

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ
ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

“ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΜΕΤΑΞΥ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ
ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΑΜΥΛΟΥ”

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΦΛΙΝΟΥ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ



ΚΑΛΑΜΑΤΑ
2015

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη.....	3
Abstract.....	3
Εισαγωγή.....	4
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Αέρια Χρωματογραφία.....	5
1.1 Ιστορική αναδρομή αέριας χρωματογραφίας.....	5
1.2 Οργανολογία αέριας χρωματογραφίας.....	5
1.3 Φέρον αέριο.....	6
1.4 Εισαγωγή δείγματος.....	7
1.4.1 Εισαγωγή υγρών δειγμάτων	7
1.5 Στήλες GC.....	7
1.5.1 Τριχοειδείς στήλες.....	8
1.5.2 Στήλες πλήρωσης.....	10
1.6 Στατική φάση.....	10
1.7 Σύστημα ανίχνευσης.....	11
1.7.1 Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας.....	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Αέρια χρωματογραφία αναστρεφομένης ροής.....	13
2.1 Εισαγωγή.....	13
2.2 Συσκευές και πειραματική διάταξη.....	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Φαινόμενο μεταφοράς μάζας.....	17
3.1 Διάχυση.....	17
3.1.1 1ος Νόμος Fick.....	17
3.1.2 2ος Νόμος Fick.....	18
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Άμυλο και αρωματικές ενώσεις.....	19
4.1 Άμυλο Γενικά.....	19
4.1.1 Άμυλο καλαμποκιού.....	20
4.1.2 Άμυλο σίτου.....	20
4.1.3 Τροποποιημένο άμυλο.....	20
4.1.4 Άμυλο από ρύζι.....	21
4.1.5 Άμυλο από πατάτα.....	21
4.2 Αρωματικές ενώσεις Γενικά.....	22
4.2.1 D1- λεμονένιο.....	23
4.2.2 Διακετύλιο.....	23
4.2.3 Αλληλεπιδράσεις των αρωματικών ενώσεων με το άμυλο.....	24
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	26
ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ- ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	27
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	35
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	36

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε ο βαθμός αλληλεπίδρασης του αμύλου τεσσάρων τροφίμων (καλαμποκιού, πατάτας, σίτου και ρυζιού) με τις αρωματικές ενώσεις dl-λεμονένιο και διακετύλιο.

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε η αέρια χρωματογραφία αναστρεφόμενης ροής και τα πειράματα έγιναν σε διαφορετικές θερμοκρασίες (30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C).

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων μας μάς έδειξαν πως στην περίπτωση που η αρωματική ένωση ήταν το dl-λεμονένιο, το άμυλο και των τεσσάρων τροφίμων αλληλεπίδρασε, αν και σε διαφορετικό βαθμό, ανάλογα με το είδος του αμύλου. Στην περίπτωση όμως που η αρωματική ένωση ήταν το διακετύλιο, δεν υπήρξε κανενός είδους αλληλεπίδραση όταν χρησιμοποιήθηκε το άμυλο σίτου και ρυζιού.

Abstract

In this work the degree of interaction between four different kinds of food starch (corn, potato, wheat and rice) and the aroma compounds dl-limonene and diacetyl was studied. The experiments were carried out in an inverse gas chromatograph and four different temperatures (30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C) were applied.

The results showed that interactions occurred between the food starch and the aroma compound in all cases where the aroma compound was dl-limonene, although to a different extent depending on the type of starch. However, in the case that the aroma compound was the diacetyl, there was no kind of interaction when wheat or rice starch was used.

Εισαγωγή

Η αέρια χρωματογραφία αν και ξεκίνησε ως μία τεχνική διαχωρισμού, αποτελεί σήμερα μία πολύ δημοφιλή μέθοδο ανάλυσης συστατικών τροφίμων, καθότι είναι η μοναδική μέθοδος που εφαρμόζεται στην εύρεση συντελεστών διάχυσης αρωματικών ημιπτητικών ενώσεων με υψηλό σημείο ζέσεως και βοηθάει στην καλύτερη κατανόηση της συμπεριφοράς αυτών.

Στην εργασία που ακολουθεί, με τη χρήση ενός αέριου χρωματογράφου αναστρεφόμενης ροής, θα επιχειρήσουμε να μελετήσουμε την αλληλεπίδραση του αμύλου καλαμποκιού, ρυζιού, πατάτας και σίτου με τις αρωματικές ενώσεις dl- λεμονένιο και διακετύλιο και σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Σκοπός της εργασίας είναι να διαπιστωθεί η ικανότητα των διαφόρων τύπου αμύλου να προσροφούν συγκεκριμένες αρωματικές ενώσεις, ώστε να μελετηθεί περαιτέρω η εφαρμογή τους σε διάφορα τρόφιμα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

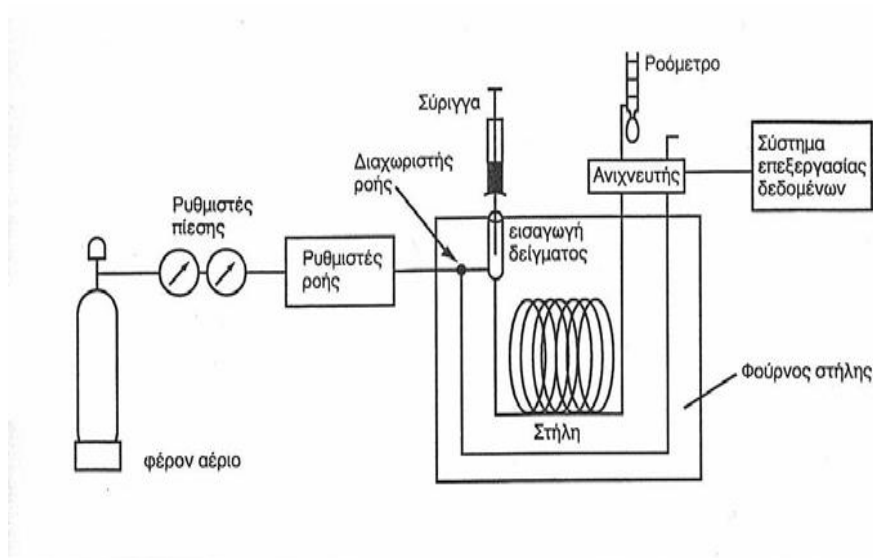
1.1 Σύντομη ιστορική αναδρομή της αέριας χρωματογραφίας

Η αέρια χρωματογραφία είναι μία ισχυρή αναλυτική τεχνική, η οποία άρχισε μέσα στον εικοστό αιώνα όταν ο Ramsey διαχώρισε μίγματα αερίων και ατμών. Ωστόσο ως "πατέρας της χρωματογραφίας" λογίζεται ο Tswett, κυρίως επειδή περιέγραψε επιστημονικά τη διαδικασία. Η αέρια χρωματογραφία (GC) είναι εκείνη η μορφή χρωματογραφίας στην οποία το αέριο είναι η κινούμενη φάση. Μια σημαντική εργασία δημοσιεύθηκε αρχικά το 1952, όταν ο Martin και ο συνάδελφός του James εργάστηκαν πάνω σε μια πρόταση που είχε γίνει 11 έτη νωρίτερα από τον ίδιο τον Martin κερδίζοντας βραβείο Νόμπελ για τη χρωματογραφία διαχωρισμών. Γρήγορα ανακαλύφθηκε ότι η αέρια χρωματογραφία είναι απλή, γρήγορη και μπορεί να εφαρμόζεται στο διαχωρισμό πολλών πτητικών υλικών, ειδικά πετροχημικών, για τα οποία η απόσταξη ήταν η συνιστώμενη μέθοδος διαχωρισμού εκείνη την περίοδο. Σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα η αέρια χρωματογραφία, έγινε η κυριότερη τεχνική για το διαχωρισμό και την ανάλυση των πτητικών ενώσεων και χρησιμοποιείται για να αναλύσει αέρια, υγρά και στερεά τα οποία διαλύονται συνήθως σε πτητικούς διαλύτες. Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αναλυθούν τα οργανικά και ανόργανα υλικά, με μοριακά βάρη που μπορούν να κυμανθούν από 2 ως πάνω από 1.000 Daltons. Οι αέριοι και υγροί χρωματογράφοι είναι τα πλέον διαδεδομένα αναλυτικά όργανα στον κόσμο.

1.2 Οργανολογία αέριας χρωματογραφίας

Η αέρια χρωματογραφία αναπτύχθηκε ως αναλυτική τεχνική τα τελευταία τριάντα χρόνια. Η τεχνική αυτή είναι σχετικά απλή, αν συγκριθεί με ανάλογες τεχνικές χημικής ανάλυσης και με τις μεγάλες δυνατότητες εφαρμογής που έχει. Χρησιμοποιείται για την ανάλυση πτητικών ουσιών σε τρόφιμα, φάρμακα, προϊόντα πετρελαίου, βιομηχανίες αρωματοποιίας κ.τ.λ. Η βασική αρχή ενός αέριου χρωματογράφου περιλαμβάνει την πτητικότητα του δείγματος σε έναν θερμαινόμενο στόμιο εισαγωγής (injector), τον διαχωρισμό των συστατικών του μίγματος σε μια ειδική στήλη με βάση το χρόνο και την ανίχνευση κάθε συστατικού από έναν ανιχνευτή. Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό του αέριου χρωματογράφου είναι η χρήση ενός φέροντος αερίου όπως το υδρογόνο ή το ήλιο, για να μεταφέρει το δείγμα μέσω της στήλης από τον εγχυτήρα στον ανιχνευτή. Η στήλη, ή η πληρωμένη στήλη, περιέχει ένα επίστρωμα στατικής φάσης. Ο διαχωρισμός των συστατικών καθορίζεται από την κατανομή κάθε συστατικού μεταξύ του φέροντος αερίου (κινητή φάση) και της στατικής φάσης. Ένα συστατικό που καταναλώνει λίγο χρόνο στη στατική φάση θα εκλουστεί γρήγορα. Μόνο εκείνα τα υλικά που μπορούν να ατμοποιηθούν χωρίς αποσύνθεση είναι κατάλληλα

για την ανάλυση με αέρια χρωματογραφία. Η απλοποιημένη διάταξη του αέριου χρωματογράφου δίνεται στο σχήμα 1.1.



Σχήμα 1.1 Η διάταξη του αέριου χρωματογράφου

Το φέρον αέριο (συνήθως ήλιο, άζωτο, αργό, υδρογόνο) από τη φιάλη υψηλής πίεσης οδηγείται μέσα από ρυθμιστές παροχής στη στήλη, η οποία είναι και το σημαντικότερο μέρος της αέριας χρωματογραφίας. Η εισαγωγή του δείγματος γίνεται, συνήθως με μικροσύριγγα, στη βαλβίδα εισαγωγής του δείγματος στην κορυφή της στήλης. Τα συστατικά του δείγματος συμπαρασύρονται από το φέρον αέριο κατά μήκος της στήλης και διαχωρίζονται. Τα κλάσματα στη συνέχεια ανιχνεύονται από τον ανιχνευτή και τα σήματα της ανίχνευσης καταγράφονται από το καταγραφικό ή οδηγούνται σε μικροϋπολογιστή. Το δείγμα όγκου, συνήθως 1 μL , εισάγεται στο ρεύμα του φέροντος αερίου στην αρχή της στήλης με μια μικροσύριγγα, διαμέσου μιας ελαστικής πλακέτας ή μιας βαλβίδας (septum). Η ταχύτητα και η ικανότητα διαχωρισμού εξαρτώνται από τη θερμοκρασία. Γι' αυτό η στήλη βρίσκεται μέσα σε ένα φούρνο ακριβείας ο οποίος δίνει αυστηρά επαναλήψιμες συνθήκες.

1.3 Φέρον αέριο

Ως φέρον αέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάθε αέριο σε υπερκάθαρη κατάσταση. Πρέπει να είναι αδρανές, απαλλαγμένο από προσμίξεις και να μην υπάρχει οξυγόνο, γιατί η παρουσία του προκαλεί οξείδωση στη στατική φάση και αυτό σημαίνει καταστροφή της στήλης. Επίσης πρέπει να είναι απαλλαγμένο από υγρασία διότι η υγρασία ενεργοποιεί τη στατική φάση. Μια σημαντική παράμετρος στη οποία επίσης πρέπει να αναφερθούμε είναι η γραμμική ταχύτητα του φέροντος αερίου. Η γραμμική ταχύτητα μπορεί να καθοριστεί με την έγχυση μιας ένωσης, όπως το αργό ή το

μεθάνιο, τα οποία δεν συγκρατούνται από τη στατική φάση των στηλών και μετράται ο χρόνος από την έγχυση στην ανίχνευση. Ως εκ τούτου, η γραμμική ταχύτητα είναι το αποτέλεσμα που προκύπτει από τη διαίρεση του χρόνου συγκράτησης (που μετριέται σε δευτερόλεπτα) διά το μήκος των στηλών (μετρημένο σε εκατοστά).

