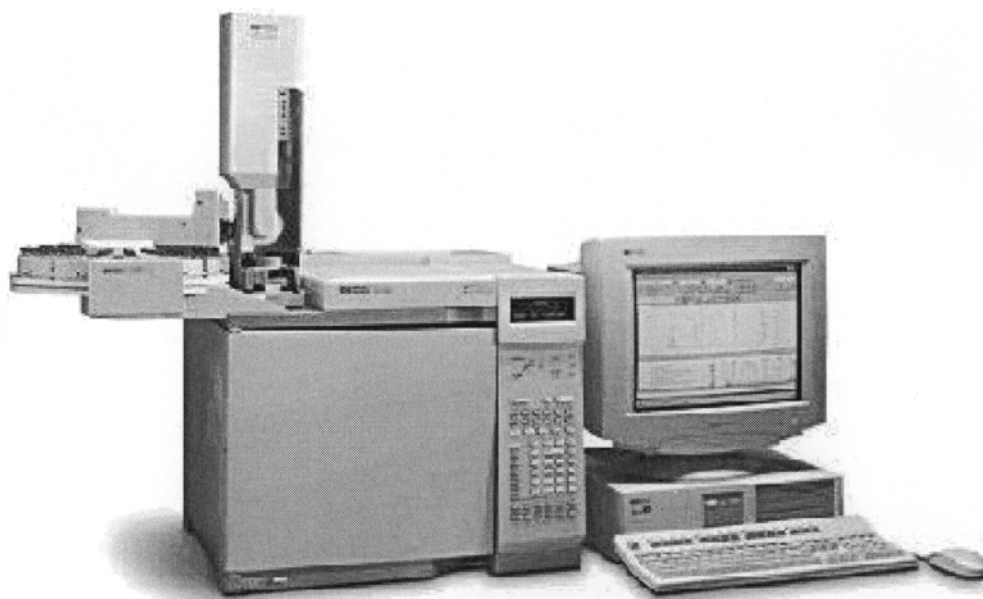


ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ
ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

**«ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΔΙΑΧΥΣΗΣ
ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΛΩΝ ΜΕΣΩ ΑΕΡΙΑΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ
ΑΝΑΣΤΡΕΦΟΜΕΝΗΣ ΡΟΗΣ (Α.Χ.Α.Ρ)»**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ
ΣΚΟΠΕΛΙΤΟΥ ΚΥΡΙΑΚΗ



ΚΑΛΑΜΑΤΑ
2014

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ
ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

«ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΔΙΑΧΥΣΗΣ
ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΛΩΝ ΜΕΣΩ ΑΕΡΙΑΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ
ΑΝΑΣΤΡΕΦΟΜΕΝΗΣ ΡΟΗΣ (Α.Χ.Α.Ρ) »

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ
ΣΚΟΠΕΛΙΤΟΥ ΚΥΡΙΑΚΗ

ΚΑΛΑΜΑΤΑ

2014

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Πίσω απο κάθε εργασία υπάρχουν πάντοτε άνθρωποι που βοηθούν με τον τρόπο τους, πολλές φορές καθοριστικά στο να αποπερατωθεί. Έχω την ανάγκη να ευχαριστήσω τους ανθρώπους που συνέβαλαν περισσότερο σε αυτή τη προσπάθεια υλικά, υποστηρικτικά αλλά και ουσιαστικά.

Κυρίως θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου Ιωάννη Καπόλο για τον πολύτιμο χρόνο του που μου αφιέρωσε, τις γνώσεις του που μου μετέδωσε και την υπομονή τού παρά το επιβαρυνμένο τού πρόγραμμα. Παρά την υψηλή επιστημονική στάθμη του και την παραγωγικότητα του στον τομέα της επιστήμης, είναι πάντα προσιτός, πρόθυμος και δίπλα στους φοιτητές του σε οποιαδήποτε βοήθεια τον χρειαστούν. Δεν θα μπορούσα φυσικά να ξεχάσω να ευχαριστήσω την κ. Ευγενία Σταματελοπούλου και την κ. Αγριοπούλου Σοφία , μέλη του εργαστηρίου για την τεχνική υποστήριξή τους σε όλοι την διάρκεια των πειραματικών αναλύσεων.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την αγαπημένη μου γιαγιά Ελλάδα και τον παππού μου Γιώργο καθώς και τους φίλους μου Σάρα, Μαριλίζα και Δημήτρη για την ηθική και ψυχολογική τους υποστήριξη.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η τεχνική της αέριας χρωματογραφίας ανακαλύφθηκε στις αρχές του 20^ο αιώνα ως μια τεχνική διαχωρισμού. Έκτοτε χρησιμοποιείται ως μέθοδος ανάλυσης στην πλειοψηφία των επιστημών όπως χημεία, βιολογία και επιστήμης τροφίμων. Ένα παρακλάδι της αεριοχρωματογραφίας είναι η χρωματογραφία αναστρεφόμενης ροής. Μέχρι σήμερα αυτή η τεχνική χρησιμοποιείται κυρίως στις αναλύσεις αρωματικών ενώσεων όπως το DL-λεμονένιο και το διακετύλιο. Ένας λόγος που είναι διαδεδομένη είναι ότι μέχρι στιγμής είναι η μοναδική μέθοδος που εφαρμόζεται στην εύρεση συντελεστών διάχυσης αρωματικών ημιπτητικών ενώσεων με υψηλό σημείο ζέσεως και στην καλύτερη κατανόηση της συμπεριφοράς αυτών.

ABSTRACT

The technique of gas chromatography was discovered in early 20th century as a technique of segregation. Since then it is used as an analytical method in the majority of sciences such as chemistry, biology as well as food science. The offshoot of gas chromatography is reversed flow gas chromatography. Up till today this technique is mainly used in the analysis of flavoring compounds such as the DL-lemonene and the diacetyl. The reason of this common and widespread method is that up till now it is the only scientific method that is applied in order to discover the diffusion coefficients of semi-volatile flavoring compounds with high boiling point and to define their overall performance.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ.....	6
1.1. ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ.....	6
1.2. ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ.....	6
1.3 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ.....	7
1.4. ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ.....	10
1.4.1. ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΑΕΡΙΑΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ.....	10
1.4.2. ΦΕΡΟΝ ΑΕΡΙΟ.....	11
1.4.3. ΒΑΛΒΙΔΕΣ ΕΙΣΑΓΩΓΗΣ ΑΕΡΙΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ.....	12
1.4.4. ΟΙ ΣΤΗΛΕΣ G.C.	12
1.4.4.1. ΣΤΗΛΕΣ ΠΛΗΡΩΣΗΣ.....	14
1.4.4.2. ΣΤΑΤΙΚΗ ΦΑΣΗ.....	14
1.4.5. ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ.....	15
1.4.6. ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΜΕ ΑΝΙΧΝΕΥΤΗ ΙΟΝΙΣΜΟΥ ΦΛΟΓΑΣ (GC-FID).....	16
2. ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΝΑΣΤΡΕΦΟΜΕΝΗΣ ΡΟΗΣ	18
2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	18
2.2. ΟΡΓΑΝΑ – ΣΥΣΚΕΥΕΣ.....	19
3. ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΜΑΖΑΣ.....	21
3.1. ΔΙΑΧΥΣΗ.....	21
3.1.1. ΠΡΩΤΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ FICK.....	21
3.1.2. ΔΕΥΤΕΡΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ FICK.....	22
4. ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΥΛΕΣ.....	23
4.1. ΧΡΗΣΗ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΛΩΝ ΣΤΑ ΤΡΟΦΙΜΑ.....	23
4.2 ΕΙΔΗ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΛΩΝ.....	26
4.2.1. DL-ΛΕΜΟΝΕΝΙΟ (DL-lemonene).....	26
4.2.2. ΔΙΑΚΕΤΥΛΙΟ (DIACETYL).....	27
4.2.3. ΟΚΤΑΝΑΛΗ (OCTANAL).....	27
4.2.4. ΕΞΑΝΟΛΗ-1 (1-HEXANOL).....	28
4.2.5. ΕΠΤΑΝΑΛΗ-1 (1-HEPTANAL).....	28
4.2.6. ΟΚΤΑΝΟΝΗ-2 (2-OCTANONE).....	29
5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	30
5.1. ΟΡΓΑΝΑ, ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ.....	30
5.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	31
5.3. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ- ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	49
5.4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	49
5.5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	49

1. ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ

1.1. ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Η χρωματογραφία ανακαλύφθηκε και χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Ρώσο βοτανολόγο Μιχαήλ Σεμιονόβιτς Τσβέτ (*Mikhail Semyonovich Tswett/Μιχαήλ Семёнович Цвет*) το 1903, στην προσπάθεια του να διαχωρίσει της φυσικές χρωστικές των φύλλων όπως για παράδειγμα τη χλωροφύλλη.

Ο swett εκχύλισε τα πράσινα μέρη των φύλλων σε πετρελαϊκό αιθέρα και διαβίβασε το εκχύλισμα μέσα από στήλη από κονιοποιημένο CaCO_3 , οπότε τα συστατικά (χλωροφύλλες) διαχωρίστηκαν σε διακριτές έγχρωμες ζώνες. Εξαιτίας αυτού του γεγονότος, η τεχνική ονομάστηκε διεθνώς <<χρωματογραφία>>, από τις ελληνικές λέξεις *χρώμα* και *γράφω*, αν και τα χρώματα είναι συμπτωματικά και ούτε μία σχέση έχουν με τις αρχές της τεχνικής.¹

Από τότε η τεχνική βελτιώθηκε και διαμορφώθηκαν και άλλες τεχνικές, ώστε σήμερα η χρωματογραφία να αποτελεί την καλύτερη τεχνική διαχωρισμού και αναλύσεως πολύπλοκων μειγμάτων και απομονώσεως ευπαθών ουσιών, έγχρωμων και άχρωμων, με εφαρμογές όχι μόνο στη χημεία αλλά και σε άλλες επιστήμες, όπως η βιολογία, ιατρική, φαρμακευτική, επιστήμη περιβάλλοντος, επιστήμη τροφίμων, γεωπονία κ.α.

Σπουδαιότεροι σταθμοί στην ανάπτυξη της χρωματογραφίας είναι η σύνθεση της πρώτης ιονανταλλακτικής ρητίνης από τους Adams και Holmes το 1935, η ανάπτυξη της υγρής-υγρής χρωματογραφία κατανομής από τους Martin και Synge το 1941 (για την εργασία τους αυτή πήραν το βραβείο Nobel το 1954), η ανάπτυξη της αεριοχρωματογραφίας από τους Martin και James το 1952, και η ανάπτυξη της υγρής χρωματογραφίας υψηλής αποδόσεως τα τελευταία χρόνια.

1.2. ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

Οι χρωματογραφικές μέθοδοι διαχωρισμού χαρακτηρίζονται από μια μεγάλη ποικιλία μεθόδων με κοινό χαρακτηριστικό ότι τα συστατικά προς διαχωρισμό κατανέμονται μεταξύ δύο φάσεων, μία εκ των οποίων είναι στατική (με μεγάλη επιφάνεια) και η άλλη κινητή η οποία διαπερνά με εξαναγκασμένη διέλευση τη στατική. Ο χρωματογραφικός διαχωρισμός είναι το αποτέλεσμα επαναλαμβανομένων ισορροπιών των συστατικών μεταξύ των δύο φάσεων κατά τη

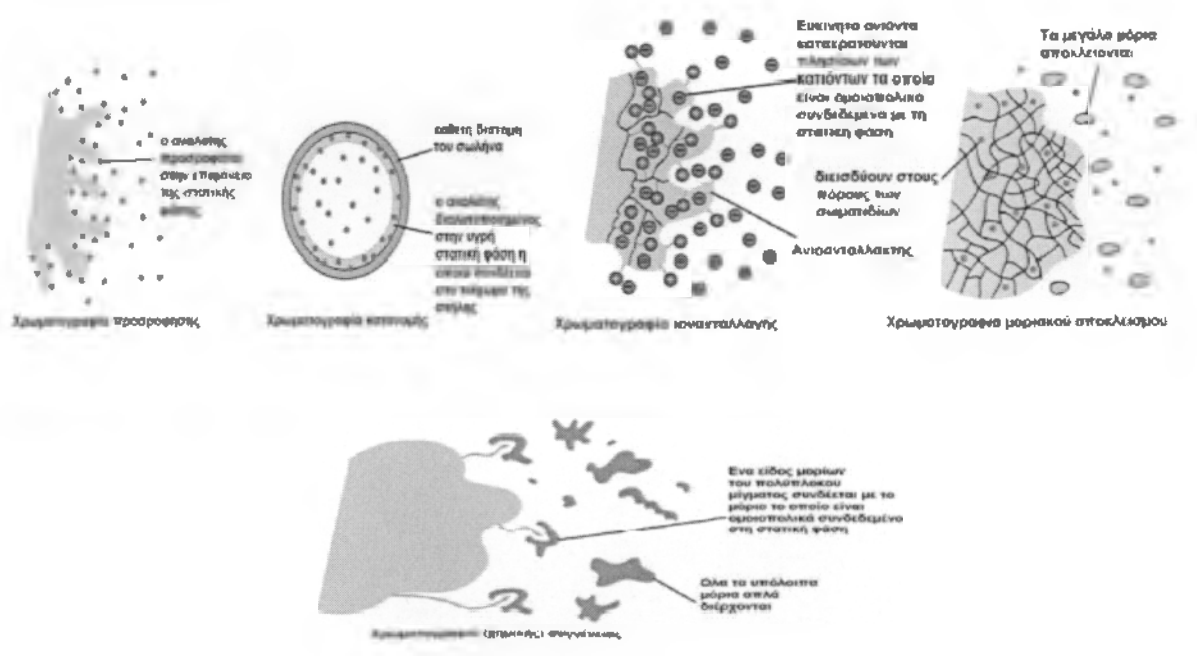
μετακίνησή τους στη στατική φάση και οφείλεται στις διαφορετικές τιμές των σταθερών κατανομής των συστατικών.³

Τα συστατικά τα οποία κατακρατούνται ισχυρότερα από τη στατική φάση κινούνται αργά κατά τη ροή της κινητής φάσης. Αντίθετα, τα συστατικά τα οποία κατακρατούνται ασθενέστερα από τη στατική φάση, κινούνται ταχύτερα.

Η χρωματογραφία δεν περιορίζεται μόνο σε αναλυτικούς προσδιορισμούς αλλά μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παρασκευή υψηλής καθαρότητας ουσιών, στην προκατεργασία και προετοιμασία φυσικών δειγμάτων, στη μελέτη κινητικής αντιδράσεων, στη διερεύνηση της δομής των μορίων και στον προσδιορισμό φυσικοχημικών σταθερών.

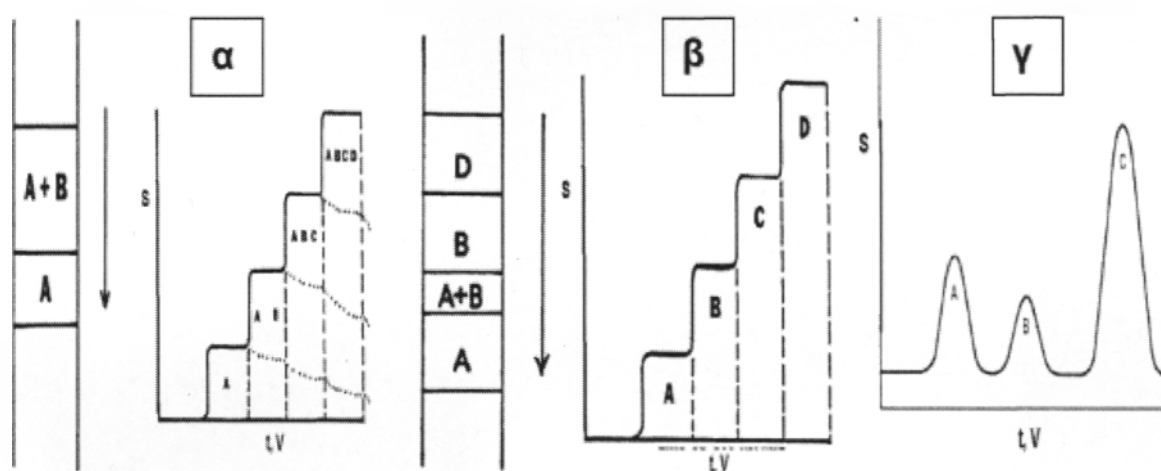
1.3 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ

Ανάλογα με τον μηχανισμό ισορροπίας η χρωματογραφία διακρίνεται σε χρωματογραφία προσρόφησης, κατανομής, ιονανταλλαγής, μοριακού αποκλεισμού και χημικής συγγένειας.



Σχήμα 1. Διάκριση των χρωματογραφικών μεθόδων ανάλογα με το μηχανισμό κατανομής.

Η χρωματογραφία επίσης διακρίνεται ανάλογα με την τεχνική με την οποία επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός, σε χρωματογραφία ανάλυσης μετώπου (frontal analysis), σε χρωματογραφία αντικατάστασης (displacement chromatography) και σε χρωματογραφία έκλουσης (elution development). Σήμερα λόγω της ευρείας εφαρμογής της η χρωματογραφία έκλουσης είναι συνώνυμη με τον όρο χρωματογραφία.



Σχήμα 2. α) Χρωματογραφία ανάλυσης μετώπου, β) χρωματογραφία αντικατάστασης και γ) χρωματογραφία έκλουσης

Στη χρωματογραφία ανάλυσης μετώπου το δείγμα τοποθετείται στην κορυφή της στήλης η οποία περιέχει την στατική φάση. Το ίδιο το δείγμα συμπεριφέρεται ως η κινητή φάση και ο διαχωρισμός εξαρτάται από την ικανότητα του κάθε συστατικού αυτού να προσροφηθεί. Όταν η στατική φάση κορεσθεί (δηλ. δεν μπορεί να κατακρατήσει περισσότερα συστατικά) τότε το δείγμα μετακινείται κατά μήκος της στήλης με την αρχική του σύσταση. Το λιγότερο κατακρατούμενο από τη στατική φάση συστατικό (A) διαπερνά πρώτο τη στήλη και εξέρχεται αυτής με αποτέλεσμα να είναι και το μοναδικό συστατικό το οποίο μπορεί να παραληφθεί στην καθαρή του μορφή. Στη χρωματογραφία αντικατάστασης ο παράγοντας αντικατάστασης (D) περιέχεται στην κινητή φάση.

Απαραίτητη προϋπόθεση της τεχνικής αυτής είναι η κινητή φάση να προσροφάται ισχυρότερα από κάθε συστατικό του δείγματος. Με αυτόν τον τρόπο το ισχυρότερα κατακρατούμενο συστατικό αντικαθιστά το αμέσως λιγότερο

κατακρατούμενο συστατικό το οποίο και «ωθείται» προς την έξοδο της στατικής φάσης ($D > C > B > A$). Στη χρωματογραφία έκλουσης τα συστατικά του δείγματος μετακινούνται κατά μήκος της στατικής φάσης με διαφορετικές ταχύτητες οι οποίες εξαρτώνται από την κατακράτησή τους από τη στατική φάση. Εάν οι διαφορές αυτές είναι σημαντικές είναι πιθανός ο πλήρης διαχωρισμός των συστατικών. Συνεχής προσθήκη του μέσου έκλουσης (κινητή φάση) προκαλεί την έξοδο(έκλουση) των διαχωριζόμενων ζωνών από τη στήλη.

