



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ 1_ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

Διπλωματική Εργασία

**«Ανίχνευση νοθείας σε δείγματα κανέλας με χρήση κυκλικής
βολταμμετρίας»**



Ρούμπος Αλέξανδρος

Υπεύθυνος καθηγητής: Φώτιος Τσόπελας

Αθήνα 2024, Ε.Μ.Π

Πρόλογος

Η διπλωματική εργασία με τίτλο: «Ανίχνευση νοθείας σε δείγματα κανέλας με χρήση κυκλικής βολταμετρίας» πραγματοποιήθηκε τη χρονική περίοδο Νοέμβριος 2023-Ιούνιος 2024. Η πειραματική διαδικασία έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, μέρος του Τομέα 1-Χημικών Επιστημών της σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

Έχοντας ολοκληρώσει αυτό το ταξίδι γνώσης, προσπάθειας και προετοιμασίας για το μέλλον, θα ήθελα να ευχαριστήσω στο έπακρον τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κύριο Φώτη Τσόπελα, Επίκουρο Καθηγητή του τμήματος Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π, για την ευκαιρία που μου έδωσε, τις χρήσιμες οδηγίες και την πολύπαιρη καθοδήγηση του κατά τη διάρκεια αυτού του απαιτητικού εγχειρήματος.

Επιπροσθέτως, η διαρκής στήριξη που δόθηκε απλόχερα από την οικογένεια μου και τους εγκάρδιους φίλους μου αποτέλεσε θεμέλιο και πηγή κουράγιου κατά την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας, καθώς και τη πολυετή φοιτητική θητεία μου.

Ρούμπος Αλέξανδρος,

Αθήνα, Ιούνιος 2024.

Περιεχόμενα

Πρόλογος	2
Περίληψη	4
Abstract	5
Θεωρητικό Μέρος	6
Εισαγωγή στη νοθεία τροφίμων	6
Εισαγωγή στη κανέλα: Ιστορική αναδρομή και χρήσεις της	7
Καλλιέργεια και συγκομιδή κανέλας	9
Χημική σύσταση κανέλας.....	9
Κινναμαλδεΐδη	12
Οξικός κινναμυλεστέρας	14
Κιναμικό οξύ	16
Είδη κανέλας, αυθεντικότητα και νοθεία	18
Μέθοδοι ελέγχου αυθεντικότητας της κανέλας.....	19
Ηλεκτροχημικές μέθοδοι ανάλυσης	20
Βολταμμετρία	23
Ιστορικό υπόβαθρο	23
Σύγκριση με άλλες τεχνικές και εφαρμογές της.....	24
Οργανολογία βολταμμετρίας	24
Τύποι σημάτων διέγερσης	26
Γενικό μαθηματικό πλαίσιο	29
Κυκλική Βολταμμετρία	31
Χημειομετρικές τεχνικές.....	36
Πειραματικό Μέρος	37
Σκοπός	37
Μεθοδολογία και Οργανολογία.....	37
Πειραματική διαδικασία	39
Επεξεργασία/Σχολιασμός αποτελεσμάτων	39
Κατασκευή και σχολιασμός κυκλικών βολταμμογραφημάτων	40
Ανάλυση κύριων συνιστωσών (Principal Components Analysis) και Κατηγοριοποίηση μιας κλάσης (Class Modeling)	54
Συμπεράσματα	75
Προτάσεις	76
Βιβλιογραφία	77

Περίληψη

Η διπλωματική αυτή εργασία αποσκοπεί στην ανίχνευση νοθείας και συγκεκριμένα στον προσδιορισμό ποιότητας ορισμένων δειγμάτων κανέλας, χρησιμοποιώντας ως μέθοδο ανάλυσης την κυκλική βολταμμετρία σε συνδυασμό με χημειομετρικές τεχνικές, αναλύοντας 4 διαφορετικές αναλογίες διαλυμάτων νερού:αιθανόλης. Αρχικά δίνεται ένα θεωρητικό υπόβαθρο για την κανέλα όσον αφορά τη προέλευση της, την χρήση της, τη χημική της σύσταση, καθώς και τους τρόπους με τους οποίους μπορεί να πραγματοποιηθεί νοθεία του συγκεκριμένου μπαχαρικού. Στη συνέχεια αναλύονται σε θεωρητικό επίπεδο οι κατάλληλες μέθοδοι ανάλυσης ανίχνευσης νοθείας, δίνοντας ιδιαίτερη βάση στις ηλεκτροχημικές μεθόδους και τις βασικές αρχές αυτών. Συγκεκριμένα αναλύεται η κυκλική βολταμμετρία, από το ιστορικό υπόβαθρο της ως το τι συμβαίνει σε μοριακό επίπεδο στο προς ανάλυση διάλυμα κατά την εκτέλεση της. Γίνεται επίσης ειδική αναφορά στις χημειομετρικές τεχνικές με σημαντική εστίαση στην ανάλυση κύριων συνιστωσών (PCA) και στη μοντελοποίηση κλάσης (Class Modeling). Η πειραματική διαδικασία αποσκοπεί στη σύγκριση ορισμένων δειγμάτων κανέλας που προέρχονται από έμπιστους προμηθευτές με δείγματα άγνωστης φαινομενικά ποιότητας, αλλά και στη σύγκριση διαφορετικών αναλογιών διαλύματος νερού:αιθανόλης. Χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 25 διαφορετικά δείγματα κανέλας, για 4 διαφορετικές αναλογίες διαλύματος νερού:αιθανόλης (100:0, 50:50, 30:70 και 0:100). Σε πρώτο στάδιο αντλούνται πληροφορίες σχετικά με τις ρευματικές αποκρίσεις των δειγμάτων μέσω των κυκλικών βολταμμογραφημάτων. Ακολουθεί η εφαρμογή χημειομετρικών τεχνικών, μέσω στατιστικής ανάλυσης στο λογισμικό SIMCA-P 10.5. Συγκεκριμένα πραγματοποιείται ανάλυση κύριων συνιστωσών (PCA) και κατηγοριοποίηση μιας κλάσης (Class Modeling) για τα ρευματικά δεδομένα. Η ανάλυση κύριων συνιστωσών οδηγεί σε ικανοποιητική στατιστική εικόνα, αφού το μοντέλο που προκύπτει για κάθε αναλογία διαλύματος, τηρεί τις συνθήκες για τους συσσωρευτικούς συντελεστές, δηλαδή $R^2X > Q^2$ και $R^2X > 0,9$ και $Q^2 > 0,5$, υποδηλώνοντας καλή ταύτιση των δεδομένων και ισχυρή ικανότητα πρόβλεψης. Τέλος μέσω του Class Modeling, συγκρίνονται για κάθε αναλογία τα άγνωστης ποιότητας δείγματα με αυτά της κλάσης 1, δηλαδή των φαινομενικά αξιόπιστων δειγμάτων. Παρατηρείται παραπλήσια συμπεριφορά ως προς την ευαισθησία και την ειδικότητα των μοντέλων, με εξαίρεση αυτού της αναλογίας 30:70 w:e, στο οποίο έχουμε 100% ειδικότητα πρόβλεψης, πράγμα αδύνατο. Κατά κύριο λόγο στις υπόλοιπες αναλογίες 4 δείγματα από τα 15 άγνωστα, ανήκουν στη κλάση 1, δηλαδή 4 δείγματα κανελών έχουν παραπλήσια συμπεριφορά με τα αξιόπιστα δείγματα. Επομένως συμπεραίνεται ότι τα υπόλοιπα άγνωστα είναι χαμηλότερης ποιότητας. Συνδυαστικά με την ανίχνευση νοθείας, μπορεί να πραγματοποιηθεί προσδιορισμός της αντιοξειδωτικής δράσης των δειγμάτων, με πρωτόκολλα DPPH.

Λέξεις-κλειδιά: Κανέλα, νοθεία, κυκλική βολταμμετρία, ανάλυση κύριων συνιστωσών, κατηγοριοποίηση κλάσης, ποιοτική σύγκριση, χημειομετρία.

Abstract

This thesis aims to detect adulteration and specifically to determine the quality of certain cinnamon samples, using cyclic voltammetry in combination with chemometric techniques as an analysis method, analyzing 4 different proportions of water: ethanol solutions.

Initially, a theoretical background is given for cinnamon in terms of its origin, its use, its chemical composition, as well as the ways in which this particular spice can be adulterated.

There is a mention of some methods (analytical or not) of adulteration detection of cinnamon, specifically to electrochemical methods and their basic principles. Usage of Cyclic voltammetry, along with chemometric techniques, such as principal component analysis (PCA) and class modeling is vital for this paper.

The experimental procedure aims to compare certain cinnamon samples from trusted suppliers with samples of apparently unknown quality, for 4 different sample ratios of water and ethanol. A total of 25 different cinnamon samples were used, for 4 different ratios of water: ethanol solution (100:0, 50:50, 30:70 and 0:100). First, there is a comparison between the cyclic voltammograms. This is followed by the application of chemometric techniques, through statistical analysis in SIMCA-P 10.5 software. Specifically, principal component analysis (PCA) and Class Modeling are used for the data. The principal component analysis leads to a satisfactory statistical picture, since the model obtained for each solution ratio respects the conditions for the cumulative coefficients, i.e. $R^2X > Q^2$ and $R^2X > 0.9$ and $Q^2 > 0.5$, indicating a strong predictive ability. Finally, through Class Modeling, the samples of unknown quality are compared for each ratio with those of class 1, i.e. the apparently reliable samples. Similar behavior is observed in the sensitivity and specificity of the models, with the exception of the 30:70 w:e solution ratio, where we have 100% predictive specificity, which is impossible. As for the majority of the remaining solution ratios, 4 samples out of 15 unknowns belong in class 1, i.e. 4 cinnamon samples have similar behavior with the reliable samples. Therefore it is concluded that the remaining unknowns are of lower quality. For future research, detection of cinnamon adulteration can be combined with the determination of the antioxidant activity of the samples, with DPPH protocols.

Keywords: Cinnamon, adulteration, cyclic voltammetry, principal component analysis, class modeling, qualitative comparison, chemometrics.

Θεωρητικό Μέρος

Εισαγωγή στη νοθεία τροφίμων

Η νοθεία στα τρόφιμα, ένα χαρακτηριστικό και συχνό φαινόμενο εδώ και εκατοντάδες χρόνια, χαρακτηρίζεται ως η σκόπιμη τροποποίηση των τροφίμων, αντικαθιστώντας ορισμένα συστατικά με άλλα κατώτερης ποιότητας ή ακόμη και επιβλαβείς ουσίες, με απώτερο στόχο το κέρδος. Το φαινόμενο αυτό επηρεάζει άμεσα τη βιομηχανία των τροφίμων, θέτοντας νέες προκλήσεις στην λειτουργία και τη διατήρηση της οικονομικής και μη ακεραιότητας της, και συνάμα το καταναλωτικό κοινό, αφού πέρα από τον κίνδυνο στη δημόσια υγεία, προκαλώντας ήπιες αλλεργικές αντιδράσεις μέχρι και σοβαρές ασθένειες ή και θάνατο, υπονομεύει την εμπιστοσύνη του ως προς την αγορά. Αναλυτικότερα, η νοθεία τροφίμων είναι μια πολυδιάστατη παραπλανητική πρακτική, με περιπτώσεις όπως η υπονόμηση αυθεντικών διατροφικών προϊόντων με προσθήκη φθηνότερων υποκατάστατων, η προσθήκη μη εγκεκριμένων ουσιών για βελτίωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των τροφίμων, καθώς και την επέκταση της διάρκειας ζωής τους και τέλος η εσφαλμένη επισήμανση των προϊόντων, στοχεύοντας στην παραπλάνηση των καταναλωτών.