1.4 Εισαγωγή δειγμάτων

Υπάρχουν διάφοροι τύποι συστημάτων εισαγωγής δειγμάτων για την ανάλυση αέριας χρωματογραφίας. Η χρησιμοποιούμενη συσκευή εισαγωγής δειγμάτων εξαρτάται από την εφαρμογή.

1.4.1 Εισαγωγή υγρών δειγμάτων

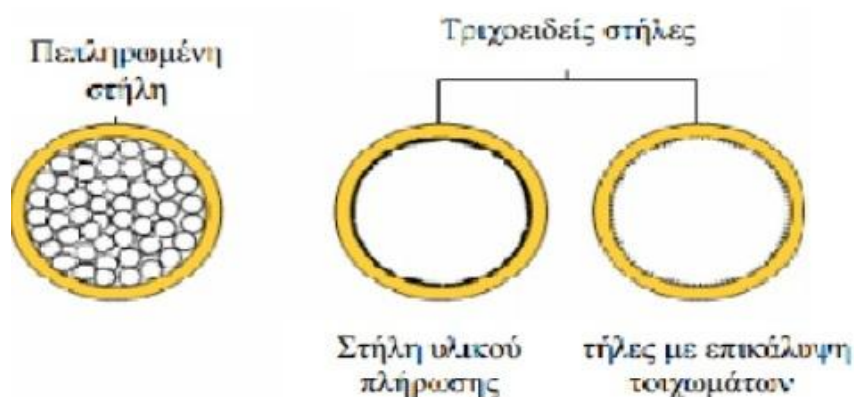
Τα υγρά δείγματα εισάγονται με μια μικροσύριγγα και σε όγκους 1 μL , μέσα στη στήλη διαμέσου ενός διαφράγματος, το οποίο βρίσκεται στην είσοδο του οργάνου. Το φέρον αέριο οδηγεί το δείγμα στη στήλη και με σωστά σχεδιασμένες συνθήκες πίεσης, παροχής του φέροντος αερίου και θερμοκρασίας το δείγμα εξατμίζεται, εξαερώνεται και τα συστατικά του διαχωρίζονται μέσα στη στήλη.

Ιδιαίτερα ικανοποιητικοί αεριοχρωματογραφικοί διαχωρισμοί γίνονται όταν το δείγμα εισάγεται στη στήλη ως μια ταινία. Για το λόγο αυτό η εξατμική του δειγματος πρέπει να γίνεται με απότομη θέρμανση της βαλβίδας εισαγωγής του δείγματος. Υπάρχουν πολλοί τύποι βαλβίδων εισαγωγής του δείγματος (injectors) στη χρωματογραφική στήλη.

1.5 Οι στήλες GC

Το κύριο μέρος του χρωματογράφου είναι η στήλη. Οι στήλες που χρησιμοποιούνται είναι γυάλινες ή χαλύβδινες γεμισμένες με διάφορα υλικά ανάλογα με τα συστατικά που θέλουμε να διαχωρίσουμε. Το σχήμα τους έχει τη μορφή έλικας και η διάμετρος τους είναι πάρα πολύ μικρή. Η στήλη περιέχει ένα λεπτό στρώμα μιας μη πτητικής χημικής ουσίας που είναι είτε επιστρωμένη επάνω στα τοιχώματα της στήλης (τριχοειδείς στήλες) είτε επιστρωμένη επάνω σε ένα αδρανές στερεό που προστίθεται έπειτα στη στήλη (πεπληρωμένες στήλες). Η πλήρωση των στηλών γίνεται με δύο τρόπους: α) Με τη χρησιμοποίηση κάποιου αερίου το οποίο βρίσκεται υπό πίεση ή β) με τη χρησιμοποίηση γραμμής κενού. Και στις δύο περιπτώσεις μετά το τέλος της πλήρωσης της στήλης πρέπει να σφραγίσουμε ερμητικά (σχήμα 1.2). Σήμερα χρησιμοποιούνται τριχοειδείς γυάλινες στήλες μήκους 25-30m οι οποίες εσωτερικά είναι καλυμμένες με διάφορα υλικά. Τα συστατικά του εγχυόμενου δείγματος μεταφέρονται μέσα στη στήλη από το φέρον αέριο και κατανέμονται επιλεκτικά μεταξύ κινητικής και στατικής φάσης. Η θερμοκρασία του φούρνου στον οποίο η στήλη

GC βρίσκεται, αυξάνεται συνήθως σε ρυθμό 4-20 °C/min έτσι ώστε σε υψηλότερη θερμοκρασία και τα πιο δύσκολα συστατικά να απελευθερωθούν διαδοχικά. Η αέρια χρωματογραφία περιορίζεται στις ενώσεις που είναι πτητικές ή μπορούν να γίνουν πτητικές και είναι αρκετά σταθερές για να διατρέξουν τη στήλη GC.



Σχήμα 1.2 Πληρωμένη στήλη και τριχοειδείς στήλες

1.5.1 Τριχοειδείς στήλες

Οι τριχοειδείς στήλες (σχήμα 1.3, 1.4) διακρίνονται σε δύο βασικούς τύπους: τις στήλες με επικάλυψη τοιχωμάτων (wall-coated tubular, WCOT) και τις στήλες με επικάλυψη υλικού στήριξης (support-coated, open tubular, SCOT). Οι στήλες με επικάλυψη τοιχωμάτων είναι τριχοειδείς με εσωτερικό τοίχωμα επικαλυμμένο με λεπτό στρώμα στατικής φάσης. Στις στήλες με επικάλυψη υλικού στήριξης, το εσωτερικό τοίχωμα του τριχοειδούς καλύπτεται από ένα λεπτό υμένιο (=30 μm) υλικού στήριξης όπως είναι η γη διατόμων όπου εκεί τοποθετείται η στατική φάση. Αυτός ο τύπος συγκρατεί πολλαπλάσια ποσότητα στατικής φάσης και γι' αυτό χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη χωρητικότητα δείγματος.



Σχήμα 1.3, 1.4 Τριχοειδείς στήλες

Οι πρώτες στήλες WCOT που κατασκευάστηκαν ήταν από ανοξείδωτο χάλυβα, αλουμίνιο, χαλκό και στη συνέχεια από γυαλί. Οι νεότερες στήλες είναι στήλες ανοιχτού σωλήνα τηγμένου οξειδίου του πυριτίου (fused-silica open tubular columns, FSOT) (σχήμα 1.5). Κατασκευάζονται με εφελκυσμό τήγατος οξειδίου του πυριτίου ειδικής καθαρότητας που περιέχει ελάχιστα ποσά μεταλλικών οξειδίων. Οι στήλες αυτές έχουν εσωτερική διάμετρο 100 έως 320 μm και πολύ λεπτότερα τοιχώματα από τις γυάλινες. Τελευταία άρχισε η διάθεση τριχοειδών στηλών με διάμετρο 530 μm (στήλες megabore) που μπορούν να δεχθούν δείγματα παρόμοιου μεγέθους με εκείνα των πληρωμένων στηλών.



Σχήμα 1.5 Στήλη Perkin Elmer DC-200 WCOT

Τα πλεονεκτήματα των τριχοειδών στηλών είναι:

1. Μεγάλος αριθμός θεωρητικών πλακών (μέχρι 500000 σε σχέση με τις στήλες πλήρωσης 20000)
2. Μικρότερη ποσότητα δείγματος (ng)
3. Μικρότερος χρόνος έκλουσης και ανάλυσης
4. Μικρότερες θερμοκρασίες διαχωρισμού (20 °C)
5. Η εξέλιξη της τεχνολογίας επιτρέπει διαχωρισμό ουσιών που δε θα μπορούσαν να διαχωριστούν
6. Με 3-4 στήλες μπορούν να διαχωριστούν οποιεσδήποτε ενώσεις

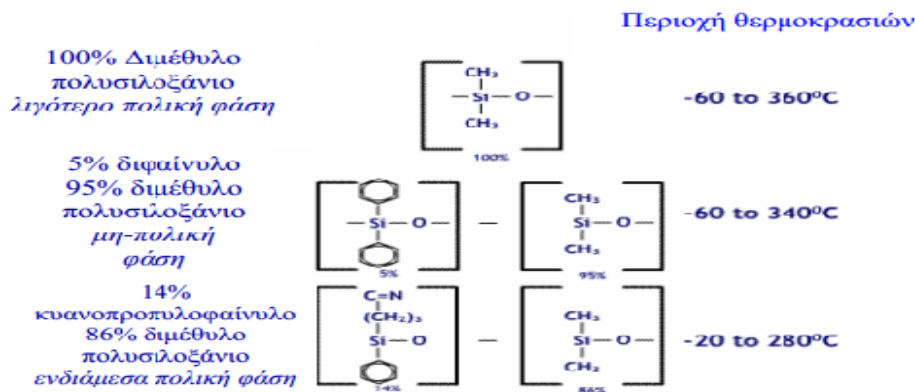
7. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για σύζευξη με ανιχνευτές
8. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν στήλες μεγάλου μήκους για να επιτευχθεί μεγάλη διαχωριστική ικανότητα.
9. Έχουν περίπου ίδια όρια ανίχνευσης, αλλά μικρότερη ποσότητα δείγματος

1.5.2 Στήλες πλήρωσης

Οι στήλες πλήρωσης κατασκευάζονται από γυάλινους σωλήνες, μεταλλικούς (από ανοξείδωτο χάλυβα, χαλκό, αλουμίνιο) ή πλαστικούς (από teflon) με μήκος 2-3m και εσωτερική διάμετρο 2-4 mm. Οι σωλήνες αυτοί πληρούνται πυκνά με ένα λεπτό και ομοιόμορφο κονιοποιημένο πληρωτικό υλικό (υλικό στήριξης), το οποίο είναι καλυμμένο με ένα λεπτό στρώμα στατικής φάσης. Το υλικό στήριξης που χρησιμοποιείται είναι από γη διατόμων, η οποία είναι ένα φυσικό προϊόν και αποτελείται από σκελετούς χιλιάδων ειδών μονοκύτταρων οργανισμών (διάτομα) που ζούσαν σε αρχαίες λίμνες και θάλασσες.

1.6 Στατική φάση

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως στατικές φάσεις (σχήμα 1.6) χαρακτηρίζονται από χημική και θερμική σταθερότητα (π.χ πολυδιμεθυλοξάνιο, πολυαιθυλενογλυκόλη, πολύφαινυλομεθυλοδιμεθυλοσιλοξάνιο (10% φαινύλια), πολύ φαινυλομεθυλοδιμεθυλοσιλοξάνιο (50% φαινύλια) κ.α.. Συνήθως οι συνθήκες λειτουργίας που επιλέγονται είναι 10-15 °C χαμηλότερα από το ανώτατο όριο των υγρών φάσεων, όπως αυτά δίνονται σε πίνακες, ώστε να αποφεύγεται η εξάτμιση της υγρής στατικής φάσης, να αυξάνεται το όριο ζωής της στήλης και να διατηρείται σταθερή η βασική γραμμή του ανιχνευτή. Η καλύτερη στατική φάση που προτείνεται γενικά είναι τα διμεθυλοσιλοξάνια και 5% φαίνυλο / 95% διμεθυλοσιλοξάνιο. Αυτές οι μη-πολικές φάσεις είναι λιγότερο επιρρεπείς σε «διαρροές» από τις περισσότερο πολικές φάσεις. Γενικά μία λεπτή στατική φάση (0,1 μm) είναι καλύτερη για ενώσεις με υψηλά σημεία βρασμού και μία πιο παχιά στατική φάση (1,0 μm) παρέχει καλύτερη συγκράτηση σε ενώσεις με χαμηλότερα σημεία βρασμού.



Σχήμα 1.6 Υλικά που χρησιμοποιούνται ως στατικές φάσεις

1.7 Συστήματα ανίχνευσης

Ένα μεγάλο πλεονέκτημα της GC είναι η ποικιλία των ανιχνευτών που είναι διαθέσιμοι. Αυτοί περιλαμβάνουν τους καθολικούς ανιχνευτές, όπως οι ανιχνευτές ιοντισμού φλόγας και οι εκλεκτικοί ανιχνευτές, όπως οι φωτομετρικοί και θερμοϊοντικοί ανιχνευτές φλογών.

