Καλαμπόκι	0,450	69,1	70	9,7-12,0	n/a	0,80

* από τον προμηθευτή

7.3. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

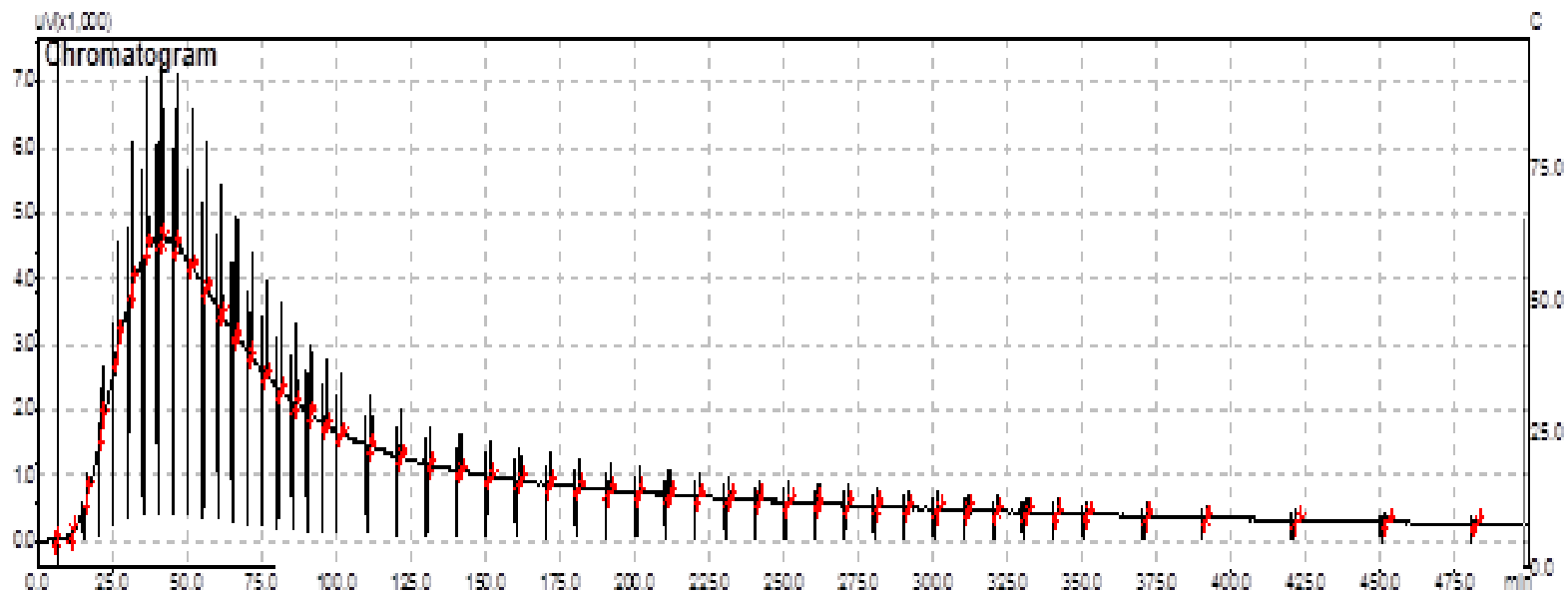
Για τη μελέτη της προσρόφησης των αρωματικών ενώσεων, παρασκευάστηκαν αιωρήματα αμύλων, ρυζιού, καλαμποκιού και πατάτας. Ζυγίστηκαν 25 γραμμάρια από κάθε άμυλο και 50 ml τριπλά απεσταγμένο νερό (3D) και εισήχθησαν σε γυάλινο περιέκτη. Ακολούθησε ανάδευση σε Vortex και το μίγμα τοποθετήθηκε σε υδατόλουτρο σε θερμοκρασία 60°C για μία εβδομάδα. Η θερμοκρασία επιλέχθηκε ως η υψηλότερη από τις θερμοκρασίες του πειράματος (30,40,50,60 °C) διότι σε αυτή παρατηρείται η μέγιστη διαλυτότητα και για διάστημα μίας εβδομάδας ώστε να αποφευχθεί η επανακαθίζηση των αμυλοκκόκων στο μίγμα. Με το πέρας της μίας εβδομάδας, λήφθηκαν 10 δείγματα του ενός ml με αυτόματη πιπέτα του 1ml και εισήχθησαν σε 10 πλαστικούς περιέκτες οι οποίοι τοποθετήθηκαν σε ξηραντήριο στους 125 °C για 24 ώρες. Μετά από αυτό το διάστημα οι περιέκτες τοποθετήθηκαν σε αφυγραντήρα και μετά ζυγίστηκαν. Από το μέσο όρο των 10 αποτελεσμάτων, υπολογίστηκε η περιεκτικότητα για το κάθε αιώρημα.

7.4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ

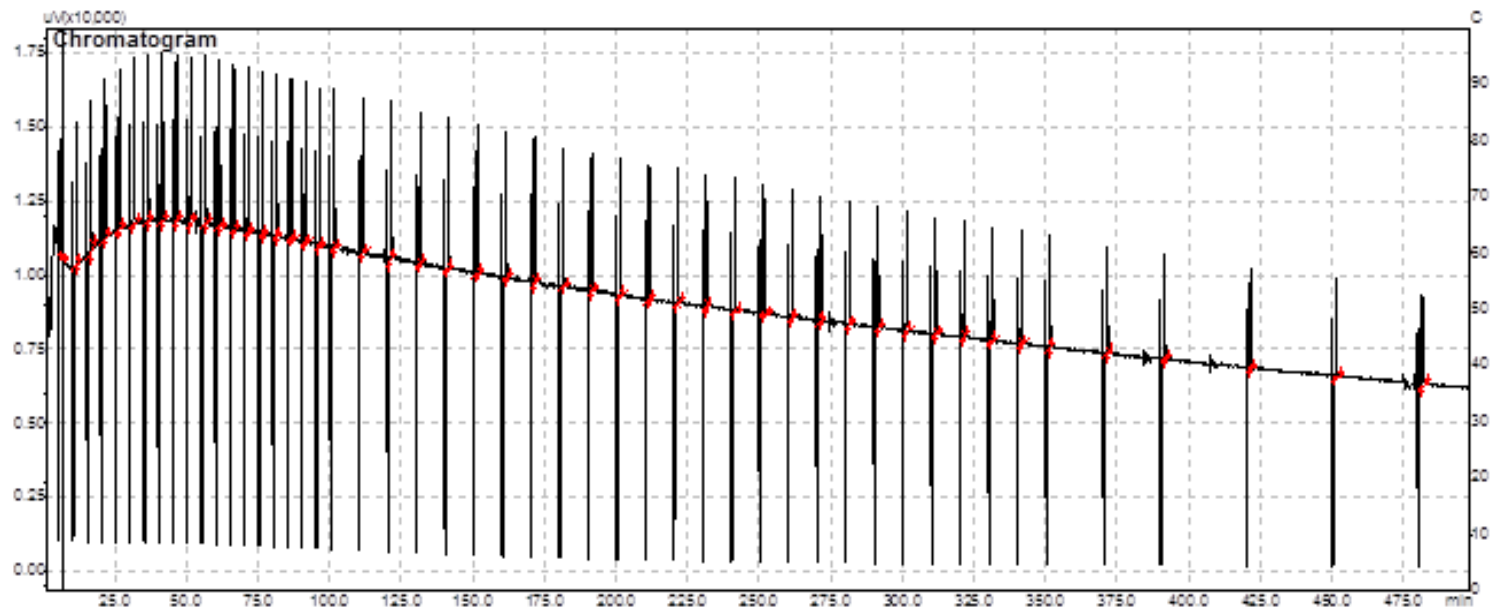
Για τη προετοιμασία του δείγματος, αφαιρείται από το υδατόλουτρο και μετά από ανάδευση για ομογενοποίηση του μίγματος, λαμβάνεται 1 ml με αυτόματη πιπέτα και εισάγεται μέσω γυάλινης πιπέτας Pasteur του 1ml στο γυάλινο δοχείο. Τα αιωρήματα του αμύλου παρέμειναν στο υδατόλουτρο μέχρι τη λήξη όλων των πειραμάτων. Το δοχείο βιδώνεται στο άκρο της στήλης δειγματοληψίας (**Εικόνα 10**). Ανοίγεται το πρόγραμμα GC-Solution και ο χρωματογράφος και αφήνεται για ένα χρονικό διάστημα ώστε να κυκλοφορήσει το φέρον αέριο στη στήλη ενώ ταυτόχρονα να ανέβει και να σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία του κλιβάνου. Ελέγχεται η ροή του φέροντος αερίου, η ροή του αέρα και η παροχή του υδρογόνου. Ελέγχεται αν είναι ανοιχτός ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας και αν είναι αναμμένη η φλόγα του ανιχνευτή. Ρυθμίζονται στο πρόγραμμα τα στοιχεία της μέτρησης με τα οποία θα αποθηκευτεί το χρωματογράφημα. Ρυθμίζονται στο μόνιτορ, οι παράμετροι του πειράματος (χρόνος μέτρησης, αρχική και τελική θερμοκρασία μέτρησης, μεταβολή θερμοκρασίας).

Ο χρόνος μέτρησης είναι πεντακόσια λεπτά πάντα, στα οποία πραγματοποιούνται αναστροφές της ροής του φέροντος αερίου ανά πέντε λεπτά για τα πρώτα εκατό λεπτά και ανά δέκα λεπτά για τα υπόλοιπα τετρακόσια λεπτά του κάθε πειράματος. Η λειτουργία αυτή είναι ρυθμισμένη στο πρόγραμμα. Η αρχική θερμοκρασία ρυθμίζεται δέκα βαθμούς κάτω από τη θερμοκρασία της κάθε μέτρησης (30,40,50 ή 60 °C) και αντίστοιχα η μεταβολή της θερμοκρασίας που θα λάβει χώρα ρυθμίζεται στους δέκα βαθμούς. Με σύριγγα, λαμβάνεται 1 ml της ακάστοτε αρωματικής ένωσης. Τα γυάλινα σκεύη και εργαλεία που εισάγονται στο χρωματογράφο πλένονται πάντα με ακετόνη. Γίνεται εκκίνηση της μέτρησης από τον υπολογιστή, ανοίγεται ο κλίβανος και γίνεται ένεση της αρωματικής ένωσης. Όσο το συντομότερο γίνεται, κλείνεται το καπάκι του κλιβάνου και γίνεται εκκίνηση από το μόνιτορ. Μετά το πέρας του χρόνου, αποθηκεύεται το χρωματογράφημα και καθαρίζεται το δοχείο.