Οι μέθοδοι νοθείας αυξάνονται διαρκώς, γίνονται ολοένα και πιο ευρηματικοί, αλλά σημαντικότερα γίνονται δυσκολότεροι στη ταυτοποίηση και αντιμετώπιση τους. Αυτό καλεί για μια πολύπλευρη προσέγγιση αντιμετώπισης του προβλήματος, συνδυάζοντας τους εύστοχους κυβερνητικούς κανονισμούς, τον αποτελεσματικό έλεγχο ποιότητας από πλευράς βιομηχανιών, την υποστήριξη οργανισμών ελέγχου τροφίμων, καθώς και την ευαισθητοποίηση του καταναλωτικού κοινού έναντι τέτοιων πρακτικών. Επίσης σε επίπεδο εργαστηριακής ανάλυσης απαιτείται εύρεση φθηνών και εύχρηστων αναλυτικών μεθόδων, προκειμένου να επέλθει αποδοτικότερος περιορισμός του φαινομένου, αφού η πλήρης αντιμετώπιση του είναι αδύνατη.

Ένα από τα είδη τροφίμων στο οποίο παρατηρείται συχνά νοθεία είναι τα μπαχαρικά, ιδιαίτερα σε αυτά που είναι αλεσμένα, λόγω της δυσκολότερης ανίχνευσης νοθείας. Η χρήση των διαφόρων καρυκευμάτων είναι αναπόσπαστο κομμάτι κάθε πολιτισμού, με αποτέλεσμα η συγκεκριμένη κατηγορία τροφίμων να αποτελεί πρόσφορο έδαφος για παράνομη αύξηση κέρδους. Μάλιστα η παγκόσμια αγορά καρυκευμάτων και μπαχαρικών αποτιμήθηκε σε 17,75 δισεκατομμύρια δολάρια το 2021 και αναμένεται σταδιακή και σταθερή αύξηση τα επόμενα χρόνια [1]. Η υπονόμηση ποιότητας των μπαχαρικών χαρακτηρίζεται από παραδείγματα όπως η νοθεία αλεσμένου μαύρου πιπεριού με σπόρους παπάγιας και η προσθήκη αλεσμένων φύλλων ελιάς για αύξηση του βάρους της ρίγανης. Πολλές φορές παρατηρείται και η χρήση χρωστικών ουσιών, προκειμένου να βελτιωθεί η όψη του μπαχαρικού, καλύπτοντας έτσι τη κατώτερη ποιότητα, αλλά και τη παλαιότητα του.

Εισαγωγή στη κανέλα: Ιστορική αναδρομή και χρήσεις της

Ένα από τα πιο δημοφιλή μπαχαρικά παγκοσμίως είναι η κανέλα, η οποία λαμβάνεται από τον εσωτερικό φλοιό πολλών ειδών δέντρων του γένους *Cinnamomum*, γνωρίζει ευρεία χρήση στη μαγειρική, εξαιτίας της ευχάριστης αρωματικής ιδιότητάς της, αλλά χρησιμοποιείται επίσης για ιατρικούς σκοπούς.

Η πολιτιστική σημασία που χαρακτηρίζει την κανέλα υπογραμμίζεται από το πλούσιο ιστορικό βάθος της. Οι πρώτες αναφορές ποικίλουν και εντοπίζονται σε χώρες όπως η Αίγυπτος, η Ινδία, η Σρι Λάνκα και η Κίνα, κατά τη δεύτερη χιλιετία π.Χ. Η κανέλα ήταν συνυφασμένη με την θρησκευτική και μοναρχοκεντρική αντίληψη της εποχής, αφού πολλές φορές προοριζόταν ως δώρο σε άτομα εξουσίας και θεότητες. Συγκεκριμένα στην Αίγυπτο χρησιμοποιούταν για τις μουμιοποιήσεις, προσδίδοντας αρωματικές ιδιότητες στα μίγματα καύσης [2].

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι ακόμη και εκείνη την εποχή η αυθεντικότητα της κανέλας αποτελούσε μεγάλο ζήτημα στους κύκλους των εμπόρων. Η κερδοσκοπία τους ήταν αναπόσπαστο κομμάτι των συναλλαγών, αφού πολλοί έμποροι, οι οποίοι δρούσαν στη Μεσόγειο στόχευαν στην απόκρυψη της πηγής της κανέλας, προκειμένου να εγκαθιδρύσουν ένα συμπαγές μονοπώλιο γύρω από τα μπαχαρικά [3].

Όσον αφορά τους τότε ελληνικούς τόπους και τις αντίστοιχες αναφορές στο πολυζήτητο μπαχαρικό, υπάρχουν ενδεικτικά στοιχεία που τοποθετούνται γύρω στον 7^ο αιώνα π.Χ. . Συγκεκριμένα αναφέρεται ότι ο Ηρόδοτος, υποκινούμενος από τη περιορισμένη αντίληψη της εποχής, συνέδεσε την καλλιέργεια της κανέλας με την προέλευση της από την Αραβία, καθώς και την συμβολή φτερωτών φιδιών σε αυτή. Αυτή η πεποίθηση δεν περιοριζόταν μόνο στον Ηρόδοτο, αλλά ασπαζόταν από πολλά κοινωνικά τμήματα, με κάποιες πιο εμπειριστατωμένες απόψεις να κάνουν λόγο για μυθοπλασία των εμπόρων στην προσπάθειά τους να ισχυροποιήσουν την μονοπωλιακή διάσταση γύρω από την πώληση της κανέλας [4].

Οι λανθασμένες πεποιθήσεις στον δυτικό κόσμο για την προέλευση της κανέλας παρέμειναν μέχρι και τη μεσαιωνική εποχή. Μερικές από αυτές τις αντιλήψεις ήταν ότι η κανέλα προερχόταν από τη πηγή του Νείλου ή από την «άκρη του κόσμου». Η απομυθοποίηση όσον αφορά την προέλευση και τη καλλιέργεια της κανέλας επήλθε τον 13^ο αιώνα μ.Χ., αφού αποκαλύφθηκε ένας βασικός γεωγραφικός πυλώνας ανάπτυξης της, η Σρι Λάνκα [5].

Στην πρώιμη σύγχρονη περίοδο, το εμπόριο μπαχαρικών αντιμετώπισε αλλαγές καθώς οι ευρωπαϊκές δυνάμεις αναζήτησαν εναλλακτικές εμπορικές διόδους προς την Ασία. Ολλανδοί έμποροι ανέλαβαν τον έλεγχο της παραγωγής κανέλας στη Σρι Λάνκα τον 17^ο αιώνα, οδηγώντας σε ανταγωνισμό με τις Πορτογαλικές δυνάμεις, οι οποίες έλεγχαν μέχρι τότε τις καλλιέργειες. Η Ολλανδική Εταιρεία Ανατολικών Ινδιών έφερε επανάσταση στις μεθόδους συγκομιδής και άρχισε να καλλιεργεί δέντρα κανέλας, μέχρι και τον 18^ο αιώνα, όταν η Βρετανική Εταιρεία Ανατολικών Ινδιών εισήλθε στη βιομηχανία της κανέλας, ιδρύοντας μεγάλα κτήματα στην Ινδία

και παίρνοντας τον έλεγχο της Κεϋλάνης (σημερινή Σρι Λάνκα) από τους Ολλανδούς το 1796. Το ταξίδι του μπαχαρικού αντανακλά τη διαπλοκή του εμπορίου, της εξερεύνησης και πολιτιστικές πρακτικές ανά τους αιώνες [6].

Η χρήση της κανέλας στη μαγειρική είναι διαδεδομένη εδώ και εκατοντάδες έτη, με τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της, όπως η έντονη, αλλά ευχάριστη οσμή και η γλυκιά και πλούσια γεύση, να αποτελούν κίνητρο για την παρουσία της σε μια ευρεία γκάμα της γαστρονομικής επιστήμης. Η χρήση της αντανακλά, όπως και πολλά ακόμη μπαχαρικά, την εκάστοτε κουλτούρα και πολιτισμό, προσφέροντας έτσι αμέτρητες μαγειρικές δυνατότητες. Χρησιμοποιείται και με τις δύο μορφές της, δηλαδή είτε ως σκόνη κυρίως για ξηρά μίγματα και για πιο έντονα οργανοληπτικά αποτελέσματα, ή με την αρχική της μορφή για πιο ήπιο εμπότισμό υγρών μιγμάτων. Αυτή η πολυπλοκότητα δίνει τη δυνατότητα χρήσης της κανέλας σε αλμυρά πιάτα, όπως αυτά που περιέχουν κρέατα και πουλερικά, σε γλυκά, όπως σοκολάτες, αρτοσκευάσματα και επιδόρπια φρούτων, σε ροφήματα και αλκοολούχα ποτά, όπως το ελληνικό ρακόμελο και διάφορα λικέρ, καθώς και σε προϊόντα άλλης χρήσης, όπως καλλυντικά και μυρωδικά χώρου.

Αναλυτικότερα, στην Ανατολή, ιδιαίτερα στην Ινδία, η κανέλα είναι αναπόσπαστο συστατικό διαφόρων μιγμάτων μπαχαρικών, όπως το *garam masala*. Οι ζεστές και γλυκές νότες του συμπληρώνουν τις τολμηρές γεύσεις της ινδικής κουζίνας, ενισχύοντας τόσο τα αλμυρά όσο και τα γλυκά πιάτα.

Προχωρώντας προς τα δυτικά, η Μέση Ανατολή ενσωματώνει την κανέλα σε όλο το φάσμα της γαστρονομίας. Χρησιμοποιείται σε επιδόρπια, όπως ο μπακλαβάς, δημιουργώντας μια σύνθετη γευστική συγχώνευση, αλλά και πολλά αλμυρά πιάτα, όπως το μπουριανί και το κουσκούς, συμβάλλοντας στον πλούσιο και αρωματικό τους χαρακτήρα.

Στην Ευρώπη, η κανέλα πρωταγωνιστεί στις γλυκές λιχουδιές, από τα ρολά κανέλας της Σκανδιναβίας μέχρι διάφορα αρωματικά αλκοολούχα ποτά, όπως τα κρασιά. Το μπαχαρικό είναι επίσης βασικός παράγοντας στο αρωματικό μείγμα μπαχαρικών κολοκύθας, το οποίο έχει γίνει συνώνυμο με τις φθινοπωρινές γεύσεις σε διάφορες ευρωπαϊκές κουζίνες.