Κύριο μειονέκτημα της τεχνικής αυτής είναι ο μεγάλος χρόνος ο οποίος απαιτείται για την έκλουση του ισχυρότερα κατακρατούμενου συστατικού. Ένας άλλος τρόπος διάκρισης των χρωματογραφικών μεθόδων είναι το μέσο στο οποίο τοποθετείται η στατική φάση. Έτσι η χρωματογραφία διακρίνεται σε επίπεδη χρωματογραφία και σε χρωματογραφία στήλης.

Τέλος οι χρωματογραφικές μέθοδοι διακρίνονται με βάση το είδος των δύο φάσεων. Η στατική φάση μπορεί να είναι υγρή ή στερεά και η κινητή φάση αέρια και υγρή. Στον Πίνακα 1 δίνονται τα διάφορα είδη χρωματογραφίας στήλης ανάλογα το είδος φύση των φάσεων.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1 Ταξινόμηση των μεθόδων χρωματογραφίας στήλης

Γενική ταξινόμηση	Ειδική τεχνική	Στατική φάση	Τύπος ισορροπίας
Υγροχρωματογραφία (liquid chromatography, LC) (κινητή φάση: υγρό)	Υγρού-υγρού ή κατανομής	Υγρό προσροφημένο σε στερεό	Κατανομή μεταξύ δύο μη αναμιγμένων υγρών
	Υγρού-συνδεδεμένης φάσης	Οργανικά μόρια συνδεδεμένα (χημικώς) σε στερεή επιφάνεια	Κατανομή μεταξύ υγρού και συνδεδεμένης επιφάνειας
	Υγρού-στερεού ή προσρόφησης	Στερεό	Προσρόφηση
Αεριοχρωματογραφία (gas chromatography, GC) (κινητή φάση: αέριο)	Αερίου-υγρού	Υγρό προσροφημένο σε στερεό	Κατανομή μεταξύ αερίου και υγρού
	Αερίου-συνδεδεμένης φάσης	Οργανικά μόρια συνδεδεμένα (χημικώς) σε στερεή επιφάνεια	Κατανομή μεταξύ αερίου και συνδεδεμένης επιφάνειας
	Αερίου-στερεού	Στερεό	Προσρόφηση
Χρωματογραφία υπερκρίσιμου ρευστού (supercritical-fluid chromatography, SFC) (κινητή φάση: υπερκρίσιμο ρευστό)		Οργανικά μόρια συνδεδεμένα (χημικώς) σε στερεή επιφάνεια	Κατανομή μεταξύ υπερκρίσιμου ρευστού και συνδεδεμένης επιφάνειας

1.4. ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ

Η αέρια χρωματογραφία (GC), ανακαλύφθηκε ότι ήταν απλή, γρήγορη και εφαρμόζεται στο διαχωρισμό πολλών πτητικών υλικών ειδικά πετροχημικών, για τα οποία η απόσταξη ήταν η συνιστώμενη μέθοδος διαχωρισμού εκείνη την περίοδο. Έτσι σε πολύ σύντομο χρόνο η αέρια χρωματογραφία έγινε η κυριότερη τεχνική για το διαχωρισμό και την ανάλυση των πτητικών ενώσεων.

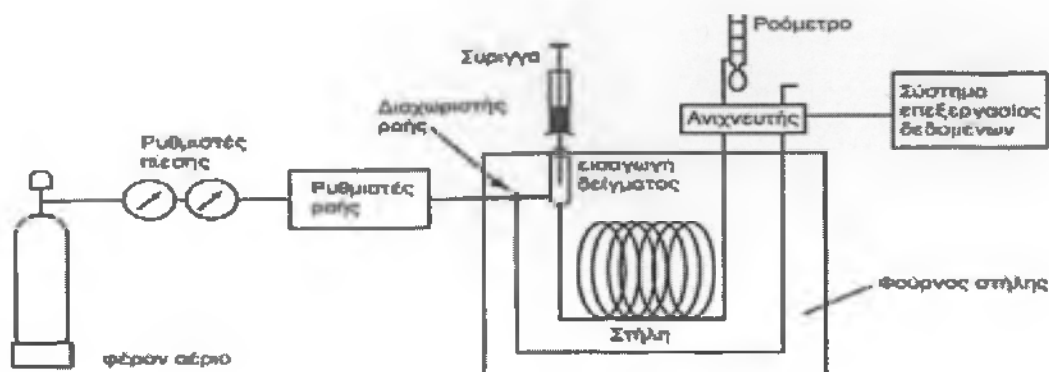
Επίσης μπορούν να αναλυθούν τα οργανικά και ανόργανα υλικά, με μοριακά βάρη που μπορούν να κυμανθούν από 2 ως πάνω από 1.000 Daltons. Οι αέριοι και υγροί χρωματογράφοι είναι τα ευρύτετα χρησιμοποιημένα αναλυτικά όργανα στον κόσμο. Οι αποδοτικές τριχοειδείς 13 στήλες παρέχουν υψηλό διαχωρισμό, παραδείγματος χάριν, μπορούν και διαχωρίζουν περισσότερα από 450 συστατικά στο άρωμα του καφέ, ή τα συστατικά σε ένα σύνθετο φυσικό προϊόν όπως το πετρέλαιο. Οι ευαίσθητοι ανιχνευτές όπως ο ανιχνευτής ιοντισμού φλόγας μπορούν να μετρήσουν ποσοτικά 50 $\mu\text{g ml}^{-1}$ των οργανικών ενώσεων με μια σχετική σταθερή απόκλιση περίπου των 5%. Αυτοματοποιημένα συστήματα μπορούν να χειριστούν περισσότερα από 100 δείγματα ανά ημέρα με τον ελάχιστο χρόνο.

1.4.1. ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΑΕΡΙΑΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ

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), το διαχωρισμό των συστατικών του μίγματος σε μια ειδική στήλη με βάση το χρόνο και την ανίχνευση κάθε συστατικού από έναν ανιχνευτή. Ένα σημαντικό τμήμα του αέριου χρωματογράφου είναι η χρήση του φέροντος αερίου, όπως το υδρογόνο ή το ήλιο ή το άζωτο, για να μεταφέρει το δείγμα από τον εισαγωγέα, μέσω της στήλης στον ανιχνευτή. Η στήλη, ή η πληρωμένη στήλη, περιέχει ένα επίστρωμα στατικής φάσης.

Ο διαχωρισμός των συστατικών καθορίζεται από τη κατανομή κάθε συστατικού μεταξύ του φέροντος αερίου (κινητή φάση) και της στατικής φάσης. Ένα συστατικό που "ξοδεύει" 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



Η διάταξη του αέριου χρωματογράφου

Το φέρον αέριο (συνήθως ήλιο, άζωτο, αργό, υδρογόνο) από τη φιάλη υψηλής πίεσης, μέσα από ρυθμιστές παροχής, οδηγείται στη στήλη η οποία είναι και το σημαντικότερο μέρος της αέριας χρωματογραφίας. Η εισαγωγή του δείγματος γίνεται στην κορυφή της στήλης συνήθως με χρήση μικροσύριγγας και ένεση δείγματος όγκου 1 μL στη βαλβίδα εισαγωγής του δείγματος. 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. Η ταχύτητα και η ικανότητα διαχωρισμού εξαρτώνται από τη θερμοκρασία. Γι' αυτό η στήλη βρίσκεται μέσα σε φούρνο ακριβείας ο οποίος δίνει αυστηρά επαναλήψιμες συνθήκες.

1.4.2. ΦΕΡΟΝ ΑΕΡΙΟ

Ως φέρον αέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάθε αέριο σε υπερκάθαρη κατάσταση. Πρέπει να είναι αδρανές και απαλλαγμένο από προσμίξεις, να μην υπάρχει οξυγόνο γιατί οξειδώνει τη στατική φάση και αυτό σημαίνει καταστροφή της στήλης. Το ήλιο χρησιμοποιείται ως φέρον αέριο, αλλά και το υδρογόνο και το άζωτο χρησιμοποιούνται σε ορισμένες εφαρμογές.

Μια σημαντική παράμετρος 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 και μετράται ο χρόνος από την έγχυση έως την ανίχνευση. Ως εκτούτου, η γραμμική ταχύτητα είναι το πηλίκο του μήκους της στήλης σε εκατοστά δια το χρόνο συγκράτησης σε δευτερόλεπτα.

1.4.3. ΒΑΛΒΙΔΕΣ ΕΙΣΑΓΩΓΗΣ ΑΕΡΙΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Η βαλβίδα εισαγωγής αέριου δείγματος χρησιμοποιείται και για ποιοτικές και για ποσοτικές αναλύσεις αερίων δειγμάτων. Η βαλβίδα περιέχει έναν βρόχο γνωστού όγκου στον οποίο μπορεί το αέριο να ρεύσει όταν είναι η βαλβίδα στη θέση δειγματοληψίας. Με την αλλαγή της βαλβίδας στη θέση ένεσης, το αέριο που υπάρχει μέσα στο βρόχο, μεταφέρεται από το φέρον αέριο στη στήλη του αέριου χρωματογράφου. Οι βαλβίδες δειγματοληψίας αερίων μπορούν να χρησιμοποιηθούν με χαμηλότερη πίεση για την ανάλυση υγρών με χαμηλό σημείο ζέσεως που ατμοποιούνται σε χαμηλές πιέσεις.

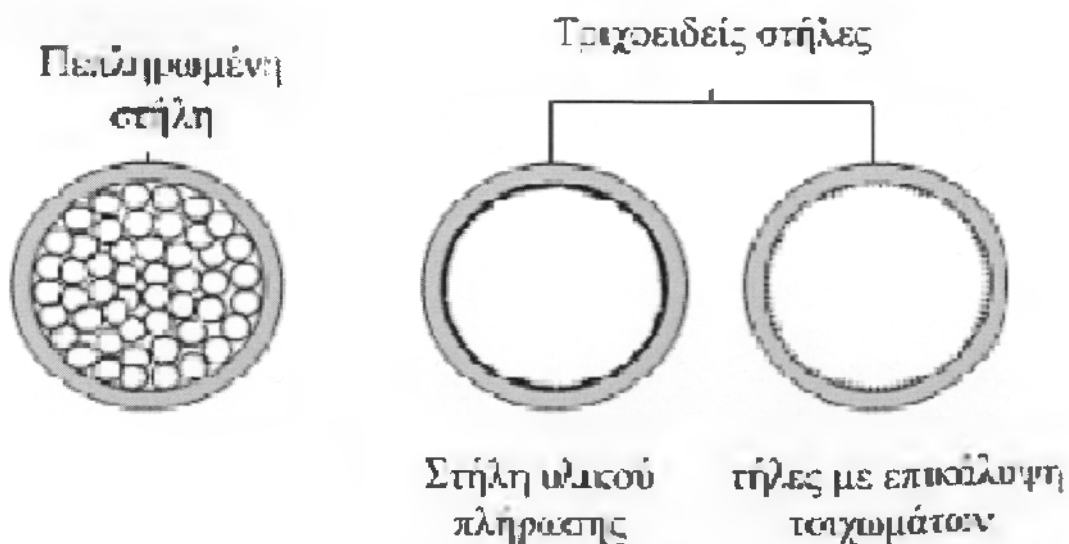
1. Δειγματοληψία από υπερκείμενη αέρια φάση (headspace sampling) για πτητικά συστατικά από πολύπλοκα υποστρώματα π.χ. βιολογικά υγρά, περιβαλλοντικά δείγματα κ.α.
2. Διατάξεις παγίδευσης (purge and trap) για πτητικά στατικά που παγιδεύονται σε πορώδη πολυμερή υποστρώματα και διατηρούνται μέχρι να εκροφηθούν θερμικά.

1.4.4. ΟΙ ΣΤΗΛΕΣ G.C.

Το κύριο μέρος του χρωματογράφου, όπως είπαμε, 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. Στην αέρια χρωματογραφία ο διαχωρισμός συμβαίνει μέσα σε έναν θερμαινόμενο κοίλο σωλήνα, τη στήλη. 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). Σήμερα χρησιμοποιούνται τριχοειδείς στήλες μήκους 25-30 m, οι οποίες εσωτερικά είναι καλυμμένες με διάφορα υλικά.

Τα συστατικά του εγχυόμενου δείγματος μεταφέρονται επάνω στη στήλη από το φέρον αέριο και καθυστερούνται επιλεκτικά από τη στατική φάση. Η θερμοκρασία

του φούρνου στον οποίο βρίσκεται η στήλη αυξάνει συνήθως με ρυθμό 4-20 °C/min έτσι ώστε σε μεγαλύτερη 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. Η παραγωγοποίηση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αυξήσει την αστάθεια και τη σταθερότητα μερικών δειγμάτων. Τα οξέα, τα αμινοξέα, οι αμίνες, τα αμίδια, τα φάρμακα, οι σακχαρίτες, και τα στεροειδή είναι μεταξύ των ενώσεων που απαιτούν συχνά παραγωγοποίηση. Πιο αναλυτικά, οι χρωματογραφικές στήλες είναι συνήθως στήλες από ανοξειδωτο χάλυβα, ύαλο, τηγμένο πυρίτιο, τεφλόν με διάμετρο 0,2 mm μέχρι 0,8 mm, οι οποίες είναι τριχοειδείς με εσωτερική κάλυψη από διάφορα συστατικά 20 (capillary) ή είναι στήλες πεπλήρωσης γεμισμένες με διάφορες στατικές φάσεις (packed) (σχήμα 3) Η πλήρωση των στηλών γίνεται με δύο τρόπους: α) Με 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 σφραγίζεται ερμητικά.



Σχήμα 3: πεπληρωμένη και τριχοειδής στήλη

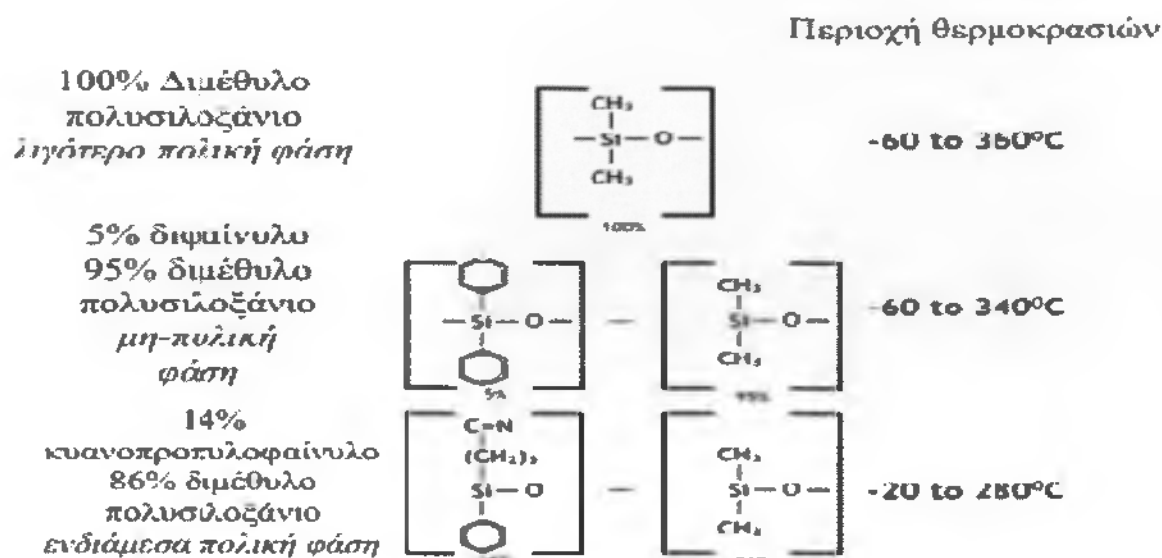
1.4.4.1. ΣΤΗΛΕΣ ΠΛΗΡΩΣΗΣ

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.

1.4.4.2. ΣΤΑΤΙΚΗ ΦΑΣΗ

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως στατικές φάσεις χαρακτηρίζονται από χημική και θερμική σταθερότητα (π.χ. πολυδιμεθυλοξάνιο, πολυαιθυλενογλυκόλη, πολυφαινυλομεθυλοδιμεθυλοσιλοξάνιο (10% φαινύλια), πολυφαινυλο- μεθυλοδιμεθυλοσιλοξάνιο (50% φαινύλια) κ.α. Συνήθως οι συνθήκες λειτουργίας που επιλέγονται είναι 10-15 °C χαμηλότερες 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% φαινύλιο / 95% διμεθυλοσιλοξάνιο.

Αυτές οι μη-πολικές φάσεις είναι λιγότερο επιρρεπής σε «διαρροές» από τις περισσότερες 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 4: Υλικά που χρησιμοποιούνται ως στατικές φάσεις

1.4.5. ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ

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

Ιδανικός ανιχνευτής ενός αεριοχρωματογράφου θα πρέπει να διαθέτει

1. Ικανοποιητική ευαισθησία. Οι ευαισθησίες των σύγχρονων ανιχνευτών κυμαίνονται στην 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 τη 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.

Υπάρχει μία μεγάλη ποικιλία ανιχνευτών αεριοχρωματογράφων αναλόγως των ουσιών που θέλουμε να αναλύσουμε. Ενδεικτικά αναφέρονται οι παρακάτω ανιχνευτές.

- Ανιχνευτές ιοντισμού φλόγας (FID)
 - Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD)
 - Ανιχνευτής χημειοφωταύγειας θείου (SCD)
 - Ανιχνευτές σύλληψης ηλεκτρονίου (ECD)
 - Ανιχνευτές ατομικής εκπομπής (AED)
 - Θερμιοντικοί ανιχνευτές (TID)
 - Φλογοφωτομετρικός ανιχνευτής (FPD)
 - Ανιχνευτής φωτοϊονισμού
 - Φασματοφωτόμετρο υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier
 - Φασματοφωτόμετρο μάζας
- κ.α.

1.4.6. ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΜΕ ΑΝΙΧΝΕΥΤΗ ΙΟΝΙΣΜΟΥ ΦΛΟΓΑΣ (GC-FID)

Ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (Flame Ionization Detector, FID) είναι ο πιο διαδεδομένος και γενικότερης χρήσης αεριοχρωματογραφικός ανιχνευτής. Αποτελείται από τον καυστήρα αερίου, στο άκρο του οποίου καίγεται μίγμα υδρογόνου παρουσία αέρα. Οι περισσότερες οργανικές ενώσεις, όταν πυρολυθούν στη θερμοκρασία της φλόγας υδρογόνου-αέρα, παράγουν θετικά και αρνητικά ιόντα, έτσι όταν εξέρχεται από τη στήλη κάποιο συστατικό, καίγεται παράγοντας τα θετικά και αρνητικά ιόντα, τα οποία συλλέγονται από δύο ηλεκτρόδια. Η κίνηση των ιόντων δημιουργεί ασθενές ηλεκτρικό ρεύμα, το οποίο καταγράφεται. Χαρακτηριστικές ομάδες, όπως το καρβονύλιο, το αλκοολικό υδροξύλιο, το αλογόνο και η αμινοομάδα, παράγουν λιγότερα ή και καθόλου ιόντα.

Επιπλέον, ο ανιχνευτής δεν αποκρίνεται καθόλου σε μη καύσιμα αέρια, όπως H_2O , CO_2 , SO_2 , NO_x κ.ά. Έτσι, θεωρείται ένας πολύ χρήσιμος ανιχνευτής για την ανάλυση των περισσότερων οργανικών δειγμάτων.

Ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας χαρακτηρίζεται από μεγάλη ευαισθησία, μεγάλη γραμμική περιοχή και χαμηλό θόρυβο. Γενικά είναι ανθεκτικός και εύχρηστος, ενώ το μειονέκτημά του είναι ότι καταστρέφει το δείγμα.²

Έχει παρατηρηθεί ότι ο αριθμός των παραγόμενων ιόντων είναι χονδρικά ανάλογος προς τον αριθμό των ανηγμένων ατόμων άνθρακα στη φλόγα. Επειδή ο ανιχνευτής αποκρίνεται προς τον αριθμό των ατόμων άνθρακα που εισάγονται σε αυτόν ανά μονάδα χρόνου, θεωρείται ως ανιχνευτής ευαίσθητος προς τη μάζα (mass-sensitive). Έτσι, χρησιμοποιείται για ποσοτική ανάλυση των συστατικών του δείγματος κατά την οποία το εμβαδόν της κάθε κορυφής του χρωματογραφήματος σχετίζεται με την ποσότητα του αντίστοιχου συστατικού μέσα στο δείγμα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των συστατικών του δείγματος γίνεται με:

1. Προσδιορισμό της επί τις % αναλογίας των συστατικών του δείγματος (percentage of total).

2. Προσδιορισμό της συγκέντρωσης των συστατικών του δείγματος με τη:

- Μέθοδο εσωτερικού προτύπου (internal standard).
- Μέθοδο εξωτερικού προτύπου (external standard).

2. ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΝΑΣΤΡΕΦΟΜΕΝΗΣ ΡΟΗΣ

2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

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.

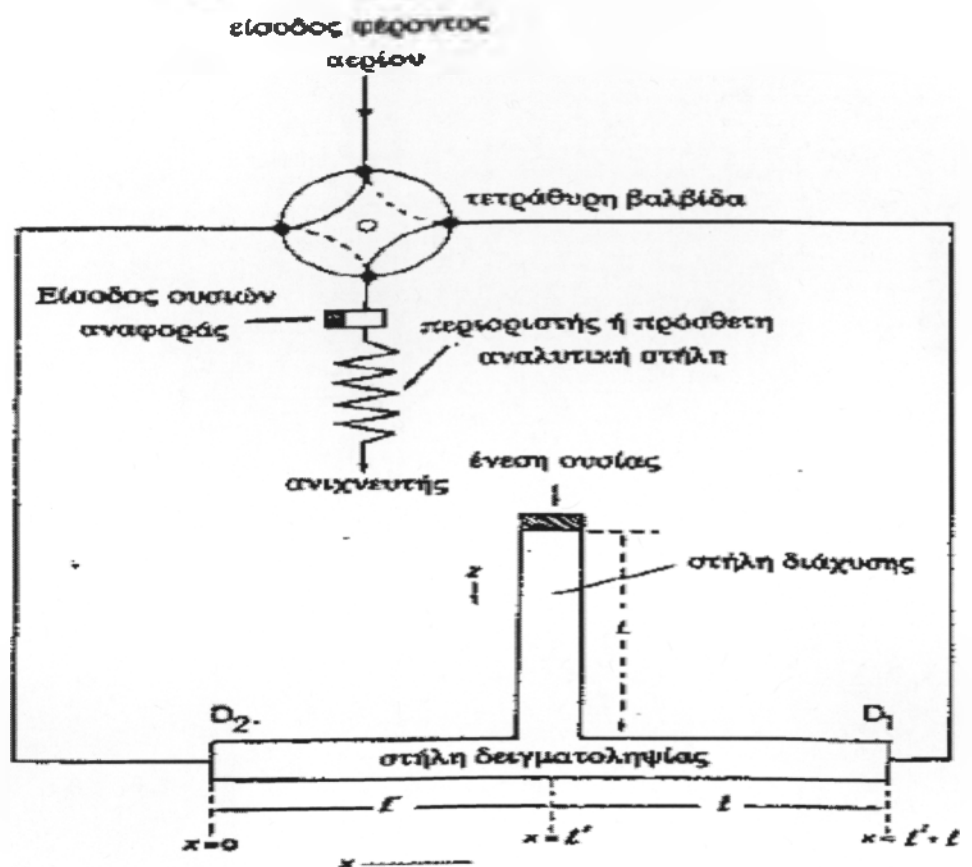
Όταν το φέρον αέριο περιέχει ουσίες, που καταγράφονται από τον ανιχνευτή του χρωματογράφου, η αναστροφή της ροής δημιουργεί διαταραχές στην καμπύλη έκλουσης, που έχουν τη μορφή χρωματογραφικών κορυφών και τις ονομάζουμε κορυφές δειγματοληψίας. Αν οι ουσίες στο φέρον αέριο προέρχονται από ένα βραδύ φαινόμενο, 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.¹¹

Η τεχνική της αναστρεφόμενης ροής έχει εφαρμοσθεί με επιτυχία στη μελέτη της ετερογενούς κατάλυσης, στον προσδιορισμό συντελεστών διάχυσης και συντελεστών μεταφοράς μάζας, στη μελέτη της ομογενούς κατάλυσης, στον προσδιορισμό σταθερών προσρόφησης, στη μελέτη της αλληλεπίδρασης μεταξύ των συστατικών σε τροποποιημένους προσροφητές, στη μελέτη της κινητικής ξήρανσης καταλυτών, στον προσδιορισμό σχετικών μοριακών αποκρίσεων, στον υπολογισμό μοριακών διαμέτρων και κρίσιμων όγκων αερίων, παραμέτρων Lennard-Jones, συντελεστών ταχύτητας εξαέρωσης καθαρών υγρών, συντελεστών ενεργότητας καθαρών υγρών, παραμέτρων σε δυαδικά υγρά μίγματα, διαλυμάτων πολυμερών, του πορώδους, στη μελέτη της αλληλεπίδρασης μαρμάρου διοξειδίου του θείου και διοξειδίου του αζώτου, στη μελέτη της κινητικής της αλκοολικής ζύμωσης. Επίσης, έχουν δημοσιευθεί δύο άρθρα επισκόπησης επάνω στη μέθοδο, ένα άρθρο για τις αναλυτικές εφαρμογές της μεθόδου και δύο βιβλία.

2.2.ΟΡΓΑΝΑ – ΣΥΣΚΕΥΕΣ

Ένας αέριος χρωματογράφος αναστρεφόμενης ροής αποτελείται από τα εξής μέρη.

- Έναν απλό αέριο χρωματογράφο, εφοδιασμένο με τον κατάλληλο ανιχνευτή για την ανίχνευση της ουσίας, (στην δικιά μας περίπτωση χρησιμοποιήσαμε ανιχνευτή ιονισμού φλόγας).
- Μία στήλη δειγματοληψίας (sampling column), κατασκευασμένη από γυαλί, ανοξειδωτο χάλυβα ή άλλο υλικό οποιασδήποτε διαμέτρου (συνήθως ¼ in) και συνολικού μήκους 0,8- 2,5 ,ανάλογα με την εφαρμογή. Αυτή η στήλη είναι κενή ή γεμάτη από χρωματογραφικό υλικό ή καταλύτη ή και τα δύο μαζί. Η στήλη δειγματοληψίας είναι τοποθετημένη μέσα στον κλίβανο του χρωματογράφου.
- Μία στήλη διάχυσης (diffusion column), η οποία κατασκευάζεται από τα ίδια υλικά όπως και η στήλη δειγματοληψίας και συνδέεται κάθετα με τη στήλη δειγματοληψίας, 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.
- Η στήλη διάχυσης και η στήλη δειγματοληψίας συνιστούν το κελίο δειγματοληψίας. 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 την βοήθεια μίας τετράθυρης ή εξάθυρης βαλβίδας (στη δικιά μας ανάλυση χρησιμοποιήθηκε τετράθυρη βαλβίδα) η οποία συνδέει τα δύο άκρα D_1 και D_2 της στήλης δειγματοληψίας με την είσοδο του φέροντος αερίου και τον ανιχνευτή όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα



Σχήμα 5: Σχηματική αναπαράσταση των στηλών και των συνδέσεων 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 (διακεκκομένες γραμμές), η διεύθυνση του φέροντος αερίου αναστρέφεται και εισέρχεται από το D_1 .

Όταν χρησιμοποιείται ανιχνευτής με φλόγα όπως ο F.I.D., τοποθετείται συνήθως πριν από αυτόν ένας περιοριστής της ροής για να προστατεύσει τη φλόγα, όταν η βαλβίδα στρέφεται από τη μία θέση στην άλλη. Επίσης, περιοριστής χρησιμοποιείται, όταν θέλουμε να αυξήσουμε την πίεση μέσα στο κελίο δειγματοληψίας. Τέλος, ο διαχωρισμός των διαφόρων συστατικών, που περιέχονται στο φέρον αέριο, επιτυγχάνεται με πλήρωση της στήλης δειγματοληψίας με κατάλληλο χρωματογραφικό υλικό ή με χρήση αναλυτικής στήλης πριν τον ανιχνευτή.¹²

3. ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΜΑΖΑΣ

3.1. ΔΙΑΧΥΣΗ

Διάχυση είναι η φυσική τάση των μορίων να κινούνται από μια περιοχή όπου βρίσκονται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση σε μια άλλη με μικρότερη συγκέντρωση. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η διάχυση ενός αρώματος στον αέρα. Αν ανοίξουμε ένα μπουκάλι αρώματος σε ένα άδειο δωμάτιο, στην αρχή κοντά στο μπουκάλι η μυρωδιά του αρώματος θα είναι έντονη ενώ πιο μακριά ασθενέστερη. Σύντομα όμως το άρωμα θα απλωθεί σε όλο το χώρο. Η μεταφορά αυτή οφείλεται στη συνεχή και τυχαία κίνηση των μορίων και των δινών (τυρβώδης κίνηση). Συνεπώς η διάχυση χαρακτηρίζεται από την τυχαία φύση της και από το γεγονός ότι η μεταφορά συμβαίνει από περιοχές υψηλών συγκεντρώσεων σε περιοχές χαμηλότερων συγκεντρώσεων με απώτερο σκοπό την επίτευξη μιας ομοιόμορφης συγκέντρωσης.⁵

3.1.1. ΠΡΩΤΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ FICK

Ο γερμανός γιατρός και φυσιολόγος Adolf Eugen Fick (3 Σεπτεμβρίου 1829 - 21 Αυγούστου 1901) περιέγραψε την εξάπλωση λόγω διάχυσης. Σύμφωνα με τον πρώτο νόμο του σε ένα χώρο με μία υποθετική διατομή y , έχουμε μία συντεταγμένη επί της διατομής, x .

Η συγκέντρωση μιας ουσίας, (c) , είναι σε συνάρτηση με τη συντεταγμένη (x) . Συνεπώς:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

(1)

όπου:

J : είναι η ποσότητα της ύλης που διέρχεται από την παραπάνω επιφάνεια.

$\partial c / \partial x$: είναι η μεταβολή της συγκέντρωσης της ύλης ανά μονάδα απόστασης.

D : είναι ο συντελεστής διάχυσης (σταθερά διάχυσης).

Συνεπώς το J , εκφράζει τη ροή ύλης που επιτυγχάνεται στην επιφάνεια διατομής x , η σταθερά D δηλώνει την ταχύτητα διέλευσης της ύλης από τη διατομή y και το $\theta c/\theta x$ την ανομοιομορφία της κατανομής της ύλης.

Συμπερασματικά ο πρώτος νόμος του Fick εκφράζει την τάση της ύλης να διαχέεται σε ένα ορισμένο χώρο εντονότερα, ανάλογα με την ανομοιομορφία της συγκέντρωσης της ύλης αυτής.

3.1.2. ΔΕΥΤΕΡΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ FICK

Έχουμε μία διατομή A έστω x ένα σημείο στη διατομή. Η συγκέντρωση της ύλης (c) είναι συνάρτηση του σημείου x .

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} = \frac{\partial(D\frac{\partial c}{\partial x})}{\partial x}$$

(2)

όπου:

J : είναι η ποσότητα της ύλης που διέρχεται από την επιφάνεια της διατομής.

$\theta c/\theta x$: είναι ο ρυθμός μεταβολής συγκέντρωσης της ύλης σε ένα σημείο.

$\theta J/\theta x$: εκφράζει τη ροή της ύλης

Το υπόλοιπο μέρος του τύπου προκύπτει από απλή αντικατάσταση από τον πρώτο νόμο.

Συνεπώς κάθε σημείο σε ένα χώρο, πιθανόν να έχει διαφορετική ροή. Ο ρυθμός της μεταβολής της συγκέντρωσης είναι ανάλογος της διαφοράς ροής από το ένα σημείο στο άλλο. Το μείον (-) αποτυπώνει τη μείωση της ύλης σε ένα σημείο (ώστε να συμπληρώσει ένα άλλο), και το αντίθετο όταν η ροή της ύλης αυξάνει τη συγκέντρωση σε ένα σημείο.

Η τιμή του συντελεστή διάχυσης εξαρτάται επομένως από την ένταση της κίνησης των μορίων, και κατά συνέπεια από το μέσο και τη φάση (στερεό, υγρό ή αέριο), τη θερμοκρασία και το μέγεθος του μορίου. Οι νόμοι του Fick περιγράφουν τη διάχυση σε περιοχές που, είναι ακίνητες.⁶

4. ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΥΛΕΣ

4.1. ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΥΛΩΝ ΣΤΑ ΤΡΟΦΙΜΑ

Αρωματικές ύλες (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 ύλες έχουν μακρά ιστορία ασφαλούς χρήσης στη βιομηχανία τροφίμων και χρησιμοποιούνται ως επί των πλείστων 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.



**Ποιες αρωματικές ύλες μπορούν να χρησιμοποιούνται στα τρόφιμα;
Υπάρχει σχετικός ορισμός;**

Οι αρωματικές ύλες χρησιμοποιούνται για να βελτιώσουν ή να τροποποιήσουν την οσμή και/ή τη γεύση των τροφίμων προς όφελος του καταναλωτή. Για το σκοπό αυτό, η ισχύουσα νομοθεσία (βλ. κάτωθι) προβλέπει ότι μπορούν να χρησιμοποιούνται:

- A)** αρωματικές ύλες, οι οποίες χρησιμοποιούνται ή προορίζονται να χρησιμοποιηθούν εντός και επί των τροφίμων,
- B)** 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.

Ειδικότερα, όσον αφορά στις αρωματικές ύλες, αυτές διακρίνονται στις ακόλουθες έξι κατηγορίες:

Αρωματικές ύλες

•**αρωματικές ουσίες** (flavouring substances). Αυτές αποτελούν χημικές ουσίες, καθορισμένης χημικής δομής, με αρωματικές ιδιότητες, όπως για παράδειγμα η κιτράλη, η οποία όταν προστίθεται σε τρόφιμα (κυρίως ποτά) δίνει τη χαρακτηριστική γεύση λεμονιού/κίτρου. Άλλες για παράδειγμα είναι η μενθόλη, η βανιλίνη, κ.ά. Σε αυτές ανήκουν και οι «φυσικές» (natural) αρωματικές ουσίες.

Οι φυσικές αρωματικές ουσίες είναι ουσίες που έχουν εντοπιστεί στη φύση ενώ λαμβάνονται με κατάλληλες φυσικές, ενζυμικές ή μικροβιακές διεργασίες από ύλη φυτικής, ζωικής ή μικροβιακής προέλευσης, είτε σε πρωτογενή κατάσταση είτε μετά από επεξεργασία για ανθρώπινη κατανάλωση. Παράδειγμα φυσικής αρωματικής ύλης είναι η μενθόλη, η οποία λαμβάνεται με κλασματική απόσταξη από έλαιο μέντας και το λιμονένιο, το οποίο λαμβάνεται με απόσταξη με ατμό από το πορτοκάλι.

- **αρωματικά παρασκευάσματα** (flavouring preparations). Αφορούν σε άλλα προϊόντα, πλην των αρωματικών ουσιών, τα οποία λαμβάνονται με κατάλληλες φυσικές, ενζυμικές ή μικροβιακές διεργασίες από τρόφιμο ή/και από ύλη φυτικής, ζωικής ή μικροβιακής προέλευσης, πλην των τροφίμων. Παραδείγματα αρωματικών παρασκευασμάτων αποτελούν το εκχύλισμα μέντας, το εκχύλισμα βανίλιας, το έλαιο πορτοκαλιού, κ.ά.

- **αρωματικές ύλες θερμικής επεξεργασίας** (thermal process flavourings). Τα προϊόντα αυτά λαμβάνονται ύστερα από θερμική επεξεργασία μείγματος συστατικών που δεν έχουν αναγκαστικά αρωματικές ιδιότητες και από τα οποία ένα τουλάχιστον περιέχει άζωτο (αμινική ομάδα) και ένα άλλο είναι ανάγον σάκχαρο, οπότε και κατά την παραγωγική διαδικασία αναπτύσσεται η σχετική αρωματική ύλη. Ως τέτοιο παράδειγμα παρατηρείται η ανάδειξη αρώματος στα τρόφιμα κατά το ψήσιμο π.χ. του κρέατος ή του ψωμιού. Ουσίες που ανήκουν στην κατηγορία αυτή χρησιμοποιούνται για τον αρωματισμό διαφόρων προϊόντων σάλτσας, σως και σούπας.

- **αρτύματα καπνιστών τροφίμων** (smoke flavourings). Ως τέτοια θεωρούνται τα προϊόντα που λαμβάνονται με κλασματοποίηση και απομόνωση καθαρού συμπυκνωμένου καπνού, τα οποία προστίθενται στα τρόφιμα κυρίως για να αποδώσουν/προσδώσουν τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά που επιτυγχάνονται με την παραδοσιακή μέθοδο της κάπνισης.

- **πρόδρομες αρωματικές ύλες** (flavour precursors). Αφορούν προϊόντα, τα οποία αυτά καθ' αυτά δεν διαθέτουν αναγκαστικά αρωματικές ιδιότητες, αλλά η αρωματική

τους ιδιότητα προκύπτει κατά την επεξεργασία του τροφίμου με διάσπαση ή αντίδραση με άλλα συστατικά. Ως παραδείγματα αναφέρονται υδατάνθρακες, ολιγοπεπτίδια, αμινοξέα.

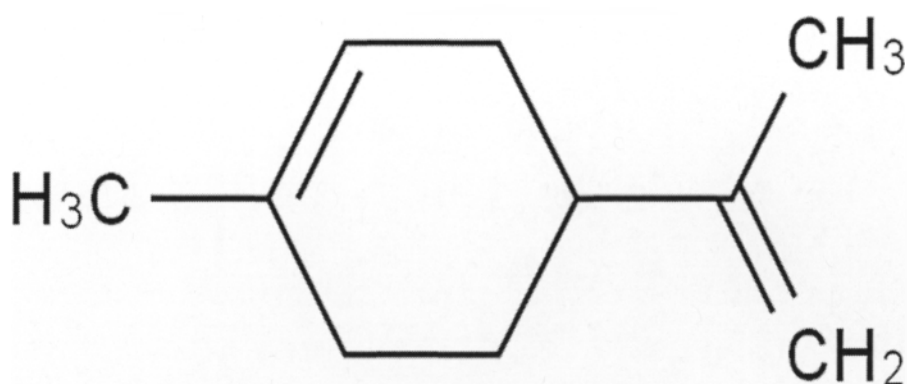
• **άλλες αρωματικές ύλες ή μείγματα αυτών (other flavourings)**. Είναι ουσίες, οι οποίες δεν κατατάσσονται στις ανωτέρω κατηγορίες, αλλά όταν προστεθούν στα τρόφιμα προσδίδουν άρωμα ή/και γεύση. Ως τέτοιο παράδειγμα είναι ο αιθέρας ρούμι, που αποτελεί μίγμα διαφορετικών αρωματικών συστατικών.⁴

4.2 Διάφορα είδη αρωματικών ενώσεων

4.2.1. DL-ΛΕΜΟΝΕΝΙΟ (DL-lemonene)

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 176οC. Έχει ειδικό βάρος 0,84 και τάση ατμών μικρότερη από 3 mm Hg στους 14,4οC . Αντιδρά με ισχυρά οξειδωτικά μέσα. Είναι μία ασύμμετρη ένωση και απαντάται στη φύση με τη μορφή του R-εναντιομερούς.⁹

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.

