



rial 5958589]. Mają one wielorakie zastosowanie, mogą być używane w kontrolowanym uwalnianiu związków lotnych lub w selektywnej adsorpcji zanieczyszczeń oraz substancji goryczkowych [Zeller i in. 1999].

Oddziaływania pomiędzy związkami zapachowymi a skrobią przeważnie są mierzone za pomocą statycznej analizy „headspace”. Stosowano ją do badania wiązania substancji lotnych na natywnych skrobiach z małą zawartością wody, a także w ekstrudatach skrobiowych [Hau i in. 1996, 1998]. W niniejszej pracy do badania sorpcji lotnych związków organicznych na skrobi użyto techniki odwróconej chromatografii gazowej (Inverse Gas Chromatography – IGC). Ta bardzo efektywna technika pozwala także, między innymi, na badanie oddziaływań pomiędzy związkami zapachowymi a polimerami używanymi jako opakowania żywności [Aucejo i in. 1998] oraz węglowodanami [Delarue, Giampaoli 2000]. W większości badań metodą IGC testowane polisacharydy mieszano z włóknem szklanym [Demertzis i in. 1991] lub unieruchamiano na kulkach szklanych [Kontominas, Giacin, 1993] w celu obniżenia spadku ciśnienia gazu nośnego na kolumnie. W badaniach [Boutboul i in. 2000] wykazano, że technika IGC może być ulepszona przez zastosowanie nawilżania gazu nośnego w celu redukcji odwodnienia matrycy skrobiowej.

W prezentowanych niżej badaniach zastosowano inwersyjną chromatografię gazową (IGC) do wyznaczenia izoterm sorpcji związków o różnym charakterze chemicznym na natywnej skrobi ryżowej w warunkach nawilżenia gazu nośnego. Skrobię ryżową unieruchomiono na nośniku diatomitowym celem redukcji ciśnienia na kolumnie.

#### METODY

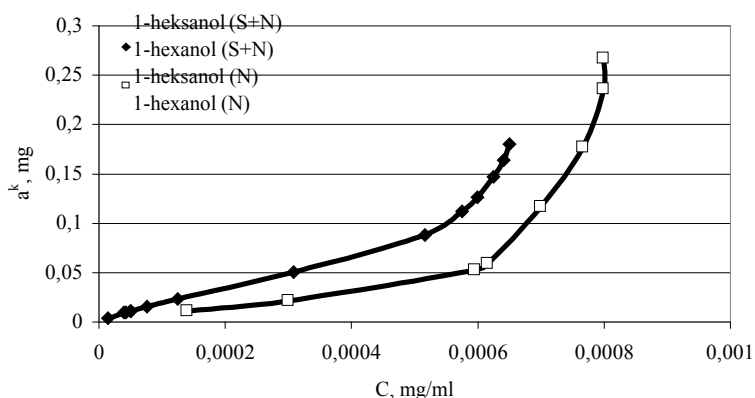
Jako lotne organiczne substancje testowe stosowano 1-heksanol, izobutylo-metyloketon, octan n-butyłu i benzoesan metylu, otrzymane z firmy Merck (Polska). Substancje te wykazywały czystość w zakresie od 98 do 99%. Mierzono chromatograficznie izotermę adsorpcji związków lotnych na skrobi ryżowej osadzonej mechanicznie na diatomicie, nośniku chromatograficznym Chromosorbie W-AW-DMCS. Wypełnienie kolumny preparowano, osadzając dokładnie odważoną (1,250 g) próbkę skrobi w postaci jej zawiesiny w dichlorometanie (25 ml) na dokładnie odważonej porcji Chromosorbu W-AW-DMCS 60/80 mesh (5,000 g) w kolbie okrągłodennej (objętość 250 ml), odparowując rozpuszczalnik do sucha w obrotowej wyparce próżniowej. W rezultacie wypełnienie zawierało 20% wagowych skrobi, którym napełniono szklaną silanizowaną kolumnę chromatograficzną o długości 1 m i średnicy wewnętrznej 4 mm. Napełnianie kolumny prowadzono porcjami, stosując podciśnienie z pompki wod-

nej i postukiwanie kolumny przy pomocy drewnianej pałeczki. Z różnicy masy pustej kolumny i kolumny z wypełnieniem obliczono masę wypełnienia (2,5017 g) oraz masę skrobi w kolumnie (0,5003 g). W celu uwzględnienia i odjęcia adsorpcji na czystym nośniku prowadzono również pomiary na kolumnie wypełnionej czystym Chromosorbem W-AW-DMCS 60/80 mesh (masa 2,0204 g).