Στη Λατινική Αμερική, ιδιαίτερα στο Μεξικό, η κανέλα είναι απαραίτητο συστατικό στην πλούσια σε αλμυρές και γλυκές γεύσεις τοπική κουζίνα. Το *mole*, μια χαρακτηριστικά πολύπλοκη σάλτσα, περιέχει συχνά κανέλα, προσθέτοντας βάθος στο γευστικό προφίλ. Επιπλέον, η ζεστή σοκολάτα με κανέλα, γνωστή ως *champurrado*, είναι ένα ιδιαίτερα δημοφιλές ρόφημα.

Πέρα από τη γαστρονομική χρήση της κανέλας υφίσταται, όπως προαναφέρθηκε, η χρήση της για ιατρικούς σκοπούς. Συγκεκριμένα υποστηρίζεται από σημαντικό μέρος της επιστημονικής κοινότητας ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτικό, φυσικό φάρμακο για τον περιορισμό ασθενειών, όπως το Πάρκινσον και το Αλτσχάιμερ, τον έλεγχο της αρτηριακής πίεσης, της ανάπτυξης όγκων και του διαβήτη, καθώς και για την αντιοξειδωτική της δράση. Αυτά οφείλονται στην χημική

σύνθεση της κανέλας και στην παρουσία πολλών θρεπτικών συστατικών που εμπεριέχονται [7].

Καλλιέργεια και συγκομιδή κανέλας

Η συγκομιδή του μπαχαρικού βασίζεται στην συλλογή του πυκνού φλοιού και των φύλλων σε σχήμα οβάλ του χαρακτηριστικού αειθαλούς δέντρου. Αυτά αποτελούν τα κύρια στοιχεία που θα οδηγηθούν σε περαιτέρω επεξεργασία, προκειμένου να παραχθεί το δημοφιλές μπαχαρικό. Αναλυτικότερα τα στάδια καλλιέργειας περιλαμβάνουν την διετή ανάπτυξη του δέντρου και στη συνέχεια κόψιμο του φλοιού και τη κάλυψη του εναπομείναντος κορμού με χώμα. Με αυτό το τρόπο συνεχίζεται η θαμνοειδής ανάπτυξη, η οποία σηματοδοτείται από την εμφάνιση βλαστών. Οι βλαστοί μετέπειτα κόβονται, αποφλοιώνονται και αφήνονται να ξεραθούν υποβοηθούμενοι από την ηλιακή ακτινοβολία, παίρνοντας το χαρακτηριστικό ελικοειδές σχήμα [8]. Ιδιαίτερη προσοχή δίνεται στις περιβαλλοντικές συνθήκες καλλιέργειας, και συγκεκριμένα στις συνθήκες ξήρανσης που επικρατούν. Αν η θερμοκρασία και τα επίπεδα υγρασίας δεν είναι επιθυμητά, υπάρχει κίνδυνος επιμόλυνσης των φλοιών από παράσιτα, τα οποία ενδέχεται να πολλαπλασιαστούν με αποτέλεσμα να καταστρέψουν πλήρως τη καλλιέργεια. Ένας ελεγχόμενος και εγκεκριμένος τρόπος αντιμετώπισης είναι η χρήση διοξειδίου του θείου για υποκαπνισμό της καλλιέργειας. Μάλιστα, η Ευρωπαϊκή Ένωση ορίζει επιτρεπτό ανώτατο όριο δοσολογίας έως 150 mg/kg (0,0024 oz/lb) διοξειδίου του θείου για υποκαπνισμό των συγκομιδών [9].

Χημική σύσταση κανέλας

Η χημική σύσταση της κανέλας, συγκεκριμένα σε μορφή σκόνης, είναι 11% νερό, 81% υδατάνθρακες (συμπεριλαμβανομένων 53% διαιτητικών ινών), 4% πρωτεΐνη και 1% λίπος. Παρακάτω δίνεται μια συμπυκνωμένη παρουσίαση της χημικής σύστασης της, με σκοπό την ανάδειξη της θρεπτικής της αξίας, σύμφωνα με το Τμήμα Γεωργίας των Η.Π.Α. Η φαρμακευτική και θρεπτική της ικανότητα οφείλεται στην παρουσία μεγάλης ποσότητας βιταμινών και μετάλλων, καθώς και στις κύριες βιοδραστικές ενώσεις. Η ποσότητα των βιοδραστικών ενώσεων εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η ποικιλία, το μέρος του φυτού, οι εδαφοκλιματικές συνθήκες, οι συνθήκες ξήρανσης, οι μέθοδοι εκχύλισης και ανάλυσης.

Πίνακας 1. Αναλυτική παρουσίαση θρεπτικής αξίας κανέλας ανά 100 g [10].

Θρεπτική Αξία κανέλας σε σκόνη ανά 100 g	
Ενέργεια	1035 kJ (247 kcal)
Υδατάνθρακες	80.6 g
Σάκχαρα	2.2 g
Φυτικές ίνες	53.1 g
Λίπος	1.2 g
Πρωτεΐνη	4 g
Βιταμίνες	
Ισοδύναμο βιταμίνης Α.	15 µg
Θειαμίνη (B1)	0.02 mg
Ριβοφλαβίνη (B2)	0.04 mg
Νιασίνη (B3)	1.33 mg
Βιταμίνη Β6	0.16 mg
Φολικό οξύ (B9)	6 µg
Βιταμίνη C	3.8 mg
Βιταμίνη E	2.3 mg
Βιταμίνη Κ	31.2 µg
Μεταλλικά στοιχεία	
Ασβέστιο	1002 mg
Σίδηρο	8.3 mg
Μαγνήσιο	60 mg
Φώσφορος	64 mg
Κάλιο	431 mg
Νάτριο	10 mg
Ψευδάργυρος	1.8 mg
Άλλα συστατικά	
Νερό	10.6 g

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι στα διάφορα μέρη του χαρακτηριστικού δέντρου, όπως στα φύλλα, στο φλοιό, στα άνθη κτλ., εμπεριέχεται ποικιλία πτητικών/αρωματικών ελαίων. Έρευνες δείχνουν πως έχουν απομονωθεί περίπου 80 από αυτά, με τη χρήση ειδικών αποστάξεων (ατμού, υγρού, υπερκρίσιμου υγρού), οδηγώντας στην ταυτοποίηση τους με τη βοήθεια χρωματογραφικών τεχνικών (GC-MS). Επιπροσθέτως, οι αναλύσεις αυτές έχουν οδηγήσει στην ταυτοποίηση μερικών από των σημαντικότερων ενώσεων που απαντώνται στη κανέλα όπως η ευγενόλη, ο οξικός τρανς-κινναμυλεστέρας, το κινναμικό οξύ και η τρανς-κινναμαλδεΐδη, η οποία είναι υπεύθυνη κατά κύριο λόγο για την χαρακτηριστική οσμή και γεύση. Πολλά από τα έλαια και τις υπόλοιπες χημικές ουσίες της κανέλας μπορούν να συμβάλλουν στην ανθρώπινη υγεία με την

αντιμικροβιακή, αντιοξειδωτική και αντιδιαβητική τους δράση [11]. Παρακάτω δίνεται πίνακας με τις βασικότερες χημικές ενώσεις που περιέχονται στα διάφορα μέρη της κανέλας, μερικές από τις οποίες αναφέρθηκαν προηγουμένως.

Πίνακας 2. Κυριότερες χημικές ενώσεις στη κανέλα [12].

Μέρος του φυτού	Χημική ένωση
Φύλλα	Κινναμαλδεΐδη: 1,00 έως 5,00% Ευγενόλη: 70,00 έως 95,00%
Καρπός	trans-κινναμυλεστέρας: 42,00 έως 54,00% Καρυοφυλλένιο: 9,00 έως 14,00%
Φλοιός	Κινναμαλδεΐδη: 65,00 έως 80,00% Ευγενόλη: 5,00 έως 10,00%
Φλοιός ρίζας	Καμφορά: 60%
Άνθος <i>C. Zeylanicum</i> (είδος κανέλας)	(E)-κινναμυλεστέρας: 41,98% α-trans-εργαμοτένιο: 7,97% Οξείδιο καρυοφυλλενίου: 7,20%
Μπουμπούκι <i>C. Zeylanicum</i>	Υδρογονάνθρακες τερπενίου: 78,00% α-περγαμοτένιο: 27,38% α-Copaene: 23,05% Οξυγονωμένα τερπενοειδή: 9,00%

Παρά τη πολυπλοκότητα σε χημικό επίπεδο που διακατέχει τη κανέλα, οι ενώσεις που απασχολούν περισσότερο και θα αναλυθούν περαιτέρω είναι οι:

- Κινναμαλδεΐδη
- Οξικός κινναμυλεστέρας
- Κινναμικό οξύ

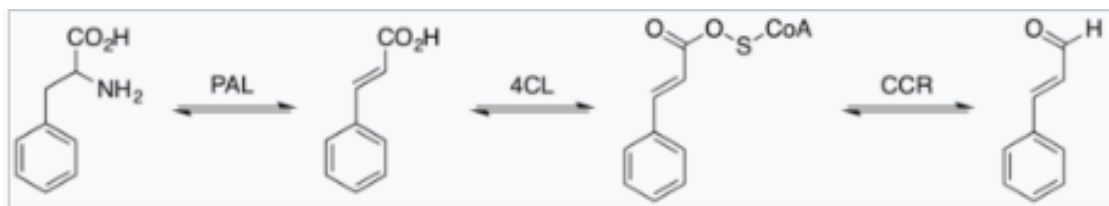
Κινναμαλδεΐδη

Η κινναμαλδεΐδη, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, είναι ίσως η σημαντικότερη χημική ουσία που απαντάται στη κανέλα και συγκεκριμένα στον φλοιό των χαρακτηριστικών δέντρων, φέρνοντας μια κιτρινωπή και ιξώδης υγρή μορφή. Αποτελεί οργανική ένωση και συνήθως απαντάται στη φύση με τη μορφή του τρανς ισομερούς. Προέρχεται από τα φυτά και συγκεκριμένα από τη σύνθεση των αμινοξέων φαινυλαλανίνη και τυροσίνη, εντάσσοντας την έτσι στην ομάδα των φαινυλοπροπανοειδών και αναγνωρίζεται με διάφορα ονόματα, μεταξύ αυτών τα: *(2E)-3-Phenylprop-2-enal* (IUPAC), *Cinnamal*, *Cinnamic Aldehyde*, *trans-Cinnamaldehyde*. Παρακάτω ακολουθεί πίνακας με μερικές από τις πιο βασικές χημικές ιδιότητες της [13].

Πίνακας 3. Χημικές ιδιότητες κινναμαλδεΐδης.