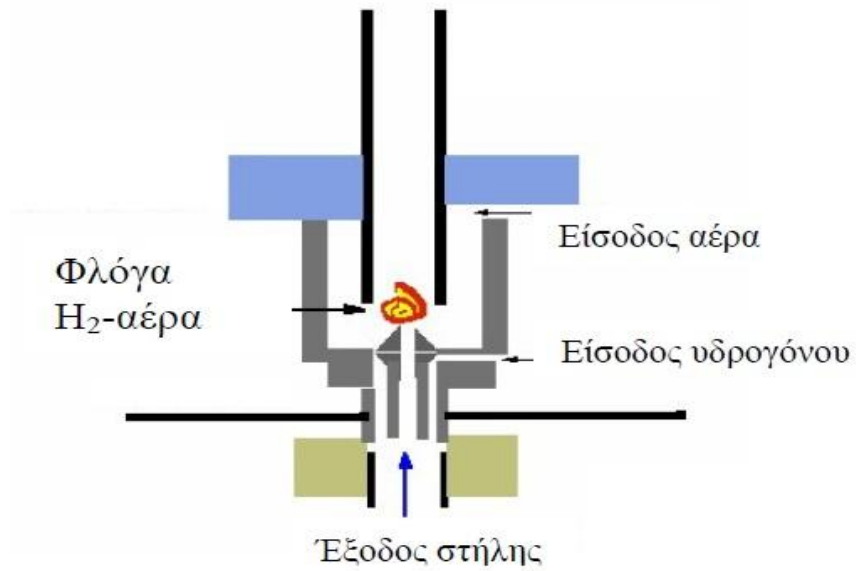
Ο ιδανικός ανιχνευτής ενός αεριοχρωματογράφου θα πρέπει να διαθέτει:

1. Ικανοποιητική ευαισθησία. Οι ευαισθησίες των σύγχρονων ανιχνευτών κυμαίνονται στη περιοχή των 10^{-8} - 10^{-15} g ουσίας/s.
2. Σταθερότητα και επαναληψιμότητα.
3. Γραμμική απόκριση.
4. Περιοχή θερμοκρασιών λειτουργίας από τη θερμοκρασία δωματίου μέχρι τουλάχιστον 400 °C.
5. Σύντομους χρόνους απόκρισης ανεξάρτητους από την ταχύτητα ροής.
6. Εξαιρετική αξιοπιστία και ευκολία στη χρήση.
7. Παρόμοια απόκριση προς όλες τις διαχωριζόμενες ουσίες ή εκλεκτική απόκριση προς τη προσδιοριζόμενη ουσία.
8. Να μην καταστρέφει το δείγμα.

1.7.1 Ανιχνευτές ιοντισμού φλόγας (FID)

Οι περισσότερες οργανικές ενώσεις όταν πυρολυθούν στη θερμοκρασία φλόγας υδρογόνου / αέρα, παράγουν ιόντα και ηλεκτρόνια, τα οποία άγουν τον ηλεκτρισμό μέσω της φλόγας. Μεταξύ του ακροφύσιου του καυστήρα και ενός ηλεκτροδίου – συλλέκτη πάνω ακριβώς από τη φλόγα εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού (σχήμα 1.7). Ο ανιχνευτής δεν αποκρίνεται καθόλου σε μη καύσιμα αέρια, H₂O, CO₂, SO₂, NO_x. Οι ιδιότητες αυτές καθιστούν τον FID έναν πολύ χρήσιμο

γενικό ανιχνευτή για ανάλυση των περισσότερων οργανικών δειγμάτων, περιλαμβανόμενων και εκείνων που έχουν μολυνθεί με ύδωρ και με οξείδια του αζώτου και του θείου. Ο FID έχει μεγάλη ευαισθησία (10^{-13} g/s), μεγάλη γραμμική περιοχή (10^7) και χαμηλό θόρυβο.



Σχήμα 1.7 Ανιχνευτής ιοντισμού φλόγας (FID)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΝΤΙΣΤΡΕΦΟΜΕΝΗΣ ΡΟΗΣ

2.1 Εισαγωγή

Όπως έχει αναφερθεί στο πρώτο κεφάλαιο, η αεριοχρωματογραφία στηρίζεται στην ύπαρξη μιας κινούμενης φάσης, του φέροντος αερίου. Επίσης, είναι γνωστό ότι η γραμμική ταχύτητα της αέριας φάσης v ή η ογκομετρική ταχύτητα ροής της $V = a_G v$ παραμένουν σταθερές κατά τη διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων στις περισσότερες αεροχρωματογραφικές μελέτες ή αναλυτικές εφαρμογές. Ακόμα, έχει αναφερθεί ότι ακολουθώντας τον προγραμματισμό της θερμοκρασίας, έχουμε και προγραμματισμό της ροής του φέροντος αερίου σε χρωματογραφικές αναλύσεις. Όμως, παρά την μεγάλη ανάπτυξη των διαφόρων μοντέλων προγραμματισμού και την ύπαρξη διαφόρων μονάδων που επιτρέπουν τη χρήση της ανωτέρω τεχνικής, η χρήση της περιορίζεται σε αναλυτικές εφαρμογές.

Εκτός από τον προγραμματισμό της ροής, υπάρχουν και δύο άλλες τεχνικές διαταραχής της ροής του φέροντος αερίου. Αυτές είναι, η χρωματογραφία διακοπτόμενης ροής και η χρωματογραφία αναστρεφόμενης ροής. Οι δύο αυτές τεχνικές είναι απλές στην εφαρμογή και συνίστανται, η μεν πρώτη στη διακοπή της ροής του φέροντος αερίου για μικρά χρονικά διαστήματα, ενώ η δεύτερη στην αναστροφή της διεύθυνσης της ροής του φέροντος αερίου από καιρό σε καιρό.

Οι πρώτοι που χρησιμοποίησαν τη διακοπή της ροής του φέροντος αερίου, ήταν οι Knox και McLaren. Σκοπός τους ήταν η δημιουργία διευρυμένων χρωματογραφικών κορυφών, για τη μέτρηση συντελεστών διάχυσης αερίων. Όμως, η τεχνική διακοπτόμενης ροής εισήχθη ουσιαστικά το 1967 από τον Phillips και τους συνεργάτες του, όχι με σκοπό τη διεύρυνση ήδη υπάρχοντων χρωματογραφικών κορυφών, αλλά για τη δημιουργία νέων στενών και συμμετρικών κορυφών επάνω σε μια ασύμμετρη καμπύλη έκλυσης, η οποία δημιουργείται λόγω χημικής αντίδρασης που συμβαίνει στη χρωματογραφική στήλη.

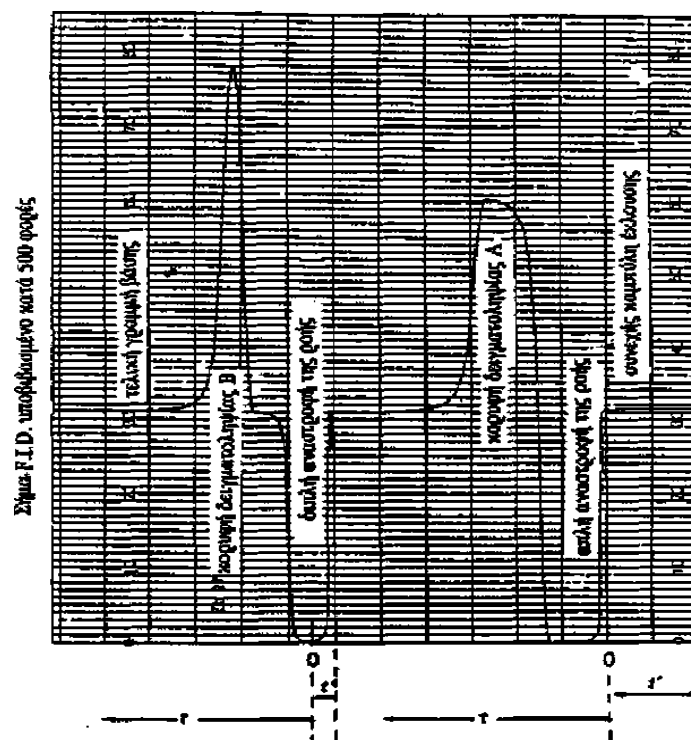
Η τεχνική της αναστρεφόμενης ροής ανακαλύφθηκε από τον Κατσάνο και τους συνεργάτες του το 1980 στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας του Πανεπιστημίου Πατρών. Είναι μια μέθοδος που επιτρέπει τον προσδιορισμό φυσικοχημικών μεγεθών και συνίσταται στην απλή ή διπλή αναστροφή της διεύθυνσης της ροής του φέροντος αερίου, σε διάφορες χρονικές στιγμές. Αυτό επιτυγχάνεται με τη βοήθεια μιας βαλβίδας τεσσάρων ή έξι θυρών και δύο θέσεων.

Όταν το φέρον αέριο περιέχει και άλλες ουσίες, που καταγράφονται από τον ανιχνευτή του χρωματογράφου, η αναστροφή της ροής δημιουργεί διαταραχές στην καμπύλη έκλυσης, που έχουν τη μορφή χρωματογραφικών κορυφών και τις ονομάζουμε κορυφές δειγματοληψίας (Σχήμα 1.8). Η κορυφή που σημειώνεται με Α, οφείλεται σε απλή αναστροφή της ροής, ενώ αυτή που σημειώνεται

με Β οφείλεται σε διπλή αναστροφή της ροής για μικρό χρόνο t και στη συνέχεια επαναφορά στην αρχική διεύθυνση ροής.

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

Η τεχνική της αναστρεφόμενης ροής έχει εφαρμοσθεί με επιτυχία στη μελέτη της ετερογενούς κατάλυσης, συντελεστών διάχυσης και συντελεστών μεταφοράς μάζας, ομογενούς κατάλυσης, σταθερών προσρόφησης, αλληλεπίδραση μεταξύ των συστατικών σε τροποποιημένους προσροφητές, κινητική ξήρανσης καταλυτών, σχετικών μοριακών αποκρίσεων, μοριακών διαμέτρων και κρίσιμων όγκων αερίων, παραμέτρων Lennard-Jones, συντελεστών ταχύτητας εξαέρωσης καθαρών υγρών, συντελεστών ενεργότητας καθαρών υγρών, παραμέτρου σε δυαδικά υγρά μίγματα, διαλυμάτων πολυμερών, του πορώδους, της αλληλεπίδρασης μαρμάρου διοξειδίου του θείου και διοξειδίου του αζώτου, μελέτη της αλκοολικής ζύμωσης.

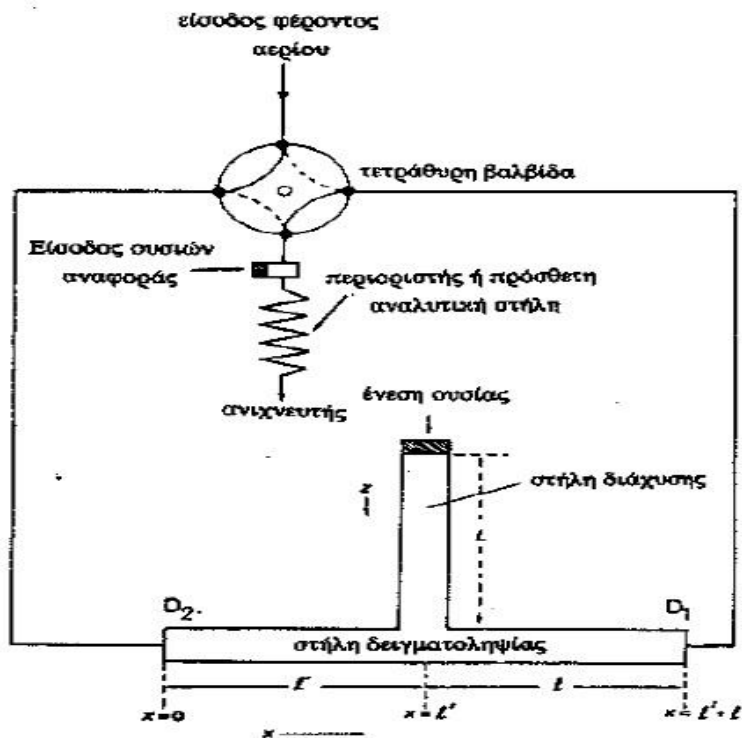


Σχήμα 1.8 Κορυφές δειγματοληψίας, που δημιουργούνται από την αναστροφή της ροής του φέροντας αερίου He το οποίο περιείχε μικρό ποσό π-επτανίου.