Chromatograficzne pomiary izoterm adsorpcji prowadzono metodą odwróconej chromatografii gazowej (Inverse Gas Chromatography – IGC) w aparaturze analogicznej do stosowanej przez Boutboul i in.[2000], w której wypełnienie kolumny stale nawilżano parą wodną w celu utrzymania stałej wilgotności badanej próbki skrobi (10%  $\pm$ 1%). Do pomiarów stosowano chromatograf gazowy GCHF 18,3 (Niemcy) wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny. Pomiary prowadzono w warunkach izotermicznych w temperaturze 35°C. Temperatura dozownika wynosiła 250°C, a detektora 130°C. Gazem nośnym był czysty azot o natężeniu przepływu 30 ml/min, nawilżany parą wodną. Nadciśnienie na wejściu kolumny wynosiło 0,35 bara. Przed pomiarami kolumny kondycjonowano przez minimum 8 godzin w przepływie gazu nośnego w celu uzyskania stałej zawartości wody w wypełnieniu (szczególnie zawierającym skrobię), co zapewniło stabilność czasów retencji. Czyste związki organiczne były dozowane w postaci par (mikrostrzykawką 10  $\mu$ l) jak i cieczy (mikrostrzykawką 1  $\mu$ l). Czasy retencji i wysokości pików wyznaczano przy użyciu układu do akwizycji danych chromatograficznych „Chromw” (Medson, Polska). Stałą kalibracyjną detektora wyznaczono poprzez dozowanie różnych znanych ilości poszczególnych adsorbatów przy pomocy strzykawki 1  $\mu$ l na podziałowej kolumnie kalibracyjnej o długości 1 m i średnicy wewnętrznej 4 mm z wypełnieniem 10% Carbowaxu 1500 na Chromosorbie W-AW-DMCS 60/80 mesh pracującej w temperaturze 100°C, przy pozostałych parametrach jak w pomiarach izoterm adsorpcji. Czas martwy w pomiarach adsorpcyjnych wyznaczono dozując na przygotowaną kolumnę próbki metanu o objętości 1  $\mu$ l. Wyznaczenie izoterm z danych chromatograficznych wykonano metodą maksimum pików elucyjnych [Kiselev, Yashin 1969; Suprynowicz i in. 1976].

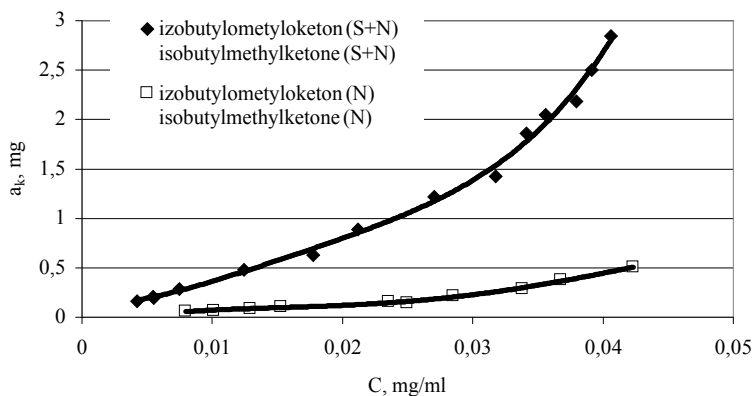
#### WYNIKI

Na rycinach od 1 do 4 przedstawiono zależności masy zaadsorbowanej substancji na wypełnieniu kolumny, od stężenia jej par w gazie nośnym. Dla wszystkich adsorbatów masy zaadsorbowane na czystym nośniku diatomitowym (Chromosorbie W-AW-DMCS) są mniejsze niż na wypełnieniu zawierającym skrobię i nośnik. Adsorpcja substancji zapachowych na nośniku nie jest jednak



Rycina 1. Zależność masy zaadsorbowanego 1-heksanolu (mg) od stężenia jego par dozowanych na kolumnę napełnioną skrobią z diatomitem (S+N) oraz samym diatomitem (N)

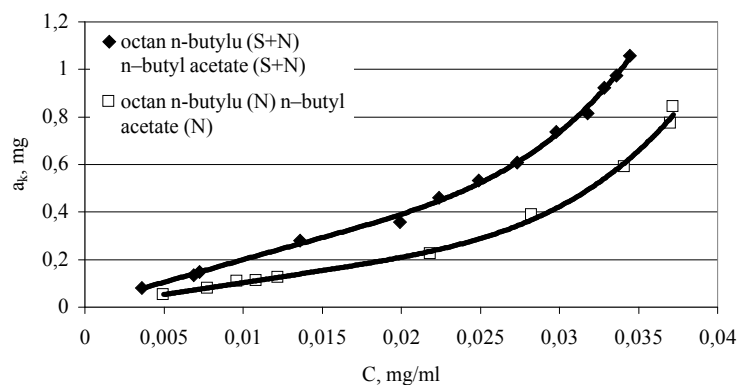
Figure 1. Relationship of adsorbed 1-hexanol mass to the concentration of its vapour dosed on column filled with starch and diatomite (S+N) or diatomite (N)