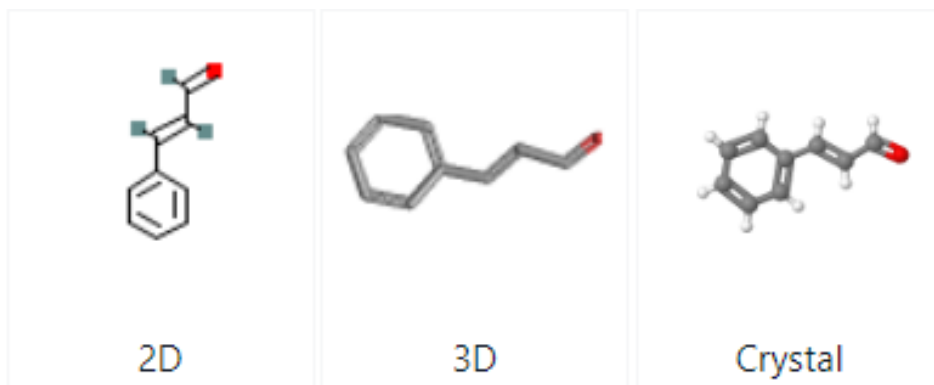
Χημικές ιδιότητες	
Χημικός τύπος	C ₉ H ₈ O
Mr	132,16 g/mol
Πυκνότητα	1,0497 g/mL
Σημείο τήξης	-7,5 °C (18,5 °F, 265,6 K)
Σημείο βρασμού	248 °C (478 °F; 521 K)
Διαλυτότητα στο νερό	Ελαφρώς διαλυτό
Διαλυτότητα	Διαλυτό σε αιθέρα, χλωροφόρμιο, αδιάλυτο σε πετρελαϊκό αιθέρα, αναμειγνύεται με οινόπνευμα, λάδια
Μαγνητική επιδεκτικότητα (χ)	-7,48×10 ⁻⁵ cm ³ /mol
Δείκτης διάθλασης (nD)	1,6195
Εμφάνιση	Κιτρινωπό λάδι
Οσμή	Οξεία

Αναλυτικότερα, όσον αφορά τη δομή και τη σύνθεση της, αποτελείται από έναν βενζολικό δακτύλιο συνδεδεμένο με μια ακόρεστη αλδεΐδη. Παρακάτω δίνεται η διαδικασία βιοσύνθεσης της, η οποία βασίζεται στο «μονοπάτι» *shikimate*.



Εικόνα 1. «Μονοπάτι» βιοσύνθεσης trans-κινναμαλδεΐδης [14].

Έχουμε αρχικά απαμινίωση της L-φαινυλαλαίνης με τη συμβολή της λυάσης αμμωνίας φαινυλαλανίνης (PAL), δίνοντας trans-κινναμικό οξύ. Στη συνέχεια παρατηρείται μετατροπή του οξέος σε *cinnamoyl-CoA*, μέσω της δράσης της 4-κουμαρικό-CoA λιγάσης (4CL). Αυτή η αντίδραση χαρακτηρίζεται ως απολίπωση οξέος-θειόλης. Τέλος είναι το στάδιο της αναγωγής, το οποίο καταλύεται από *cinnamoyl-CoA* αναγωγή (CCR), δίνοντας το τελικό προϊόν της trans-κινναμαλδεΐδης [14].



Εικόνα 2. Δυσδιάστατη, τρισδιάστατη και κρυσταλλική δομή ένωσης.

Η κινναμαλδεΐδη, λόγω των αρωματικών και γευστικών ιδιοτήτων που προσδίδει στην κανέλα, δύναται να χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο σε διάφορα προϊόντα, αφού πρώτα απομονωθεί συνήθως μέσω απόσταξης με ατμό του λαδιού από το φλοιό της κανέλας όντας η οικονομικότερη μέθοδος. Η εφαρμογή της ποικίλει από τρόφιμα, όπως δημητριακά, τσίχλες και αναψυκτικά, μέχρι αρώματα και καλλυντικά διαφόρων χρήσεων. Οι ποσότητες που χρησιμοποιούνται είναι μικρές, προκειμένου τα αποτελέσματα να είναι ευχάριστα και να μην ξεπεραστεί το όριο, καθώς η χρήση της ουσίας σε μεγαλύτερες ποσότητες μπορεί να αποβεί ιδιαίτερα έντονη και «αιχμηρή» για την οσμή και την γεύση. Πέρα από τη συνήθη χρήση της στις βιομηχανίες τροφίμων και καλλυντικών, βρίσκει πολλές φορές εφαρμογή σε αγροτικές καλλιέργειες, κυρίως ως εντομοκτόνο προνυμφών κουνουπιών. Μάλιστα έχει αποδειχθεί ότι ποσότητα κινναμαλδεΐδης ίση 29 ppm, είναι θανατηφόρα για περίπου το 50% των προνυμφών κουνουπιών *Aedes aegypti*, εντός μιας μέρας [15]. Η χρησιμότητα της κινναμαλδεΐδης δεν σταματάει σε αγροτικές εφαρμογές, καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την συντήρηση χάλυβα και διάφορων άλλων

κραμάτων, αφού έχει την ικανότητα να περιορίσει την αναπόφευκτη διάβρωση τους [16].

Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως η κινναμaldeΐδη επηρεάζεται άμεσα από τις κλιματολογικές συνθήκες, όπως η θερμοκρασία και τα επίπεδα υγρασίας και αν αυτές οι παράμετροι υπερβούν τα επιτρεπτά όρια, υπάρχει κίνδυνος αποσύνθεσης της ουσίας σε στυρόλιο και μέσω οξειδοαναγωγικής αντίδρασης με τη πάροδο του χρόνου, επέρχεται σχηματισμός ρητινωδών ενώσεων [17]. Η ουσία μπορεί επίσης να προκαλέσει ερεθισμό στο δέρμα, σε περιπτώσεις που η επαφή με αυτή είναι συχνή, παραδείγματος χάριν σε αγροτικές καλλιέργειες.

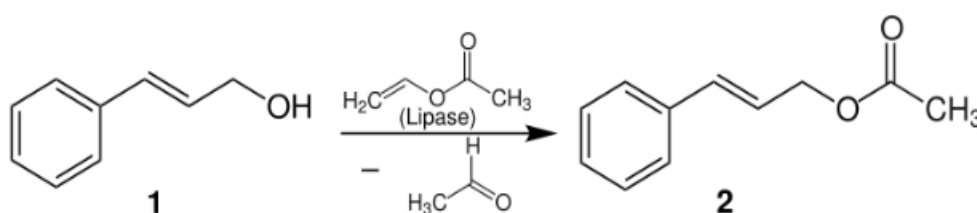
Οξικός κινναμυλεστέρας

Μια ακόμη χημική ένωση που συμβάλλει σημαντικά στα αρωματικά χαρακτηριστικά της κανέλας είναι ο οξικός κινναμυλεστέρας. Ανήκει στην οικογένεια των κινναμυλεστέρων, η οποία χαρακτηρίζεται από την υποκατάσταση της μεταβλητής ομάδας R, με μια μεθυλομάδα. Μια επιπλέον πτυχή που καθορίζει την συγκεκριμένη ένωση και προσθέτει πολυπλοκότητα στα χαρακτηριστικά της, είναι η ύπαρξη ενός μη αρωματικού διπλού δεσμού μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα, οδηγώντας έτσι στην δυνατότητα διπλής διαμόρφωσης της ένωσης σε τρισδιάστατο χώρο, δηλαδή σε μορφή Z και E. Ο οξικός κινναμυλεστέρας μπορεί να αναγνωριστεί και με περισσότερα από ένα ονόματα, όπως 3-φαινυλοπροπ-2-ενυλοοξικός εστέρας, ως πιο επίσημη ονομασία (IUPAC), οξικός 3-φαινυλαλλυλεστέρας και 1-ακετοξυ-3-φαινυλ-2-προπένιο, μεταξύ άλλων. Όσον αφορά την παρουσία της ένωσης στη φύση, αυτή βρίσκεται κυρίως στα άνθη διαφόρων ειδών δέντρων *Cinnamomum*, αλλά και στους εξωτερικούς φλοιούς. Παρακάτω ακολουθεί παρουσίαση μερικών χημικών ιδιοτήτων της ένωσης [18].

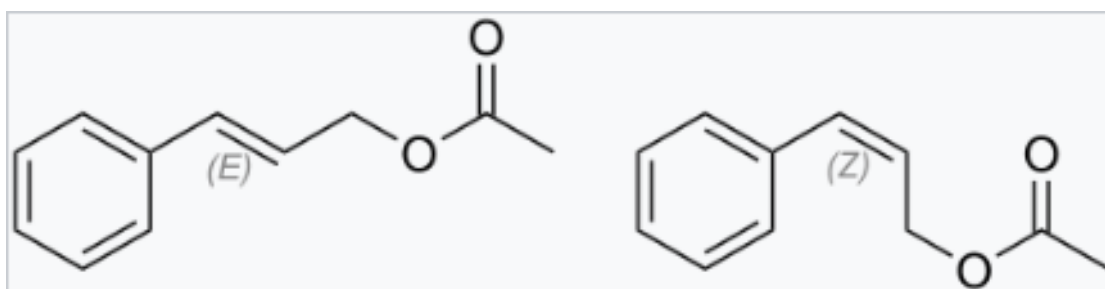
Πίνακας 4. Χημικές ιδιότητες οξικού κινναμυλεστέρα.

Χημικές ιδιότητες	
Χημικός τύπος	C ₁₁ H ₁₂ O ₂
Mr	176,215 g/mol
Πυκνότητα	1,057 g/mL
Πίεση ατμού	0,008 mm Hg (20°C)
Σημείο βρασμού	265 °C (509 °F; 538 K)
Διαλυτότητα στο νερό/έλαια	Αδιάλυτο/Διαλυτό
Δείκτης διάθλασης (nD)	1,539-1,543
Εμφάνιση	Άχρωμο υγρό
Οσμή	Γλυκιά

Ένας τρόπος σύνθεσης του οξικού κινναμυλεστέρα προκύπτει από την αντίδραση συμπύκνωσης της κινναμυλικής αλκοόλης με το οξικό οξύ. Παρ' όλα αυτά η ένωση μπορεί να παραχθεί τεχνητά με διάφορους τρόπους όπως για παράδειγμα, μέσω αντίδρασης κινναμυλικής αλκοόλης με οξικό βινύλιο (*vinyl acetate*). Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται για την αντίδραση αυτή είναι το ένζυμο υδρολάση εστέρα τριακυλογλυκερόλης (*triacylglycerol ester hydrolase*), μια λιπάση που είναι ιδιαίτερα κατάλληλη για τον εστερικό δεσμό. Μαζί με τον οξικό κινναμυλεστέρα παράγεται και ακεταλδεΐδη, ως παραπροϊόν [19].



Εικόνα 3. Σύνθεση οξικού κινναμυλεστέρα.



Εικόνα 4. Ισομερή του οξικού κινναμυλεστέρα.