Δύο αντιπροσωπευτικά χρωματογραφήματα παρουσιάζονται στις **Εικόνες 11** και **12**. Συνολικά, οι κορυφές κάθε χρωματογραφήματος είναι περίπου πενήντα. Η επιφάνεια κάτω την κορυφή ή το ύψος της, H , στο χρόνο t που έγινε η αναστροφή της ροής, είναι ανάλογο με την ποσότητα της αέριας φάσης στο σημείο της ένωσης των δύο τμημάτων της στήλης δειγματοληψίας με τη στήλη διάχυσης. Η γραφική παράσταση της τιμής του ύψους της κάθε κορυφής σε σχέση με το χρόνο αναστροφής, αναπαριστά τη ζώνη διάχυσης και κάνει δυνατό τον υπολογισμό φυσικοχημικών παραμέτρων που αφορούν την αλληλεπίδραση των αμυλοκόκκων με τις αρωματικές ενώσεις.



Εικόνα 11. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα για το σύστημα dl-Λεμονένιο-πατάτα στους 333,15 K.



Εικόνα 12. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα για το σύστημα διακετύλιο-καλαμπόκι στους 333,15 K.

8. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

8.1.ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ ΑΜΥΛΟΥ

Η διεργασία που περιγράφηκε στο 7.4, εφαρμόστηκε με ακριβώς τον ίδιο τρόπο για το σύστημα διακετύλιο-άμυλο όσο και για το σύστημα λεμονένιο-άμυλο με τη χρήση αμυλοκόκκων πατάτας, ρυζιού, καλαμποκιού.

Για τον υπολογισμό της περιεκτικότητας των αιωρημάτων, ζυγίστηκαν τα δέκα δείγματα μετά από ξήρανση όπως περιγράφηκε στο 7.3. Οι τιμές για το κάθε αιώρημα παρουσιάζονται αναλυτικά στους παρακάτω πίνακες:

Πίνακας 4. Βάρος δειγμάτων αιωρημάτων αμύλου καλαμποκιού.

	Βάρος περιέκτη (g)	Βάρος περιέκτη με δείγμα αμύλου (g)	Βάρος δείγματος αμύλου (g)
1	4,6550	4,9285	0,2735
2	4,4969	4,8302	0,3322
3	4,7476	5,0741	0,3269
4	4,7069	5,0908	0,3853
5	4,5996	4,9931	0,3932
6	4,7415	5,1031	0,3615
7	4,7401	5,0661	0,3264
8	4,5677	4,8865	0,3788
9	4,5860	4,8945	0,3085
10	4,6577	4,9436	0,2860

Από το μέσο όρο των τιμών του πίνακα προκύπτει η περιεκτικότητα του δείγματος: $33,7 \pm 4,15$ % w/v.

Πίνακας 5. Βάρος δειγμάτων αιωρημάτων αμύλου πατάτας.

	Βάρος περιέκτη (g)	Βάρος περιέκτη με δείγμα αμύλου (g)	Βάρος δείγματος αμύλου (g)
1	4,5988	5,0306	0,4318
2	4,9427	5,3887	0,4460
3	4,9113	5,3279	0,4166
4	4,6926	5,1038	0,3112
5	4,7026	5,1360	0,3334
6	4,5621	4,9851	0,4230
7	4,9283	5,3762	0,4479
8	4,7689	5,1895	0,3206
9	4,9604	5,3942	0,4338
10	4,5652	4,9827	0,4175

Από το μέσο όρο των τιμών του πίνακα προκύπτει η περιεκτικότητα του δείγματος: $39,8 \pm 5,4$ % w/v.

Πίνακας 6. Βάρος δειγμάτων αιωρημάτων αμύλου ρυζιού.

	Βάρος περιέκτη (g)	Βάρος περιέκτη με δείγμα αμύλου (g)	Βάρος δείγματος αμύλου (g)
1	4,6982	4,9651	0,2669
2	4,9153	5,1751	0,2598
3	4,5668	4,8474	0,2806
4	4,6157	4,8708	0,2551
5	4,6954	4,9023	0,2069
6	4,6890	4,9527	0,2637
7	4,9041	5,1690	0,2649
8	4,8857	5,1747	0,2890
9	4,5389	4,8377	0,2988
10	4,9378	5,2165	0,2787

Από το μέσο όρο των τιμών του πίνακα προκύπτει η περιεκτικότητα του δείγματος: $26,6 \pm 2,5$ % w/v.

8.2. ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟ-ΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ.

Το ύψος H κάθε κορυφής των χρωματογραφημάτων, είναι ανάλογο της συγκεντρώσεως $c(l', t)$ της εκάστοτε αρωματικής ένωσης εντός της στήλης δειγματοληψίας στο σημείο $x=l'$ σε χρόνο t ¹²⁰⁻¹²².

$$H = 2c(l', t) \quad (1)$$

Έχει αποδειχθεί^{120,121} ότι, όταν το χαμηλότερο σημείο L_2 της στήλης διάχυσης είναι άδειο, το ύψος των κορυφών δειγματοληψίας, H , μετά το μέγιστο της ζώνης διάχυσης δίνεται από το τύπο:

$$H = \frac{6mD_G}{VL_1^2(1 + 3V'_G/V_G)} \times \exp\left(-\frac{3D_G/L_1^2}{1 + 3V'_G/V_G}t\right) \quad (2)$$

όπου D_G είναι ο συντελεστής διάχυσης της αρωματικής ένωσης που εισέρχεται ενέσιμα στο αέριο ήλιο, m (mol) είναι η ποσότητα της ένωσης, V_G και V'_G είναι οι αέριοι όγκοι στα σημεία L_1 και L_2 της στήλης διάχυσης αντίστοιχα, και V είναι η ογκομετρική ροή του φέροντος αερίου. Η Εξ. (2) υποδεικνύει ότι η γραφική παράσταση του $\ln H$ προς t , (μετά το μέγιστο) είναι γραμμική κατά τη διάρκεια του πειράματος με κλίση ίση με: $-(3D_G/L_1^2)/(1 + 3V'_G/V_G)$, απ' όπου μπορεί να υπολογιστεί το D_G αφού τα υπόλοιπα μεγέθη είναι γνωστά.

Όταν το κάτω μέρος L_2 της στήλης διάχυσης (βάση του φυαλιδίου) είναι γεμάτο με νερό σε αδράνεια και υπάρχει ισορροπία του μεταξύ της αέριας και υγρής φάσης σε όλη την έκταση, η καμπύλη διάχυσης παραμένει γραμμική αλλά η κλίση της ευθείας αλλάζει και η Εξ. (2) παίρνει την ακόλουθη μορφή^{120,121}:

$$H = \frac{6mD_G}{VL_1^2(1 + 3V'_G/V_G)} \times \exp\left(-\frac{3D_G/L_1^2}{1 + 3(1 + K)V'_G/V_G}t\right) \quad (3)$$

Όπου K είναι ο συντελεστής κατανομής της αρωματικής ένωσης μεταξύ του νερού και του ηλίου.

Όταν διαμορφώνεται το ισοζύγιο κατανομής της αρωματικής ένωσης μεταξύ της υγρής και αέριας φάσης με αργό ρυθμό, η καμπύλη διάχυσης (μετά το μέγιστο) δεν είναι πλέον γραμμική, αλλά διαφοροποιείται. Για την εξαγωγή μίας εξίσωσης που να περιγράφει αυτή τη φθίνουσα αλλαγή, χρησιμοποιήθηκε μία νέα μαθηματική επεξεργασία¹²³:

$$C(l', p) = \frac{m}{a_G D_G q_1} \times \left[\sin h q_1 L_1 + \frac{u}{D_G q_1} \times \cosh q_1 L_1 + K \times \frac{a_L D_L q_2}{a_G D_G q_1} \times \right. \\ \left. \tanh q_2 L_2 (\cosh q_1 L_1 + \frac{u}{D_G q_1} \times \sinh q_1 L_1) \right]^{-1} \quad (4)$$

Όπου a_G και a_L είναι τα εμβαδά καθέτου διατομής της στήλης διαχύσεως και του φυαλιδίου αντίστοιχα (cm^2), D_G και D_L είναι οι συντελεστές διάχυσης του αερίου και υγρού αντίστοιχα cm^2/s , $K = c_y(0)/c_z(L_1)$ είναι ο συντελεστής διαχωρισμού, άνευ διαστάσεων (dimensionless), L_1 και L_2 είναι τα μήκη διάχυσης της αέριας και υγρής περιοχές (cm), $q_1^2 = p/D_G$, $q_2^2 = p/D_L$, u είναι γραμμική ταχύτητα του φέροντος αερίου (cm/s), $C(l', p)$, είναι η συγκέντρωση $c(l', t)$, μετά από μετασχηματισμό Laplace στην ένωση των στηλών διάχυσης και δειγματοληψίας.