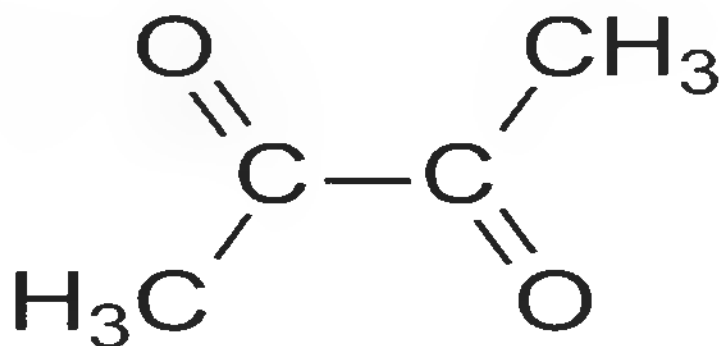


Σχήμα 6: DL-λεμονένιο

4.2.2. ΔΙΑΚΕΤΥΛΙΟ (DIACETYL)

Το διακετύλιο (2,3 βουτανοδιόνη) είναι μια οργανική ένωση με μοριακό τύπο (C₄H₆O₂). 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.

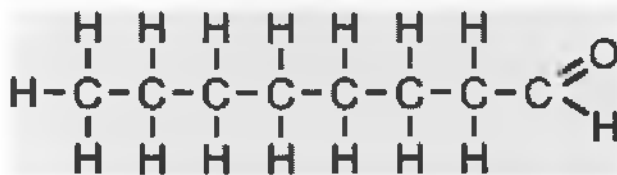
Πολλά εργοστάσια παρασκευής τέτοιων προϊόντων στην Αμερική (Η.Π.Α) έχουν ήδη σταματήσει να χρησιμοποιούν το συνθετικό διακετύλιο επειδή έχει συνδεθεί με βλάβες του πνεύμονα των ατόμων που εργάζονται στα εργοστάσια αυτά. Σύμφωνα με το Centers for Disease Control and Prevention των Η.Π.Α. ακόμη και σύντομα 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.



Σχήμα 7: Διακετύλιο

4.2.3. ΟΚΤΑΝΑΛΗ (OCTANAL)

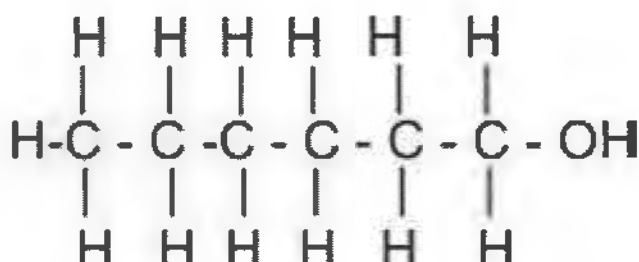
Η οκτανάλη είναι μία αλδεΐδη με χημικό τύπο CH₃(CH₂)₆CHO. Είναι ένα άχρωμο, πτητικό υγρό με φρουτώδες άρωμα, σημείο βρασμού 163.4°C και βρίσκεται στο έλαιο των πορτοκαλιών. Χρησιμοποιείται εμπορικώς ως συστατικό σε αρώματα και στην βιομηχανία τροφίμων ως πρόσθετη αρωματική ουσία.(7)



Σχήμα 8: Οκτανάλη

4.2.4. ΕΞΑΝΟΛΗ-1 (1-HEXANOL)

Η 1-εξανόλη είναι μία οργανική αλκοόλη με μοριακό τύπο $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OH}$. Αυτό το άχρωμο υγρό είναι ελαφρώς διαλυτό στο νερό, αλλά αναμειξιμο με αιθέρα και αιθανόλη. Χρησιμοποιείται στη βιομηχανία αρωμάτων και παράγεται βιομηχανικά από τον ολιγομερισμό του αιθυλενίου, χρησιμοποιώντας τριαιθυλαργίλιο ακολουθούμενη από οξείδωση των προϊόντων αλκυλαργιλίου. Έχει μοριακή μάζα $102.17 \text{ g mol}^{-1}$, πυκνότητα = $0,8136 \text{ g / cm}^3$, σημείο τήξεως = $-53 \text{ }^\circ\text{C}$ με $-41 \text{ }^\circ\text{C}$, σημείο βρασμού = $155 \text{ }^\circ\text{C}$ με $159 \text{ }^\circ\text{C}$ και διαλυτότητα στο νερό = $5,9 \text{ g / L}$ (σε $20 \text{ }^\circ\text{C}$)¹⁰



Σχήμα 9: Εξανόλη-1

4.2.5. ΕΠΤΑΝΑΛΗ-1 (1-HEPTANAL)

Η επτανάλη ή αλλιώς επταναλδεΰδη είναι μία αλκύλιοαλδεΰδη. Πρόκειται για ένα άχρωμο υγρό με έντονη φρουτώδη οσμή, το οποίο χρησιμοποιείται σε συστατικά αρωμάτων και λιπαντικά ελαίων. Μπορεί να ληφθεί από το καστορέλαιο με απόσταξη υπό χαμηλή πίεση και συντίθεται με αποικοδόμηση των εστέρων του ρικινελαϊκού οξέος.

Παρασκευάζεται με υδροφορμυλίωση του εξενίου και βιομηχανικά χρησιμοποιείται για την παρασκευή αρωμάτων. Έχει μοριακό τύπο $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$, μοριακή μάζα $114,18$,

5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1. ΟΡΓΑΝΑ, ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

- Αέριος χρωματογράφος αναστρεφόμενης ροής
- 1 γυάλινο δοχείο
- 1 μικροσύριγγα (10 μ l)
- Ακετόνη
- DL- limonene
- 1-hexanol
- Diacetyl
- Heptanal
- 2-octanone
- octanal

5.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

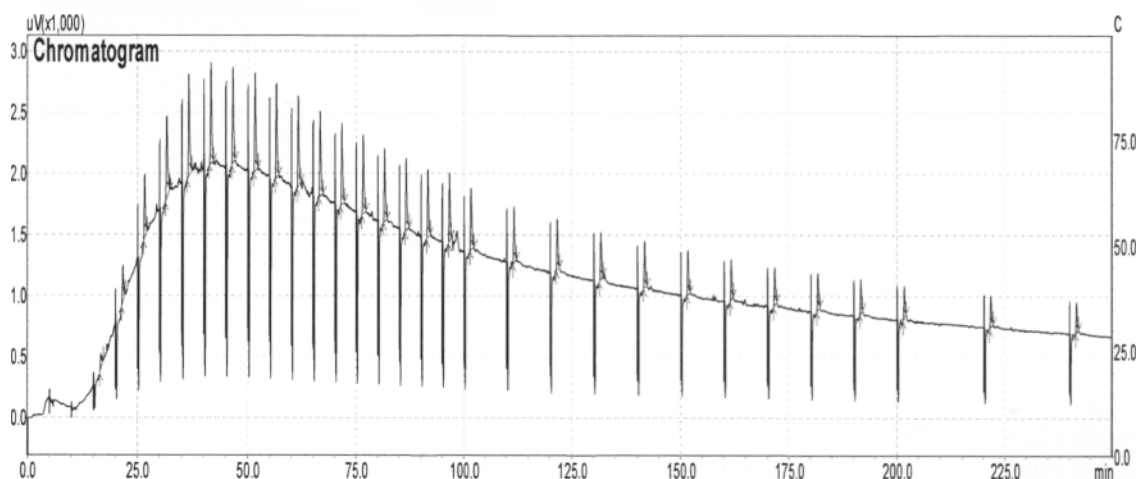
Τα στάδια για την διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν τα εξής:

1. Τοποθέτηση γυάλινου δοχείου στο κάτω άκρο της στήλης.
2. Μηδενισμός του ενισχυτή και του καταγραφέα.
3. Ρύθμιση της θερμοκρασίας στην επιθυμητή.
4. Ρύθμιση της ροής ηλίου, αέρα και υδρογόνου.
5. Αναμα 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 απο την στήλη διάχυσης και στη θέση του τοποθετείται πώμα, αφήνοντας το φέρον αέριο να διαρρέει το σύστημα μεχρι 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 και 60 °C.

5.3. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ- ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Οι κορυφές των αρωματικών ενώσεων που προέκυψαν από το χρωματογράφημα σε συνάρτηση ύψους έναντι του χρόνου εκφραζόντουσαν ως μια τυπική κατανομή. Οι κορυφές είχαν μια λογαριθμική αύξηση τα πρώτα λεπτά της ανάλυσης μέχρι του μέγιστου και κατόπιν μια εκθετική μείωση μέχρι εξαλειψής τους. Ένα χαρακτηριστικό χρωματογράφημα είναι του DL-λεμονένιου στους 60 ° C που δίνεται στο παρακάτω σχήμα.

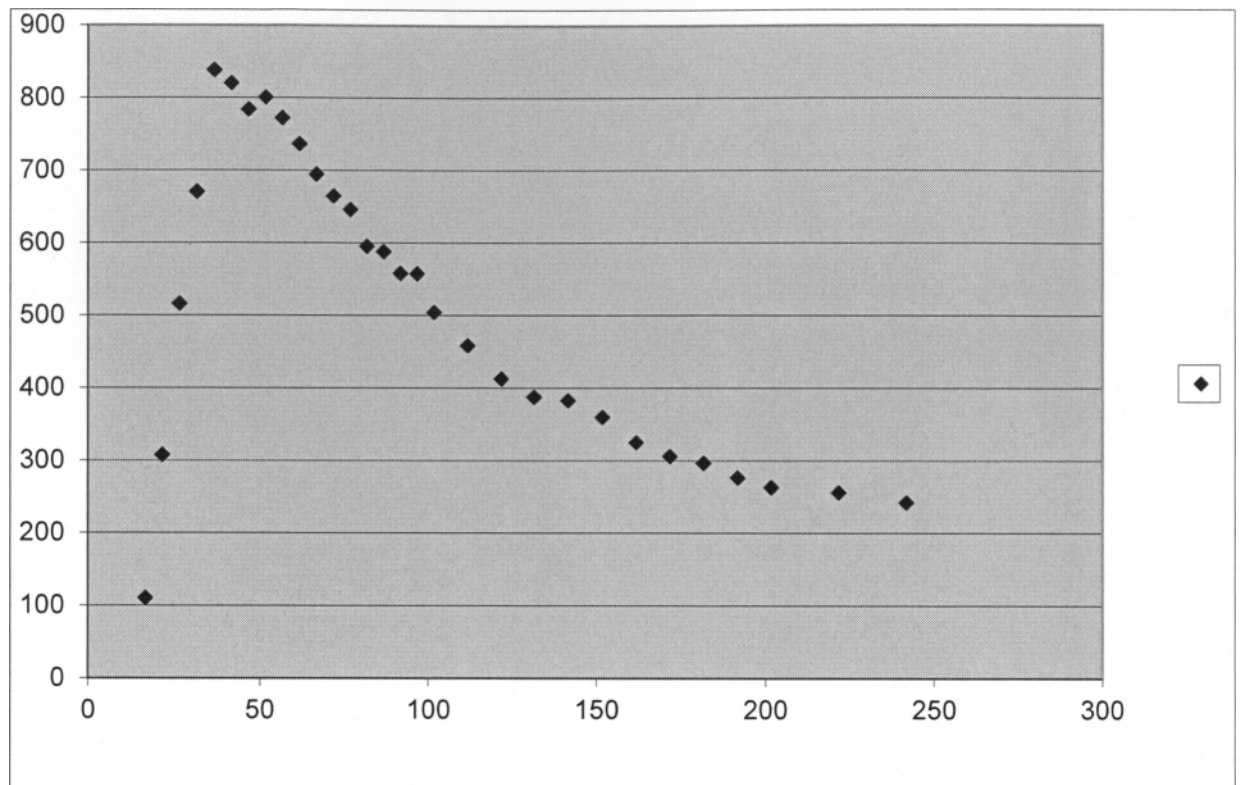


Σχήμα 12: χρωματογράφημα DL-λεμονένιου στους 60 ° C.

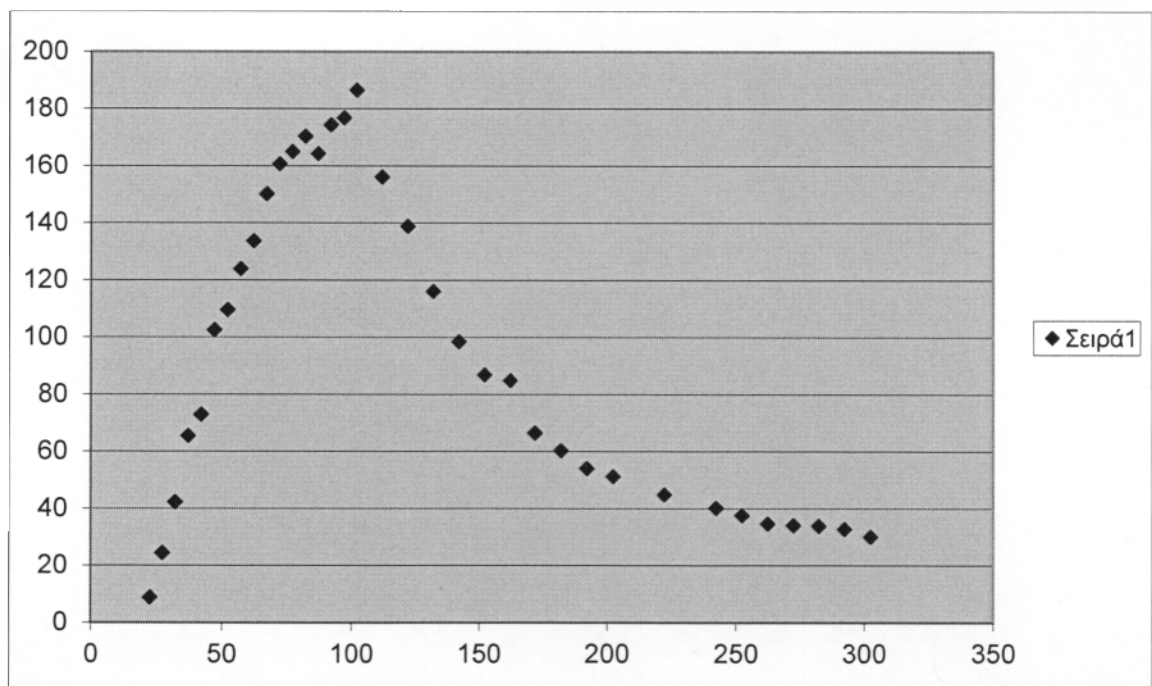
Το ύψος των κορυφών δειγματοληψίας αντιστοιχεί στη συγκέντρωση της ουσίας στο σημείο που η στήλη διάχυσης ενώνεται με τη στήλη δειγματοληψίας και ανάλογο της συγκέντρωσης της ουσίας στο χρόνο που έγινε η αναστροφή ¹⁴.

$$H = 2 c (l, t_0) \quad (3)$$

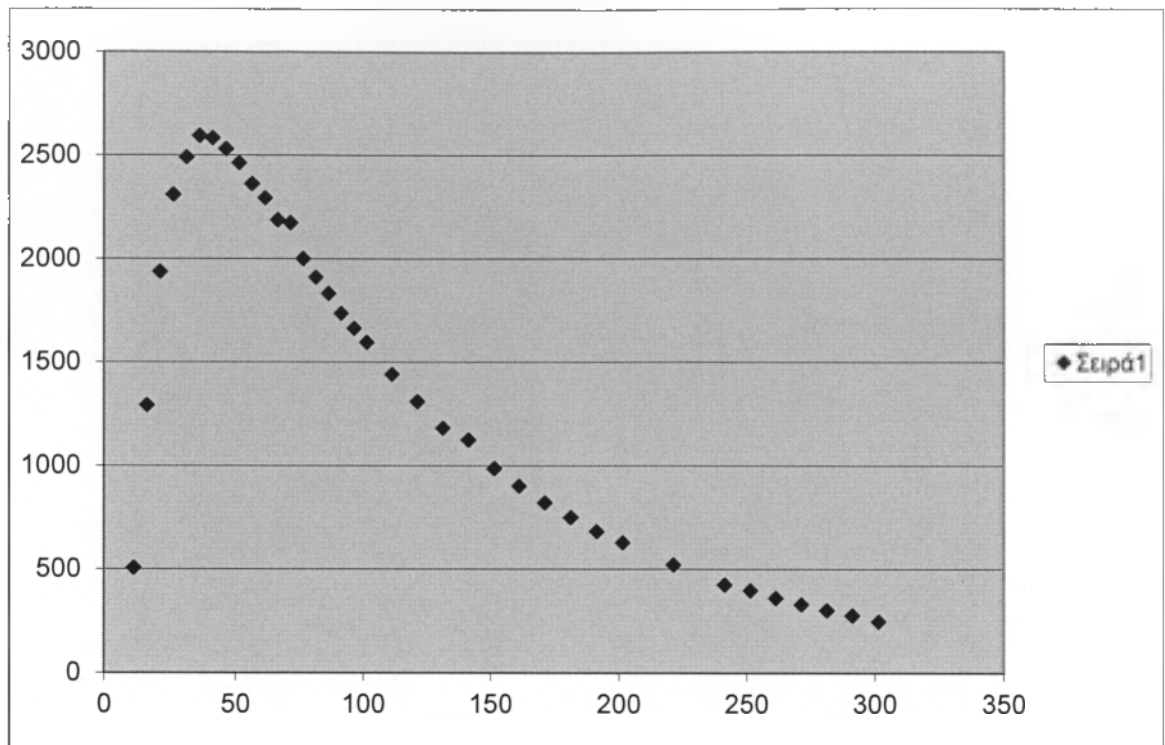
Στα σχήματα που ακολουθούν δίνονται κάποια παραδείγματα γραφικών παραστάσεων του ύψους των κορυφών έναντι του χρόνου αναστροφής για διάφορες αρωματικές ύλες σε διαφορετικές θερμοκρασίες.