Ο οξικός κινναμυλεστέρας θεωρείται γενικότερα ασφαλής ουσία, από τους διάφορους οργανισμούς υγείας και ελέγχου τροφίμων, για χρήση ως αρωματικός παράγοντας σε τρόφιμα, καλλυντικά, είδη προσωπικής υγιεινής, αλλά μπορεί να συμβάλλει και ως μεταβολίτης και εντομοκτόνο [18]. Επιπλέον έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί ασφαλώς και ως προσθετικός παράγοντας για ζωοτροφές όλων των ειδών [20]. Παρά την επικυρωμένη χρήση της χημικής ένωσης και την παρουσία της σε μια ευρεία γκάμα προϊόντων, ενδέχεται να υπάρχουν ορισμένες αρνητικές επιπτώσεις από την συχνή επαφή με αυτή. Συγκεκριμένα υπάρχει κίνδυνος για ερεθισμό σε μάτια και δέρμα, αν για παράδειγμα η έκθεση στην ουσία, μέσω εκτεταμένης χρήσης καλλυντικών, υπερβεί τα 0,0115 mg/kg σωματικού βάρους/ημέρα [21].

Κινναμικό οξύ

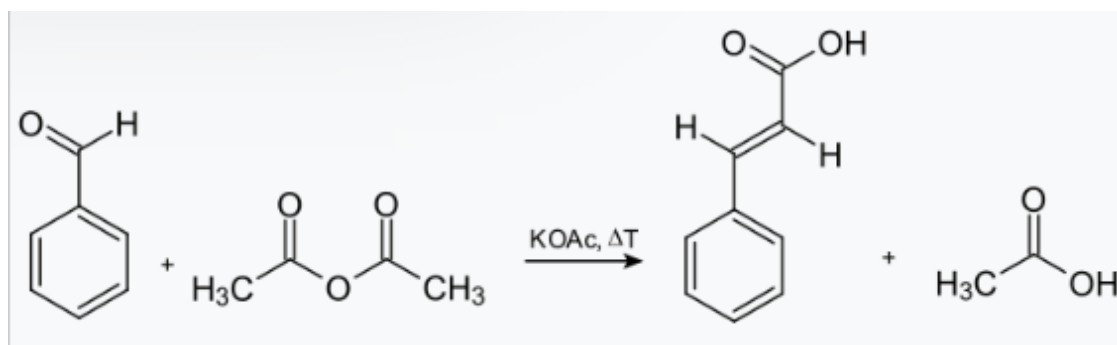
Άλλη μια οργανική ένωση που πρωταγωνιστεί στο χημικό προφίλ της κανέλας είναι το κινναμικό οξύ. Η συγκεκριμένη ακόρεστη ένωση ανήκει στην οικογένεια των καρβοξυλικών οξέων και συγκεκριμένα χαρακτηρίζεται ως μονοκαρβοξυλικό οξύ, αποτελούμενο από ακρυλικό οξύ με μια φαινυλομάδα στη θέση 3. Η ονομασία του μέσω IUPAC είναι (2E)-3-φαινυλοπροπ-2-ενοϊκό οξύ, αλλά φέρνει συχνά και άλλους χαρακτηρισμούς, όπως φαινυλακρυλικό οξύ, κινναμυλικό οξύ, 3-φαινυλακρυλικό οξύ και βενζολοπροπενοϊκό οξύ, μεταξύ άλλων. Στη φύση συναντάται και με τα δύο ισομερή του, με το *trans* ισομερές να εμφανίζεται συχνότερα. Ο παρακάτω πίνακας παρουσιάζει ένα συμπαγές και συνοπτικό χημικό προφίλ της ένωσης [22, 23].

Πίνακας 5. Χημικές ιδιότητες κινναμικού οξέος.

Χημικές ιδιότητες	
Χημικός τύπος	C ₉ H ₈ O ₂
Mr	148,161 g/mol
Πυκνότητα	1,2475 g/mL
Σημείο τήξης	133 °C (271 °F; 406 K)
Σημείο βρασμού	300 °C (572 K)
Διαλυτότητα στο νερό	500 mg/L
Οξύτητα (pKa)	4,44
Εμφάνιση	Λευκοί μονόκλινοι κρύσταλλοι
Μαγνητική επιδεκτικότητα (χ)	-7,836×10 ⁻⁵ cm ³ /mol

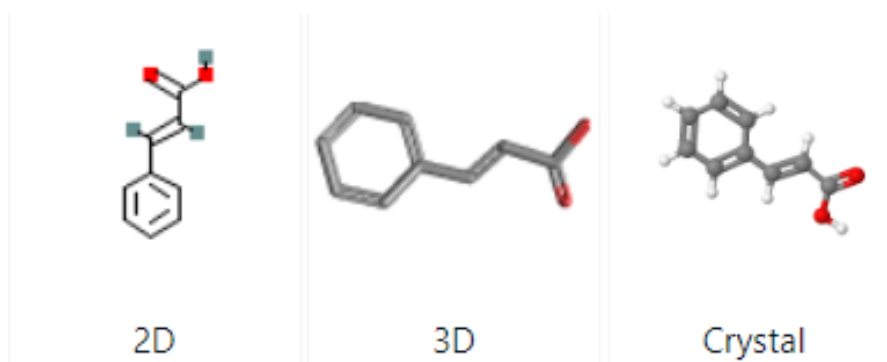
Το κινναμικό οξύ έχει έναν ιδιαίτερο ρόλο στο κόσμο των φυσικών προϊόντων και συγκεκριμένα στη βιοσύνθεση λιγνολών, φαινυλοπροπανοειδών, ισοφλαβονοειδών, κουμαρίνων κ.α., λόγω της συμμετοχής σε πολλές αντιδράσεις ως ένα βασικό ενδιάμεσο προϊόν. Όσον αφορά το ίδιο, η βιοσύνθεση του στηρίζεται στη παρουσία του ενζύμου φαινυλαλανίνη αμμωνία-λυάση (PAL) και τη δράση αυτού στη φαινυλαλανίνη [24]. Παράλληλα η σύνθεση του κινναμικού οξέος ποικίλει σε εργαστηριακό επίπεδο, με το επικρατέστερο μονοπάτι να είναι αυτό της αντίδρασης *Perkin*. Η συγκεκριμένη μέθοδος περιλαμβάνει τη συμπύκνωση αλδόλης μιας αρωματικής αλδεϋδης και ενός ανυδρίτη οξέος, παρουσία ενός αλκαλικού άλατος

του οξέος (*Perkin, W. H., 1867*). Στη περίπτωση σύνθεσης του κινναμικού οξέος η αντίδραση αυτή αντικατοπτρίζεται στη παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 5. Σύνθεση κινναμικού οξέος μέσω αντίδρασης *Perkin* [25].

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι το κινναμικό οξύ μπορεί να παραχθεί μέσω αυτοξειδωσης της κινναμαλδεΐδης.



Εικόνα 6. Απεικόνιση κινναμικού οξέος σε διάφορες μορφές.

Το κινναμικό οξύ, όπως και οι ενώσεις που αναλύθηκαν προηγουμένως, βρίσκει εφαρμογή στη βιομηχανία τροφίμων ως αρωματικός παράγοντας, συμβάλλοντας επίσης με τη αντιμικροβιακή του δράση, καθώς και σε προϊόντα κοσμητικής φύσεως, όπως αρώματα. Η κοσμητική του εφαρμογή συνδυάζεται με τη φαρμακευτική βιομηχανία, καθώς χρησιμοποιείται, μαζί με τα διάφορα παράγωγά του, σε εμπορικά διαθέσιμα αντηλιακά, λόγω της μείωσης που προκαλούν σε ακτινοβολία UV-A και UV-B, προστατεύοντας έτσι το δέρμα από ερεθισμό [26].

Είδη κανέλας, αυθεντικότητα και νοθεία

Η κανέλα αποτελεί κατάλληλο τρόφιμο προς νοθεία, με πολλούς διαφορετικούς τρόπους. Η αυθεντική κανέλα είναι αυτή του είδους *Cinnamomum Verum*, ή αλλιώς κανέλα Κεϋλάνης, το οποίο όνομα προέρχεται από τη περιοχή προέλευσης της, τη Σρι Λάνκα. Υπάρχει επίσης και το είδος *Cinnamomum Cassia*, το οποίο στη πραγματικότητα περιλαμβάνει τέσσερα υποείδη, τα οποία συναντώνται συχνά στο εμπόριο και είναι: α) *C. cassia* (κινεζική κανέλα ή *Chinese cassia*), β) *C. burmanni* (ινδονησιακή κανέλα ή *Padang cassia*), γ) *C. loureiroi* (κανέλα Saigon ή *Vietnamese cassia*) και δ) *C. citriodorum* (κανέλα Malabar) [27]. Οι βασικές διαφορές των δύο ειδών, πέρα από οργανοληπτικές, όπως για παράδειγμα το πιο ανοιχτό καφέ χρώμα και η λιγότερο πυκνή και πιο εύθρυπτη υφή του ξύλου κανέλας Κεϋλάνης, έγκειται στην περιεκτικότητα τους σε κουμαρίνη, μια φαινολική ουσία, η οποία θεωρείται τοξική για τον άνθρωπο σε μεγάλες ποσότητες και περιέχεται κυρίως στα υποείδη της κανέλας *cassia*. Συγκεκριμένα, το ανώτατο επιτρεπτό όριο ημερήσιας κατανάλωσης κουμαρίνης είναι 0,1 mg/kg βάρους σώματος, σύμφωνα με το Γερμανικό Ομοσπονδιακό Ινστιτούτο για την Εκτίμηση Κινδύνων. Δεδομένου ότι ένα κουταλάκι του τσαγιού κανέλας *cassia* περιέχει περίπου 5,8-12,1 mg κουμαρίνης, υπάρχει πιθανότητα κινδύνου, ειδικά για μικρότερες ηλικίες, από την κατανάλωση αμφίβολου ποιότητας κανελών, νοθευμένες με χαμηλότερης αξίας κανέλες, όπως η *cassia* [17]. Μια άλλη περίπτωση νοθείας της κανέλας, η οποία συνδέεται άμεσα με την περιεκτικότητα σε κουμαρίνη, είναι αυτή της σκόνης από φασόλια *tonka*, η οποία όχι μόνο θα περάσει απαρατήρητη από τις οργανοληπτικές ικανότητες του μέσου καταναλωτή, αλλά θα ενισχύσει την χαρακτηριστική γλυκιά γεύση και οσμή της κανέλας [28]. Υπάρχουν επίσης περιπτώσεις, στις οποίες δεν χρησιμοποιείται καμία κανέλα, αλλά συγκεκριμένα σκόνες από φλοιούς δέντρων, όπως για παράδειγμα η οξιά, δίνοντας τις κατάλληλες και γνώριμες αρωματικές ιδιότητες του δημοφιλούς μπαχαρικού με τη χρήση της κινναμαλδεΐδης. Έτσι μπορεί πολύ εύκολα οποιοσδήποτε έμπορος να διαθέτει προς πώληση ένα προϊόν, το οποίο δεν φέρει καμία ομοιότητα με το διαφημιζόμενο, παρά μόνο σε επιφανειακό επίπεδο [29]. Επιπλέον περιπτώσεις νοθείας αποτελούν η χρήση φλούδων καφέ, μόλυβδου, αλλά και γενικότερα διάφορα μπαχαρικά που δεν θα διαφοροποιήσουν τις χαρακτηριστικές οργανοληπτικές ιδιότητες της κανέλας, όπως για παράδειγμα η σκόνη γαρύφαλλου ή το μαύρο πιπέρι. Παρατηρείται, λοιπόν, ότι η νοθεία της κανέλας είναι ιδιαίτερα εύκολη και μπορεί να αποφέρει σημαντική μείωση κόστους παραγωγής, καθώς οι νοθείες που χρησιμοποιούνται είναι κοινές και προσιτές. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με την έλλειψη προσπελάσιμων μεθόδων ανάλυσης και τον υπέρμετρο όγκο της ετήσιας παραγωγής μπαχαρικών και συγκεκριμένα της κανέλας, καθιστά τη συγκεκριμένη περίπτωση νοθείας άκρως προβληματική. Η ανάγκη για οικονομικά εφικτές και σύντομες μεθόδους ανάλυσης αποτελεί βασική προτεραιότητα των υπεύθυνων αρχών, θέτοντας έτσι θεμέλια για την καταπολέμηση της νοθείας των μπαχαρικών, αλλά και του ευρύτερου πλαισίου τροφίμων.