Με απαλοιφή των παραγόντων $\sin h q_1 L_1$ και $\cosh q_1 L_1$ συγκρινόμενους με τους παράγοντες $\frac{u}{D_G q_1} \times \cosh q_1 L_1$ και $\frac{u}{D_G q_1} \times \sinh q_1 L_1$ αντίστοιχα, από την Εξ. (4) προκύπτει η εξίσωση:

$$C(l', p) = \frac{m}{a_G D_G q_1} \times \left[\frac{u}{D_G q_1} \times \cosh q_1 L_1 + K \times \frac{a_L D_L q_2}{a_G D_G q_1} \times \tanh q_2 L_2 \left(\frac{u}{D_G q_1} \times \right. \right. \\ \left. \left. \sinh q_1 L_1 \right) \right]^{-1} \quad (5)$$

Με αλγεβρική μετατροπή προκύπτει:

$$C(l', p) = \frac{mA}{\dot{V}} \times \frac{\cosh q_2 L_2}{A \cosh q_1 L_1 \cdot \cosh q_2 L_2 \cdot KJ \sinh q_1 L_1 \cdot \sin h q_2 L_2} \quad (6)$$

$$\text{Όπου } A = \frac{a_G}{a_L}, \dot{V} = u a_G \text{ και } J = \frac{D_L q_2}{D_G q_1} = \frac{D_L^{1/2}}{D_G^{1/2}} \quad (7)$$

Οι $\cosh qL$ και $\sinh qL$:

$$\cosh q_1 L_1 = 1 + \frac{q_1^2 L_1^2}{2} \\ \cosh q_2 L_2 = 1 + \frac{q_2^2 L_2^2}{2} \quad (8)$$

$$\sinh q_1 L_1 = q_1 L_1 + \frac{q_1^3 L_1^3}{3!} \\ \sinh q_2 L_2 = q_2 L_2 + \frac{q_2^3 L_2^3}{3!} \quad (9)$$

Αντικαθιστώντας τις Εξ. (8) και (9) στην (6) και με τη χρήση των σχέσεων $q_1^2 = p/D_G$, $q_2^2 = p/D_L$ και της Εξ. (7) και μετά από πράξεις, προκύπτει:

$$C(l', p) = \frac{18mAD_G^2}{K\dot{V}L_1^3L_2} \cdot \frac{p + 2D_L/L_2^2}{p^3 + Xp^2 + Yp + Z} \quad (10)$$

όπου

$$X = \frac{9AD_G}{KL_1L_2} + \frac{6D_G}{L_1^2} + \frac{6D_L}{L_2^2} \quad (11)$$

$$Y = \frac{18AD_G^2}{KL_1^3L_2} + \frac{18AD_GD_L}{KL_1L_2^3} + \frac{36D_GD_L}{L_1^2L_2^2} \quad (12)$$

$$Z = \frac{36AD_G^2D_L}{KL_1^3L_2^3} \quad (13)$$

Εάν οι ρίζες του πολυωνύμου του παρονομαστή της Εξ. (10) είναι B_1 , B_2 και B_3 η Εξ. γράφεται:

$$C(l', p) = \frac{18mAD_G^2}{K\dot{V}L_1^3L_2} \cdot \frac{p + 2D_L/L_2^2}{(p - B_1)(p - B_2)(p - B_3)} \quad (14)$$

και οι ρίζες σχετίζονται με τους συντελεστές X, Y, Z με τις σχέσεις:

$$X = -(B_1 + B_2 + B_3) \quad (15)$$

$$Y = B_1B_2 + B_1B_3 + B_2B_3 \quad (16)$$

$$Z = -B_1B_2B_3 \quad (17)$$

Η αντίστροφη κατά Laplace της Εξ. (14) ως προς p , σε συνδυασμό με την Εξ. (1) οδηγεί στην ακόλουθη εξίσωση:

$$\frac{H}{2} = c(l', t) = A_1 \exp(B_1 t) + A_2 \exp(B_2 t) + A_3 \exp(B_3 t) \quad (18)$$

όπου οι προεκθετικοί παράγοντες A_1 , A_2 και A_3 μπορούν να γραφούν ως συναρτήσεις των B_1 , B_2 και B_3 , των γεωμετρικών χαρακτηριστικών του κελίου και άλλων πειραματικών δεδομένων, αλλά δεν είναι απαραίτητος ο υπολογισμός τους για τον

υπολογισμό των φυσικοχημικών παραμέτρων. Επομένως, από τα ζευγάρια H, t του πειράματος, οι συντελεστές $A_1, B_1, A_2, B_2, A_3, B_3$, υπολογίζονται από ανάλυση μη γραμμικής παλινδρόμησης (ελαχίστων τετραγώνων) όπως περιγράφεται στη βιβλιογραφία¹²².

Από τα B_1, B_2 και B_3 , οι τιμές των X, Y και Z προσδιορίζονται με βάση τις εξισώσεις (11), (12), και (13), από τις οποίες υπολογίζονται οι τιμές των D_L και K ως ακολούθως.

Από την Εξ. (13):

$$\frac{D_G D_L}{K} = \frac{Z L_1^3 L_2^3}{36 A D_G} \quad (19)$$

Το οποίο εάν αντικατασταθεί στην Εξ. (12) δίνει:

$$Y = \frac{18 A D_G^2}{L_1^3 L_2} \cdot \frac{1}{K} + \frac{Z L_1^2}{2 D_G} + \frac{36 D_G D_L}{L_1^2 L_2^2} \quad (20)$$

Πολλαπλασιάζοντας την Εξ. (11) με το $2 D_G / L_1^2$ και αφαιρώντας το αποτέλεσμα από την Εξ. (20), το K απαλείφεται:

$$Y - \frac{2 D_G X}{L_1^2} = \frac{Z L_1^2}{2 D_G} - \frac{12 D_G^2}{L_1^4} + \frac{24 D_G}{L_1^2 L_2^2} D_L \quad (21)$$

Χρησιμοποιώντας τη γνωστή τιμή του D_G , η οποία προσδιορίζεται όταν το φυαλίδιο L_2 ήταν άδειο, το D_L υπολογίζεται με τη σχέση:

$$D_L = \left(Y - \frac{2 D_G X}{L_1^2} - \frac{Z L_1^2}{2 D_G} + \frac{12 D_G^2}{L_1^4} \right) \cdot \frac{L_1^2 L_2^2}{24 D_G} \quad (22)$$

Με αντικατάσταση του D_L στις Εξ. (19) και (20) προκύπτει το K .

Η σταθερά του νόμου του Henry H^+ , μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας την προσέγγιση:

$$H^+ = \frac{R T d}{K M_L} \quad (23)$$

Όπου d είναι η πυκνότητα του υγρού και M_L η γραμμομοριακή μάζα του.

Για τον υπολογισμό των συντελεστών μεταφοράς μάζας σε αέρια, K_G (cm s^{-1}) και σε υγρά, K_L (cm s^{-1}), χρησιμοποιήθηκε η Εξ. (28) από¹²⁴, με την υπόθεση ότι μπορούν να εξαληφθούν οι παράγοντες $\sin h qL$ και $\cos h qL$, σε σύγκριση με τους παράγοντες $u/Dq(\cos h qL)$ και $u/Dq(\sin h qL)$, αντίστοιχα:

$$C(l', p) = \frac{m}{a_G D_G q} \cdot \left[\frac{u}{Dq} \cdot \cos h qL + \frac{kp}{Dq(p + k')} \cdot \left(\frac{u}{Dq} \cdot \sin h qL \right) \right]^{-1} \quad (24)$$

όπου

$$q^2 = p/D_G, L = L_1 \text{ (αέρια φάση)}$$

$$k = K_G a_L / a_G, k' = K_L a_L / V_L \text{ (υγρή φάση)}$$

Μία νέα προσέγγιση υιοθετήθηκε¹²⁵, δηλαδή τα $\sin h qL$ και $\cos h qL$ αναπτύχθηκαν σε σειρά McLaurin και χρησιμοποιήθηκαν οι τρεις πρώτοι όροι:

$$\cos h qL = 1 + \frac{q^2 L^2}{2} + \frac{q^4 L^4}{4!}$$

$$\sin h qL = qL + \frac{q^3 L^3}{3!} + \frac{q^5 L^5}{5!} \quad (25)$$

Με αντικατάσταση της Εξ. (25) στην Εξ. (24) και μετά από πράξεις προκύπτει:

$$\begin{aligned} C(l', p) &= \frac{24mD_G^2}{\dot{V}L^4(1 + kL/5D_G)} \cdot \frac{p + k'}{p^3 + X'p^2 + Y'p + Z'} \\ &= \frac{24mD_G^2}{\dot{V}L^4(1 + kL/5D_G)} \cdot \frac{p + k'}{(p - B_1)(p - B_2)(p - B_3)} \end{aligned} \quad (26)$$

όπου

$$X' = -(B_1 + B_2 + B_3) = \frac{12D_G/L^2 + 4k/L + k'}{1 + kL/5D_G} \quad (27)$$

$$Y' = B_1B_2 + B_1B_3 + B_2B_3 = \frac{24D_G^2/L^4 + 24kD_G/L^3 + 12k'D_G/L^2}{1 + kL/5D_G} \quad (28)$$

$$Z' = -B_1 B_2 B_3 = \frac{24 k' D_G^2 / L^4}{1 + kL/5D_G} \quad (29)$$

Αντιστρέφοντας την Εξ. (26) ως προς p , προκύπτει η Εξ. (18) από την οποία οι τιμές $A_1, B_1, A_2, B_2, A_3, B_3$ είναι ήδη γνωστές από προηγούμενο υπολογισμό των D_L και K . Επομένως οι τιμές των X', Y' και Z' υπολογίζονται από:

$$\frac{X'}{Z'L^4} - \frac{Y'}{6D_G L^2 Z'} = \frac{1}{3L^2 D_G} \cdot \frac{1}{k'} - \frac{1}{24D_G^2} \quad (30)$$

και λύνοντας ως προς $1/k'$:

$$\frac{1}{k'} = \left(\frac{X'}{Z'L^4} - \frac{Y'}{6D_G L^2 Z'} + \frac{1}{24D_G^2} \right) \cdot 3L^2 D_G \quad (31)$$

και

$$K_L = k' V_L / a_L \quad (32)$$

Αντικαθιστώντας το k' στην Εξ. (27) μπορεί να υπολογιστεί το k από τη σχέση:

$$K_G = k a_G / a_L \quad (33)$$

Επειδή η συνολική αντίσταση (R) για τη μεταφορά αερίου σε υγρό, $1/K_L$, εξαρτάται από τους συντελεστές μεταφοράς στην αέρια (k_G) και στην υγρή (k_L) σε φάση, με βάση τη θεωρία του Whitman^{126,127}, όπως και από την τιμή της σταθεράς του νόμου του Henry H^+ για το αέριο ή από το συντελεστή κατανομής K' της αρωματικής ένωσης μεταξύ του νερού και του φέροντος αερίου, (εκφράζεται ως αναλογία K_G/K_L), χρειάζεται μια εξίσωση που να συνδέει το K_L με τα k_G, k_L και K' ^{126,127}.