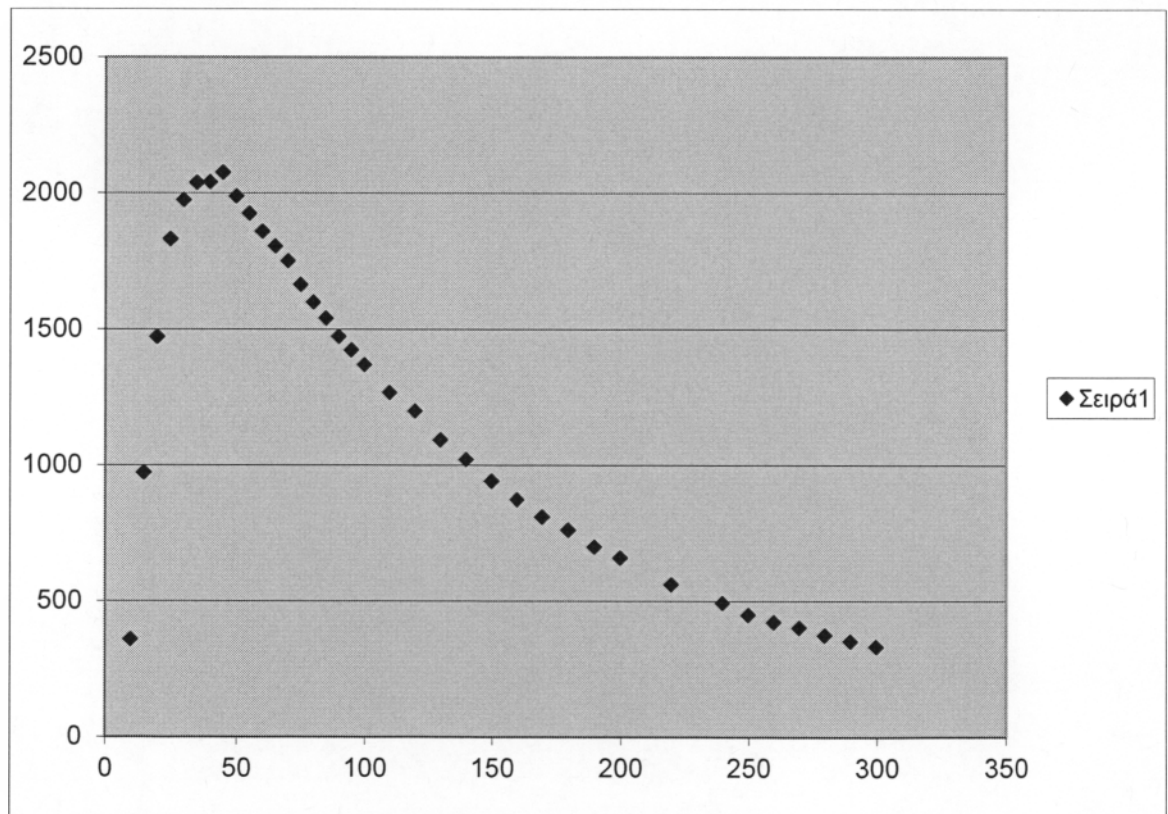
Σχήμα 13: γραφική αναπαράσταση ύψους έναντι του χρόνου του DL-λεμονενίου στο 60 ° C.



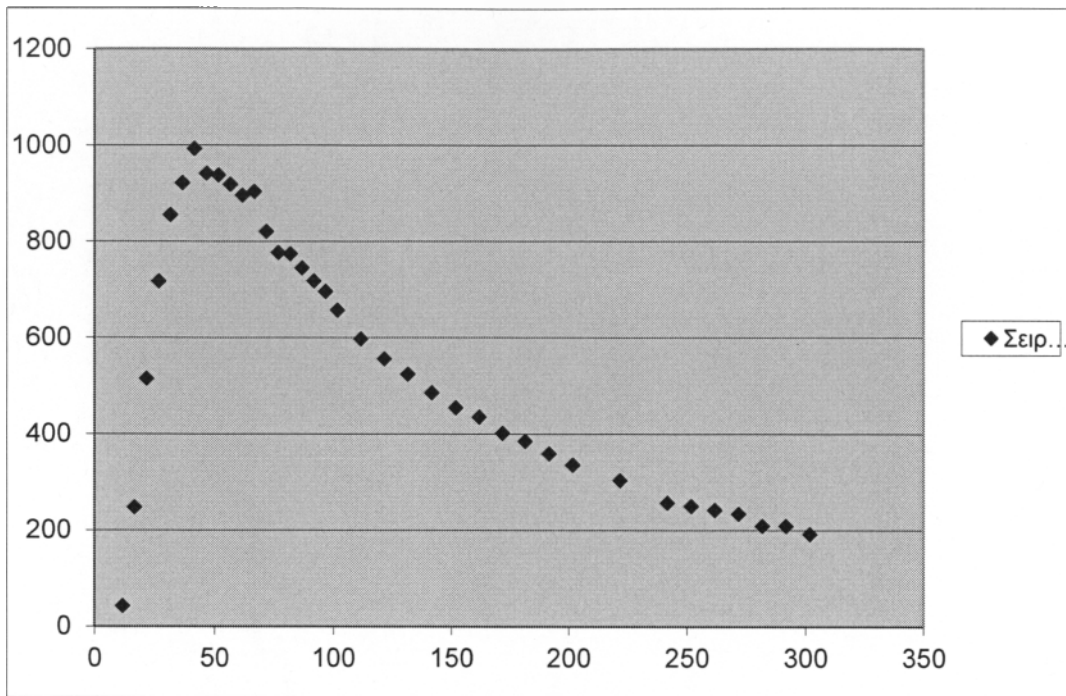
Σχήμα 14: γραφική αναπαράσταση ύψους έναντι του χρόνου του DL-λεμονενίου στους 30 ° C.



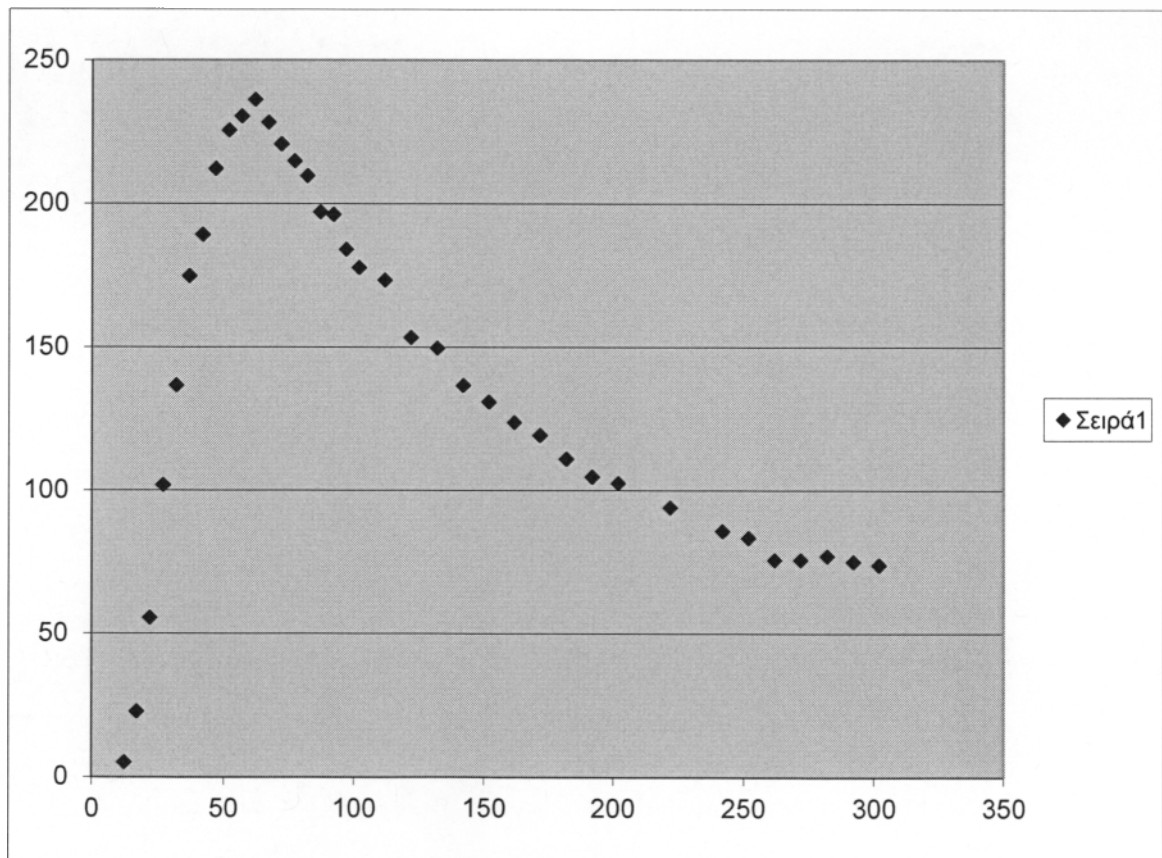
Σχήμα 15: γραφική αναπαράσταση ύψους έναντι του χρόνου του διακετυλίου στους 60 ° C.



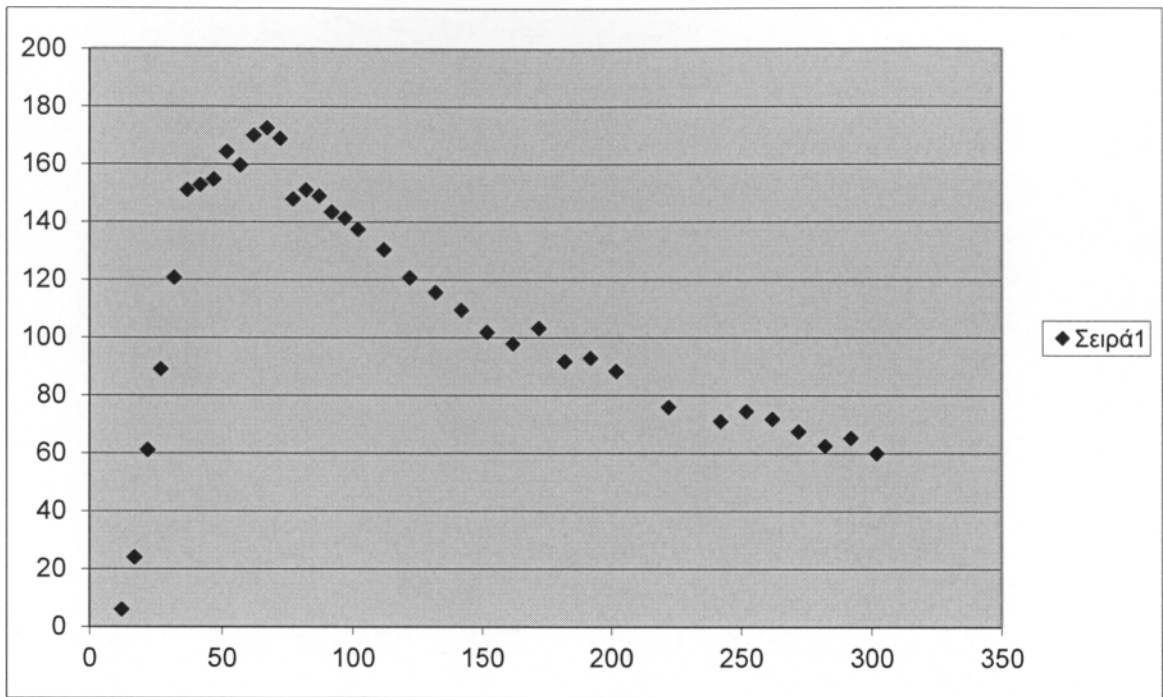
Σχήμα 16: γραφική αναπαράσταση ύψους έναντι του χρόνου του διακετυλίου στους 40 ° C.



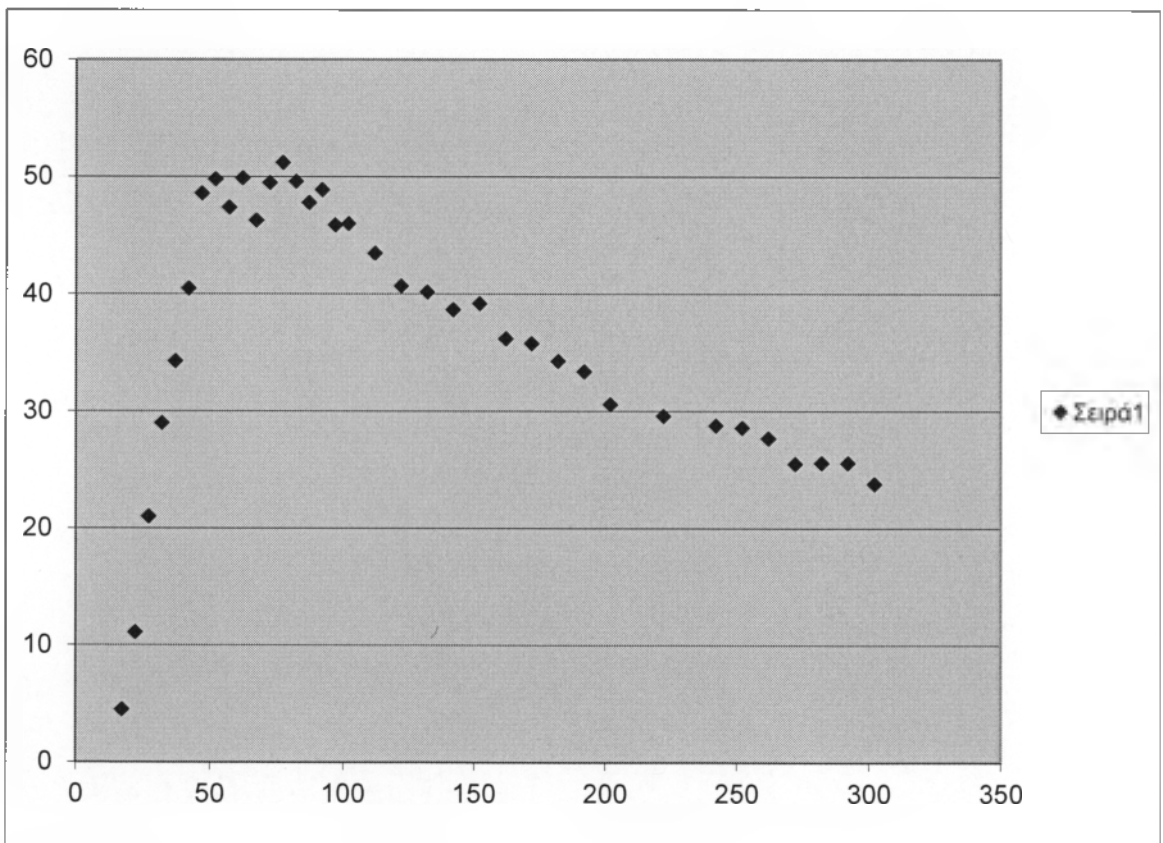
Σχήμα 17: γραφική αναπαράσταση ύψους έναντι του χρόνου της επτανάλης στους 60 ° C.



Σχήμα 18: γραφική αναπαράσταση ύψους έναντι του χρόνου της επτανάλης στους 30 ° C



Σχήμα 19: γραφική αναπαράσταση ύψους έναντι του χρόνου της οκτανάλης στους 60 ° C



Σχήμα 20: γραφική αναπαράσταση ύψους έναντι του χρόνου της οκτανάλης στους 50 ° C

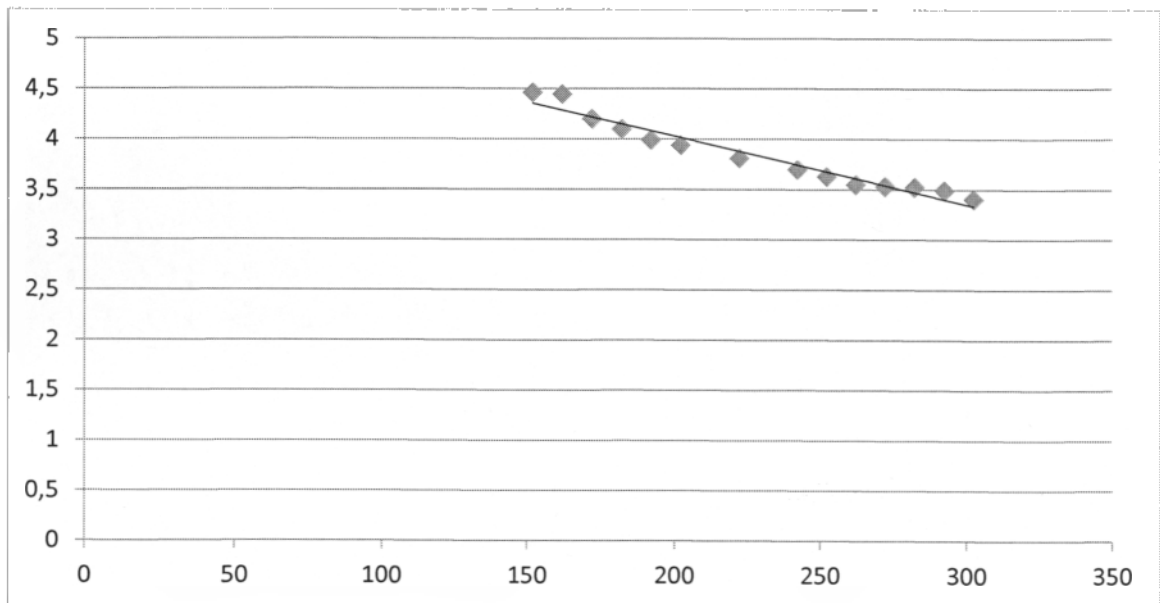
Έχει αποδειχθεί ¹⁴ ότι η γραφική παράσταση του ln του ύψους έναντι του χρόνου που έγινε η αναστροφή δίνει ευθεία γραμμή μετά το μέγιστο της καμπύλης. Η κλίση αυτή συνδέεται με το συντελεστή διάχυσης των ατμών των ουσιών στο φέρον αέριο με τη σχέση

$$\text{Κλίση ευθείας} = - \frac{\pi^2 D}{4 L^2} \quad (4)$$

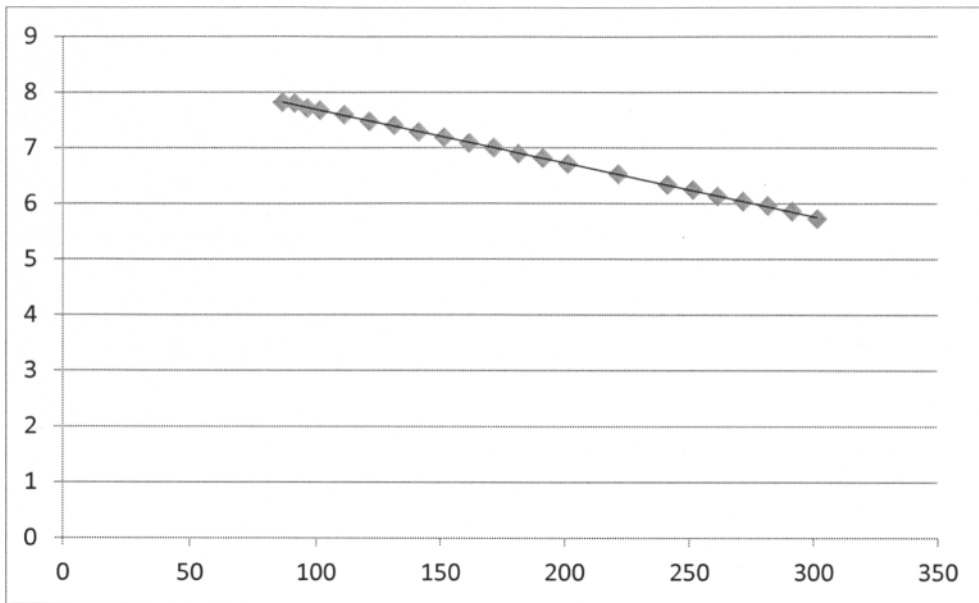
όπου: D είναι ο συντελεστής διάχυσης, $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$

L το μήκος της στήλης διάχυσης, cm

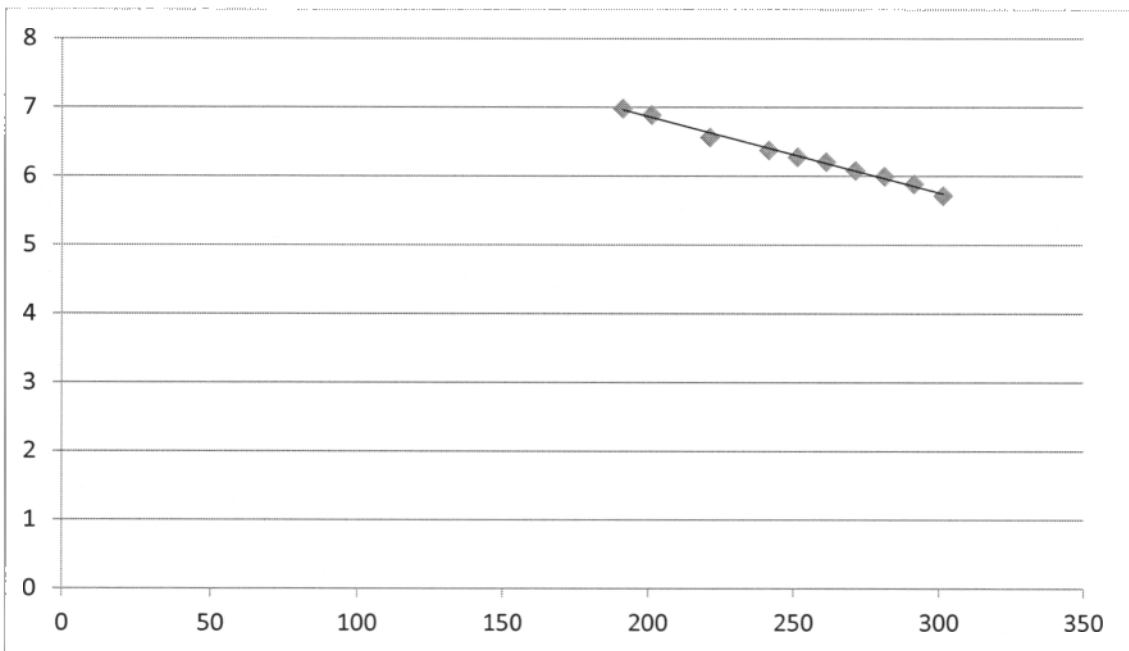
Στα σχήματα που ακολουθούν δίνονται οι γραφικές παραστάσεις της ευθείας μετά το μέγιστο για τις διάφορες αρωματικές ύλες.