Μέθοδοι ελέγχου αυθεντικότητας της κανέλας

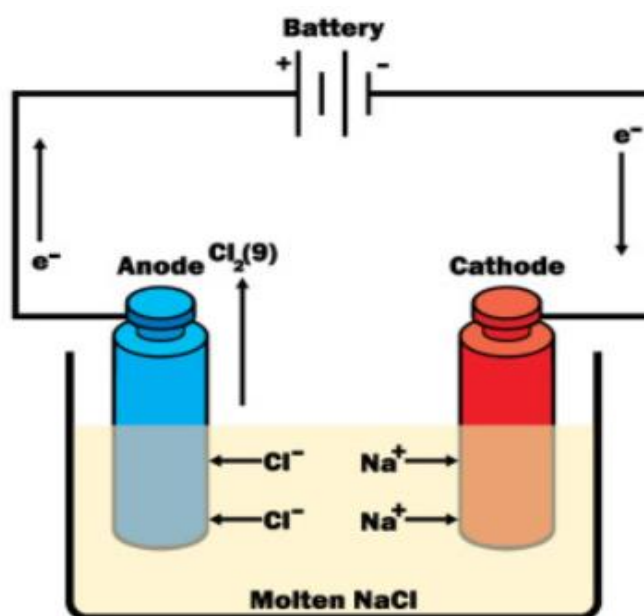
Γενικότερα υπάρχουν πολλές προσεγγίσεις για την ανάλυση μιας ουσίας όπως η κανέλα ως προς την αυθεντικότητα της. Παρακάτω παρουσιάζονται μερικοί από αυτούς:

- **Περιεχόμενη κουμαρίνη:** Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως τα επίπεδα κουμαρίνης στη κανέλα είναι υψηλά σε νοθευμένα δείγματα. Τα επίπεδα συγκέντρωσης κουμαρίνης στη κανέλα, μπορούν να βρεθούν, αφού γίνει προκατεργασία των δειγμάτων μέσω εκχύλισης με υπερήχους, χρησιμοποιώντας μεθανόλη ως διαλύτη [30].
- **Ανάλυση αιθέριων ελαίων:** Η χρήση της τεχνικής της αέριας χρωματογραφίας αποτελεί μια αξιόπιστη μέθοδο για τον προσδιορισμό των αρωματικών ελαίων στη κανέλα. Το έλαιο κανέλας Κεϋλάνης περιέχει υψηλότερα επίπεδα ευγενόλης, ενώ αυτό της κανέλας κασσίας περιέχει υψηλότερα επίπεδα κινναμαλδεΐδης [31].
- **Δομή κυττάρων:** Η ανάλυση της κυτταρικής δομής της κανέλας με τη βοήθεια μικροσκοπίου μπορεί να δώσει μια κατατοπιστική εικόνα όσον αφορά το είδος της κανέλας, αφού η κανέλα Κεϋλάνης έχει κύτταρα με λεπτά τοιχώματα, ενώ η κασσία έχει κύτταρα με παχύ τοίχωμα [32].
- **Ηλεκτροχημικές μέθοδοι ανάλυσης:** Οι συγκεκριμένες μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ρευματική απόκριση διαλυμάτων κανέλας. Τα ρευματικά δεδομένα, με τη χρήση χημειομετρικών τεχνικών, μπορούν να οδηγήσουν σε έναν ικανοποιητικό έλεγχο αυθεντικότητας των δειγμάτων κανέλας. Παρακάτω αναλύονται εκτενώς αυτές οι μέθοδοι με ειδική αναφορά στη κυκλική βολταμμετρία, η οποία χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα εργασία.

Ηλεκτροχημικές μέθοδοι ανάλυσης

Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι ανάλυσης αποτελούν βασικό θεμέλιο της αναλυτικής χημείας, προσφέροντας τις κατάλληλες βάσεις και μέσα για την ποσοτικοποίηση διάφορων χημικών ειδών, μέσω της ηλεκτρικής τους ταυτότητας. Μέσα από το πρίσμα των βασικών αρχών τις ηλεκτροχημείας και των διαθέσιμων τεχνικών, παρατηρείται και ποσοτικοποιείται η σχέση και η αλληλεπίδραση μεταξύ χημικής και ηλεκτρικής ενέργειας. Οι ηλεκτροαναλυτικές τεχνικές χαρακτηρίζονται για την ευαισθησία και ακρίβεια τους, προσφέροντας την επίτευξη χαμηλότατων ορίων ανίχνευσης και μια πλήρη ηλεκτροχημική εικόνα για τα ενεργά συστήματα που αναλύουν. Επιπλέον αποτελούν την πλέον κατάλληλη επιλογή για αναλύσεις, όπως η ανίχνευση νοθείας σε τρόφιμα, λόγω του χαμηλού λειτουργικού και οργανολογικού κόστους. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η σύγκριση κόστους μεταξύ ενός πλήρως λειτουργικού, εμπορικής φύσεως, ηλεκτροχημικού συστήματος με ένα αντίστοιχο φασματοσκοπικό όργανο, με τις τιμές να κυμαίνονται στα 8.000-10.000 \$ στη πρώτη περίπτωση και 50.000-250.000 \$ στη δεύτερη.

Ο πυρήνας των ηλεκτροαναλυτικών μεθόδων έγκειται στην ηλεκτρική ταυτότητα ενός ηλεκτροχημικού συστήματος, στο οποίο εμπεριέχονται το διάλυμα και ο αναλύτης. Στο σύστημα αυτό, ή αλλιώς ηλεκτροχημική κυψέλη (*electrochemical cell*), πραγματοποιείται όλη η διεργασία, μετρώντας το δυναμικό ή το ρεύμα που υφίσταται, αναλόγως τον τύπο της ανάλυσης. Συγκεκριμένα, ένας από τους πρωταγωνιστές του συστήματος είναι το ηλεκτρόδιο (ανόδου ή καθόδου) που χρησιμοποιείται, στο οποίο λαμβάνει χώρα όλη η δράση της διεργασίας. Είναι ένα αγώγιμο υλικό, στο οποίο πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής, δίνοντας έτσι τη δυνατότητα για ποσοτική ανάλυση, μέσω της παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος. Έτσι προσδίδεται μορφή στη σχέση μεταξύ συγκέντρωσης του αναλύτη και του ηλεκτρικού σήματος που λαμβάνεται [33].

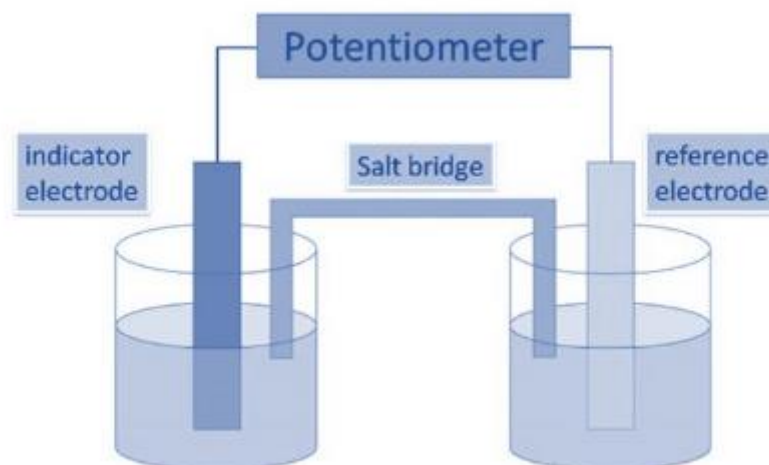


Εικόνα 7. Απεικόνιση ενός απλού ηλεκτροχημικού κελιού με αναλύτη το NaCl [34].

Σε ένα τέτοιο σύστημα, οι αναλύσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν υπό διαφορετικές συνθήκες, ανάλογα με το ποιες ιδιότητες του συστήματος διατηρούνται σταθερές και ποιες μετρούνται (π.χ. ρεύμα, δυναμικό). Με βάση αυτό υπάρχουν τέσσερις βασικές κατηγορίες ηλεκτροαναλυτικών μεθόδων:

- **Ποτενσιομετρία:** Η μέθοδος αυτή βασίζεται στη μέτρηση της διαφοράς δυναμικού μεταξύ ενός ηλεκτροδίου δείκτη και ενός ηλεκτροδίου αναφοράς σε μηδενικό/μηδαμινό ρεύμα. Στο παρελθόν αποτελούσε τη κύρια τεχνική για τον εντοπισμό του τελικού σημείου σε τιτλοδοτήσεις. Πλέον γίνεται χρήση τους για προσδιορισμό του pH, αλλά κυρίως για τον προσδιορισμό συγκεντρώσεων ιόντων, μετρώντας το δυναμικό μεταξύ ιοντοεκλεκτικών ηλεκτροδίων [33].

Βασικά μέρη: Ηλεκτρόδιο αναφοράς (*reference*), γέφυρα άλατος (*salt bridge*), διάλυμα αναλύτη, ηλεκτρόδιο ένδειξης (*indicator*).



Εικόνα 8. Στοιχείο (*cell*) για ποτενσιομετρικούς προσδιορισμούς [35].