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{K'}{k_G} \quad (34)$$

Για διευκόλυνση στη χρήση της Εξ. (34), το $1/k_L$ μπορεί να γραφεί ως r_L και το K'/k_G ως r_G :

$$R = r_L + r_G \quad (35)$$

Οι αριθμητικές τιμές των r_L και r_G για οποιοδήποτε αέριο, υποδεικνύουν τη σημασία της διεπιφάνειας αερίου-υγρού στην ανταλλαγή της αρωματικής ένωσης μεταξύ των δύο φάσεων. Είναι πολύ δύσκολο να μετρηθούν οι αντιστάσεις και για αυτό είναι πολύ σημαντικό να είναι γνωστός ο λόγος r_L/r_G , ο οποίος αποδεικνύει ποια από τις δύο αντιστάσεις ελέγχει την ανταλλαγή.

Για να βρεθεί ο λόγος r_L/r_G , αντικαθίσταται το $K' = K_G/K_L$ στην Εξ. (34) και χρησιμοποιώντας τη τιμή του k_G για τις δύο αρωματικές ενώσεις, μπορεί να βρεθεί η τιμή του k_L . Έπειτα μπορούν να υπολογιστούν οι τιμές των r_L και r_G και κατ' επέκταση η τιμή του λόγου r_L/r_G .

Τέλος, από τη γνωστή σχέση,

$$z_L = \frac{D_L}{k_L} \quad (36)$$

και γνωρίζοντας τις τιμές των παραμέτρων D_L και k_L , μπορεί να υπολογιστεί το πάχος του οριακού υμενίου στην υγρή φάση, z_L , ενώ από την αναλογία K/K' , μπορεί να βρεθεί ο συντελεστής κατανομής της αρωματικής ένωσης μεταξύ της επιφάνειας και του κυρίου όγκου του νερού, K'' .

$$K'' = \frac{K}{K'} \quad (37)$$

Όσο αφορά την ομοιογένεια στις περιεκτικότητες από τα στάσιμα υμένα, οι συντελεστές διάχυσης της αέριας φάσης, στη θερμοκρασία του πειράματος, είναι αρκετά υψηλοί ώστε να διασφαλίζουν την ικανοποιητική ομοιογένεια σε αυτή τη φάση. Από την άλλη, οι συντελεστές διάχυσης στην υγρή φάση είναι πολύ μικροί και κατά την διάρκεια του πειράματος δεν αρκούν για να δημιουργήσουν σημαντική ομοιογένεια στο υγρό. Επομένως, τα συμπεράσματα που εξέρχονται από τα αποτελέσματα δε φαίνεται ότι μπορούν να επηρεαστούν από την ομοιογένεια σε οποιαδήποτε από τις δύο φάσεις¹²⁵.

Με τη χρήση της μεθόδου της Αέριας Χρωματογραφίας Αναστρεφόμενης Ροής μπορούν να προσδιοριστούν οι παρακάτω φυσικοχημικές ποσότητες:

- 1) Συντελεστής διάχυσης της αρωματικής ένωσης στο φέρον αέριο (ήλιο) (D_G , cm^2s^{-1}).
- 2) Συντελεστής διάχυσης της αρωματικής ένωσης στο νερό (D_L , cm^2s^{-1}).
- 3) Συντελεστής κατανομής της αρωματικής ένωσης μεταξύ του νερού στη διεπιφάνεια και του φέροντος αερίου (K , αδιάστατο).
- 4) Συντελεστής διαχωρισμού του αερίου - της αρωματικής ένωσης μεταξύ της μάζας του νερού και του φέροντος αερίου (K' , αδιάστατο).
- 5) Συντελεστής διαχωρισμού της αρωματικής ένωσης μεταξύ του νερού στη διεπιφάνεια και τη μάζα (K'' , αδιάστατο).
- 6) Η σταθερά του νόμου του Henry για τη διαλυτότητα του αερίου εντός του νερού (H^+ , atm, $1 \text{ atm}=101325 \text{ Pa}$).
- 7) Συντελεστής μεταφοράς συνολικής μάζας του αερίου στο φέρον αέριο (K_G , cm s^{-1}) και στο νερό (K_L , cm s^{-1}).
- 8) Συντελεστές μεταφοράς διαμέσου του υμενίου του αερίου (k_G , cm s^{-1}) και του υγρού (k_L , cm s^{-1}).
- 9) Αντιστάσεις αέριας (r_G , s cm^{-1}) και υγρής (r_L , s cm^{-1}) φάσης για τη μεταφορά του αερίου μέσα στο νερό.
- 10) Πάχος του υμενίου στην υγρή φάση (z_L , cm)¹²⁵.

Αρχικά, προσδιορίστηκε ο συντελεστής διάχυσης D_G , των αρωματικών ενώσεων στο φέρον αέριο, ήλιο με τη τεχνική της AXAP στις θερμοκρασίες του πειράματος³⁰. Οι τιμές του συντελεστή διάχυσης D_G είναι απαραίτητες για τον υπολογισμό των κινητικών παραμέτρων που χαρακτηρίζουν την αλληλεπίδραση αρωματικής ουσίας-αμυλοκόκκων για το σύστημα διακετύλιο-άμυλο όσο και για το σύστημα λεμονένιο-άμυλο. Στον **Πίνακα 7** παρουσιάζονται οι πειραματικές και θεωρητικές τιμές του συντελεστή διάχυσης D_G .

Πίνακας 7: Πειραματικές και θεωρητικές τιμές του συντελεστή διάχυσης D_G αρωματικών ενώσεων στο φέρον αέριο, ήλιο (He) σε διάφορες θερμοκρασίες³⁰.

Διαδικό σύστημα	T / K	D_G ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)		% Ακρίβεια*
		Πειραματικές	Θεωρητικές	
Διακετύλιο / He	303.15	0.411	0.439	6.4
	313.15	0.438	0.465	5.8
	323.15	0.464	0.491	5.5
	333.15	0.496	0.518	4.2
dl-λιμονένιο / He	303.15	0.281	0.308	8.7
	313.15	0.304	0.327	7.0
	323.15	0.313	0.345	9.3
	333.15	0.343	0.364	5.8

$$* \% \text{ Ακρίβεια} : \frac{|D_{Z_{\text{exp}}} - D_{Z_{\text{th}}}|}{D_{Z_{\text{th}}}} \times 100$$

8.3. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ

Για τον υπολογισμό των συντελεστών χρησιμοποιήθηκε πρόγραμμα σε γλώσσα προγραμματισμού, GWBASIC. Το πρόγραμμα αυτό, υπολογίζει τους συντελεστές που παρουσιάστηκαν στο 8.2 λαμβάνοντας υπ' όψιν τα πειραματικά δεδομένα (ύψη κορυφών, H και χρόνο αναστροφής της ροής του χρωματογράφου, t). Το πρόγραμμα βασίστηκε στην εργασία¹²⁵ των Rashid, Gavril, Katsanos, Karaiskakis. Η ακολουθία των εντολών παρουσιάζεται αναλυτικά στη συνέχεια και οι συντελεστές παρουσιάζονται στους Πίνακες 8-13.

8.3.1. ΑΚΟΛΟΥΘΙΑ ΕΝΤΟΛΩΝ GWBASIC

```
10 REM Non-Linear Regression Analysis of Function:
20 REM  $H^{(1/M)}=A1*EXP(B1*T)+S*A2*EXP(B2*T)+P*A3*EXP(B3*T)$ 
30 REM N2 = Minimum number of points of first exponential function
40 REM MAX = Square of maximum correlation coefficient
50 REM OPT = Final optional choice of variables when OPT=1
60 REM J = Number of points of first exponential function
70 REM G = Number of points of second exponential function
80 REM F = Number of points of third exponential function
90 REM K,L = First and last point of linear regression in subroutine
100 REM SA,SB = Standard errors of A and B in each linear regression
110 REM Y(I) = Ordinate for each linear regression in the subroutine
120 REM U(I) = Variable remaining by removal of the previous one, two or
three exponential functions
130 REM D(I) = Function for calculating the correlation coefficient
140 CLEAR ,10000
150 INPUT "Total number of pairs H,T=";N
160 DIM H(N),T(N),Y(N),U(N),D(N)
170 INPUT "Response factor=";M
180 INPUT "Factor to divide H(I)=";H1
190 INPUT "Length of diffusion column=";L1
200 INPUT "Length of liquid column=";L2
210 INPUT "Volume of liquid=";VL
220 INPUT "Cross sectional area of column L1 in cm^2";AG
230 INPUT "Cross sectional area of column L2 in cm^2";AL1
250 INPUT "Diffusion coefficient in the gas=";DG
260 INPUT "Temperature in K=";T0
```



```

270 INPUT "Density of the liquid in g/cm^3=";DEN
280 INPUT "Molar mass of the liquid in g/mol=";ML
285 INPUT "Gas film transfer coefficient kG(cm/s)=";FKG
290 FOR I=1 TO N
300  READ H(I),T(I)
310  H(I)=H(I)/H1
320 NEXT I
330 N2=INT(N/6+.5)
340 MAX=0:OPT=0
350 REM Calculation of A1 and B1 with H,T pairs ranging from N2 to N-N2-3
360 FOR J=N2 TO N-N2-3
370  K=N-J+1
380  L=N
390  FOR I=K TO L
400    Y(I)=(1/M)*LOG(H(I))
410  NEXT I
420  GOSUB 3000 :REM Subroutine for linear regression analysis
430  A1=EXP(A)
440  B1=B
450  SA1=SA
460  SB1=SB
470  IF OPT=1 THEN 510
480 REM Calculation of A2 and B2 with H,T pairs ranging from N2 to N-J-3,and
both prefixes -1 or +1
490  FOR S=-1 TO +1 STEP 2
500    FOR G=N2 TO N-J-3
510      K=N-J-G+1
520      L=N-J
530      FOR I=K TO L
540        U(I)=S*H(I)^(1/M)-S*A1*EXP(B1*T(I))
550        Y(I)=LOG(ABS(U(I)))
560      NEXT I
570      GOSUB 3000 :REM Subroutine for linear regression analysis
580      A2=EXP(A)
590      B2=B
600      SA2=SA
610      SB2=SB
620      IF OPT=1 THEN 650
630 REM Calculation of A3 and B3 with H,T pairs ranging from N2 to N-J-G-3
and both prefixes -1 or +1