2.2 Συσκευές και πειραματική διάταξη.

Η πειραματική διάταξη της τεχνικής της αναστρεφόμενης ροής είναι πολύ απλή και αποτελείται γενικά από τα ακόλουθα μέρη:

1. Έναν απλό αεριοχρωματογράφο, εφοδιασμένο με τον κατάλληλο ανιχνευτή για την ανίχνευση της ουσίας, π.χ. ιονισμού φλόγας, θερμικής αγωγιμότητας, φλογοφωτομετρικό, σύλληψης ηλεκτρονίων κ.τ.λ.
2. Μια στήλη δειγματοληψίας (sampling column), κατασκευασμένη από γυαλί, ανοξείδωτο χάλυβα ή άλλο υλικό οποιασδήποτε διαμέτρου (συνήθως 1/4 in) και συνολικού μήκους 0,8-2,5 m , ανάλογα με την εφαρμογή. Αυτή η στήλη είναι κενή ή γεμάτη από χρωματογραφικό υλικό ή καταλύτη ή και τα δυο μαζί. Η στήλη δειγματοληψίας είναι τοποθετημένη μέσα στον κλίβανο του χρωματογράφου.
3. Μια 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 (30-100 cm). Η στήλη διάχυσης μπορεί να είναι ευθεία ή κεκαμμένη, μέσα ή έξω από τον κλίβανο του χρωματογράφου.
4. Το κελί δειγματοληψίας (sampling cell) το οποίο αποτελούν η στήλη δειγματοληψίας και η στήλη διάχυσης. Αυτό συνδέεται με την 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 μιας τετράθυρης ή εξάθυρης βαλβίδας, η οποία συνδέει τα δυο άκρα D_1 και D_2 της στήλης δειγματοληψίας με την είσοδο του φέροντος αερίου και τον ανιχνευτή, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.9.



Σχήμα 1.9 Σχηματική αναπαράσταση των στηλών και των συνθέσεων στην τεχνική αναστρεφόμενης ροής.

Όταν η βαλβίδα είναι στη θέση που δείχνουν οι πλήρεις γραμμές, το 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 αντιστρέφεται και εισέρχεται από το D_1 και εξέρχεται από το D_2 .

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

Ο διαχωρισμός των διαφόρων συστατικών, που περιέχονται στο φέρον αέριο, επιτυγχάνεται με πλήρωση της στήλης δειγματοληψίας με κατάλληλο χρωματογραφικό υλικό ή -όταν η στήλη δειγματοληψίας είναι κενή- με μια πρόσθετη αναλυτική στήλη στη θέση του περιοριστή, ο οποίος δεν χρειάζεται τώρα. Η πρόσθετη στήλη μπορεί να τοποθετηθεί στον ίδιο κλίβανο με όλο το κελί 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 μία διεύθυνση. Η στήλη διάχυσης βέβαια είναι γεμάτη με φέρον αέριο, το οποίο είναι στατικό.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΜΑΖΑΣ

3.1 Διάχυση

Η διάχυση (diffusion) είναι η μετακίνηση μάζας μέσα στο υλικό λόγω της θερμικής διέγερσης των ατόμων του και αποτελεί έναν από τους πιο σημαντικούς μηχανισμούς που ελέγχουν την κινητική μιας μεταλλουργικής διεργασίας ή ενός μετασχηματισμού φάσεων. Αποτέλεσμα της διάχυσης είναι η ανάμιξη ατόμων της ίδιας ή διαφορετικών ουσιών μέσω τυχαίας θερμικής κίνησής τους. Η κινούσα δύναμη για τη διάχυση είναι η βάθμωση (gradient) του χημικού δυναμικού ενός συστατικού, που στις περισσότερες περιπτώσεις είναι ανάλογο με τη βάθμωση της συγκεντρώσεως. Πολλές φορές οι μετακινήσεις των ατόμων πραγματοποιούνται μέσα από δρόμους γρήγορης διαχύσεως, όπως είναι τα σύνορα των κόκκων και οι γραμμοαταξίες. Σύμφωνα με τον 1ο νόμο του Fick η ροή ενός συστατικού είναι ανάλογη με τη βάθμωση της συγκεντρώσεως. Ο συντελεστής αναλογίας ονομάζεται συντελεστής διαχύσεως και εξαρτάται από τη θερμοκρασία και από τη σύσταση. Η χρονική μεταβολή του προφίλ συγκεντρώσεως ενός συστατικού περιγράφεται από το 2ο νόμο του Fick. Ο προσδιορισμός του προφίλ πραγματοποιείται με λύση της εξίσωσης διαχύσεως. Στα στερεά διαλύματα αντικαταστάσεως η διάχυση προκαλεί μακροσκοπική ροή μάζας (επίδραση Kirkendall). Στην περίπτωση αυτή είναι προτιμότερο η περιγραφή του 2ου νόμου του Fick να γίνεται με τη χρήση του συντελεστή ενδοδιαχύσεως, που είναι δυνατόν να προσδιοριστεί σαν συνάρτηση της συστάσεως με την ανάλυση Matano. Η διάχυση αποτελεί τον κύριο μηχανισμό για την πραγματοποίηση των διαχυτικών μετασχηματισμών των φάσεων στα μεταλλικά κράματα και συμβάλει στη διαμόρφωση της δομής των χυτών κατά την στερεοποίηση των μετάλλων. Η διάχυση παίζει σημαντικό ρόλο στην πλαστική παραμόρφωση των μετάλλων σε υψηλές θερμοκρασίες (ερπυσμός). Επίσης με την βοήθεια της διαχύσεως πραγματοποιούνται πολλές θερμικές και επιφανειακές κατεργασίες, όπως η ενανθράκωση και η εναζώτωση.

3.3 Διάχυση παρεμβολής - Οι νόμοι του Fick

3.3.1 Ο 1ος νόμος του Fick - Ο συντελεστής διαχύσεως

Στην παράγραφο αυτή θα συσχετίσουμε τη ροή των ατόμων παρεμβολής με τη βάθμωση (gradient) της συγκεντρώσεως. Θεωρούμε ότι η διάχυση πραγματοποιείται με *άλματα* των ατόμων σε κενές θέσεις παρεμβολής.

$$J = -D \cdot \frac{dC}{dx}$$

όπου:

J : η “καθαρή” ροή ατόμων

dC/dx : η βάρθρωση της συγκέντρωσης διαχεομένων ατόμων

D : ο συντελεστής διάχυσης, ο οποίος εκφράζει την ικανότητα των ατόμων προς διάχυση

Το πρόσημο (−) στην παραπάνω σχέση τίθεται για να δηλώσει φορά της διάχυσης από θέσεις μεγαλύτερης συγκέντρωσης ατόμων διαχεομένου στοιχείου προς θέσεις μικρότερης συγκέντρωσης

3.3.2 Ο 2ος νόμος του Fick

Τις περισσότερες φορές ενδιαφερόμαστε να υπολογίσουμε το πώς μεταβάλλεται η συγκέντρωση c των ατόμων σε οποιοδήποτε σημείο με το χρόνο, όταν δηλαδή δεν έχουμε μόνιμη κατάσταση.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

όπου:

C : η συγκέντρωση διαχεόμενων ατόμων

x : η απόσταση

t : ο χρόνος

D : ο συντελεστής διάχυσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΜΥΛΟ ΚΑΙ ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

4.1 ΓΕΝΙΚΑ

Το άμυλο είναι ένας από τους πολυσακχαρίτες και αποτελείται από δεκάδες χιλιάδες μόρια γλυκόζης, τα οποία ενώνονται μεταξύ τους με τον αποκαλούμενο "γλυκοζιτικό δεσμό" σχηματίζοντας μια σπειροειδή και διακλαδισμένη αλυσίδα. Το άμυλο συναντάται σε μορφή αμυλοκόκκων οι οποίοι περιλαμβάνουν την αμυλόζη (πολλά μόρια γλυκόζης σε ευθεία διάταξη) και την αμυλοπικτίνη (πολλά μόρια γλυκόζης σε διακλαδισμένη διάταξη) και αποτελεί τον αποταμιευτικό πολυσακχαρίτη των φυτών με αποτέλεσμα όταν διασπάται να αποδίδει μόρια γλυκόζης τα οποία το φυτό χρησιμοποιεί ως μόρια για την παραγωγή ενέργειας. Είναι γνωστό ότι το άμυλο μπορεί να αλληλεπιδράσει με υποκαταστάτες (ligands) όπως ιώδιο, γαλακτωματοποιητές ή αρωματικές ενώσεις. Ένας τύπος φυσικοχημικής αλληλεπίδρασης μπορεί να είναι ο σχηματισμός συμπλόκων εγκλεισμού. Ο σχηματισμός συμπλόκων εγκλεισμού φαίνεται να επηρεάζει την υφή: πρώτα κατά τη διάρκεια της ζελατινοποίησης και δεύτερον μετά τη διαδικασία υποβάθμισης. Η προσθήκη συμπλόκων λιπιδίων στο άμυλο επηρεάζει τη διόγκωση του αμύλου, τη θερμοκρασία ζελατινοποίησης και το ιξώδες (Eliasson 1986, Krog 1973).

Μετρήσεις ταλάντωσης έδειξαν ότι υπήρξε καθυστέρηση στην αύξηση του ιξώδους κατά τη διάρκεια της ζελατινοποίησης και η θερμοκρασία ζελατινοποίησης αυξάνεται (Eliasson 1986), επίσης όπως ανέφεραν οι Eliasson και Krog (1985) υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της υφής των ζυμών με βάση το άμυλο και το ποσό του λιπιδίου αμυλόζης που περιείχαν. Πολυάριθμες μελέτες έχουν διεξαχθεί σχετικά με την επίδραση της προσθήκης μονο-γλυκερίδιων στις ρεολογικές ιδιότητες των συστημάτων με βάση το άμυλο (Hoover και Hadziyev 1981). Τα αναφερόμενα αποτελέσματα ήταν συχνά αντιφατικά λόγω της ποικιλίας των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν. Ο Ραφαηλίδης (1993) έδειξε ότι η ακαμψία μερικών gel που παρήχθησαν από άμυλο αραβοσίτου στο οποίο είχαν αφαιρεθεί τα λίπη και τα εξωγενή λιπαρά οξέα, αυξήθηκε όταν η περιεκτικότητα σε λιπαρά οξέα έφθασε σε κορεσμό στην αναλογία λιπαρό οξύ/αμυλόζη.

Στην παρούσα εργασία ασχοληθήκαμε με διάφορα είδη αμύλου (καλαμποκιού, σίτου, τροποποιημένο, ρυζιού, πατάτας) προκειμένου να μελετήσουμε το βαθμό αλληλεπίδρασης του καθενός από αυτά με διάφορες αρωματικές ενώσεις σε διαφορετικές θερμοκρασίες συναρτήσεως του χρόνου. Παρακάτω παρουσιάζονται συνοπτικά τα κύρια χαρακτηριστικά τους:

4.1.1 Άμυλο καλαμποκιού

Το άμυλο καλαμποκιού είναι ένας υδρογονάνθρακας ο οποίος συντίθεται μέσω του πολυμερισμού του μορίου D-glucose ($C_6H_{10}O_5$). Παρασκευάζεται με την διαδικασία του υγρού αλέσματος του καλαμποκιού και περιέχει 28% αμυλόζη και 72% βαμυλοπεκτίνη. Χρησιμοποιείται ευρέως στην βιομηχανία τροφίμων. Το άμυλο καλαμποκιού δεν μπορεί να διαλυθεί σε κρύο νερό αλλά μπορεί να παραμείνει ως εναιώρημα μετά την πρόσμιξη. Μετά την αύξηση της θερμοκρασίας ή μέσα σε αλκαλικό περιβάλλον οι κόκκοι του αμύλου καλαμποκιού απορροφούν νερό, κάνουν φουσκάλες και διασκορπίζονται. Η ολοκληρωτική αποσύνθεση ωστόσο, συμβαίνει σε θερμοκρασίες από 100 έως 160 βαθμούς.

Αυτό το προϊόν έχει μεγάλη σημασία για την βιομηχανία τροφίμων καθώς μπορεί να συνεισφέρει στην δίαιτα με την ισχυρή περιεκτικότητά του σε λιπαρά και να αντικαταστήσει άλλα προϊόντα χαμηλών λιπαρών.