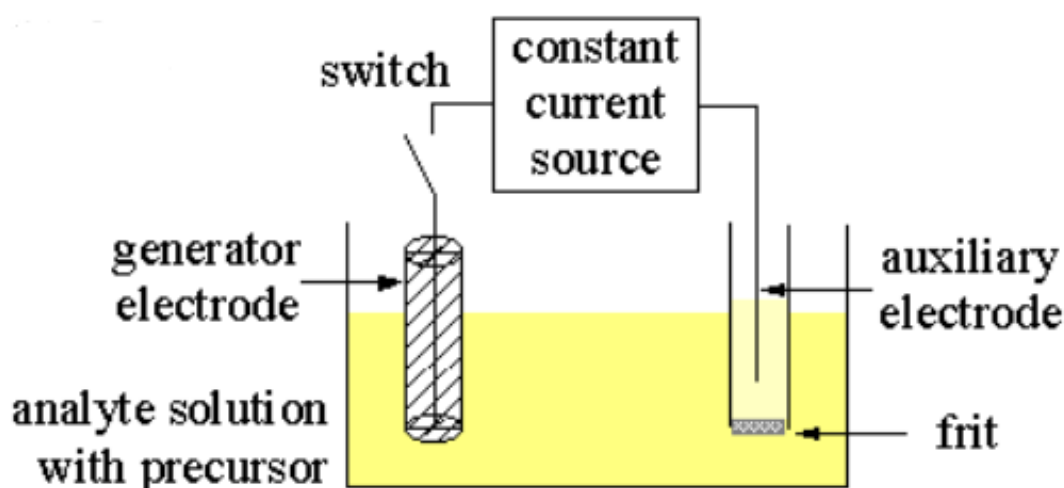
- **Κουλομετρία:** Στη παρούσα περίπτωση εξετάζεται η ηλεκτρολυτική οξειδοαναγωγή ενός αναλύτη σε συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, εστιάζοντας στην ποσότητα που μετατρέπεται κατά τη νέα οξειδωτική κατάσταση. Το μετρούμενο μέγεθος είναι η ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται ή καταναλώνεται, με μονάδα μέτρησης τα coulomb. Αναλυτικότερα υπάρχουν τρεις εξειδικευμένες τεχνικές που ακολουθούν τη παραπάνω λογική και είναι οι:

α) Κουλομετρία σταθερού δυναμικού, κατά την οποία το δυναμικό στο ηλεκτρόδιο εργασίας διατηρείται σταθερό και υπό αυτή τη τιμή γίνεται ποσοτικοποίηση της οξείδωσης/αναγωγής του αναλύτη και μόνο αυτού. Το ρεύμα αρχικά έχει υψηλές τιμές και στη συνέχεια μειώνεται, όπως και η συγκέντρωση του αναλύτη στο διάλυμα.

β) Κουλομετρία σταθερού ρεύματος (ή κουλομετρικές τιτλοδοτήσεις), κατά την οποία το ρεύμα διατηρείται σταθερό με την ολοκλήρωση της αντίδρασης να σημαίνεται από τον αντίστοιχο δείκτη, εξ ου και η εναλλακτική ονομασία της τεχνικής. Η τιμή του ρεύματος και ο χρόνος διαβίβασης οδηγούν στην εύρεση της ηλεκτρικής ενέργειας που απαιτείται μέχρι το τελικό σημείο της αντίδρασης.

γ) Ηλεκτροσταθμική ανάλυση. Η διαφορά τους έγκειται στο γεγονός ότι στις ηλεκτροσταθμικές αναλύσεις η ζύγιση, ως απόθεση, του προϊόντος πραγματοποιείται σε ένα από τα ηλεκτρόδια, ενώ στις δύο πρώτες περιπτώσεις η ποσοτικοποίηση του αναλύτη προκύπτει από το απαιτούμενο ηλεκτρικό φορτίο για την πραγματοποίηση της ηλεκτρολυτικής αντίδρασης.

Γενικότερα η κουλομετρία παρουσιάζει σχετικά μέτρια ευαισθησία και εκλεκτικότητα, αλλά δεν απαιτεί την ύπαρξη προτύπων δειγμάτων για ανάλυση [33].



Εικόνα 9. Απεικόνιση κουλομετρικού στοιχείου [36].

- **Αμπερομετρία:** Η συγκεκριμένη μέθοδος χαρακτηρίζεται από την εφαρμογή ενός σταθερού οξειδωτικού ή αναγωγικού δυναμικού σε ένα ηλεκτρόδιο εργασίας με στόχο την μέτρηση του ρεύματος σταθερής κατάστασης που προκύπτει. Η ονομασία προέρχεται από τη μονάδα μέτρησης που διέπει την τεχνική, τα αμπέρ. Ο πυρήνας της μεθόδου και η επικείμενη ποσοτικοποίηση που αντλείται από αυτή έγκειται στη σχέση μετρούμενου ρεύματος και συγκέντρωσης του οξειδωμένου ή αναγόμενου αναλύτη. Ένα βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου αποτελεί το γεγονός κάνει δυνατή την επιλεκτική διάκριση ανάμεσα σε διάφορα ηλεκτροκενεργά είδη, με τη προϋπόθεση ότι εφαρμόζεται το κατάλληλο δυναμικό μεταξύ των ηλεκτροδίων και επιλέγεται ορθώς το υλικό τους [37].

- **Βολταμμετρία:** Η συγκεκριμένη μέθοδος θα αναλυθεί πλήρως παρακάτω σε ξεχωριστό κεφάλαιο, λόγω της σημαντικότητας της για την προκείμενη εργασία.

Βολταμμετρία

Η βολταμμετρία αποτελεί μια ιδιαίτερα χαρακτηριστική ηλεκτροαναλυτική μέθοδο με πολλές εφαρμογές στην αναλυτική χημεία και όχι μόνο. Κατά τη συγκεκριμένη τεχνική, οι ηλεκτροχημικές πληροφορίες που αντλούνται για έναν αναλύτη προέρχονται μέσω της εφαρμογής ενός μεταβαλλόμενου δυναμικού και της μέτρησης του ηλεκτρικού ρεύματος. Οι πληροφορίες παρουσιάζονται σε ειδικά γραφήματα, τα βολταμμογραφήματα, στα οποία παρουσιάζεται το ηλεκτρικό ρεύμα που παράγεται συναρτήσει του εφαρμοζόμενου δυναμικού [33].

Ιστορικό υπόβαθρο

Η βολταμμετρία σχετίζεται άμεσα με την πολαρογραφία, ως πρόγονος της, με βασικό πρόσωπο τον χημικό Jaroslav Heyrovsky, ο οποίος την επινόησε κατά τη δεκαετία του 1920. Η πυρηνική διαφορά τους προκύπτει από το ηλεκτρόδιο εργασίας που χρησιμοποιείται, αφού στη πολαρογραφία το σταγονικό ηλεκτρόδιο υδραργύρου αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι της. Στο παρελθόν, η πολαρογραφία χρησιμοποιούταν για διάφορες εφαρμογές, όπως για παράδειγμα ο προσδιορισμός ανόργανων ιόντων, αλλά και οργανικών ουσιών σε υδατικά διαλύματα. Με το πέρασμα του χρόνου και ειδικότερα από τα μέσα του προηγούμενου αιώνα, η πολαρογραφία άρχισε σταδιακά να ξεπερνιέται ως μέθοδος, εξαιτίας της ανόδου διάφορων φασματοσκοπικών τεχνικών, αλλά και την εξέλιξη άλλων ηλεκτροαναλυτικών τεχνικών όπως η βολταμμετρία. Η βελτιωμένη εκλεκτικότητα και ευαισθησία των παραπάνω τεχνικών, περιόρισαν την πολαρογραφία σε εφαρμογές, όπως ο προσδιορισμός μοριακού οξυγόνου σε διαλύματα. Η εξέλιξη των βολταμμετρικών τεχνικών, οφείλεται στην αποδοτικότερη και φθηνότερη χρήση των αντίστοιχων οργανολογικών εξοπλισμών, στη δυνατότητα προσδιορισμού περισσότερων και πιο περίπλοκων ουσιών, ενισχύοντας έτσι τις αναλύσεις στους φαρμακευτικούς και περιβαλλοντικούς κλάδους, αλλά και στην απαρχαίωση των ηλεκτροδίων υδραργύρου, λόγω της αυξημένης επικινδυνότητας τους κατά τη χρήση τους σε εργαστηριακό επίπεδο [38, 39].

Σύγκριση με άλλες τεχνικές και εφαρμογές της

Η τεχνική της βολταμμετρίας ξεχωρίζει σε σχέση με τις προαναφερθείσες τεχνικές κυρίως στο γεγονός ότι προκαλείται πλήρης πόλωση στο ηλεκτρόδιο εργασίας, προκειμένου να μετρηθεί το ηλεκτρικό ρεύμα. Συγκριτικά στις ποτενσιομετρικές μετρήσεις δεν παρατηρείται κάποια πόλωση, αφού τα ρεύματα τείνουν σε μηδενικές τιμές, ενώ στις κουλομετρικές τεχνικές, παρ' όλο που παρατηρείται πόλωση, πραγματοποιούνται συγκεκριμένες ενέργειες για να καταπολεμηθεί το φαινόμενο αυτό. Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι, στη βολταμμετρία ο αναλύτης οριακά δεν καταναλώνεται σε σχέση με τη κουλομετρία, όπου παρατηρείται σχεδόν πλήρης μετατροπή της μορφής του. Αυτές οι συγκρίσεις μας οδηγούν στις εφαρμογές της βολταμμετρίας, όπως είναι διάφοροι ποσοτικοί προσδιορισμοί ποικίλων χημικών ενώσεων. Συγκεκριμένα η βολταμμετρία χρησιμοποιείται για ανάλυση οργανικών και ανόργανων ενώσεων, εστιάζοντας πολλές φορές σε αυτές που θεωρούνται ως βιολογικά και βιοχημικά αξιοσημείωτες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα για ανόργανες αναλύσεις αποτελεί ο προσδιορισμός διάφορων κατιόντων, αλκαλίων και αλκαλικών γαιών, ακόμη και πολλών ειδών ανιόντων (ιωδικών, νιτρικών, βρωμικών κ.α.), η επιτυχία των οποίων βασίζεται στην κατάλληλη επιλογή του φέρων ηλεκτρολύτη καθώς και στον έλεγχο του pH στο διάλυμα, προκειμένου να πραγματοποιηθούν οι επιθυμητές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Όσον αφορά τις οργανικές ουσίες, οι βολταμμετρικές αναλύσεις εστιάζουν στις οξειδώσεις των χαρακτηριστικών τους ομάδων, χωρίς να περιορίζεται η ποικιλία στα χρησιμοποιούμενα ηλεκτρόδια (π.χ. μικροηλεκτρόδια λευκόχρυσου, τροποποιημένα ηλεκτρόδια κ.α.). Εφαρμόζεται επίσης σε ανάλυση οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων σε θεμελιώδες επίπεδο, μηχανισμούς μεταφοράς ηλεκτρονίων σε χημικά τροποποιημένες επιφάνειες ηλεκτροδίων, καθώς και σε φαινόμενα προσρόφησης σε επιφάνειες. Οι εφαρμογές αυτές αποτελούν ένα μικρό δείγμα της χρησιμότητας της μεθόδου, η οποία παρά την σχετική απλότητα της σε πρακτικό επίπεδο, προσδίδει πολλές αναλυτικές και μη δυνατότητες. Βέβαια ένα σημαντικό και αναπόσπαστο κομμάτι για τη λειτουργικότητα και απόδοση των βολταμμετρικών τεχνικών, καθώς και την επιτυχημένη εφαρμογή τους είναι η ύπαρξη καμπύλων βαθμονόμησης και πρότυπων δειγμάτων για κάθε περίπτωση [33].