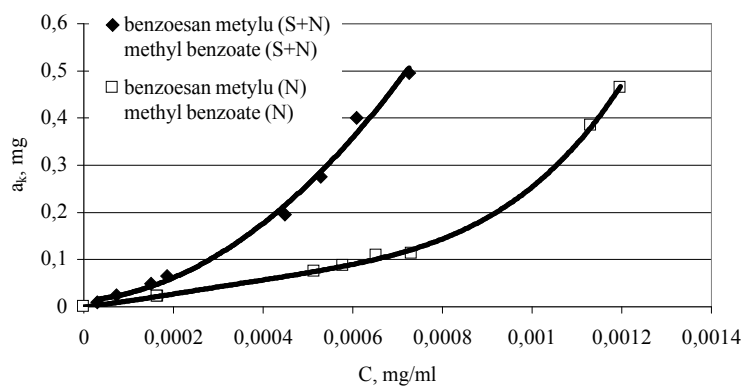
Rycina 2. Zależność masy zaadsorbowanego izobutyloketonu (mg) od stężenia jego par dozowanych na kolumnę napełnioną skrobią z diatomitem (S+N) oraz samym diatomitem (N)

Figure 2. Relationship of adsorbed isobutylmethylketone mass (mg) to the concentration of its vapour dosed on column filled with starch and diatomite (S+N) or diatomite (N)

na tyle mała, aby mogła być pominięta. Skrobia została osadzona na nośniku w sposób typowo mechaniczny, wypełniając niezbyt szczelnie jego makropory. Z tego powodu wydaje się słuszne przyjęcie założenia o braku oddziaływań cząsteczkowych między ziarnami skrobi a powierzchnią nośnika, a zatem o ad-

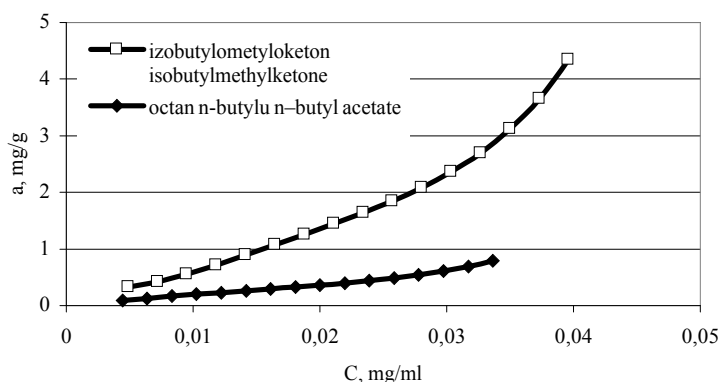


Rycina 3. Zależność masy zaadsorbowanego octanu n-butyli (mg) od stężenia jego par dozowanych na kolumnę napełnioną skrobią z diatomitem (S+N) oraz samym diatomitem (N)  
 Figure 3. Relationship of adsorbed n-butyl acetate mass (mg) to the concentration of its vapour dosed on column filled with starch and diatomite (S+N) or diatomite (N)

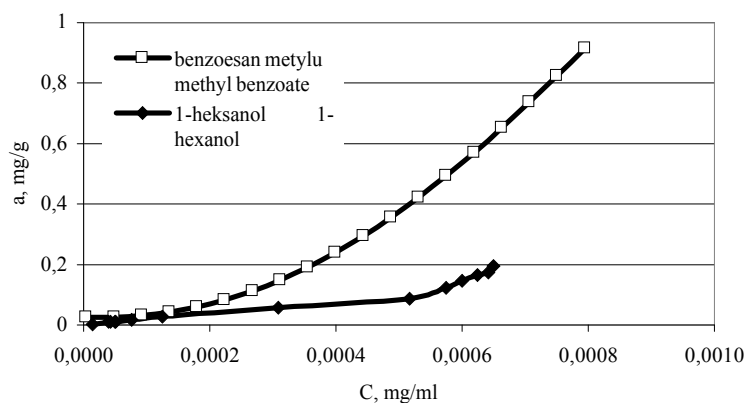


Rycina 4. Zależność masy zaadsorbowanego benzoesu metylu (mg) od stężenia jego par dozowanych na kolumnę napełnioną skrobią z diatomitem (S+N) oraz samym diatomitem (N)  
 Figure 4. Relationship of adsorbed methyl benzoate mass (mg) to the concentration of its vapour dosed on column filled with starch and diatomite (S+N) or diatomite (N)

dytywności izoterm adsorpcji poszczególnych adsorbatów na nośniku i na skrobi. W tej sytuacji interesujące nas izotermy adsorpcji związków zapachowych można obliczyć poprzez odjęcie od krzywej uzyskanej na wypełnieniu (skrobia + nośnik) krzywej uzyskanej na czystym nośniku i przeliczenie zaadsorbowanej masy adsorbentu na skrobi znajdującej się w kolumnie na 1 gram skrobi. Tak