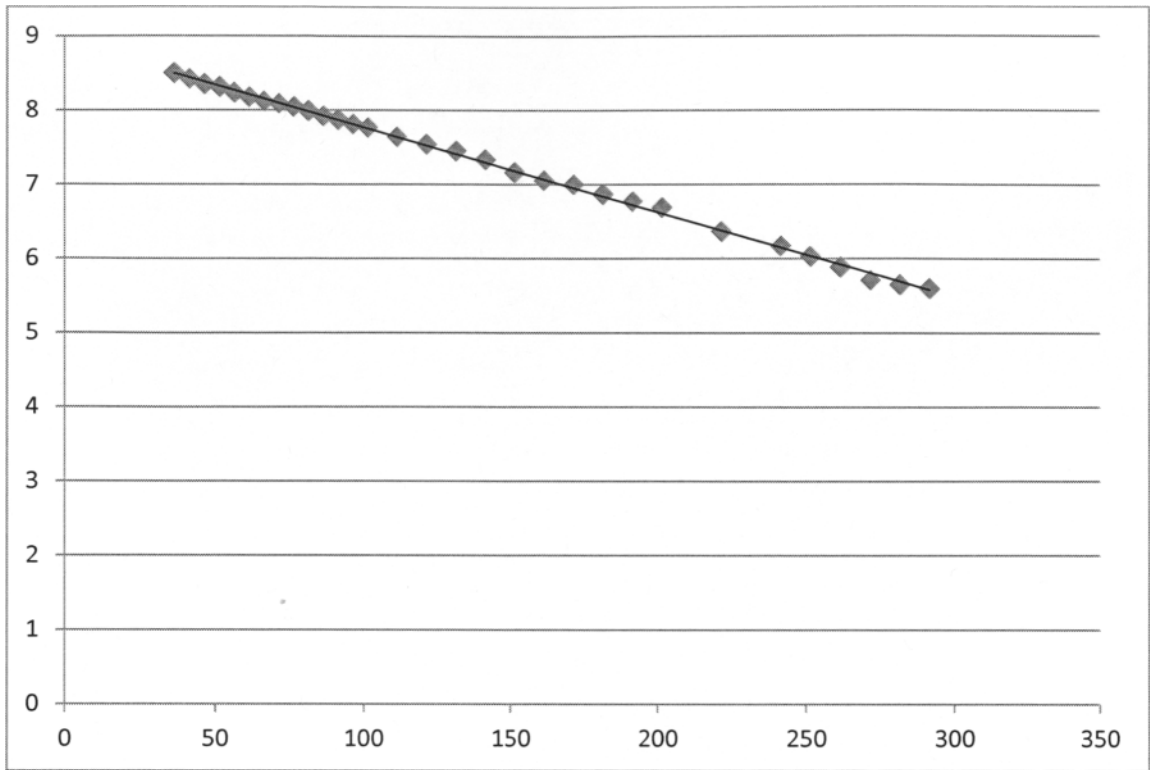
Σχήμα 21: γραφική αναπαράσταση του DL-λεμονένιου στους 30 ° C



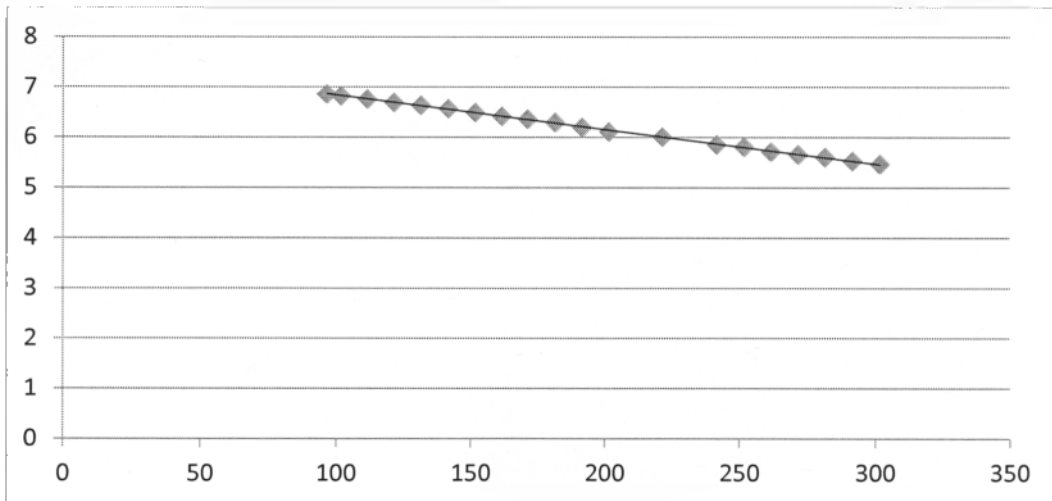
Σχήμα 22: γραφική αναπαράσταση του DL-λεμονένιου στους 40 ° C



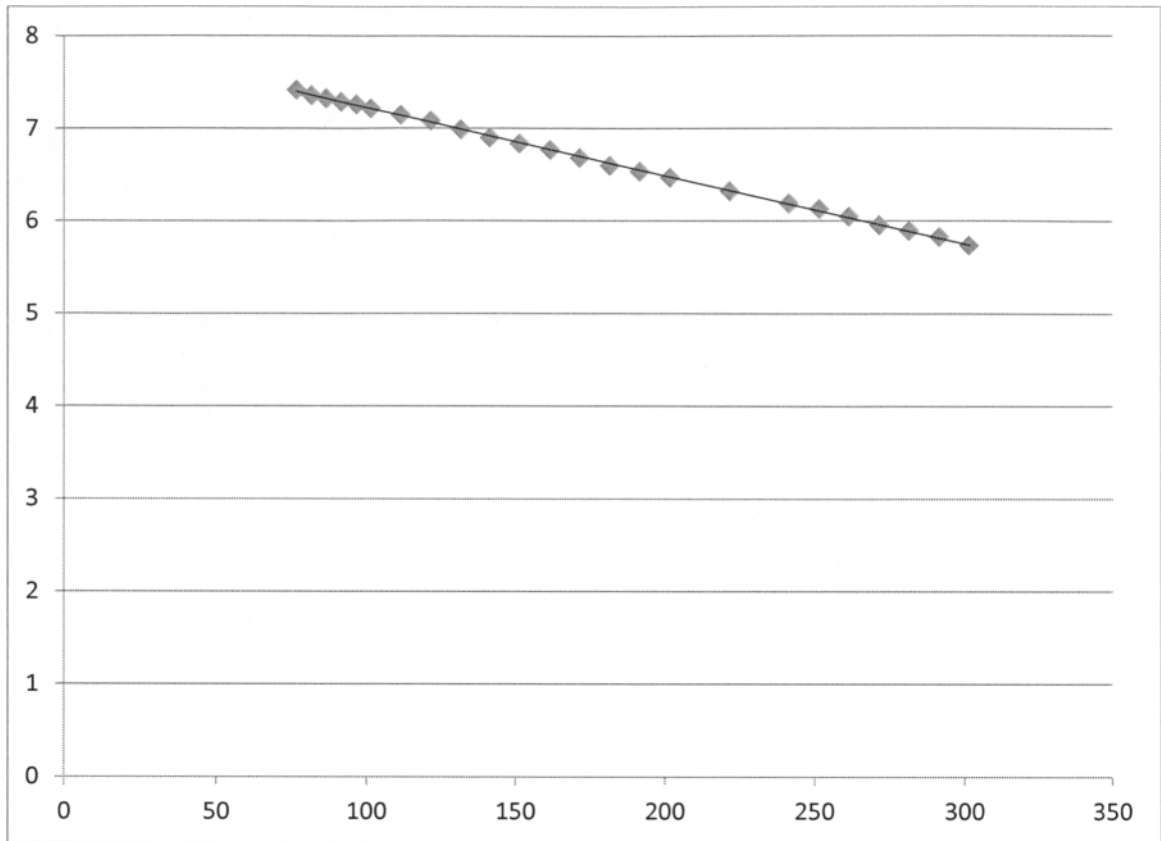
Σχήμα 23: γραφική αναπαράσταση του DL-λεμονένιου στους 50 ° C



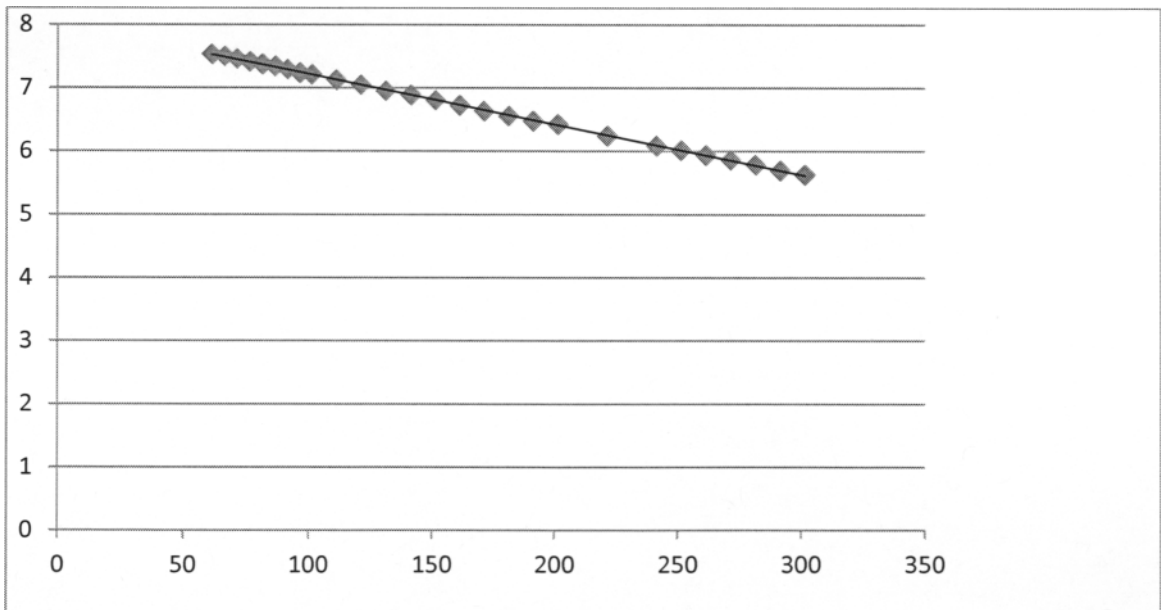
Σχήμα 24: γραφική αναπαράσταση του DL-λεμονένιου στους 60 ° C



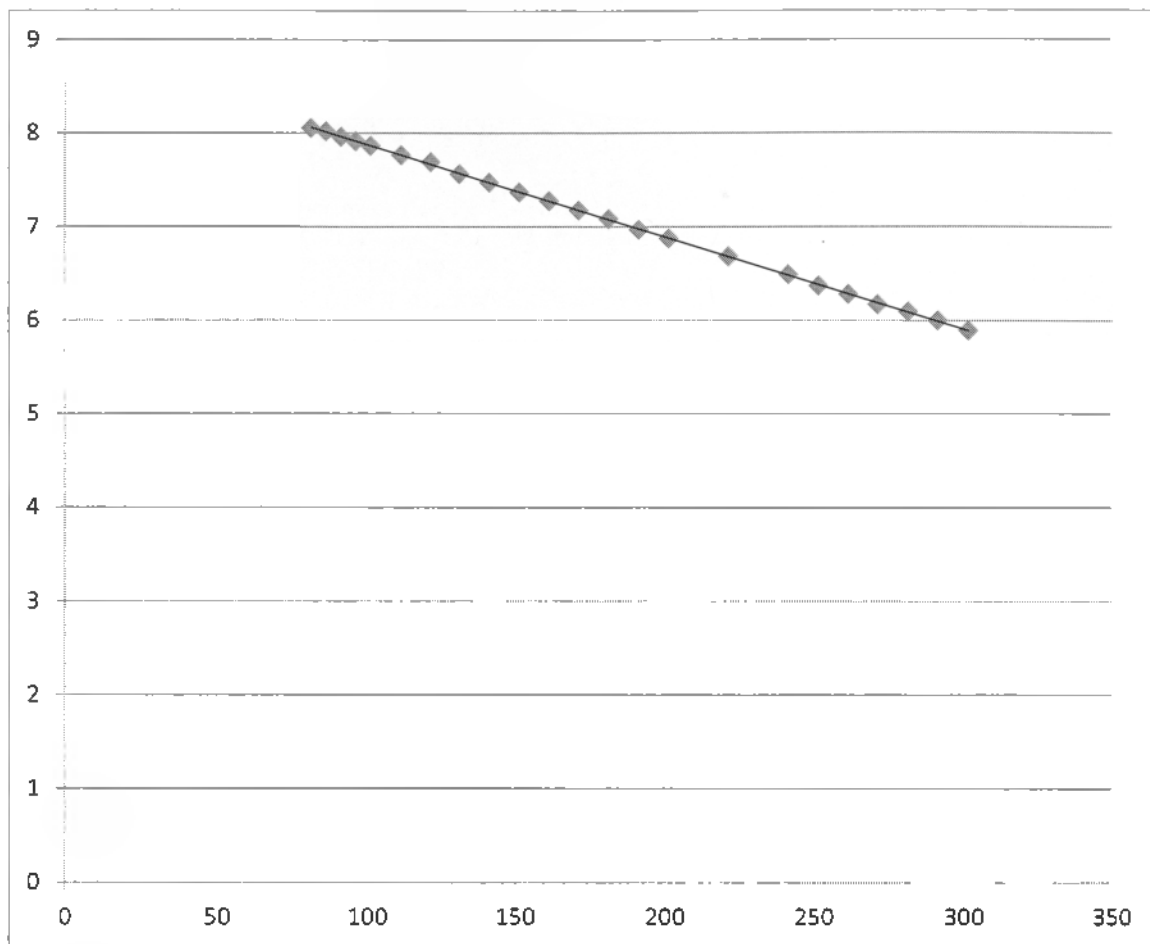
Σχήμα 25: γραφική αναπαράσταση του διακετυλίου στους 30 ° C



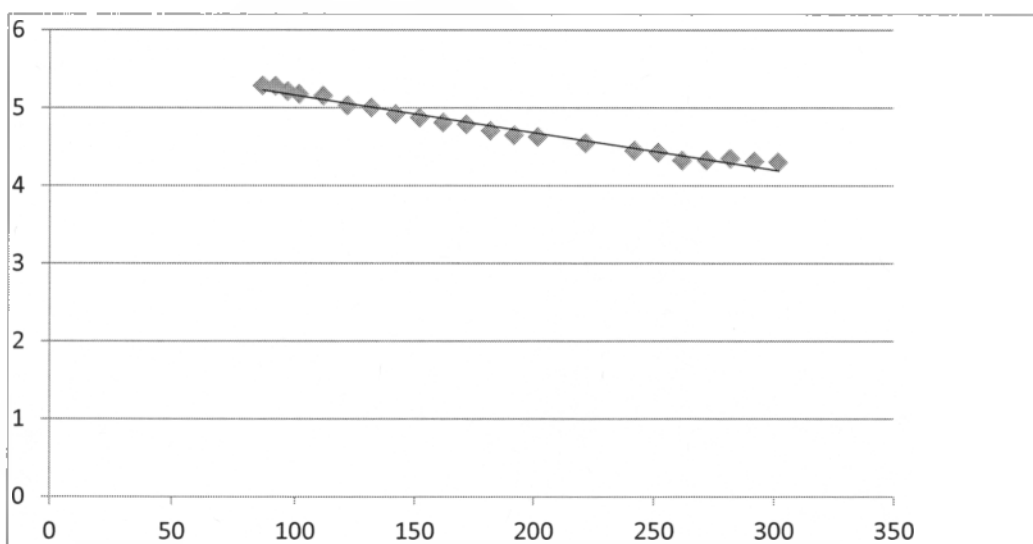
Σχήμα 26: γραφική αναπαράσταση του διακετυλίου στους 40 ° C



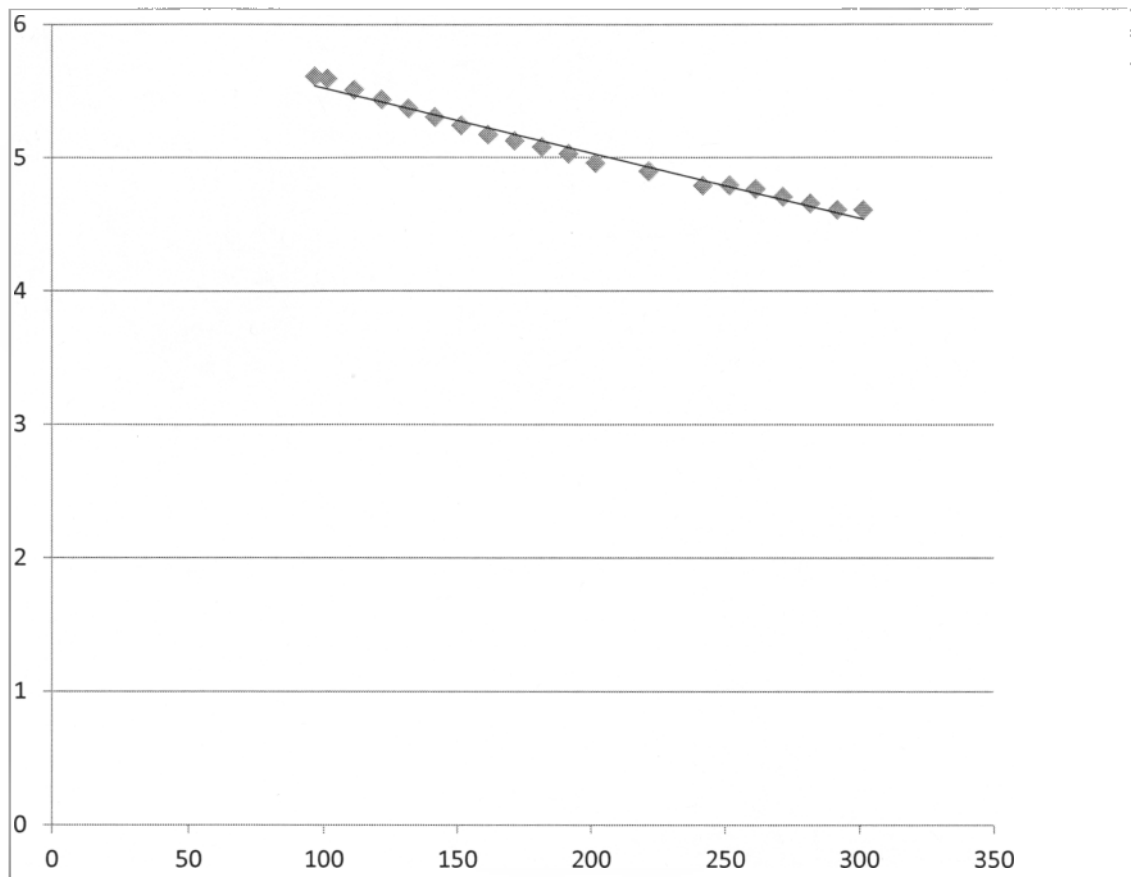
Σχήμα 27: γραφική αναπαράσταση του διακετυλίου στους 50 ° C