4.1.2 Άμυλο σίτου (Wheat starch)

Το άμυλο σίτου, όπως δηλώνει και η ονομασία του, είναι ένα άμυλο που γίνεται από σιτάρι. Εάν σε κάποιο τρόφιμο χρησιμοποιείται άμυλο σίτου, θα πρέπει να εμφανιστεί στην ετικέτα του τροφίμου η ένδειξη «σιτάρι». Αν και η επεξεργασία αφαιρεί συχνά τη γλουτένη, πάντα μπορεί να παραμείνει κάποια υπόλοιπη ποσότητα, οπότε το άμυλο σίτου δεν θεωρείται ελεύθερο γλουτένης. Το σιτάρι είναι μοναδικό ανάμεσα στα άλλα σιτηρά γιατί το αλεύρι του όταν αναμιγνύεται με το νερό μπορεί να σχηματίσει ένα συνεκτικό ζυμάρι. Επιπλέον το ζυμάρι που προέρχεται από άλευρο σιταριού είναι ικανό - περισσότερο από οποιοδήποτε άλευρο άλλου είδους σιτηρού - να συγκρατήσει το διοξείδιο του άνθρακα της ζύμωσης κατά τη διαδικασία της παρασκευής του ψωμιού. Αυτή η ιδιότητα είναι ιδιαίτερα σημαντική για την παραγωγή ενός προϊόντος με ψίχα που να έχει ομοιογενή δομή. Πολλοί τύποι σιταριού καλλιεργούνται σ' όλο τον κόσμο αλλά μόνο δύο γενετικοί τύποι σιταριού καλλιεργούνται σε εμπορική κλίμακα: ο *triticum aestivum* (κοινός σίτος) και ο *triticum durum* (σκληρός σίτος). Ειδικότερα ο κοινός σίτος, διαιρείται περαιτέρω σε δυνατό και μαλακό είδος ανάλογα με την περιεκτικότητά του κόκκου σε πρωτεΐνη.

4.1.3 Τροποποιημένο άμυλο

Το τροποποιημένο άμυλο, το οποίο δεν είναι γενετικά τροποποιημένο τρόφιμο, προέρχεται από επεξεργασία του αρχικού αμύλου είτε με φυσικές είτε με ενζυματικές είτε με χημικές μεθόδους, με

στόχο την αλλαγή των ιδιοτήτων της αρχικής πρώτης ύλης. Το τροποποιημένο άμυλο χρησιμοποιείται σχεδόν εξ ίσου με το αρχικό σε πολλές εφαρμογές ως παράγοντας διόγκωσης, ως σταθεροποιητής ή γαλακτωματοποιητής. Χρησιμοποιείται, επίσης, σε φαρμακευτικά σκευάσματα ως έκδοχο, κυρίως σε δισκία ή ταμπλέτες, και ως παράγοντας δέσμευσης σε τύπους χαρτιού με ειδικές επικαλύψεις.

4.1.4 Άμυλο από ρύζι

Κατά τη διαδικασία της άλεσης του κόκκου ρυζιού αφαιρούνται τα εξωτερικά λέπυρα και τα πίτυρα, ενώ συμβαίνει και μικρής έκτασης θραύση του ενδοσπερμίου. Η ποιότητα άλεσης του ρυζιού εξαρτάται από την απόδοση σε ολόκληρους κόκκους. Η άλεση επηρεάζει πολύ τη σύνθεση του ρυζιού. Επειδή οι λιπαρές ουσίες, οι ίνες, η τέφρα και η βιταμίνη Β μειώνονται από την επιφάνεια προς τον πυρήνα του κόκκου, η μεγαλύτερη ποσότητά τους αφαιρείται με το πίτυρο το οποίο χρησιμοποιείται κυρίως ως συστατικό ζωοτροφών. Οι θερμίδες που προέρχονται ουσιαστικά από το άμυλο διατηρούνται στο αλεσμένο ρύζι όπως επίσης και η περισσότερη πρωτεΐνη που συγκεντρώνεται μεταξύ του πτύρου και των αμυλούχων στρωμάτων. Ένα σημαντικό πρόβλημα κατά την άλεση αλλά και τη συγκομιδή είναι οι σπασμένοι κόκκοι, καθώς εξαιτίας τους μειώνεται η εμφάνιση, η ποιότητα και η αξία του τελικού προϊόντος. Με την εφαρμογή όμως υδροθερμικής επεξεργασίας κατά την άλεση επιτυγχάνεται ελάττωση της θραυστικότητας των κόκκων.

4.1.5 Άμυλο από πατάτα

Το άμυλο πατάτας είναι ένα συστατικό το οποίο εξάγεται από τα τοιχώματα των μορίων της πατάτας μέσα από μια εκτενή διαδικασία η οποία περιλαμβάνει πλύσιμο, βράσιμο και διαχωρισμό. Έχει την μορφή πολύ λεπτής λευκής σκόνης, αποτελεί βασικό συστατικό της σημερινής διατροφής και είναι κατάλληλο για χρήση σε υψηλές θερμοκρασίες χωρίς την αλλοίωση της δομής του λόγω υψηλού σημείου ζελατινοποίησης. Χρησιμοποιείται ευρύτατα σε φυσική όσο και τροποποιημένη μορφή σαν πηγή υδατανθράκων, πηκτικό, σταθεροποιητής ή συνδετικό και βρίσκει εφαρμογές τόσο στην παραγωγή τροφίμων όσο και στην παρασκευή φαρμάκων. Επίσης το άμυλο πατάτας δεν περιέχει γλουτένη.

4.2 ΓΕΝΙΚΑ

Αρωματικές ενώσεις (flavourings) είναι οι ουσίες («φυσικές» και «τεχνητές»), οι οποίες δεν προορίζονται/αναμένονται να καταναλωθούν ως έχουν, αλλά προστίθενται στα τρόφιμα ώστε στα τελικά παραγόμενα προϊόντα, να:

- προσδώσουν συγκεκριμένο άρωμα ή/και γεύση (τέτοια χρήση για παράδειγμα είναι η προσθήκη εκχυλισμάτων εσπεριδοειδών για την παραγωγή αρωματισμένων μη αλκοολούχων ποτών) ή
- μεταβάλουν/τροποποιούν το άρωμα ή/και τη γεύση, στην περίπτωση κατά την οποία η παραγωγική διαδικασία (όπως η θερμική επεξεργασία) έχει αλλοιώσει τα αυτά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (τέτοια χρήση για παράδειγμα αφορά η προσθήκη αρώματος βανίλιας/εκχυλισμάτων φρούτων σε επιδόρπια γιαουρτιού).

Οι αρωματικές ενώσεις σπανίως κατασκευάζονται από σπόρους που περιέχουν γλουτένη. Αν παρόλα αυτά, χρησιμοποιείται σιτάρι για την κατασκευή μιας αρωματικής ένωσης, τότε θα πρέπει να αναγράφεται στην ετικέτα. Κάποιες αρωματικές ενώσεις γίνονται από αιθανόλη που προέρχεται από σιτάρι. Σε αυτήν την περίπτωση, η αρωματική ένωση είναι ελεύθερη γλουτένης, επειδή η αιθανόλη υπόκειται σε απόσταξη, η οποία απόσταξη απομακρύνει τη γλουτένη.

Οι αρωματικές ενώσεις έχουν μακρά ιστορία ασφαλούς χρήσης στη βιομηχανία τροφίμων και χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον σε ζαχαρώδη, αναψυκτικά, δημητριακά, εκλεκτά αρτοσκευάσματα (όπως κέικ) και επιδόρπια γιαουρτιού για την απόδοση συγκεκριμένης γεύσης ή/και αρώματος. Συνήθως οι αρωματικές ύλες επιτυγχάνουν το τεχνολογικό τους αποτέλεσμα σε πολύ μικρές ποσότητες χρήσης, οπότε η έκθεση του καταναλωτή σε αυτές, μέσω της πρόσληψης τελικών προϊόντων, αναμένεται να είναι ιδιαίτερα χαμηλή. Σημειώνεται ότι σε καμία περίπτωση, οι αρωματικές ύλες δεν θα πρέπει να χρησιμοποιούνται κατά τρόπο παραπλανητικό για τον καταναλωτή σχετικά με θέματα που αφορούν μεταξύ άλλων τη φύση, τη φρεσκάδα, την ποιότητα των χρησιμοποιούμενων συστατικών, το φυσικό χαρακτήρα ενός προϊόντος ή της διαδικασίας παραγωγής, ή τη διατροφική αξία του προϊόντος. Οι αρωματικές ύλες χρησιμοποιούνται για να βελτιώσουν ή να τροποποιήσουν την οσμή ή/και τη γεύση των τροφίμων προς όφελος του καταναλωτή. Για το σκοπό αυτό, η ισχύουσα νομοθεσία προβλέπει ότι μπορούν να χρησιμοποιούνται:

Α) αρωματικές ύλες, οι οποίες χρησιμοποιούνται ή προορίζονται να χρησιμοποιηθούν εντός και επί των τροφίμων,

Β) συστατικά τροφίμων με αρωματικές ιδιότητες

Γ) τρόφιμα που περιέχουν αρωματικές ύλες ή/και πρώτες ύλες για συστατικά τροφίμων με αρωματικές ιδιότητες

Δ) πρώτες ύλες για αρωματικές ύλες ή/και πρώτες ύλες για συστατικά τροφίμων με αρωματικές ιδιότητες.

Οι αρωματικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι αυτές που παρουσιάζονται παρακάτω:

4.2.1 DI- ΛΕΜΟΝΕΝΙΟ (DL- limonene)

Το λεμονένιο είναι ένας κυκλικός υδρογονάνθρακας και ανήκει στην ομάδα των τερπενίων. Έχει χημικό τύπο $C_{10}H_{16}$ και μοριακό βάρος 136,24. Το d – λεμονένιο είναι ένα τερπένιο, άχρωμο με σημείο ζέσεως 175,5 ως 176°C. Έχει ειδικό βάρος 0,84 και τάση ατμών μικρότερη από 3 mm Hg στους 14,4°C . Αντιδρά με ισχυρά οξειδωτικά μέσα. Είναι μία ασύμμετρη ένωση και απαντάται στη φύση με τη μορφή του R-εναντιομερούς.

Λαμβάνεται από τη φλούδα των εσπεριδοειδών ως υποπροϊόν της διαδικασίας παραγωγής φρουτοχυμών, όπου εκτός από το έντονο άρωμα που δίνει στα εσπεριδοειδή συμβάλλει και στη γεύση των φρούτων. Για το λόγο αυτό βρίσκει πολλές εφαρμογές στη βιομηχανία τροφίμων ως βελτιωτικό γεύσης.

4.2.2 ΔΙΑΚΕΤΥΛΙΟ (DIACETYL)

Το διακετύλιο (2,3 βουτανοδιόνη) είναι μια οργανική ένωση με μοριακό τύπο ($C_4H_6O_2$). Πρόκειται για ένα πτητικό κίτρινο/ πράσινο υγρό με έντονη γεύση βουτύρου. Το διακετύλιο είναι ένα τεχνητό άρωμα βουτύρου που προστίθεται στις συσκευασίες ποπ-κορν για φούρνους μικροκυμάτων, στις μαργαρίνες αλλά και σε πολλά άλλα διατροφικά προϊόντα για να προσδώσει την ψευδαίσθηση γεύσης και μυρωδιάς φρέσκου βουτύρου στους καταναλωτές. Πολλά εργοστάσια παρασκευής τέτοιων προϊόντων στην Αμερική (Η.Π.Α) έχουν ήδη σταματήσει να χρησιμοποιούν το συνθετικό διακετύλιο επειδή έχει συνδεθεί με βλάβες του πνεύμονα των ατόμων που εργάζονται στα εργοστάσια αυτά. Σύμφωνα με το Κέντρο Ελέγχου και Πρόληψης Λοιμώξεων (Centers for Disease Control and Prevention) των Η.Π.Α. ακόμη και σύντομα χρονικά διαστήματα έκθεσης στο διακετύλιο μπορούν να προξενήσουν βαριά αποφρακτική βρογχιολίτιδα (Bronchiolitis Obliterans), μια προϊούσα πνευμονική βλάβη που σε μερικούς εργαζόμενους καταλήγει σε μη αναστρέψιμη καταστροφή των πνευμόνων και θάνατο.