Rycina 5. Izotermy adsorpcji izobutylometryloketonu i octanu n-butylu na skrobi natywnej  
Figure 5. Adsorption isotherms of isobutylmethylketone and of n-butyl acetate on native starch



Rycina 6. Izotermy adsorpcji 1-heksanolu i benzoesanu metylu na skrobi natywnej  
Figure 6. Adsorption isotherms of 1-hexanol and of methyl benzoate on native starch

obliczone izotermy, gdzie ilość zaadsorbowana przeliczona była na 1 g skrobi, przedstawiono na rycinach 5–6. Na rycinie 5 (dla 1-heksanolu) izoterma na czystej skrobi przy małych stężeniach adsorbantu ma kształt wypukły co oznacza, że oddziaływania adsorbat–adsorbent są silniejsze niż oddziaływania adsorbat–adsorbat. Dla pozostałych związków izotermy mają charakter wklęsły, co oznacza, że oddziaływania adsorbat–adsorbent są słabsze niż adsorbat–adsorbat. Wśród badanych związków zapachowych II typ izotermy odnotowano dla 1-heksanolu, natomiast pozostałe były III typu według klasyfikacji BET.

## WNIOSKI

1. Na matrycy skrobi ryżowej obserwowano słabą sorpcję związków zapachowych, dla których izotermy wykazywały kształt wklęsły.
2. Wypukły przebieg izotermy dla 1-heksanolu w zakresie niskich stężeń wskazywał na jego silniejsze oddziaływanie ze skrobią.

## PIŚMIENNICTWO

- Aucejo S., Pozo M.J., Galara R. 1998. Effect of water presence sorption of organic compounds in ethylene-vinyl alcohol copolymers. *J. Appl. Polymer Sci.* 70, 711–716.
- Boutboul A., Giampaoli P., Feingenbaum A., Ducruet V. 2000. Use of inverse gas chromatography with humidity control of the carrier gas to characterise aroma-starch interactions. *Food Chemistry* 71, 387–392.
- Delarue J., Giampaoli P. 2000. Study of interaction phenomena between aroma compounds and carbohydrate matrices by inverse gas chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48, 6, 2372–2375.
- Demertzis P.G., Riganakos K.A., Giannakos P.N., Kontominas M.G. 1991. Study of water sorption behavior of pectins using a computerised elution gas chromatographic technique. *J. Sci. Food Agric.* 54, 421–428
- Golovnya R.V., Misharina T.A., Terenina M.B. 1998. GC evaluation of flavour compound sorption from water solutions by corn starch cryotextures obtained by freezing. *Nahrung* 42, 6, 380–384.
- Hau M.Y.M., Gray D.A., Taylor A.J. 1996. Binding of volatiles to starch. In R.J.M. Mc Gorin & J.V. Leland. *Flavour-food interactions ACS Symposium Series 633*, Washington, DC. American Chemical Society, 107–117.
- Hau M.Y.M., Gray D.A., Taylor A.J. 1998. Binding of volatiles to extruded starch at low water contents. *Flavour and Fragrance J.* 13, 77–84.
- Kiselev A.V., Yashin Y.L. 1969. *Gas Adsorption Chromatography*. Plenum Press, New York.
- Kontominas M.G., Giacin J.R. 1993. Interactions of food grade polystyrene with styrene monomer using inverse gas chromatography: migration aspects. In G. Charalambous, *Food flavors, ingredient and composition*. Oxford Elsevier, 769–779.
- Röper H. 1996. Przemysłowe produkty ze skrobi – kierunki rozwoju. *Mater. VII Konf. Skrobiowej*, 12-14.06.1996 Kraków, 217–232
- Suprynowicz Z., Jaroniec M., Gawdzik J. 1976. Analytical expressions for the retention volume in gas chromatography. *Chromatographia* 9, 161–167.
- Zeller B.L., Saleeb F.Z., Ludescher R.D. 1999. Trends in development of porous carbohydrate food ingredients for use in flavour encapsulation. *Trends in Food Science & Technology* 9, 389–394.