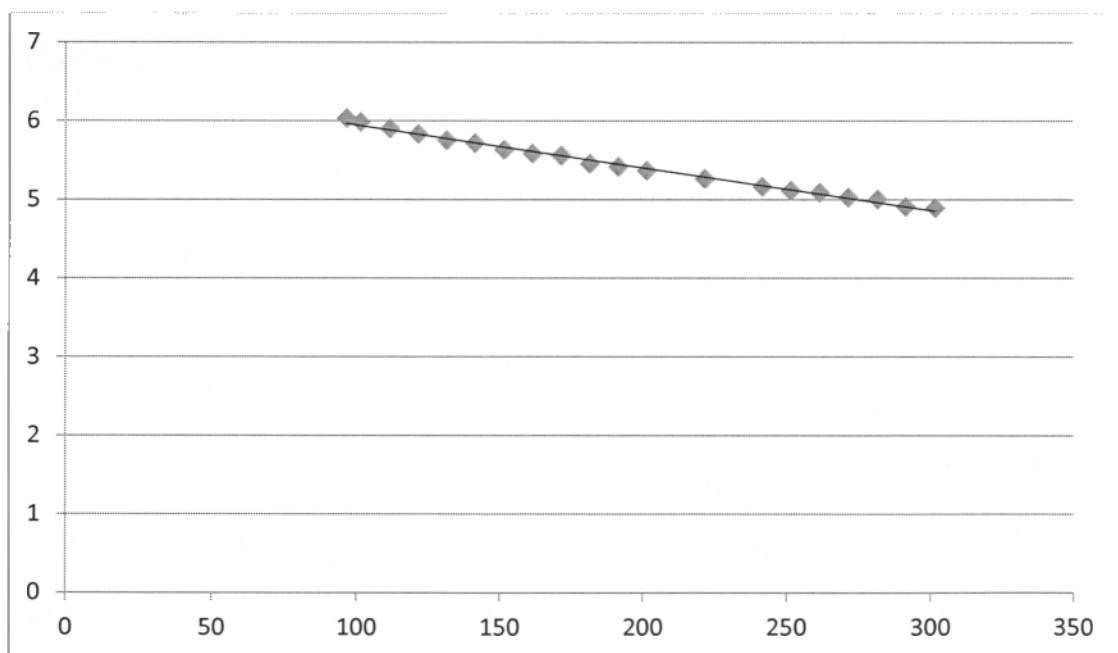
Σχήμα 28: γραφική αναπαράσταση του διακετυλίου στους 60 ° C



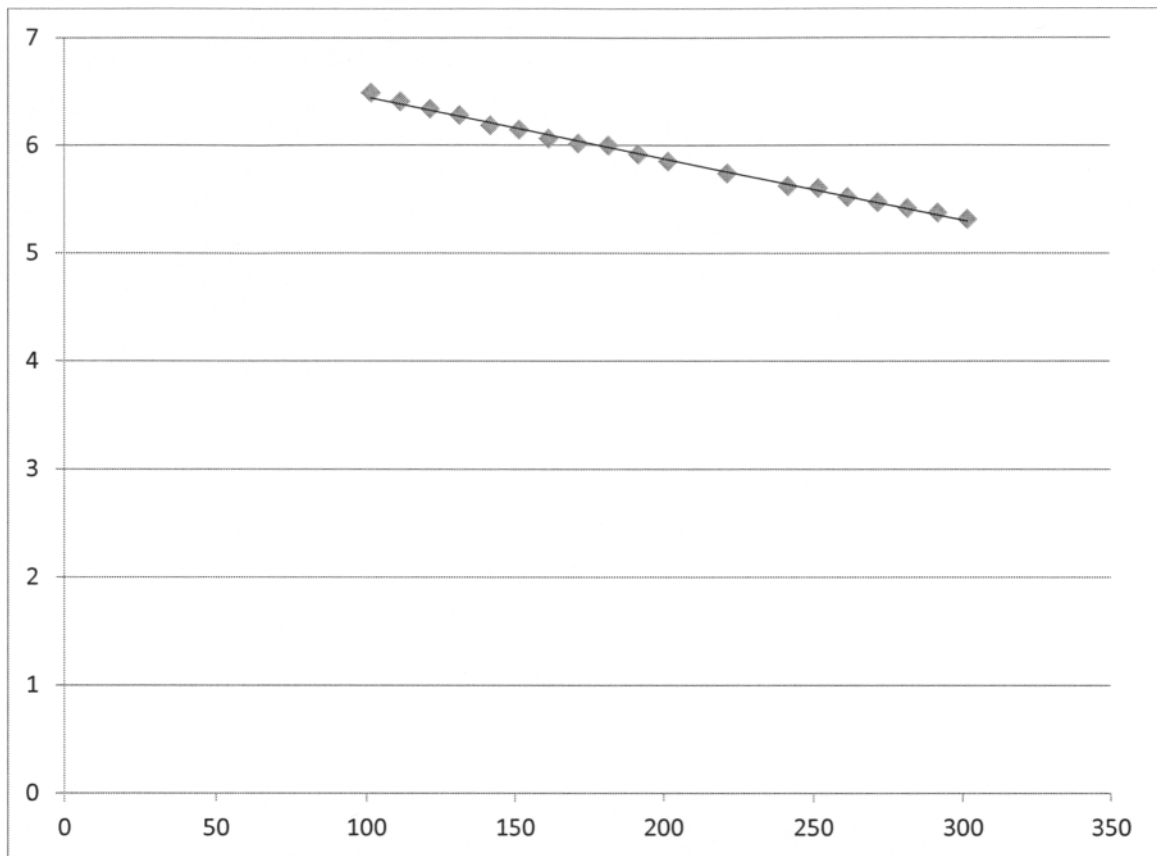
Σχήμα 29: γραφική αναπαράσταση της επτανάλης στους 30 ° C



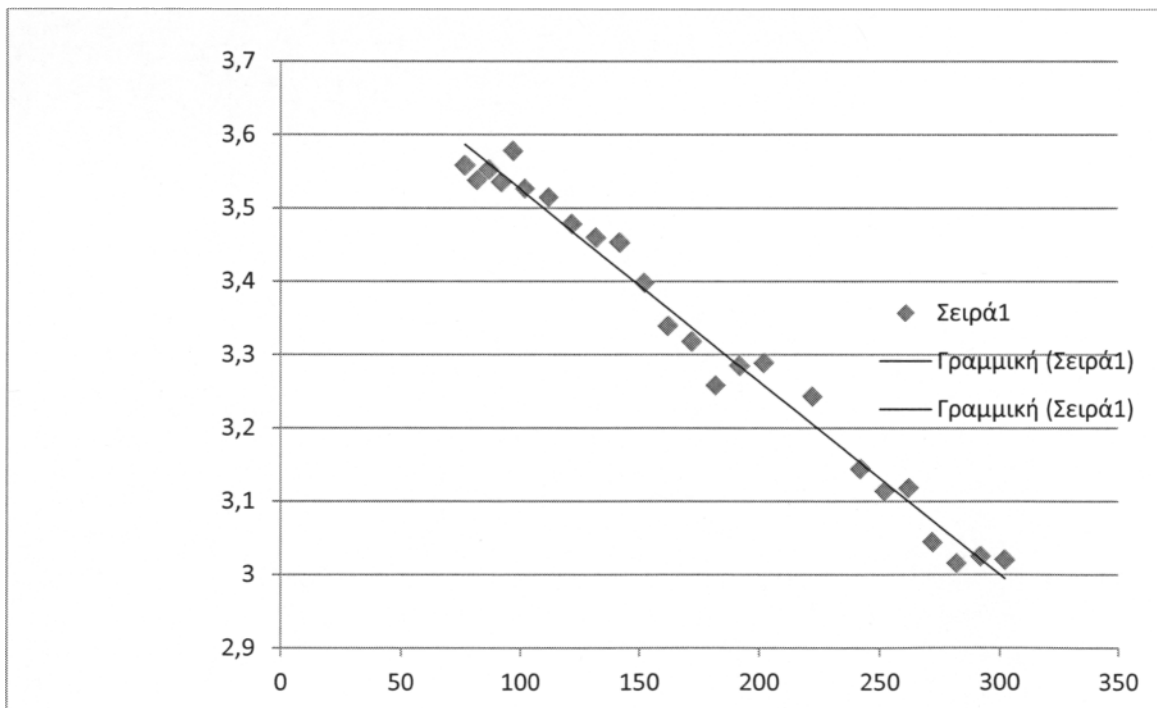
Σχήμα 30: γραφική αναπαράσταση της επτανάλης στους 40 ° C



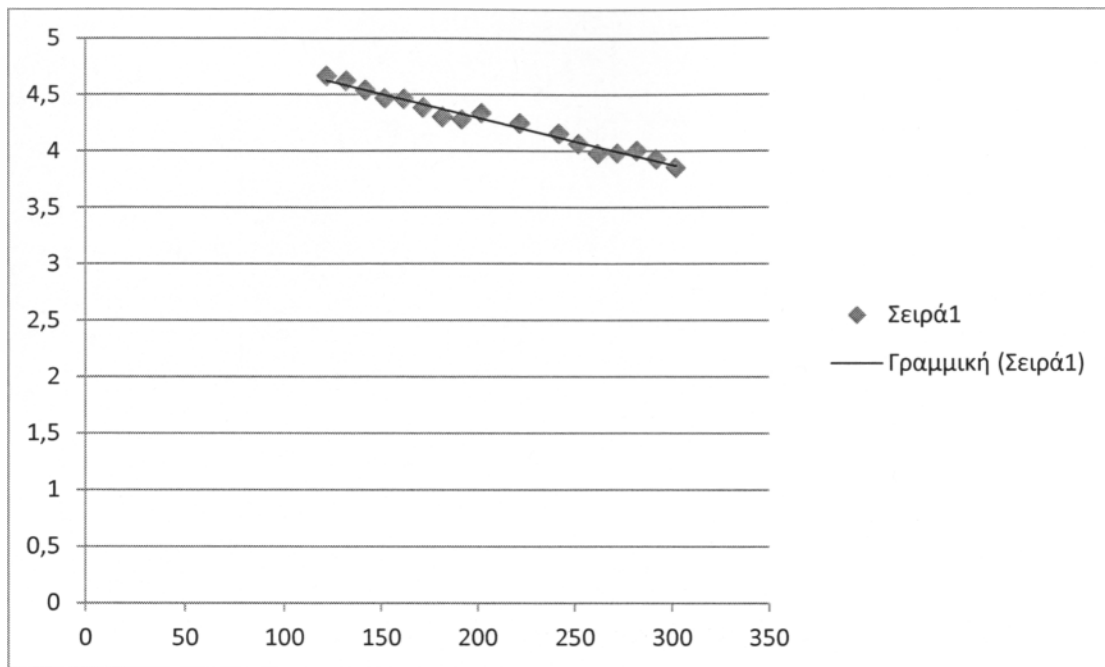
Σχήμα 31: γραφική αναπαράσταση της επτανάλης στους 50 ° C



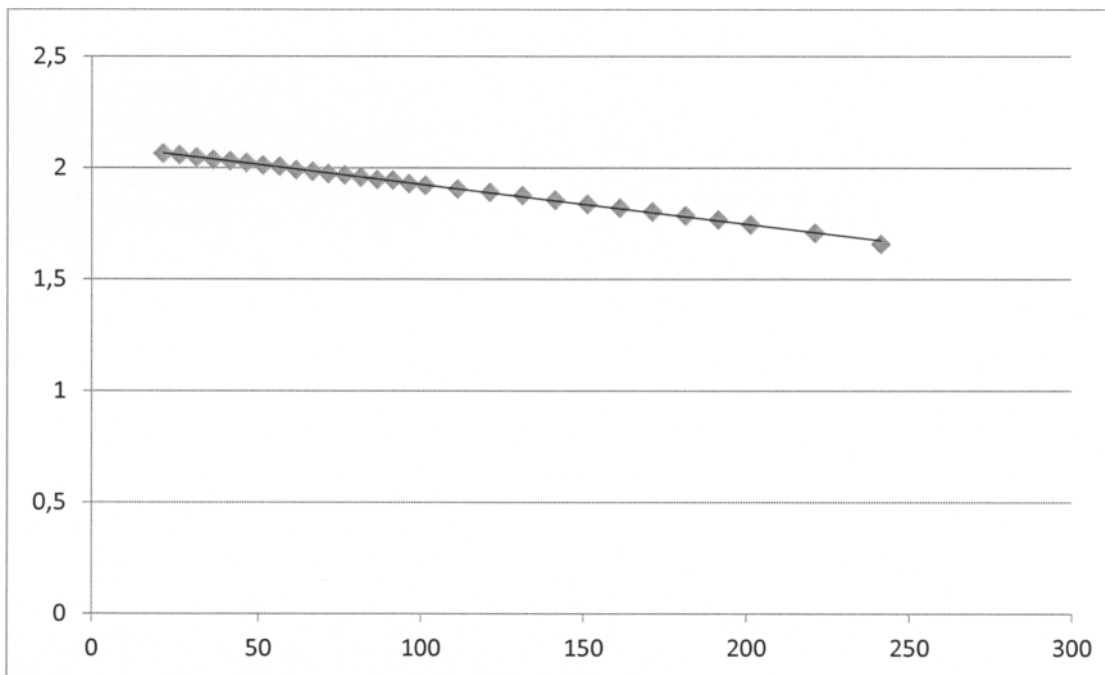
Σχήμα 32: γραφική αναπαράσταση της επτανάλης στους 60 ° C



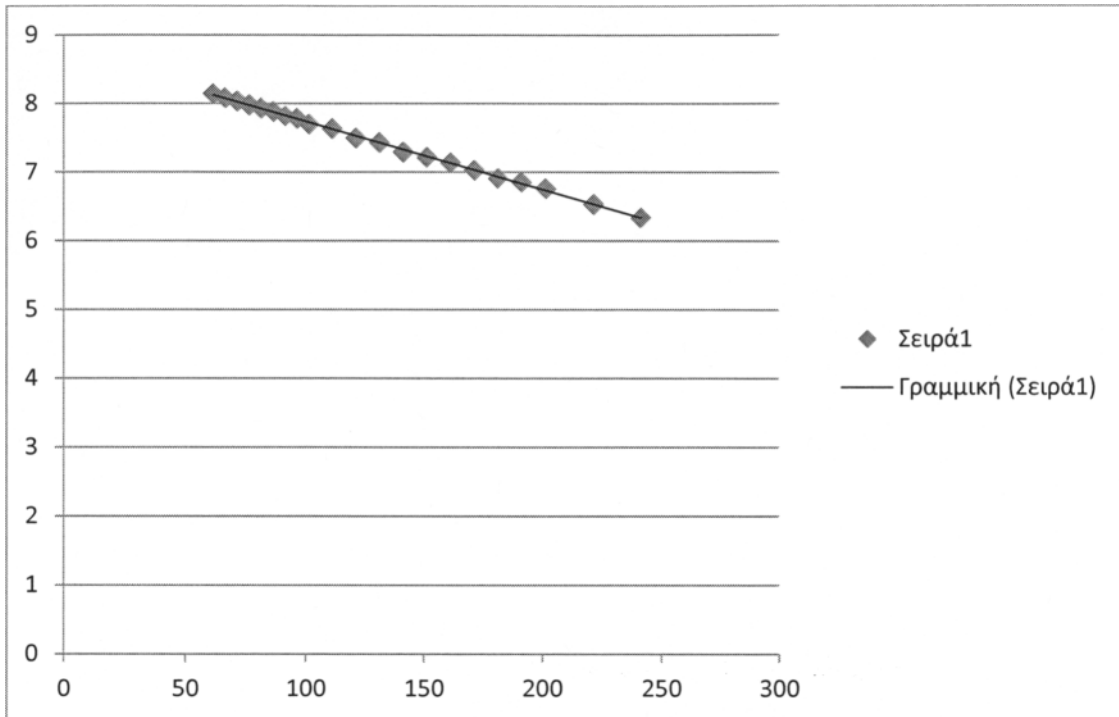
Σχήμα 33: γραφική αναπαράσταση της οκτανάλης-1 στους 50 ° C



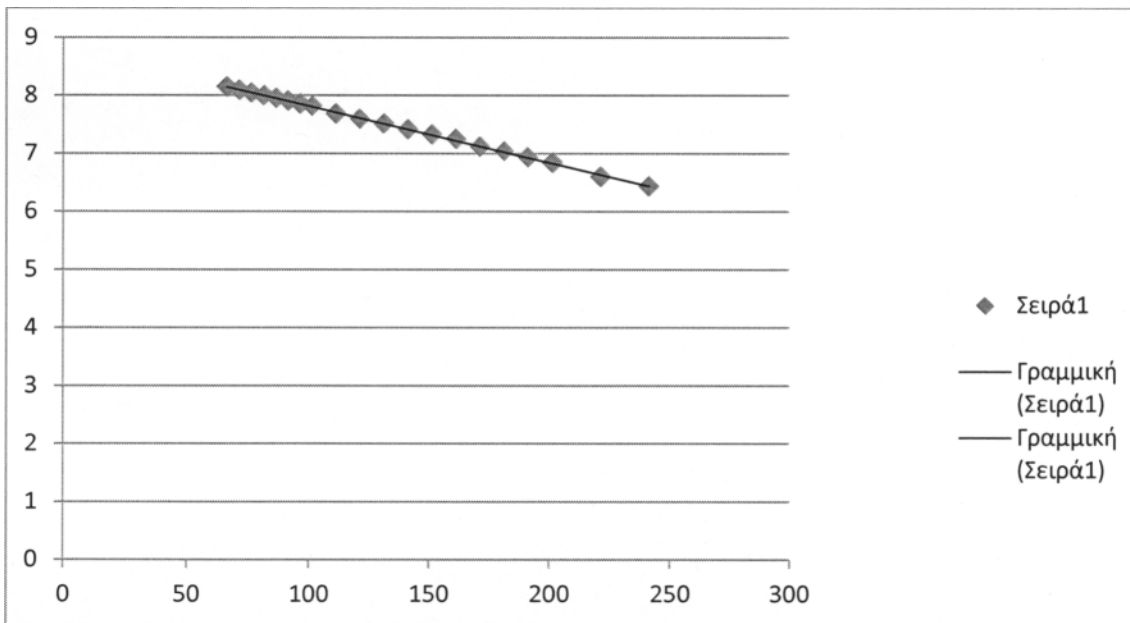
Σχήμα 34: γραφική αναπαράσταση της οκτανάλης-1 στους 60 ° C