4.2.3 Αλληλεπιδράσεις των αρωματικών ενώσεων με το άμυλο

Τα τρόφιμα είναι πολύπλοκα συστήματα πολλαπλών συστατικών τα οποία αποτελούνται από πτητικές και μη πτητικές ουσίες. Η γεύση ενός τροφίμου θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από οσμές που έγιναν αντιληπτές τόσο από την ανθρώπινη μύτη (ρινική), όσο και από το “πεδίο” στόμα-μύτη. Το αρωματικό προφίλ ενός τροφίμου είναι ένα σημαντικό κριτήριο για την τελική επιλογή του. Η δομή των τροφίμων μας, ιδίως η παρουσία των μακρομορίων, όπως για παράδειγμα πρωτεΐνες και πολυσακχαρίτες, επηρεάζουν την αίσθηση στο στόμα και την έκταση του απελευθερωθέντος αρώματος. Οι Buck και Axel (1991) εξήγησαν ότι η αίσθηση γεύσης προκαλείται από τα μόρια αρώματος που απελευθερώνονται στη φάση ατμών κατά τη διάρκεια της βρώσης του φαγητού και εν συνεχεία μεταφέρονται στο οσφρητικό επιθήλιο. Όπως έδειξαν ο Taylor και οι συνεργάτες του με δημοσίευση τους το 2000, η αντίληψη γεύσης μπορεί να οριστεί ως εξής:

Αντίληψη Γεύσης = Άρωμα + γεύση + αίσθηση στο στόμα + υφή + πόνος / ενόχληση.

Οι συγγραφείς αναφέρουν επίσης, ότι στην ιδανική περίπτωση, για να χαρακτηριστεί μια γεύση, είναι απαραίτητο να γίνει μέτρηση όλων αυτών των παραμέτρων. Όπως οι Taylor και Roberts (2004) δείχνουν, υπάρχουν τέσσερα επίπεδα αλληλεπίδρασης που πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά την ανάλυση μιας γεύσης:

- οι χημικές αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν στη μήτρα των τροφίμων
- οι μηχανικές / δομικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ τροφίμου και μάσησης με την απελευθέρωση ενώσεων
- οι περιφερειακές φυσιολογικές αλληλεπιδράσεις και
- οι γνωστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των γεύσεων, οσμών και αισθήσεων.

Η αλληλεπίδραση των συστατικών της μήτρας με την οσμή επηρεάζει τη διαλυτότητα και το συντελεστή κατανομής της. Εάν η μήτρα είναι ένα μείγμα δύο (ή περισσότερων) ενώσεων, η κατανομή της οσμής μεταξύ των δύο φάσεων θα εξαρτηθεί από την ποσοτική σύνθεση της μήτρας, η οποία διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στον έλεγχο της απελευθέρωσης αρώματος σε κάθε βήμα του διαχωρισμού του τροφίμου και της κατανάλωσής του.

Αλληλεπιδράσεις μεταξύ αρωματικών ενώσεων και πολυσακχαριτών χαμηλής περιεκτικότητας σε νερό έχουν ως επί το πλείστον μελετηθεί με στατικές μεθόδους. Η μήτρα εκτίθεται σε μια ατμόσφαιρα εμπλουτισμένη με την αρωματική ένωση. Όταν επιτευχθεί η ισορροπία, η ποσότητα της αρωματικής ένωσης που έχει προσροφηθεί στην μήτρα τροφίμων προσδιορίζεται με άμεση ανάλυση του υλικού, ή με ανάλυση υπερκείμενης φάσης.

Υπάρχει όμως και μια δυναμική τεχνική που μπορεί να χρησιμοποιηθεί: Η αντίστροφη αέρια χρωματογραφία (IGC). Η IGC περιλαμβάνει την έγχυση μιας γνωστής ποσότητας μιας αρωματικής ένωσης σε μία στήλη γεμισμένη με το υλικό που πρόκειται να δοκιμαστεί (σε αυτή την περίπτωση

άμυλο), η οποία στη συνέχεια τοποθετείται στο φούρνο ενός αέριου χρωματογράφου.

Σε σύγκριση με τις στατικές μεθόδους, η IGC επιτρέπει την πρόσβαση σε περισσότερες θερμοδυναμικές παραμέτρους ενώ αποτελεί και μια ταχύτερη τεχνική για τον προσδιορισμό των ισόθερμων προσρόφησης των αρωματικών ενώσεων στο άμυλο.

Τις τελευταίες δεκαετίες, η IGC έχει καταστεί μια ισχυρή τεχνική για την αξιολόγηση των ιδιοτήτων πολλών υλικών. Εκτός από τις θερμοδυναμικές παραμέτρους, η IGC παρέχει πληροφορίες για παραμέτρους όπως ο συντελεστής διάχυσης, καθώς και αρκετές φυσικοχημικές ιδιότητες των υλικών, όπως η επιφανειακή ενέργεια, οι μεταβολές φάσεων, η κρυσταλλικότητα και άλλες. Η IGC έχει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών: σε φαρμακευτικά προϊόντα, σε φυσικά και συνθετικά πολυμερή, σε τρόφιμα και τα συστατικά τους, σε αρώματα γεύσης και αρώματα γενικά, σε ανόργανα άλατα κ.τ.λ. Με την εμφάνιση των πρώτων εμπορικών χρωματογράφων αντίστροφης ροής, η IGC γίνεται ολοένα και πιο δημοφιλής. Η IGC έχει επεκταθεί στη φαρμακευτική βιομηχανία, και μπορεί κάλλιστα να κάνει το ίδιο και στον τομέα των τροφίμων. Στην επιστήμη των τροφίμων, η IGC έχει ως επί το πλείστον χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση της απορρόφησης του νερού σε ξηρά τρόφιμα όπως τα μπισκότα, το διαλυτό καφέ, τα αμυλούχα προϊόντα, την πηκτίνη, ή την προσρόφηση των αρωματικών συστατικών από την πολυμερή συσκευασία τροφίμων. Λίγοι συγγραφείς έχουν χρησιμοποιήσει την IGC για να μελετήσουν την αλληλεπίδραση μεταξύ αρωματικών ενώσεων και τροφίμων. Το κυριότερο μειονέκτημα της IGC είναι η αφυδάτωση που συμβαίνει στη στατικής φάση κατά τη διάρκεια του πειράματος. Καθώς το νερό παίζει σημαντικό ρόλο στην αλληλεπίδραση αρώματος-τρόφιμου, είναι σημαντικό να ελέγχεται αυτή η παράμετρος. Πρόσφατα, η τεχνική IGC βελτιώθηκε με την υγροποίηση του αερίου φορέα ώστε να υπάρξει μείωση στη αφυδάτωση της μήτρας.

Οι γεύσεις παίζουν έναν πολύ σημαντικό ρόλο στο κατά πόσο θα υπάρξει αποδοχή ενός τροφίμου από τους καταναλωτές. Η αντίληψη των αρωματικών συστατικών σχετίζεται άμεσα με το βαθμό ύπαρξης τους σε αέρια φάση πάνω από το τρόφιμο (υπερκείμενη φάση). Η απελευθέρωση των μορίων αρώματος από το τρόφιμο στον υπερκείμενο χώρο εξαρτάται κυρίως από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών των τροφίμων και των αρωματικών ενώσεων. Το άμυλο είναι ένα από τα συστατικά των τροφίμων που είναι γνωστό για την ικανότητά του να αλληλεπιδρά με αρωματικές ενώσεις. Πιο συγκεκριμένα, το γραμμικό κλάσμα του, η αμυλόζη, έχει την ικανότητα να σχηματίζει σύμπλοκα με πολλές οργανικές ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους. Για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα, μελετήθηκαν μόνο σύμπλοκα με αμυλόζη, πιθανώς επειδή μπορούν να απομονωθούν με καταβύθιση άμυλου που ακολουθείται από λυοφιλίωση. Πιο πρόσφατα, πολλοί ερευνητές παρατήρησαν ύπαρξη αλληλεπιδράσεων στις οποίες συμμετείχαν μόρια αμυλοπηκτίνης, αλλά όλες αυτές οι μελέτες διεξήχθησαν σε απλά πειραματικά συστήματα.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1. Όργανα, Συσκευές και Χημικές ουσίες

- Αέριος χρωματογράφος αναστρεφόμενης ροής
- 1 γυάλινο δοχείο
- 1 μικροσύριγγα (10 μ l)
- Ακετόνη
- DL- limonene
- Diacetyl

5.2. Πειραματική Διαδικασία

Τα στάδια για την διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν τα εξής:

1. Τοποθέτηση γυάλινου δοχείου στο κάτω άκρο της στήλης και τοποθέτηση του αμύλου που θέλουμε να αναλύσουμε .
2. Μηδενισμός του ενισχυτή και του καταγραφέα.
3. Ρύθμιση της θερμοκρασίας στην επιθυμητή τιμή.
4. Ρύθμιση της ροής ηλίου, αέρα και υδρογόνου στις επιθυμητές τιμές.
5. Άναμμα της φλόγας του F.I.D.
6. Μηδενισμός του σήματος της φλόγας
7. Ένεση 1 μ l της εκάστοτε αρωματικής ουσίας που θέλουμε να αναλύσουμε και ταυτόχρονη έναρξη του χρονόμετρου και καταγραφή του χρόνου.
8. Αναμονή εμφάνισης κορυφών δειγματοληψίας, με αναστροφή σε συγκεκριμένους χρόνους t και για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα.
9. Μετά το τέλος των πειραμάτων αποσυνδέεται το γυάλινο δοχείο από την στήλη διάχυσης και στη θέση του τοποθετείται πώμα, αφήνοντας το φέρον αέριο να διαρρέει το σύστημα μέχρι να καθαρίσει.
10. Διακοπή των αερίων της φλόγας του καταγραφέα, του προγραμματιστή θερμοκρασίας και του ενισχυτή.

Τα πειράματα έγιναν σε θερμοκρασίες 30° C, 40° C, 50° C, 60° C.

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων στα πειράματά μας, χρησιμοποιήθηκαν οι τέσσερις βασικές εξισώσεις που παρουσιάζονται παρακάτω:

Πρώτον, η τοπική ισόθερμος απορρόφησης

$$c_s^* = \frac{n_s}{a_s} \delta(y - L_2) + \frac{a_y}{a_s} k_1 \int_0^t c_y(\tau) d\tau \quad (1)$$

Δεύτερον, η εξίσωση ισοζυγίου μάζας στην αέρια περιοχή Z της στήλης διάχυσης:

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

Τρίτον, η εξίσωση ισοζυγίου μάζας στην περιοχή y της στήλης διάχυσης, όπου προστίθεται το άμυλο:

$$\frac{\partial c_y}{\partial t} = D_y \frac{\partial^2 c_y}{\partial y^2} - k_R \frac{a_s}{a_y} (c_s^* - c_s) \quad (3)$$

και τέλος ο ρυθμός μεταβολής της προσροφηθείσας συγκέντρωσης

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = k_R (c_s^* - c_s) - k_2 c_s \quad (4)$$

Είναι γνωστό ότι ο υπολογισμός των φυσικοχημικών παραμέτρων που βασίζεται σε μια θεωρητική ανάλυση της ζώνης διάχυσης λαμβάνεται με τη γραφική παράσταση $H^{1/M}$ ή $(1/M) \ln H$ συναρτήσει του χρόνου σε λεπτά, όπου το M (αδιάστατο) είναι ο συντελεστής απόκρισης για τον ανιχνευτή (1 για τη γραμμική FID) και το t είναι ο χρόνος κατά τον οποίο πραγματοποιείται η αναστροφή της ροής.

Το ύψος H (σε αυθαίρετες μονάδες, έστω cm) είναι ανάλογο προς τη συγκέντρωση $c(l',t)$, $H^{1/M} = g c(l', t)$, όπου $c(l', t)$, είναι η συγκέντρωση του ρύπου, mol cm^{-3} , μετρημένη στο σημείο σύνδεσης της στήλης δειγματοληψίας με τη στήλη διάχυσης, και το g είναι ο συντελεστής βαθμονόμησης του ανιχνευτή, εκατοστά ανά mol cm^{-3} .

Λαμβάνοντας υπόψη τις αρχικές συνθήκες και τις οριακές συνθήκες, το σύστημα των παραπάνω διαφορικών εξισώσεων (1)-(4) επιλύθηκε καταλήγοντας στην εξίσωση:

$$H^{1/M} = g c(l', t) = \sum_{i=1}^3 A_i \exp(B_i t) \quad (5)$$

η οποία περιγράφει τις ζώνες διάχυσης.