```

```

640     FOR P=-1 TO +1 STEP 2
650         K=1
660             L=N-J-G
670             FOR I=K TO L
680                 U(I)=P*(H(I)^(1/M)-A1*EXP(B1*T(I))-S*A2*EXP(B2*T(I)))
690                 Y(I)=LOG(ABS(U(I)))
700             NEXT I
710             GOSUB 3000 :REM Subroutine for linear regression analysis
720             A3=EXP(A)
730             B3=B
740             SA3=SA
750             SB3=SB
760             IF OPT=1 THEN 960
770                 C1=0
780                 C2=0
790                 C3=0
800                 FOR I=1 TO N
810                     D(I)=H(I)^(1/M)-A1*EXP(B1*T(I))-S*A2*EXP(B2*T(I))-P*A3*
EXP(B3*T(I))
820                     C1=C1+D(I)^2
830                     C2=C2+H(I)^(2/M)
840                     C3=C3+H(I)^(1/M)
850                 NEXT I
860                 R=1-C1/(C2-C3^2/N)
870                 IF R>MAX THEN MAX=R:SMAX=S:PMAX=P:JMAX=J:GMAX=G
880                 PRINT MAX
890 REM When satisfied with the MAX value reached, Ctrl Break and GOTO 830
900         NEXT P
910     NEXT G
920 NEXT S
930 NEXT J
940 S=SMAX:P=PMAX:J=JMAX:G=GMAX:OPT=1
950 GOTO 370
960 PRINT
970 PRINT "Intercept Ln(A1) and its Standard error=";LOG(A1*H1) "+-"SA1
980 PRINT "Slope B1 and its Standard error=";B1 "+-"SB1
990 PRINT
1000 PRINT "Intercept Ln(A2) and its Standard error=";LOG(A2*H1) "+-"SA2
1010 PRINT "Slope B2 and its Standard error=";B2 "+-"SB2
1020 PRINT

```

```

1030 PRINT "Intercept Ln(A3) and its Standard error=";LOG(A3*H1) "+-"SA3
1040 PRINT "Slope B3 and its Standard error=";B3 "+-"SB3
1050 PRINT
1060 PRINT "Square of maximum correlation coefficient r^2=";MAX
1070 PRINT
1080 PRINT "Optimum values of points for 1st, 2nd and 3rd exponential
functions, respectively=";JMAX","GMAX"and"N-JMAX-GMAX
1090 PRINT
1100 PRINT "Values of S and P, respectively =";SMAX"and"PMAX
2000 REM Enter in DATA the peak height H and the respective time T
2005 data
2010 data
2015 data
2020 data
2025 data
2050 X=-(B1+B2+B3)/60
2060 Y=(B1*B2+B1*B3+B2*B3)/60^2
2070 Z=-B1*B2*B3/60^3
2080 DL=(Y-2*DG*X/L1^2-Z*L1^2/2/DG+12*DG^2/L1^4)*L1^2*L2^2/24/DG
2090 KKA=(9*DG/L1/L2)/(X-6*DG/L1^2-6*DL/L2^2)
2100 KK1=KKA*AG/AL1
2110 HH1=82.06*T0*DEN/KK1/ML
2120 DG1=(X-6*DL/L2^2)/(9/L1/L2/KKA+6/L1^2)
2130 PRINT
2140 PRINT "Diffusion coefficient in liquid DL(cm^2/s)=";DL
2150 PRINT
2170 PRINT "Partition coefficient K(dimensionless)based on AL =";KK1
2180 PRINT
2190 PRINT "Henry's law constants in atm=";HH1
2200 PRINT
2210 PRINT "Diffusion coefficient in gas DG(cm^2/s)=";DG1
2220 PRINT
2230 RKY=((X/(Z*L1^4))-(Y/(6*DG*Z*L1^2)))+(1/(24*DG^2)))*3*L1^2*DG
2240 KY=1/RKY
2250 KL1=KY*VL/AL1
2260 K=6*X*KY*DG^2/Z/L1^3-3*DG/L1-L1*KY/4
2270 KG1=K*AG/AL1
2280 RFKL1=1/KL1-KG1/KL1/FKG
2290 PRINT "Overall mass transfer coefficient in gas KG (cm/s)=";KG1
2300 PRINT

```

```

2310 PRINT "Overall mass transfer coefficient in liquid  $K_L$  (cm/s)=";KL1
2320 PRINT
2330 PRINT "Partition coefficient  $K=K_G/K_L$  (dimensionless)=";KG1/KL1
2340 PRINT
2350 PRINT "Liquid film transfer coefficient  $k_L$ (cm/s)=";1/RFKL1
2360 PRINT
2370 PRINT "Thickness of liquid film  $z_L$ (cm)=";DL*RFKL1
2380 PRINT
2390 PRINT "Resistance to gas film transfer  $r_G$ (s/cm)=";1/FKG
2400 PRINT
2410 PRINT "Resistance to liquid film transfer  $r_L$ (s/cm)=";RFKL1
2415 RGRL=1/FKG/RFKL1
2420 PRINT
2430 PRINT "Ratio of gas to liquid resistances  $r_G/r_L$ (dimensionless)=";RGRL
2440 END
3000 REM Linear Regression of  $Y(I) = A + BT(I)$ 
3010 S1=0
3020 S2=0
3030 S3=0
3040 S4=0
3050 S5=0
3060 FOR I=K TO L
3070 S1=S1+T(I)
3080 S2=S2+T(I)^2
3090 S3=S3+Y(I)
3100 S4=S4+Y(I)^2
3110 S5=S5+T(I)*Y(I)
3120 NEXT I
3130 Z=L-K+1 :REM Number of points for the linear regression analysis
3140 M1=S5-S1*S3/Z
3150 M2=S2-S1^2/Z
3160 M3=S4-S3^2/Z
3170 A=(S3-S1*M1/M2)/Z
3180 B=M1/M2
3190 SYT=SQR(ABS(S4-A*S3-B*S5)/(Z-2))
3200 SA=SYT*SQR(S2/Z/M2)
3210 SB=SYT/SQR(M2)
3220 RETURN

```

Πίνακας 8 : Πειραματικές τιμές μεγεθών που σχετίζονται με την αλληλεπίδραση διακετυλίου-αιωρημάτων αμυλοκόκκων πατάτας σε διάφορες θερμοκρασίες.

Προέλευση αμύλου	T (K)	K_G (10^{-4}cm s^{-1})	K_L (10^{-5}cm s^{-1})	K	k_L (10^{-5}cm s^{-1})	z_L (cm)	r_G (s cm^{-1})	r_L (s cm^{-1})	r_G/r_L (10^{-5})	D_L ($10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
πατάτα	303,15	0,193	0,206	9,387	0,206	5,362	1	485915	0,206	1,103
	313,15	-1,317	0,224	-58,659	0,245	8,746	1	445486	0,224	1,963
	323,15	-1,606	0,208	-77,260	0,209	9,230	1	480913	0,208	1,920
	333,15	25,630	6,332	40,480	6,350	1,528	1	15752	6,350	9,700

Πίνακας 9: Πειραματικές τιμές μεγεθών που σχετίζονται με την αλληλεπίδραση διακετυλίου-αιωρημάτων αμυλοκόκκων καλαμποκιού σε διάφορες θερμοκρασίες.

Προέλευση αμύλου	T (K)	K_G (10^{-4}cm s^{-1})	K_L (10^{-5}cm s^{-1})	K	k_L (10^{-5}cm s^{-1})	z_L (cm)	r_G (s cm^{-1})	r_L (s cm^{-1})	r_G/r_L (10^{-5})	D_L ($10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
καλαμπόκι	303,15	1,585	0,560	28,350	0,560	10,080	1	178820	0,560	5,636
	313,15	-0,090	0,346	-2,661	0,346	12,446	1	289415	0,346	4,300
	323,15	-0,242	0,405	-5,994	0,405	10,978	1	246747	0,405	4,449
	333,15	-943,000	-206,000	45,712	-188,000	-0,277	1	-530	-188	52,400

Πίνακας 10: Πειραματικές τιμές μεγεθών που σχετίζονται με την αλληλεπίδραση διακετυλίου-αιωρημάτων αμυλοκόκκων ρυζιού σε διάφορες θερμοκρασίες.

Προέλευση αμύλου	T (K)	K_G (10^{-4}cm s^{-1})	K_L (10^{-5}cm s^{-1})	K	k_L (10^{-5}cm s^{-1})	z_L (cm)	r_G (s cm^{-1})	r_L (s cm^{-1})	r_G/r_L (10^{-5})	D_L ($10^{-5}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$)
ρύζι	303,15	0,555	0,423	13,110	0,423	6,333	1	236435	0,423	2,678
	313,15	1,922	0,535	35,909	0,535	7,185	1	186748	0,535	3,847
	323,15	3,370	1,040	32,380	1,040	3,138	1	96038	1,040	3,267
	333,15	1,902	1,103	17,230	1,103	5,230	1	90586	1,103	5,772

Πίνακας 11 : Πειραματικές τιμές μεγεθών που σχετίζονται με την αλληλεπίδραση dl-λεμονενίου-αιωρημάτων αμυλοκόκκων πατάτας σε διάφορες θερμοκρασίες.