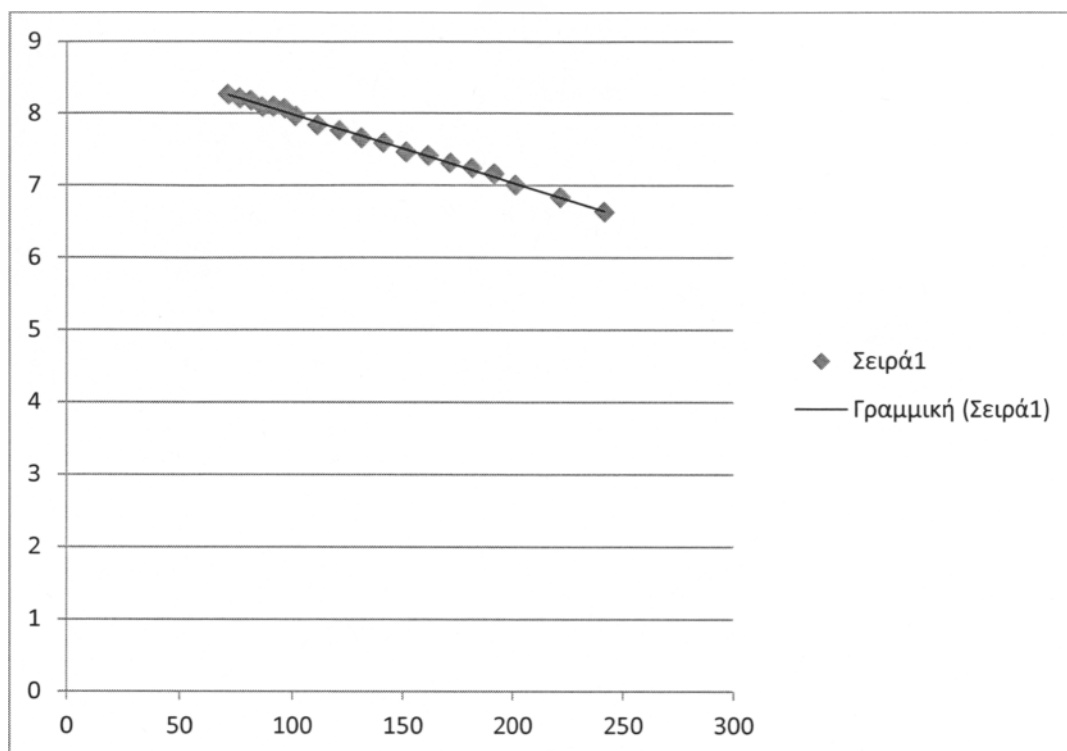
Σχήμα 35: γραφική αναπαράσταση της εξανόλης-1 στους 60 ° C



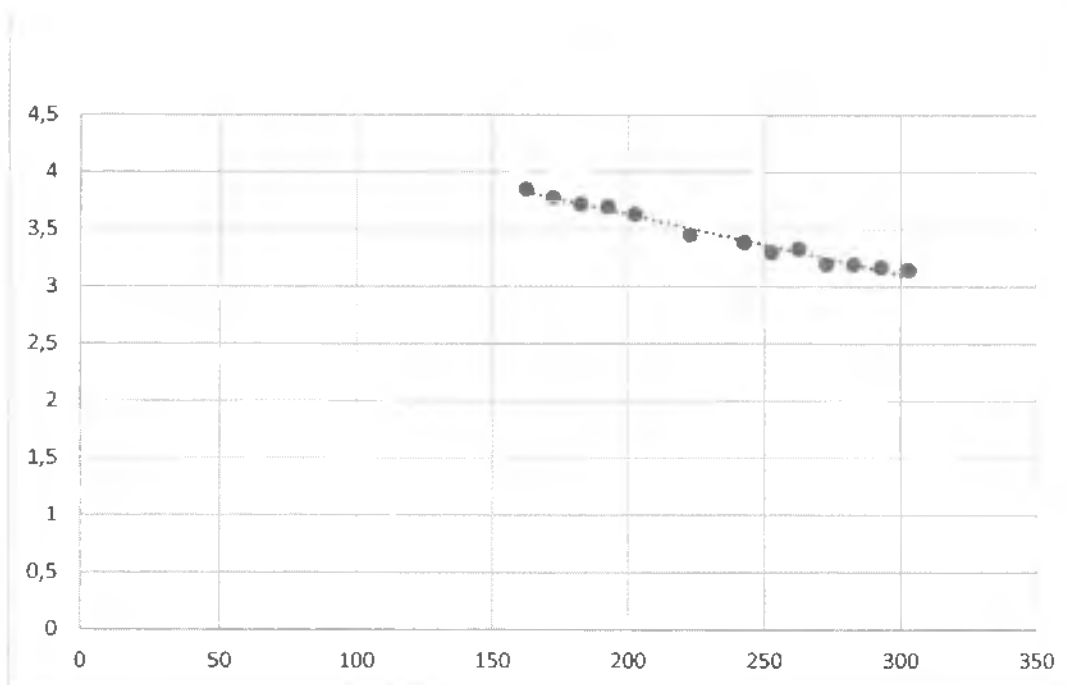
Σχήμα 36: γραφική αναπαράσταση της εξανόλης-1 στους 50 ° C



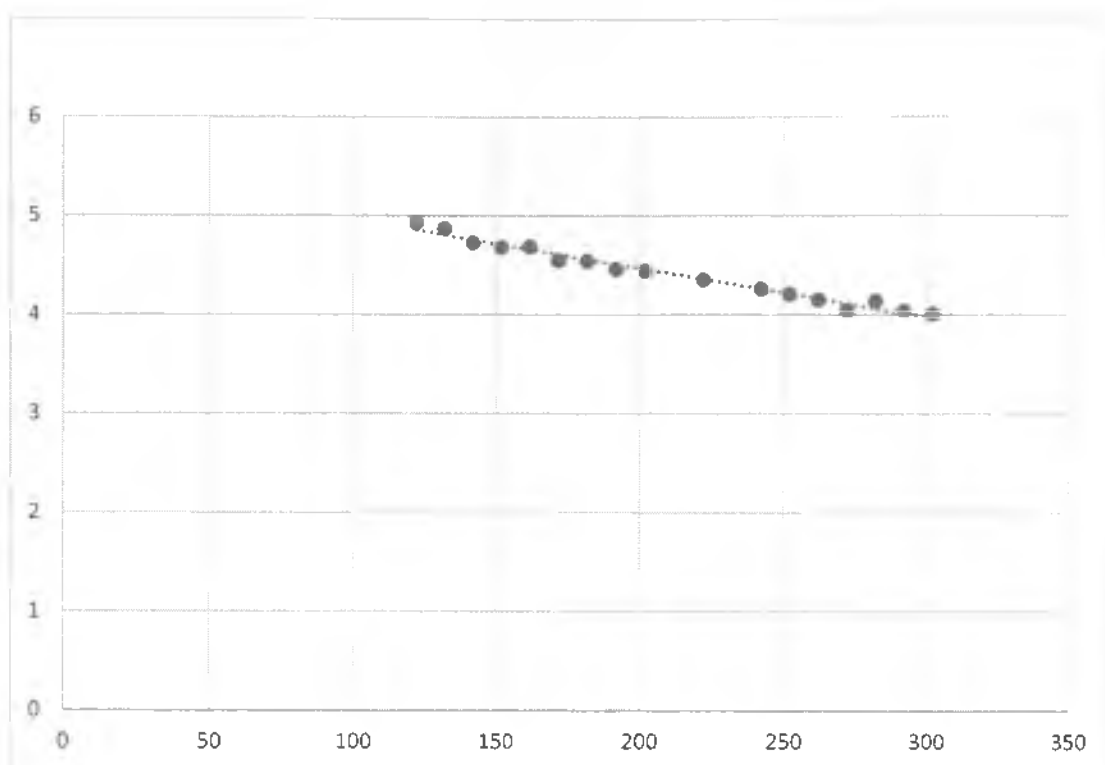
Σχήμα 37: γραφική αναπαράσταση της εξανόλης-1 στους 40 ° C



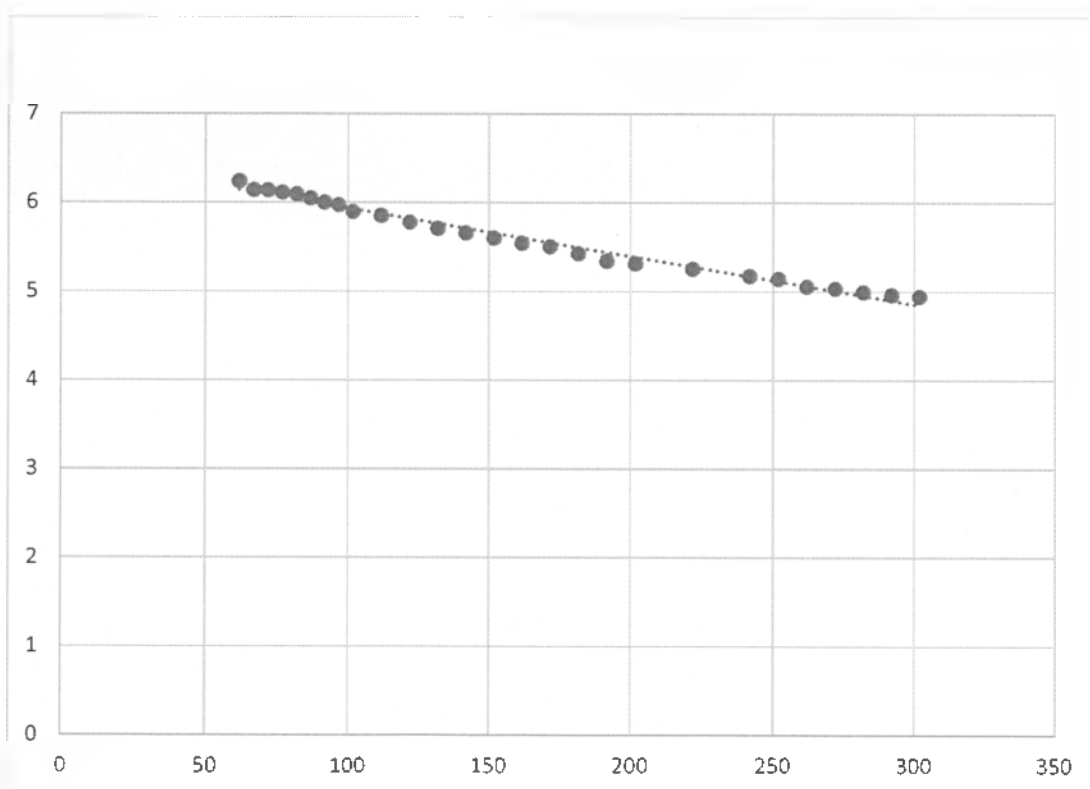
Σχήμα 38: γραφική αναπαράσταση της εξανόλης-1 στους 30 ° C



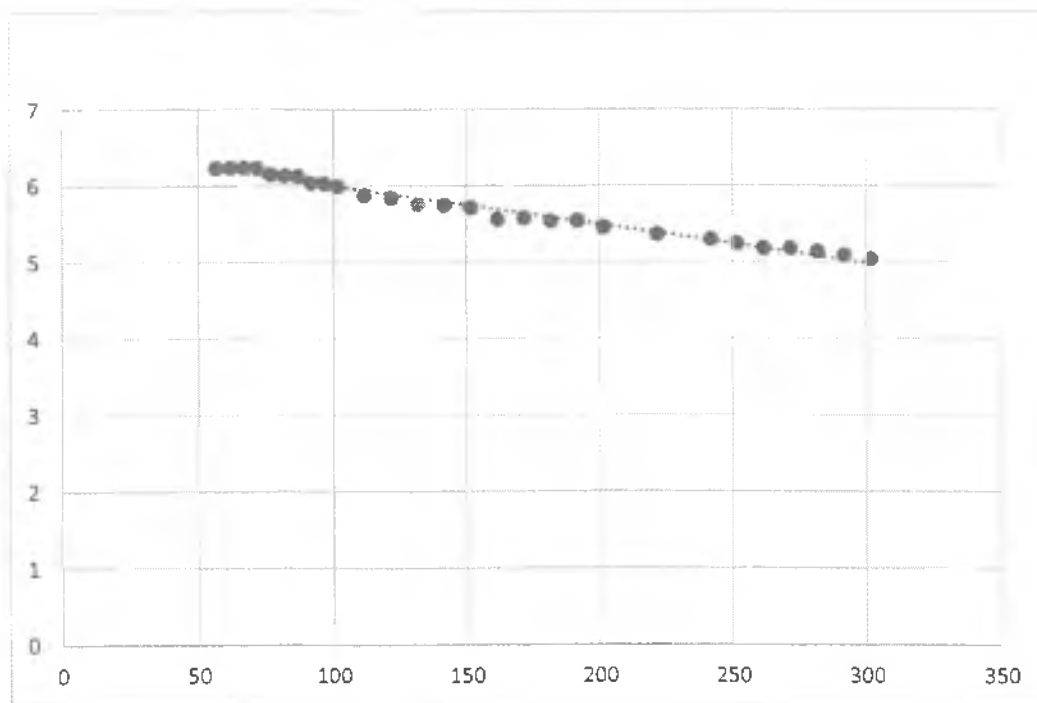
Σχήμα 39: γραφική αναπαράσταση της οκτανόλης-2 στους 30 ° C



Σχήμα 40: γραφική αναπαράσταση της οκτανόνης-2 στους 40 ° C



Σχήμα 41: γραφική αναπαράσταση της οκτανόνης-2 στους 50 ° C



Σχήμα 42: γραφική αναπαράσταση της οκτανόνης-2 στους 60 ° C

Οι κλίσεις των ευθειών για τις διάφορες ουσίες στις θερμοκρασίες των πειραμάτων δίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 1. Δίνονται οι κλίσεις των ευθειών για τις διάφορες αρωματικές ύλες σε διάφορες θερμοκρασίες

Ουσία	Θερμοκρασία	Κλίση min^{-1}
Octanal	50	0,0027
	60	0,0038
Heptanal	30	0,0035
	40	0,0046
	50	0,0054
	60	0,0058
	30	0,0072

	40	0,0073
	50	0,0038
	60	0,0035
Limonene	30	0.0068
	40	0.0096
	50	0.0111
	60	0.0133

Από τις κλίσεις του παραπάνω πίνακα με εφαρμογή της Εξ. 4 και με δεδομένο ότι το μήκος της στήλης διάχυσης, L , είναι ίσο με 53 cm υπολογίζουμε τους συντελεστές διάχυσης των ατμών των διαφόρων αρωματικών υλών στο φέρον αέριο, He. Οι υπολογισμοί έγιναν για όλες τις θερμοκρασίες και για τις τρεις επαναλήψεις.

Οι συντελεστές διάχυσης δίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 2. Περιέχονται οι συντελεστές διάχυσης σε διάφορες θερμοκρασίες μαζί με τα σφάλματά τους

Ουσία	Θερμοκρασία	$D / \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$
Octanal	50	$0,051 \pm 0,002$
	60	$0,072 \pm 0,003$
	30	$0,066 \pm 0,001$
Heptanal	40	$0,087 \pm 0,005$
	50	$0,102 \pm 0,002$
	60	$0,110 \pm 0,003$
	30	$0,137 \pm 0,004$
Diacetyl	40	$0,139 \pm 0,004$
	50	$0,160 \pm 0,005$
	60	$0,184 \pm 0,003$
	30	$0,129 \pm 0,002$
Limonene	40	$0,182 \pm 0,004$
	50	$0,211 \pm 0,005$
	60	$0,253 \pm 0,003$
	30	$0,129 \pm 0,002$

5.4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τους συντελεστές διάχυσης που προέκυψαν διακρίνουμε ότι το DL-λεμονένιο στους 50 °C και στους 60 °C διαχέεται περισσότερο από τις υπόλοιπες αρωματικές ενώσεις, ακολουθεί το διακετύλιο και η επτανάλη ενώ η αρωματική ένωση με τον μικρότερο συντελεστή διάχυσης στις συγκεκριμένες θερμοκρασίες είναι η οκτανάλη. Στους 30 °C και 40 °C διακρίνουμε πάλι ότι οι αρωματικές ενώσεις έχουν την ίδια συμπεριφορά, δηλαδή παρατηρούμε τον μεγαλύτερο συντελεστή διάχυσης να έχει το DL-λεμονένιο, και ακολουθούν το διακετύλιο και η επτανάλη.

Για όλες τις αρωματικές ενώσεις οι συντελεστές διάχυσης αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας πράγμα που είναι αναμενόμενο από τον ορισμό της διάχυσης.

Για πρώτη φορά προσδιορίστηκαν οι συντελεστές διάχυσης αρωματικών ενώσεων με υψηλό σημείο ζέσεως, δίνοντας έτσι το πρώτο σκαλοπάτι για περαιτέρω έρευνα με αντικείμενο τις αρωματικές ύλες.

5.5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Robert L.Grob, John Wiley and Sons Inc., 3rd Edition, 1995, Modern Practice of Gas Chromatography
2. Καψήμαλη Δήμητρα 2008. Μεταπτυχιακή εργασία “Ανάπτυξη και βελτιστοποίηση μεθόδου μορφοειδικού προσδιορισμού μονομεθυλο-και ανόργανου υδραργύρου σε βιολογικά υγρά με μικροεκχύλιση στερεής φάσης από υπερκείμενη αέρια φάση (HS-SPME) και αέρια χρωματογραφία σε σύζευξη με φασματόμετρο μάζας (GC-MS).
3. Αικατερίνη Γ.Κουτσογιάννη 2012. Μεταπτυχιακή εργασία “Γεωγραφική διασοροποίηση βοτάνων με την εφαρμογή της αέριας χρωματογραφίας, της φασματοσκοπίας υπερύθρου και της χημειομετρίας.
4. Ε.Φ.Ε.Τ. 2012. Διαθέσιμο στη σελίδα http://www.efet.gr/portal/page/portal/efetnew/consumers/food_security/consumers_info/aroma4
5. Helmut Guth, Manuela Rusu 2008. Food matrices – Determination of odorant partition coefficients and application of models for their prediction.

6. Anne-Marie Seuvre, Ellen Philippe, Sophie Rochard, Andre'e Voilley, 2006. Kinetic study of the release of aroma compounds in different model food systems
7. M. Le Thanh, P. Thibeau, M. A. Thibaut & A. Voilley 1990, Interactions between volatile and non-volatile compounds in the presence of water
8. C. Druaux and A. Voilley, 1997, Effect of food composition and microstructure on volatile flavour release
9. Sri Yuliani, J. Torley, Bruce D_Arcy, Timothy Nicholson, Bhash Bhandari, 2005, Extrusion of mixtures of starch and D-limonene encapsulated with b-cyclodextrin: Flavour retention and physical properties
10. Andrew J. Taylor, 1998, Physical chemistry of flavour
11. Ιωάννης Καπόλος, 1993, διδακτορική διατριβή, Μέτρηση συντελεστών διαχύσεως αερίων σε υγρά διαλύματα και φυσικοχημικών παραμέτρων καταλυόμενων αντιδράσεων αεριοχρωματογραφικώς
12. Nicholas A. Katsanos, 2002, Physicochemical measurements by the reversed-flow version of inverse gas chromatography
13. Julien Delarue and Pierre Giampaoli, 2000, Study of Interaction Phenomena between Aroma Compounds and Carbohydrate Matrixes by Inverse Gas Chromatography
14. Nicholas A. Katsanos, 1988, Flow Perturbation Gas Chromatography, Marcel Dekker, New York.