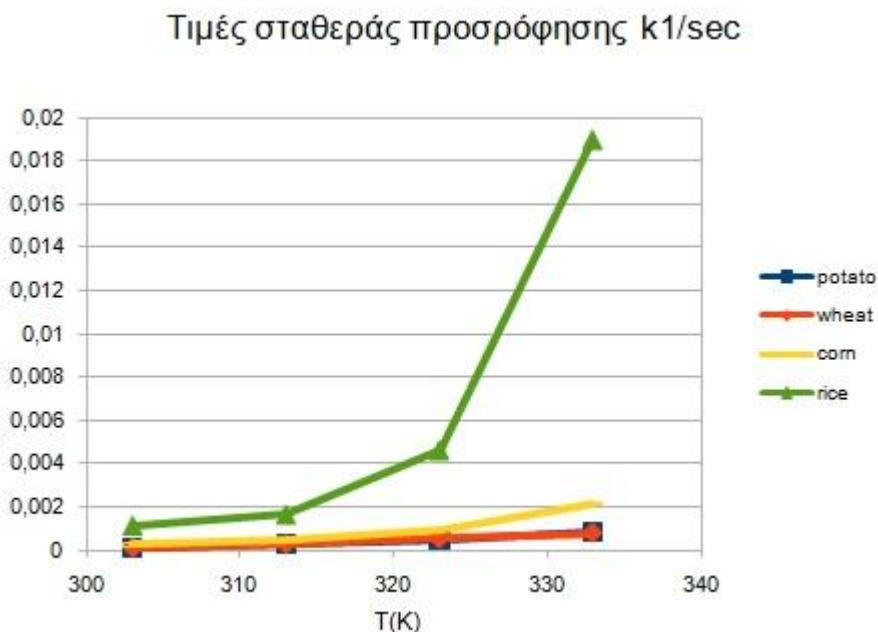
Οι φυσικοχημικές παράμετροι που ορίστηκαν προηγουμένως, k_1 , k_R , k_2 , και D_y κρύβονται πίσω από τους εκθετικούς συντελεστές του χρόνου B_1 , B_2 και B_3 της Εξίσωσης (5) και τους προεκθετικούς παράγοντες A_1 , A_2 και A_3 .

Κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων μας, ο κύριος σκοπός μας ήταν να μελετήσουμε την αλληλεπίδραση του αμύλου του καλαμποκιού, του σίτου, της πατάτας και του ρυζιού με διάφορες αρωματικές ενώσεις. Για να το πετύχουμε αυτό, αφού πραγματοποιήσαμε μια μικρή επεξεργασία στις γραφικές παραστάσεις που μας επέστρεφε ο αέριος χρωματογράφος (μετά την ολοκλήρωση της πειραματικής διαδικασίας, όπως αυτή περιγράφεται στην παράγραφο 5.2), εφαρμόσαμε τις εξαχθείσες τιμές στην Εξίσωση (5), από την οποία πήραμε και τα αποτελέσματα που αναζητούσαμε τα οποία και παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες και γραφικές παραστάσεις:

DL- limonene

Πίνακας 1 Τιμές σταθεράς προσρόφησης k_1/sec αμύλων με αρωματική ένωση dl- limonene

Τιμές σταθεράς προσρόφησης k_1/sec				
T(K)	potato	wheat	corn	rice
3,03E+02	8,74E-05	1,05E-04	2,49E-04	1,12E-03
3,13E+02	2,66E-04	2,57E-04	4,53E-04	1,63E-03
3,23E+02	4,40E-04	5,11E-04	9,21E-04	4,61E-03
3,33E+02	8,48E-04	7,84E-04	2,14E-03	0,02



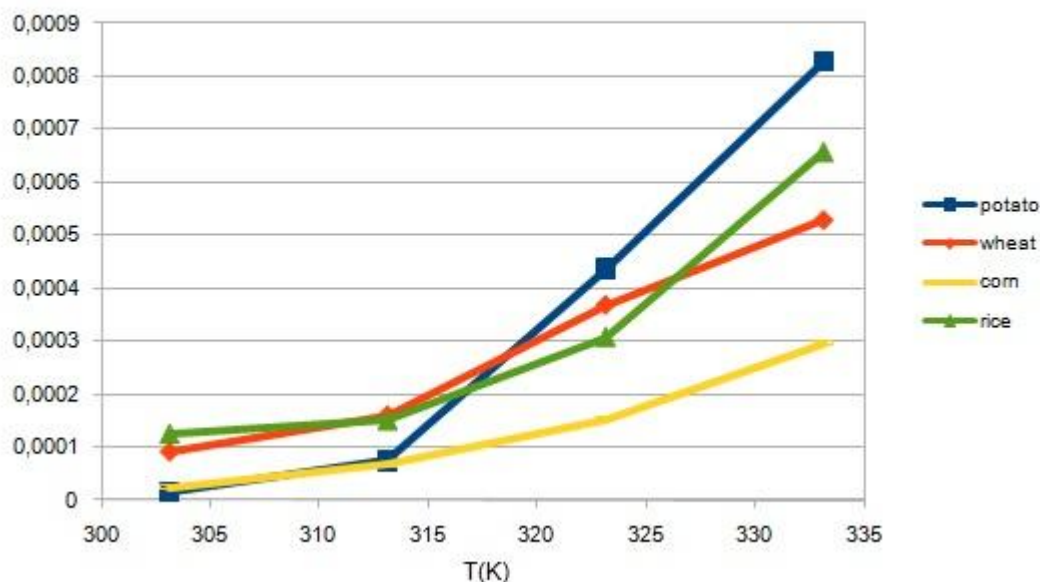
Διάγραμμα 1 Τιμές σταθεράς προσρόφησης k_1/sec αμύλων με αρωματική ένωση dl- limonene σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία

Στην παραπάνω γραφική παράσταση απεικονίζονται οι τιμές του Πίνακα 1. Αυτό που μπορούμε να παρατηρήσουμε είναι η σημαντική αύξηση των τιμών του αμύλου του ρυζιού κατά την αλληλεπίδραση με το dl- limonene, όσο η θερμοκρασία αυξάνεται. Μικρότερη αύξηση παρατηρείται στις τιμές του αμύλου καλαμποκιού, ενώ στο άμυλο της πατάτας και του σίτου υπάρχει μόνο μια μικρή μεταβολή.

Πίνακας 2 Τιμές σταθεράς ταχύτητας αντίδρασης k_2/sec αμύλων με αρωματική ένωση dl-limonene

Τιμές σταθεράς ταχύτητας αντίδρασης k_2/sec				
T(K)	potato	wheat	corn	rice
3,03E+02	1,42E-05	9,17E-05	2,31E-05	1,24E-04
3,13E+02	7,39E-05	1,60E-04	6,70E-05	1,49E-04
3,23E+02	4,37E-04	3,69E-04	1,52E-04	3,07E-04
3,33E+02	8,28E-04	5,29E-04	2,96E-04	6,57E-04

Τιμές σταθεράς ταχύτητας αντίδρασης k_2/sec

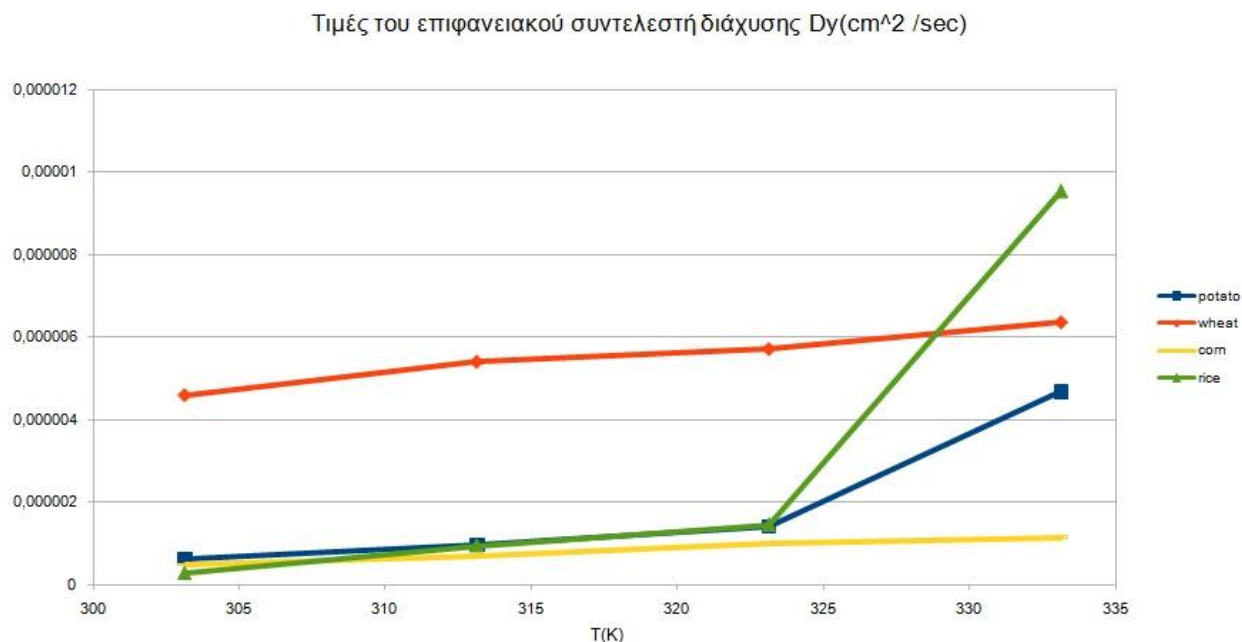


Διάγραμμα 2 Τιμές σταθεράς ταχύτητας αντίδρασης k_2/sec αμύλων με αρωματική ένωση dl-limonene σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία

Στην παραπάνω γραφική παράσταση απεικονίζονται οι τιμές του Πίνακα 2. Αυτό που μπορούμε να παρατηρήσουμε είναι πως σε αυτή την περίπτωση παρουσιάζεται μία απότομη αύξηση των τιμών στη σταθερά της ταχύτητας αντίδρασης για το άμυλο της πατάτας κατά την αλληλεπίδρασή του με το dl-limonene, η οποία συμβαίνει όσο αυξάνεται η θερμοκρασία (κυρίως μετά την τιμή $3,10E+02$), αλλά αύξηση -αν και λιγότερο απότομη- παρουσιάζουν και οι αντίστοιχες τιμές του αμύλου του ρυζιού, του σίτου και του καλαμποκιού.

Πίνακας 3 Τιμές του επιφανειακού συντελεστή διάχυσης $Dy(\text{cm}^2/\text{sec})$ με αρωματική ένωση dl-limonene

Τιμές του επιφανειακού συντελεστή διάχυσης $Dy(\text{cm}^2/\text{sec})$				
T(K)	potato	wheat	corn	rice
3,03E+02	6,12E-07	4,60E-06	4,77E-07	2,66E-07
3,13E+02	9,66E-07	5,40E-06	6,73E-07	9,37E-07
3,23E+02	1,40E-06	5,71E-06	9,77E-07	1,44E-06
3,33E+02	4,67E-06	6,36E-06	1,13E-06	9,54E-06



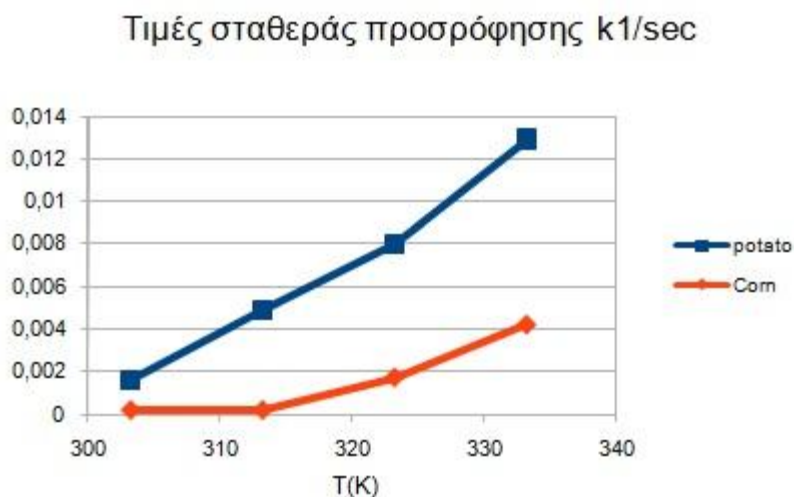
Διάγραμμα 3 Τιμές του επιφανειακού συντελεστή διάχυσης $Dy(\text{cm}^2/\text{sec})$ με αρωματική ένωση dl-limonene σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία

Στην παραπάνω γραφική παράσταση απεικονίζονται οι τιμές του Πίνακα 3. Αυτό που μπορούμε να παρατηρήσουμε είναι πως ο επιφανειακός συντελεστής διάχυσης παρουσιάζει μία πολύ προοδευτική και ομαλή αύξηση της τιμής του σε συνάρτηση με την αύξηση της θερμοκρασίας, για το άμυλο του σίτου και του καλαμποκιού, ενώ δεν ισχύει το ίδιο για τις περιπτώσεις του αμύλου ρυζιού και πατάτας, κατά της οποίες η τιμή του επιφανειακού συντελεστή διάχυσης αυξάνεται απότομα από ένα σημείο και μετά.