Προέλευση αμύλου	T (K)	K_G (10^{-4}cm s^{-1})	K_L (10^{-5}cm s^{-1})	K	k_L (10^{-5}cm s^{-1})	z_L (cm)	r_G (s cm^{-1})	r_L (s cm^{-1})	r_G/r_L (10^{-5})	D_L ($10^{-5}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$)
πατάτα	303,15	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	313,15	0,790	0,560	13,173	0,560	0,0450	1	166725	0,560	0,030
	323,15	0,071	1,761	-0,403	1,762	0,0128	1	56703	1,760	0,027
	333,15	1,378	4,500	3,663	4,500	0,00788	1	22224	4,500	0,036

Πίνακας 12 : Πειραματικές τιμές μεγεθών που σχετίζονται με την αλληλεπίδραση dl-λεμονενίου-αιωρημάτων αμυλοκόκκων καλαμποκιού σε διάφορες θερμοκρασίες.

Προέλευση αμύλου	T (K)	K_G (10^{-4}cm s^{-1})	K_L (10^{-5}cm s^{-1})	K	k_L (10^{-5}cm s^{-1})	z_L (cm)	r_G (s cm^{-1})	r_L (s cm^{-1})	r_G/r_L (10^{-5})	D_L ($10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
καλαμπόκι	303,15	2,816	0,624	45,119	0,624	13,109	1	160172	0,624	8,184
	313,15	0,704	-0,190	-37,005	-0,190	-15,907	1	-525266	-0,190	3,028
	323,15	2,080	1,020	20,376	1,020	5,382	1	97953	1,020	5,495
	333,15	8,627	3,196	26,995	3,198	3,416	1	31261	3,198	1,092

Πίνακας 13 : Πειραματικές τιμές μεγεθών που σχετίζονται με την αλληλεπίδραση dl-λεμονενίου-αιωρημάτων αμυλοκόκκων ρύζιού σε διάφορες θερμοκρασίες.

Προέλευση αμύλου	T (K)	K_G (10^{-4}cm s^{-1})	K_L (10^{-5}cm s^{-1})	K	k_L (10^{-5}cm s^{-1})	z_L (cm)	r_G (s cm^{-1})	r_L (s cm^{-1})	r_G/r_L (10^{-5})	D_L ($10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
ρύζι	303,15	0,318	8,739	0,364	8,739	0,1489	1	11442	8,739	1,301
	313,15	0,306	2,097	1,447	2,097	0,866	1	47683	2,097	1,817
	323,15	0,178	0,920	19,386	0,920	3,150	1	108672	0,920	2,898
	333,15	1,028	5,855	1,755	5,855	0,394	1	17077	5,855	2,309

9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η τεχνική της Αέριας Χρωματογραφίας Αναστρεφόμενης Ροής μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το διαχωρισμό και τη μελέτη της αλληλεπιδράσεως αιωρημάτων αμύλου πατάτας, ρυζιού και καλαμποκιού με αρωματικές ενώσεις διακετύλιο και dl-λεμονένιο. Όπως παρουσιάστηκε στο 7.4, στις εικόνες 11 και 12, το χρωματογράφημα κάθε μεμονωμένου πειράματος αποτελείται από μέγιστο δυνατό αριθμό κορυφών (50) με το ύψος H να είναι αυξανόμενο στα πρώτα λεπτά και να μειώνεται, όσο εκτιμάται ότι απελευθερώνεται η αρωματική ένωση από το άμυλο και φθάνει μέσω της στήλης στον ανιχνευτή .

Όσον αφορά τη μεταβολή των τιμών της θερμοκρασίας, φαίνεται ότι οι συντελεστές μεταφοράς συνολικής μάζας του αερίου στο φέρον αέριο K_G και στο νερό K_L , ο συντελεστής μεταφοράς διαμέσου του υμενίου του υγρού k_L και ο συντελεστής διάχυσης της αρωματικής ένωσης στο φέρον αέριο D_G , παρουσιάζουν συνολικά (χωρίς αυτό να ισχύει απαραίτητα για κάθε μετάβαση 10 K για αποτελέσματα διαδοχικών πειραμάτων), αυξητική τάση, με την άνοδο της θερμοκρασίας τόσο για το σύστημα διακετυλίου-αμύλου όσο και για το σύστημα dl-λεμονενίου αμύλου. Επομένως, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, τόσο αυξάνεται η κίνηση (των μορίων) και η μεταφορά της αρωματικής ένωσης στη στήλη διάχυσης. Από αυτά τα δεδομένα δε μπορούν να εξαχθούν βέβαια συμπεράσματα για τον αν η άνοδος της θερμοκρασίας ενισχύει και την απελευθέρωση αρωματικής ένωσης από το αιώρημα του αμύλου και το υμένιο.

Οι τιμές του συντελεστή κατανομής της αρωματικής ένωσης μεταξύ του νερού στη διεπιφάνεια και του φέροντος αερίου, K , δεν παρουσιάζουν λογική συνέχεια που να επιτρέπει την εξαγωγή συμπερασμάτων. Αυτό ίσως οφείλεται στο πείραμα και συγκεκριμένα στη μέθοδο δειγματοληψίας των αιωρημάτων, ένεσης των αρωματικών ενώσεων και στο βαθμό καθίζησης των αμυλοκόκκων στο γυάλινο φυαλίδιο, καθώς αυτοί οι παράγοντες δεν είναι απόλυτα ελεγχόμενοι.

Όσον αφορά την προέλευση του αμύλου, στο άμυλο πατάτας παρατηρούνται οι χαμηλότερες τιμές για τους συντελεστές που αναφέρονται παραπάνω. Στο άμυλο καλαμποκιού παρατηρείται η μικρότερη λογική συνέχεια στις τιμές των συντελεστών καθώς υπάρχουν μεγάλες διαφορές στην απόλυτη τιμή και δεν υπάρχει ανοδική ή καθοδική συνέχεια στις τιμές. Στο άμυλο ρυζιού παρατηρείται η πιο συνεχής αυξητική τάση των συντελεστών με την άνοδο της θερμοκρασίας. Πιθανή εξήγηση είναι ότι οι θερμοκρασίες ζελατινοποίησης του καλαμποκιού και της πατάτας είναι χαμηλότερες (καλαμπόκι 61-72°C, πατάτα 62-68°C) και πλησιέστερες στις υψηλότερες θερμοκρασίες του πειράματος σε σχέση με το ρύζι (65-73°C) με αποτέλεσμα το άμυλο να πλησιάζει τη έναρξη της ζελατινοποίησης και αυτό να

επηρεάζει τα αποτελέσματα. Φαίνεται, ότι η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποδοτικότερα για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης αρωματικών ενώσεων με το άμυλο ρυζιού.

Τέλος, από τα συγκεκριμένα αποτελέσματα δεν μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για την περιεκτικότητα της αμυλόζης και της αμυλοπηκτίνης στη δέσμευση και αποδέσμευση των αρωματικών ενώσεων.

10. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) Druaux, C., Voilley, A. (1997). Effect of food composition and microstructure on volatile flavour release, review article, *Trends in Food Science & Technology*, vol. 8, 364-368.
- 2) Hansen, A. P. and Heinis, J.J. (1992). Benzaldehyde, Citral, and d-Limonene Flavour Perception in the Presence of Casein and Whey Proteins, in: *J. Dairy Sci.* 75(5), 1211-1215.
- 3) Dumont, J. P. (1987). Flavour-Protein Interactions: A Key to Aroma Persistence in: *Flavour Science and Technology* (Martens, M., Dalen, A. and Russwurm H., eds), John Wiley & Sons, 143-148.
- 4) Delahunty, C. M., Piggot, J. R., Conner, J. M. and Paterson, A. (1994). Low-fat Cheddar Cheese Flavour: Flavour Release in the Mouth in: *Trends in Flavour Research* (Maarse, H. and van der Heij, D.G., eds), Elsevier 47-53.
- 5) Hatchwell, L. C. (1996). Implication of Fat on Flavour in *Flavor-Food Interactions* (McGorin, R.J. and Leland, J.V., eds), 14-23. American Chemical Society. Of Fat-free Foods' in *Flavor Science. Recent Developments* (Taylor, A.J. and Moltram, D.S., eds), The Royal Society of Chemistry, 446-450.
- 6) Vroom, E. M., Mojet, J., Heidema, W., den Hoed, W. and Haring, P.G.M. (1996). The Use of Time-Intensity Analysis for the Development.
- 7) Godet, M. C. & Buleon, A. (1993). Structural features of fatty acid-amylose complexes. *Carbohydr. Polym.*, 21, 91-95.
- 8) Godet, M. C., Tran, V., Colonna, P., Buleon, A., Pezolet, M. (1995). Inclusion/exclusion of fatty acids in amylose complexes as a function of the fatty acid chain length. *Int. J. Biol. Macromol.*, 6, 405-408.
- 9) Krog, N. (1971). Amylose complexing effect of food grade emulsifiers. *Die Stärke*, 23, 206-210.
- 10) Kugimiya, M., Donovan, J. W. (1981). Calorimetric determination of the amylose content of starches based on formation and melting of the amylose-lysolecithin complex. *J. Food Sci.*, 46, 765-777.
- 11) Nuesli, J., Sigg, B., Conde-Petit, B., Escher, F. (1997). Characterization of amylose-flavour complexes by DSC and X-ray diffraction. *Food Hydrocolloids*, 11, 27-34.
- 12) Rutschmann, M. A., Solms, J. (1990). Formation of inclusion complexes of starch with different organic compounds. II. Study of ligand binding in binary model systems with decanal, 1-naphthol, monostearate and monopalmitate. *Lebensm.-Wiss. Technol.* 23, 70-79.
- 13) Rutschmann, M. A., Solms, J. (1990). Formation of inclusion complexes of starch with different organic compounds. II. Study of ligand binding in binary model systems with (-) limonene. *Lebensm.-Wiss. Technol.*, 23, 80-83.

- 14) Rutschmann, M. A., Solms, J. (1990). Formation of inclusion complexes of starch with different organic compounds. IV. Ligand binding and variability in helical conformations of V amylose complexes. , *Lebensm.-Wiss. Technol.* 23, 84-87.
- 15) Druaux C., Voilley A. (1997). Effect of food composition and microstructure on volatile flavour release. *Trends in Food Science & Technology.* 8, 364-368.
- 16) Thomas, D.J., & Atwell, W.A. (1999). *Starches*, Saint Paul, Minnesota: Eagan Press.
- 17) Boutboul, A., Giampaoli, P., Feigenbaum, A., Ducruet, V. (2002). Influence of the nature and treatment of starch on aroma retention. *Carbohydrate Polymers.* 47, 73-82.
- 18) Le Thanh, M., Thibeau, P., Thibaut, M.A., Voilley, A. (1992). Interactions between volatile and non-volatile compounds in the presence of water. *Food Chem.* 43, 129-135.
- 19) Taylor, A.J. (1998). Physical chemistry of flavour. *International Journal of Food Science and Technology*, 33, 53-62.
- 20) Arvisenet, G., Voilley, A., Cayot, N. (2002). Retention of aroma compounds in starch matrices: Competitions between aroma compounds toward amylose and amylopectin. *J. Agr. Food Chem.* 50(25), 7345-7349.
- 21) Li, B.G., Zhang, L.M. (2010). Inclusion Complexation of Amylose. *Prog. Chem.* 10 22(6), 1161-1168.
- 22) Maier, H.G. (1972). Bindung fluechtiger aromastoffe an lebensmittel. *Lebensmittel-Wissenschaft-und-Technologie*, 5, 1-6.
- 23) Stephan, A., Bucking, M., Steinhart, H. (2000). Novel analytical tools for food flavours. *Food Res. Int.* 33(3-4), 199-209.
- 24) Jung, D.M., de Ropp, J.S., Ebeler, S.E. (2002). Application of pulsed field gradient NMR techniques for investigating binding of flavour compounds to macromolecules. *J. Agr. Food Chem.* 50(15), 4262-4269.
- 25) Tavel, L., Guichard, E., Moreau, C. (2008). Contribution of NMR Spectroscopy to Flavour Release and Perception. *Annu. Rep. NMR Spectro.* 64, 173-188.
- 26) Poinot, P., Arvisenet, G., Ledauphin, J., Gaillard, J.L., Prost, C. (2013). How can aroma related cross-modal interactions be analysed? A review of current methodologies. *Food Qual. Prefer.* 28, 304-316.
- 27) Lafarge, C., Cayot, N., Holy, C., Goncalves, L. (2014). Effect of konjac glucomannan addition on aroma release in gels containing potato starch. *Food Res.Int.*, 64, 412-419.
- 28) Ayed, C., Lubbers, S., Andriot, I., Merabtine, Y. (2014). Impact of structural features of odorant molecules on their retention/release behaviours in dairy and pectin gels. *Food Res. Int.*, 62, 846-859.

- 29) Jorgensen, A. D., Jensen, S. L., Ziegler, G., Pandeya, A., Buleon, A., Svensson, B., Blennow, A. (2012). Structural and physical effects of aroma compound binding to native starch granules. *Starch/Strake*, 64(6), 461-469.
- 30) Farmakis, L., Kapolos, J., Karaiskakis G., Koliadima A., Determination of physicochemical quantities for the interactions between aroma compounds and starch granules from different origin by reversed-flow gas chromatography, εργασία υπό εξέταση.
- 31) Caballero, B., Finglas, M.P., Toldra, F., eds. (2016). *Encyclopedia of Food and Health*, vol. 5, 165(α) 167(β), 165-166(γ), 161(δ), 162(ε), 163(ζ), 198(η), 169-170(θ), 172(ι), 170-172(κ). United Kingdom: Oxford: Academic Press, Elsevier
- 32) Wrigley, C., Corke, H., Seetharaman, K., Faubion, J., eds. (2016). *Encyclopedia of Food Grains The World of Food Grains*, 2nd ed, vol. 2, 249(α), 174-175(β), 191-193(γ), 165-166(δ), 181(ε) United Kingdom: Oxford: Academic Press, Elsevier.
- 33) Hovenkamp-Hermelink, J. H. M., Jacobsen, E., Ponstein, A. S., Visser, R. G. F., Vosscheperkeuter, G. H., Bijmolt, E. W., Devries, J. N., Witholt, B., Feenstra, W. J. (1987). Isolation of an Amylose-Free Starch Mutant of the Potato (*Solanum-Tuberosum-L*). *Theoretical and Applied Genetics* 75, 217-221.
- 34) Nakamura, T., Yamamori, M., Hirano, H., Hidaka, S. and Nagamine, T. (1995). Production of Waxy (Amylose-Free) Wheats. *Molecular & General Genetics* 248, 253-259.
- 35) Shi, Y. C., Capitani, T., Trzasko, P. and Jeffcoat, R. (1998). Molecular structure of a lowamylopectin starch and other high-amylose maize starches. *Journal of Cereal Science* 27, 289-299.
- 36) Schwall, G. P., Safford, R., Westcott, R. J., Jeffcoat, R., Tayal, A., Shi, Y. C., Gidley, M. J. and Jobling, S. A. (2000). Production of very-high-amylose potato starch by inhibition of SBE A and B. *Nature Biotechnology* 18, 551-554.
- 37) Li, L., Jiang, H. X., Campbell, M., Blanco, M. and Jane, J. L. (2008). Characterization of maize amylose-extender (ae) mutant starches. Part I: Relationship between resistant starch contents and molecular structures. *Carbohydrate Polymers* 74, 396-404.
- 38) Jane, J. (2004). Starch: structure and properties. In: *Chemical and Functional Properties of Food Saccharides*. P. Tomasik, ed. CRC Press: New York, 81-101.
- 39) Yoo, S. H. and Jane, J. L. (2002). Molecular weights and gyration radii of amylopectins determined by high-performance size-exclusion chromatography equipped with multi-angle laser-light scattering and refractive index detectors. *Carbohydrate Polymers*, 49, 307-314.

- 40) Hibi, Y., Matsumoto, T. and Hagiwara, S. (1993). Effect of High-Pressure on the Crystalline-Structure of Various Starch Granules. *Cereal Chemistry*, 70, 671-676.
- 41) Κεφαλάς, Σ.Π. (2009). *Τρόφιμα από σιτηρά, Χημεία-Βιοχημεία-Τεχνολογία*. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις: Άγις-Σάββας Δ. Γαρταγάνης, 2, 48(α), 46(β), 54(γ), 49-50(δ), 50-52(ε).
- 42) Jane, J., Xu, A., Radosavljevic, M., Seib, P. A. (1992). Location of Amylose in Normal Starch Granules. Susceptibility of Amylose and Amylopectin to Cross-Linking Reagents. *Cereal Chemistry*, 69, 405-409.
- 43) Kasemsuwan, T. and Jane, J. (1994). Location of Amylose in Normal Starch Granules .2. Locations of Phosphodiester Cross-Linking Revealed by P-31 Nuclear-Magnetic-Resonance. *Cereal Chemistry*, 71, 282-287.
- 44) Jane, J. L. and Shen, J. J. (1993). Internal Structure of the Potato Starch Granule Revealed by Chemical Gelatinization. *Carbohydrate Research*, 247, 279-290.
- 45) Pan, D. D. and Jane, J. L. (2000). Internal structure of normal maize starch granules revealed by chemical surface gelatinization. *Biomacromolecules* 1, 126-132.
- 46) Morrison, W. R. and Gadan, H. (1987). The Amylose and Lipid Contents of Starch Granules in Developing Wheat Endosperm. *Journal of Cereal Science*, 5, 263-275.
- 47) Li, L., Blanco, M. and Jane, J. (2007). Physicochemical properties of endosperm and pericarp starches during maize development. *Carbohydrate Polymers*, 67, 630-639.
- 48) Αντωνοπούλου, Σ., Δημόπουλος, Κ. Α. (2009). *Βασική Βιοχημεία*. 2^η έκδοση. Αθήνα.
- 49) Tietz, M., Buettner, A., Conde-Petit, B. (2008), Changes in structure and aroma release from starch-aroma systems upon alpha-amylase addition. *Eur. Food Res. Technol.*, 227(5), 1439-1446.
- 50) Jiang, H. X., Lio, J. Y., Blanco, M., Campbell, M. and Jane, J. L. (2010c). Resistant-Starch Formation in High-Amylose Maize Starch during Kernel Development. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 8043-8047.
- 51) Jiang, H. X., Horner, H. T., Pepper, T. M., Blanco, M., Campbell, M. and Jane, J. L. (2010b). Formation of elongated starch granules in high-amylose maize. *Carbohydrate Polymers*, 80, 533-538.
- 52) Conde-Petit, B., Escher, F., Nuessli, J. (2006). Structural features of starch-flavour complexation in food model systems. *Trends in Food Science & Technology*, 17, 227-235.
- 53) Ali Y., (2013). Structures, properties, and digestability of resistant starch. Graduate Theses and Dissertations. Iowa State University, Ames, Iowa, 1, 5-11.