DIACETYL

Πίνακας 4 Τιμές σταθεράς προσρόφησης k_1/sec αμύλων με αρωματική ένωση diacetyl

Τιμές σταθεράς προσρόφησης k_1/sec		
T(K)	potato	Corn
3,03E+02	1,58E-03	1,58E-04
3,13E+02	4,90E-03	1,60E-04
3,23E+02	7,97E-03	1,70E-03
3,33E+02	1,29E-02	4,21E-03

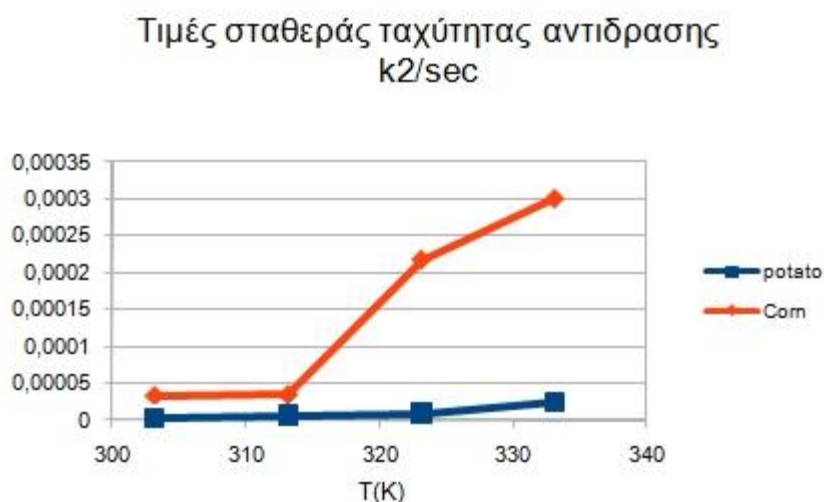


Διάγραμμα 4 Τιμές σταθεράς προσρόφησης k_1/sec αμύλων με αρωματική ένωση diacetyl σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία

Στην παραπάνω γραφική παράσταση απεικονίζονται οι τιμές του Πίνακα 4. Αυτό που μπορούμε να παρατηρήσουμε είναι πως ο ρυθμός μεταβολής της σταθεράς προσρόφησης k_1/sec για το άμυλο της πατάτας, είναι μεγαλύτερος του αντίστοιχου για το άμυλο του καλαμποκιού.

Πίνακας 5 Τιμές σταθεράς ταχύτητας αντίδρασης k_2/sec αμύλων με αρωματική ένωση diacetyl

Τιμές σταθεράς ταχύτητας αντίδρασης k_2/sec		
T(K)	potato	Corn
3,03E+02	2,70E-06	3,31E-05
3,13E+02	6,62E-06	3,45E-05
3,23E+02	9,40E-06	2,18E-04
3,33E+02	2,46E-05	3,01E-04



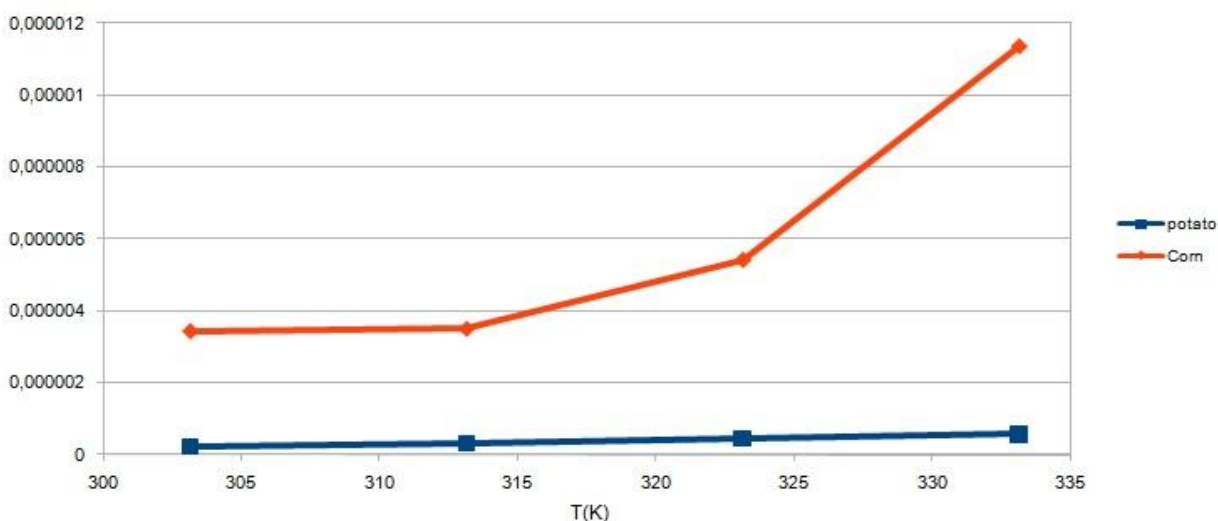
Διάγραμμα 5 Τιμές σταθεράς ταχύτητας αντίδρασης k_2/sec αμύλων με αρωματική ένωση diacetyl σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία

Στην παραπάνω γραφική παράσταση απεικονίζονται οι τιμές του Πίνακα 5. Αυτό που μπορούμε να παρατηρήσουμε είναι πως οι τιμές της σταθεράς ταχύτητας αντίδρασης k_2/sec για το άμυλο του καλαμποκιού, παρουσιάζουν απότομα κατακόρυφη αύξηση όσο αυξάνεται η θερμοκρασία σε τιμές πάνω από 3,15E+02, ενώ οι αντίστοιχες τιμές για το άμυλο της πατάτας παρουσιάζουν μόνο μια μικρή προοδευτική αύξηση συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Πίνακας 6 Τιμές του επιφανειακού συντελεστή διάχυσης $Dy(\text{cm}^2/\text{sec})$ με αρωματική ένωση diacetyl

Τιμές συντελεστή επιφανειακής διάχυσης $Dy (\text{cm}^2/\text{sec})$		
T(K)	potato	Corn
3,03E+02	2,33E-07	3,43E-06
3,13E+02	3,11E-07	3,50E-06
3,23E+02	4,60E-07	5,42E-06
3,33E+02	5,67E-07	1,14E-05

Τιμές συντελεστή επιφανειακής διάχυσης $Dy (\text{cm}^2/\text{sec})$



Διάγραμμα 6 Τιμές του επιφανειακού συντελεστή διάχυσης $Dy(\text{cm}^2/\text{sec})$ με αρωματική ένωση diacetyl σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία

Στην παραπάνω γραφική παράσταση απεικονίζονται οι τιμές του Πίνακα 6. Αυτό που μπορούμε να παρατηρήσουμε είναι πως στην περίπτωση του αμύλου καλαμποκιού, ο επιφανειακός συντελεστής διάχυσης παρουσιάζει σημαντική κατακόρυφη αύξηση όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, ενώ για το άμυλο της πατάτας υπάρχει μόνο μια πολύ μικρή ανοδική μεταβολή του συντελεστή συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Συμπεράσματα

Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων ο αέριος χρωματογράφος έδωσε κάποιες τιμές ως αποτέλεσμα. Στη συνέχεια με τη βοήθεια ενός προγράμματος H/Y γραμμένο σε GW/BASIC, για την ανάλυση μη-γραμμικής παλινδρόμησης, έγινε ο υπολογισμός των εκθετικών συντελεστών του χρόνου καθώς και των προ-εκθετικών παραμέτρων. Μέσω όλων των παραπάνω, κατέστη εφικτό να υπολογιστούν οι τέσσερις φυσικοχημικές σταθερές k_1, k_2, k_R, D_y , και τελικά να προκύψουν οι πίνακες 1-6 βάσει των οποίων δημιουργήθηκαν και τα ανάλογα διαγράμματα. Από την μελέτη των διαγραμμάτων αυτών προκύπτει πως σε ό,τι αφορά το άμυλο ρυζιού σε συνδυασμό με το dl- λεμονένιο, παρατηρείται μια μεγάλη αύξηση της τιμής στη σταθερά ταχύτητας k_1 και στο συντελεστή επιφανειακής διάχυσης D_y , ενώ με μικρότερες αυξήσεις ακολουθούν οι αντίστοιχες τιμές για το καλαμπόκι, την πατάτα και το ρύζι.

Στη σταθερά ταχύτητας k_2 αντίθετα, παρατηρείται σημαντική αύξηση στην περίπτωση του αμύλου πατάτας και έπειτα του ρυζιού, του σίτου και του καλαμποκιού.

Στην περίπτωση του διακετυλίου αντιθέτως, δεν κατέστη εφικτό να ληφθούν αποτελέσματα αλληλεπίδρασης για το άμυλο του ρυζιού και του σίτου. Με βάση τα όποια αποτελέσματα ελήφθησαν, προκύπτει πως σε ό,τι αφορά την σταθερά ταχύτητας k_1 , καλύτερη απόδοση έχει η πατάτα ενώ στην σταθερά ταχύτητας k_2 και τον συντελεστή επιφανειακής διάχυσης D_y , καλύτερη απόδοση έχει το καλαμπόκι.

Βιβλιογραφία

- H. Guth, M. Rusu, Food matrices – determination of odorant partition coefficients and application of models for their prediction, sciencedirect, Food Chemistry 108 (2008) 1208–1216
- N. Cayot', C. Lafarge, G. Arvisenet and C. Taisant, Influence of aroma compounds on the food systems mechanical properties of starch-based, Etablissement National d 'Enseignement Superieur Agronomique de Dijon, 2000
- A. Boutboul , F. Lenfant , P. Giampaoli , A. Feigenbaum , V. Ducruetb ,Use of inverse gas chromatography to determine thermodynamic parameters of aroma–starch interactions, Journal of Chromatography A, 969 (2002)
- P. G. Shewmon, Diffusion in Solids, McGraw-Hill, New York, 1963.
- J. Crank, The Mathematics of Diffusion, Oxford University Press, New York, 1975.
- H. S. Carslaw, J. C. Jaeger, Conduction of Heat in Solids, Clarendon Press, Oxford, 1959.
- J.L. Bocquet, G. Brebec, V. Limoge, Diffusion in Metals and Alloys, in Physical Metallurgy, R.W. Cahn, P. Haasen (eds), Elsevier Science Publishers, 1983
- A.K. Sinha, Physical Metallurgy Handbook, Chapter 2: Diffusion in Metals and Alloys, McGraw Hill, New York, 2003
- D.A. Porter and K.E. Easterling, Phase Transformations in Metals and Alloys (ch.2 Diffusion), Chapman and Hall, 1981
- D.R. Poirier, G.H. Geiger, Transport Phenomena in Materials Processing, The Metallurgical Society (TMS), Warrendale, PA, USA, 1994.
- Ι. Δ. Καπόλος, Μέτρηση συντελεστών διαχύσεως αέρια σε υγρά διαλύματα και φυσικοχημικών παραμέτρων καταλυόμενων αντιδράσεων αεροχρωματογραφικώς, Διδακτορική διατριβή, Πάτρα 1993
- L.Buck, R.A Axel, novel multigene family may encode odorant receptors: a molecular basis for odor recognition. Cell, 65(1), 175–187.(1991)
- Taylor, A.J., Linforth, R.S.T., Baek, I., Brauss, M., Davidson, J., & Gray, D.A. Flavor release and flavor perception. ACS Symposium Series 756 (Flavor Chemistry), pp. 151–165. (2000)
- Taylor, A. J., & Roberts, D. D. Flavor Perception. Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd.(2004)
- A.Voilley, M. Rifai, Sci. Aliments 2, No. hors serie II (1982) 53.
- M. Le Thanh, P. Thibeau, M.A. Thibault, A. Voilley, Food Chem. 43 (1992).
- N.A. Katsanos, Flow Perturbation Gas Chromatography, Marcel Dekker, New York, 1988.