- 54) Jane, J., Chen, Y. Y., Lee, L. F., McPherson, A. E., Wong, K. S., Radosavljevic, M. and Kasemsuwan, T. (1999). Effects of amylopectin branch chain length and amylose content on the gelatinization and pasting properties of starch. *Cereal Chemistry*, 76, 629-637.
- 55) Srichuwong, S., Sunarti, T. C., Mishima, T., Isono, N. and Hisamatsu, M. (2005). Starches from different botanical sources I: Contribution of amylopectin fine structure to thermal properties and enzyme digestibility. *Carbohydrate Polymers*, 60, 529-538.
- 56) Debet, M. R. and Gidley, M. J. (2006). Three classes of starch granule swelling: Influence of surface proteins and lipids. *Carbohydrate Polymers*, 64, 452-465.
- 57) Debet, M. R. and Gidley, M. J. (2007). Why do gelatinized starch granules not dissolve completely? Roles for amylose, protein, and lipid in granule "Ghost" integrity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 4752-4760.
- 58) Jane, J. (2006). Current understanding on starch granule structures. *Journal of Applied Glycoscience*, 53, 205-213.
- 59) Belitz, H. D., Grosch, W. and Schieberle, P. (2009). Food Chemistry. Springer: Berlin-Heidelberg.
- 60) Ott, M. and Hester, E. E. (1965). Gel Formation as Related to Concentration of Amylose and Degree of Starch Swelling. *Cereal Chemistry*, 42, 476-484.
- 61) Miles, M. J., Morris, V. J., Orford, P. D. and Ring, S. G. (1985). The Roles of Amylose and Amylopectin in the Gelation and Retrogradation of Starch. *Carbohydrate Research*, 135, 271-281.
- 62) Ring, S. G. (1985). Some Studies on Starch Gelation. *Starke*, 37, 80-83.
- 63) Luo, Z., Zou, J., Chen, H., Cheng, W., Fu, X., Xiao, Z. (2016). Synthesis and characterization of amylose-zinc inclusion complexes. *Carbohydrate Polymers*, 137, 314-320.
- 64) Morrison, W. R., Law, R. V., & Snape, C. E. (1993). Evidence for inclusion complexes of lipids with V-amylose in maize, rice and oat starches, *Journal of Cereal Science*, 18, 107-109.
- 65) Le Bail, P., Morin, F. G., Marchessault, R. H. (1999). Characterization of a crosslinked high amylose starch excipient. *International Journal of Biological Macromolecules*, 26, 193-200.
- 66) Norisuye, T. (1996). Conformation and properties of amylose in dilute solution. *Food Hydrocolloids*, 10, 109-115.
- 67) Immel, S., & Lichtenthaler, F. W. (2000). The hydrophobic topographies of amylose and its blue iodine complex. *Starch/Starke*, 52, 1-8.
- 68) Arvisenet, G., Voilley, A., Cayot, N., (2002). Retention of Aroma Compounds in Starch Matrices: Competitions between Aroma Compounds toward Amylose and Amylopectin. *J. Agric. Chem.*, 50, 7345-7349.

- 69) Levine, I.N. (1983) Solids and liquids. In: Physical Chemistry 2nd ed. McGraw Hill: New York, 827.
- 70) Zeleznak, K.J., Hosney, R.C. (1986). The Glass Transition in Starch. *Cereal Chem.* 64(2), 121-124.
- 71) Fuzek, J. F. (1980). Glass transition temperature of wet fibers. In: Water in Polymers. S. P. Rowland, ed. ACS Symp. Ser. 127. American Chemical Society: Washington, DC, 515.
- 72) O'Reilly, J. M., Karasz, F. E., Bair, H. E. (1964). Thermodynamic properties of lexan polycarbonate from 110-560° K. *J. Polymer Sci. Part C*, 6, 109.
- 73) Buchanan, D. R., Walters, J. P. (1977). Glass transition temperatures of polyamide textile fibers. *Textile Res. J.*, 47, 398.
- 74) PubChem Open Chemistry Database. 2,3-butanedione. Διαθέσιμο στη σελίδα: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2_3-butanedione. Τελευταία επίσκεψη: 10/11/2016.
- 75) PubChem Open Chemistry Database. D-limonene. Διαθέσιμο στη σελίδα: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/-Limonene>. Τελευταία επίσκεψη: 10/11/2016.
- 76) Καπόλος, Ι.Δ. (1993). Μέτρηση συντελεστών διαχύσεως αερίων σε υγρά διαλύματα και φυσικοχημικών παραμέτρων καταλυόμενων αντιδράσεων αεριοχρωματογραφίας. Διδακτορική διατριβή, 4, 56 (α), 58-60 (β).
- 77) Katsanos, N.A., and Georgiadou, I. (1980). *J. Chem. Soc.*, Chem. Commun., 242. Katsanos, N. A. (1982). *J. Chem. Soc. Faraday I*, 78, 1051.
- 78) Karaiskakis, G., Katsanos, N. A., Georgiadou, I., Lycourghiotis, A. (1982). *J. Chem. Soc. Faraday I*, 78, 2017.
- 79) Kotinopoulos, M., Karaiskakis, G., Katsanos, N. A. (1983). *J. Chem. Soc. Faraday I*, 61, 1853.
- 80) Karaiskakis, G., Katsanos, N. A., Lycourghiotis, A. (1983). *Can. J. Chem.*, 61, 1853.
- 81) Katsanos, N. A., Karaiskakis, G., Niotis, A. (1984). Proc.8th Int. Cong. Catal., Dacheima Verlag Chemie, Vol III, 143.
- 82) Katsanos, N. A., & Kotinopoulos, M. (1985). *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 81, 951.
- 83) Katsanos, N. A., Karaiskakis, G., Niotis, A. (1985). *J. Catal.*, 94, 376.
- 84) Dalas, E., Katsanos, N. A., Karaiskakis, G. (1986). *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 82, 2897.
- 85) Katsanos, N. A. (1988) *Catalysis Today*, 2, 605.
- 86) Ioffe, B. V., Katsanos, N. A., Kokovika, L. A., Marinichev, A. N., Stolyarov, B. V. (1987). *Kinetika i Kataliz*, 28, 805.
- 87) Kapolos, J., Katsanos, N. A., Niotis, A. (1989). *Chromatographia*, 27, 333.

- 88) Katsanos, N. A., & Kapos, J., in Ocelli, M. L., & Anthony, R. G. (Eds). (1989). Hydrothreating Catalysts, Proc. *Annual Intern. AiChE Meeting*, Elsevier, Amsterdam, 211.
- 89) Niotis, A., & Katsanos, N. A. (1992). *Chromatographia*, 34, 398.
- 90) Katsanos, N. A., & Karaiskakis, G. (1982). *J. Chromatogr.*, 1, 237.
- 91) Katsanos, N. A., & Karaiskakis, G. (1983). *J. Chromatogr.*, 1, 254.
- 92) Karaiskakis, G., Katsanos, N. A., Niotis, A. (1983). *Chromatographia*, 17, 310.
- 93) Dalas E., Karaiskakis G., Katsanos, N. A., Gounaris, A. (1985). *J. Chromatogr.*, 348, 339.
- 94) Karaiskakis, G., Agathonos, P., Niotis, A., Katsanos, N. A. (1986). *J. Chromatogr.*, 364, 79.
- 95) Katsanos, N. A., & Dalas E. (1987). *J. Phys. Chem*, 91, 3103.
- 96) Katsanos, N. A., Agathonos, P., Niotis, A. (1988). *J. Phys. Chem*, 92, 1645.
- 97) Kapos, J., Katsanos, N. A. (1989). *Anal. Chem.*, 61, 2231.
- 98) Katsanos, N. A., in Dondi, F., & Guiochon, G. (Eds.). (1992). Theoretical Advance-ment in Chromatography and Related Separation Techniques, *Kluwer Academic Puplichers*, Netherlands, 339.
- 99) Stolyarov, B. V., Katsanos, N. A., Agathonos, P., Kapos, J. (1991). *J. Chromatogr.*, 550, 181.
- 100) Karaiskakis, G., Katsanos, N. A., Niotis, A. (1982). *J. Chromatogr.*, 21, 245.
- 101) Katsanos, N. A., Karaiskakis, G., Vassilakos, Ch. (1989). *Pure Appl. Chem.*, 61, 2057.
- 102) Niotis, A., Katsanos, N. A., Karaiskakis, G., Kotinopoulos, M. (1987). *Chromatographia*, 23, 447.
- 103) Karaiskakis, G., Lycourgiotis, A., Katsanos, N. A. (1982). *Chromatographia*, 15, 351.
- 104) Karaiskakis, G., Niotis, A., Katsanos, N. A. (1984). *J. Chromatogr. Sci.*, 22, 554.
- 105) Karaiskakis, G. (1985). *J. Chromatogr. Sci.*, 23, 360.
- 106) Karaiskakis, G., Katsanos, N. A. (1984). *J. Phys. Chem.*, 88, 3674.
- 107) Katsanos, N. A., Karaiskakis, G., Agathanos, P. (1985). *J. Chromatogr.*, 349, 369.
- 108) Agathanos, P., & Karaiskakis, G. (1989). *J. Chem. Soc.*, Faraday I, 85,1357.
- 109) Koliadima, A., Karaiskakis, G., Katsanos, N. A., Roth, M. (1992). *J. Chromatogr.*, 595, 237.
- 110) Koliadima, A., Agathanos, P., Karaiskakis, G. (1988). *Chromatographia*, 26, 29.
- 111) Agathanos, P., & Karaiskakis, G. (1988). *Chromatographia*, 25, 435.
- 112) Agathanos, P., & Karaiskakis, G. (1988). *J. Appl. Polym. Sci.*, 37, 2237.

- 113) Koliadima, A., Agathanos, P., Karaiskakis, G. (1991). *J. Chromatogr.*, 550, 171.
- 114) Katsanos, N. A., & Vassilakos, Ch. (1989). *J. Chromatogr.*, 471, 123.
- 115) Katsanos, N. A., & Karaiskakis, G. (1987). *J. Chromatogr.*, 395, 423.
- 116) Vassilakos, Ch., Katsanos, N. A., Niotis, A. (1992). *Atmos. Environ.*, 26A, 219.
- 117) Katsanos, N. A., & Vassilakos, Ch. (1991). *J. Chromatogr.*, 557, 469.
- 118) Economopoulos, N., Katsanos, N. A., Karaiskakis, G., Athanassopoulos N., Agathanos, P., Vassilakos, Ch. (1992). *Separ. Sci. Technol.*, 27, 2055.
- 119) Gavril, D., Karaiskakis, G. (1997). *Instrum. Sci. Technol.*, 25, 217.
- 120) Gavril, D., Karaiskakis, G. (1998). *Chromatographia*, 47, 63.
- 121) Katsanos, N. A., Roubani-Kalantzopoulou, F. (1995). *J. Chromatogr. A*, 710, 191.
- 122) Katsanos, N. A. Kapolos, J. (1989). *Anal. Chem.* 61, 2231.
- 123) Katsanos, N. A. Dalas, E. (1987). *J. Phys. Chem.* 91, 3103.
- 124) Rashid, K. A., Gavril, D., Katsanos, N. A., Karaiskakis, G. (2001). Flux of gases across the air-water interface studied by reversed-flow gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 934, 31-49.
- 125) Lis, P. S., Slater, P. G. (1974). *Nature* 247, 181.
- 126) Blackadder, D. A., Nedderman, R. M. (1971). In: Handbook of Unit 2 Operations, Academic Press, New York.