Οργανολογία βολταμμετρίας

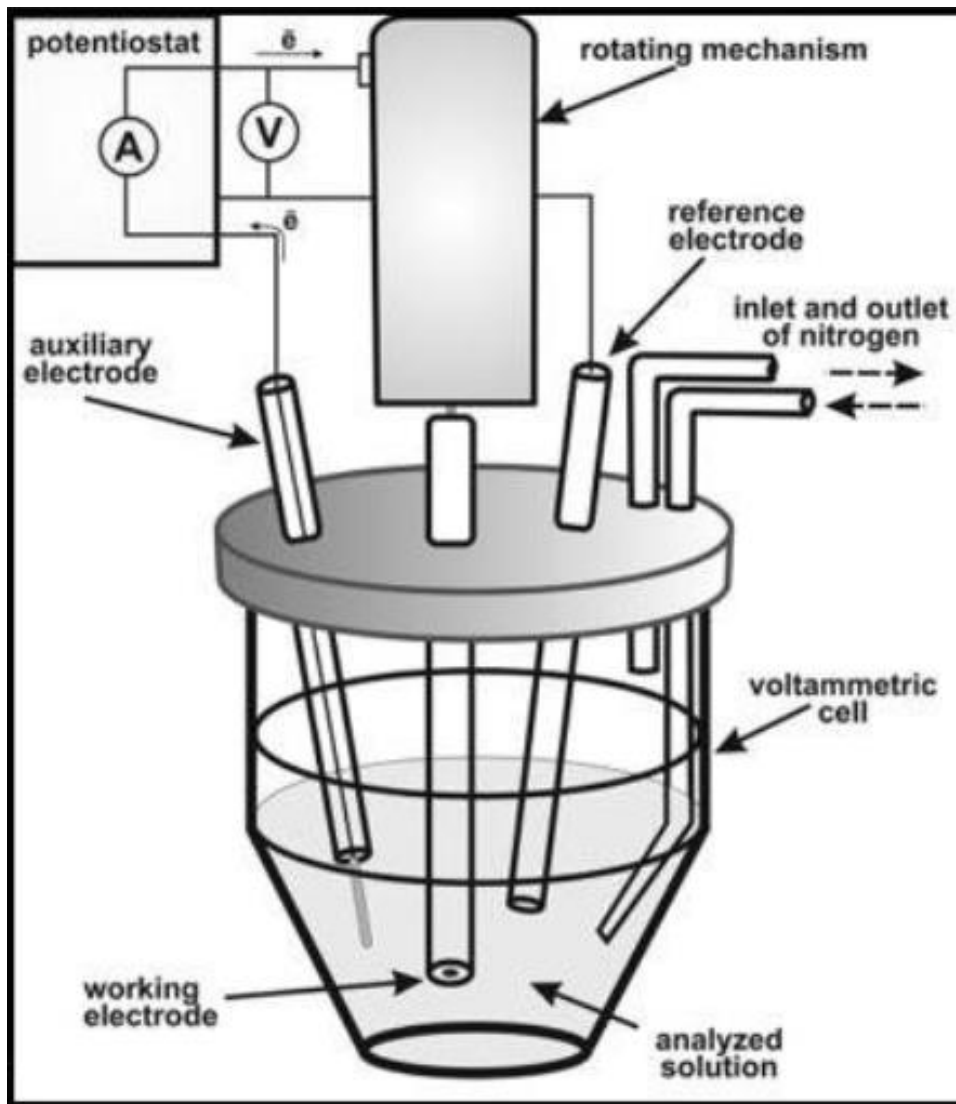
Ένα γενικό βολταμμετρικό σύστημα αποτελείται ακολουθεί τον οργανολογικό πυρήνα κάθε ηλεκτροαναλυτικού συστήματος, έχοντας τις δικές του ιδιαιτερότητες που το χαρακτηρίζουν. Το ηλεκτροχημικό στοιχείο στις βολταμμετρικές περιπτώσεις αποτελείται από τρία ηλεκτρόδια. Συγκεκριμένα τα ηλεκτρόδια αυτά είναι τα εξής [33]:

- Ηλεκτρόδιο εργασίας (*working electrode*), στο οποίο πραγματοποιούνται οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις και είναι επίσης αυτό του οποίου το δυναμικό

μεταβάλλεται. Ένα τέτοιο ηλεκτρόδιο μπορεί να αποτελείται από διάφορα υλικά, όπως πλάτινα, χρυσό, υδράργυρο, ακόμα και άνθρακα. Κάθε τύπος έχει τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα του, όπως για παράδειγμα η καλή ηλεκτροχημική αδράνεια ενός πλατινένιου ηλεκτροδίου ή η περιορισμένη δράση ενός χρυσού ηλεκτροδίου στα θετικά δυναμικά, εξαιτίας της σταδιακής οξειδωσης της επιφάνειάς του. Ένας αρκετά προτιμητέος τύπος ηλεκτροδίων είναι αυτά του υαλώδους άνθρακα λόγω της καλύτερης απόδοσης τους σε μεγαλύτερο εύρος δυναμικού σε σχέση με τα υπόλοιπα είδη ηλεκτροδίων. Το ηλεκτρόδιο εργασίας επιβάλλεται να καθαρίζεται τακτικά, ιδανικά μετά από κάθε μέτρηση, προκειμένου να μην υπάρχουν παρεμβολές στις ρευματικές αποκρίσεις.

- Ηλεκτρόδιο αναφοράς (*reference electrode*), του οποίου το δυναμικό παραμένει σταθερό καθ' όλη τη διάρκεια ενός πειράματος, υιοθετώντας έτσι το ρόλο λειτουργίας ως αναφορά για τη μέτρηση και τον έλεγχο του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας, χωρίς να διοχετεύεται κάποιο ρεύμα από αυτό. Τις περισσότερες φορές είναι ένα ηλεκτρόδιο τύπου Ag-AgCl ή ένα κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλινα.
- Αντιηλεκτρόδιο (*counter electrode ή auxiliary electrode*), του οποίου ο ρόλος περιορίζεται στην αγωγή του ηλεκτρισμού, υποβοηθώντας έτσι τη λειτουργία του ηλεκτροδίου εργασίας και την πραγματοποίηση των οξειδοαναγωγικών δράσεων. Είναι συχνά ένα λιτό σπείραμα λευκόχρυσου ή μια επιφάνεια υδραργύρου, χωρίς βέβαια να περιορίζεται η χρήση άλλων υλικών. Η μόνη προϋπόθεση είναι το υλικό αυτό να μην αντιδρά με το μεγαλύτερο μέρος του διαλύματος αναλύτη.

Πέρα από τα είδη των χρησιμοποιούμενων ηλεκτροδίων είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι στο στοιχείο εμπεριέχεται επίσης το διάλυμα του αναλύτη, καθώς και ένας βοηθητικός ηλεκτρολύτης, ο οποίος δεν αντιδρά, αλλά συμβάλει στην αγωγή του ηλεκτρισμού (*supporting electrolyte*). Πολλές φορές είναι απαραίτητη η χρήση αζώτου, ή κάποιας άλλης αδρανούς ουσίας, προκειμένου να απομακρυνθεί το οξυγόνο από το στοιχείο, αφού είναι ηλεκτροενεργό και μπορεί να αναχθεί αρκετά εύκολα. Επομένως πρέπει να αφαιρεθεί από το διάλυμα, αν αυτό είναι αναγόμενο. Παρακάτω ακολουθεί εικονική παρουσίαση ενός κλασικού βολταμμετρικού στοιχείου. Όπως φαίνεται, η εκτέλεση ενός τέτοιου πειράματος, απαιτεί τα ηλεκτρόδια να βυθίζονται στο διάλυμα με τον αναλύτη. Τέλος, απαιτείται η χρήση ενός κατάλληλου λογισμικού για την μετάφραση των ρευματικών αποκρίσεων σε διαγράμματα και την εξαγωγή των δεδομένων από αυτά.



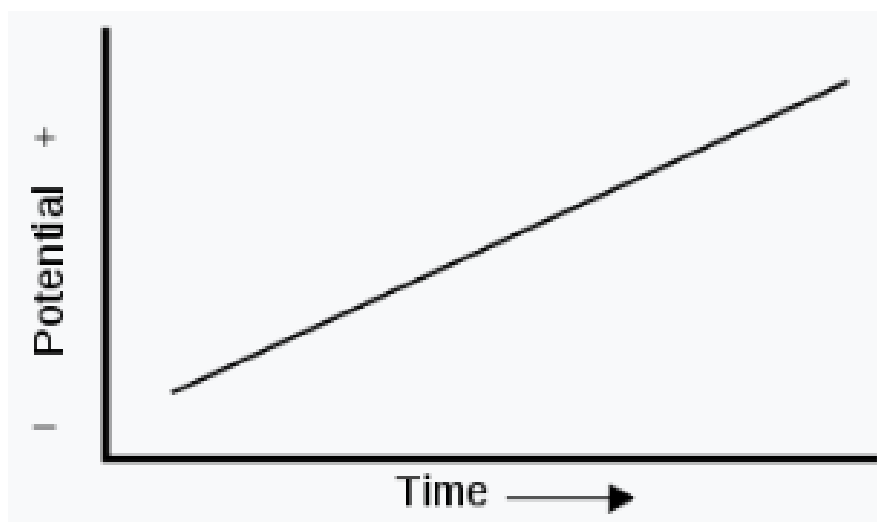
Εικόνα 10. Απεικόνιση βολταμμετρικού κελιού (*voltammetric cell*) [40].

Τύποι σημάτων διέγερσης

Ο τρόπος με τον οποίο εκτελείται μια βολταμμετρική ανάλυση ποικίλλει, εξαιτίας της φύσης της τεχνικής. Συγκεκριμένα το σήμα διέγερσης μεταβλητού δυναμικού που εφαρμόζεται μπορεί να πάρει διάφορες μορφές, με αποτέλεσμα τη διαφορετική απόκριση του ηλεκτρικού ρεύματος. Η αφθονία των διεγερτικών σημάτων οφείλεται στο γεγονός ότι, κάθε ουσία που αναλύεται απαιτεί διαφορετικές συνθήκες δυναμικού, αναλόγως τα επίπεδα συγκέντρωσης της και την ευαισθησία της ως προς τη μέθοδο, μεταξύ άλλων. Υπάρχουν πολλές μορφές διεγερτικών σημάτων, αλλά για λόγους απλότητας θα αναφερθούν αυτοί που παρατηρούνται συχνότερα [33].

I. Γραμμική σάρωση

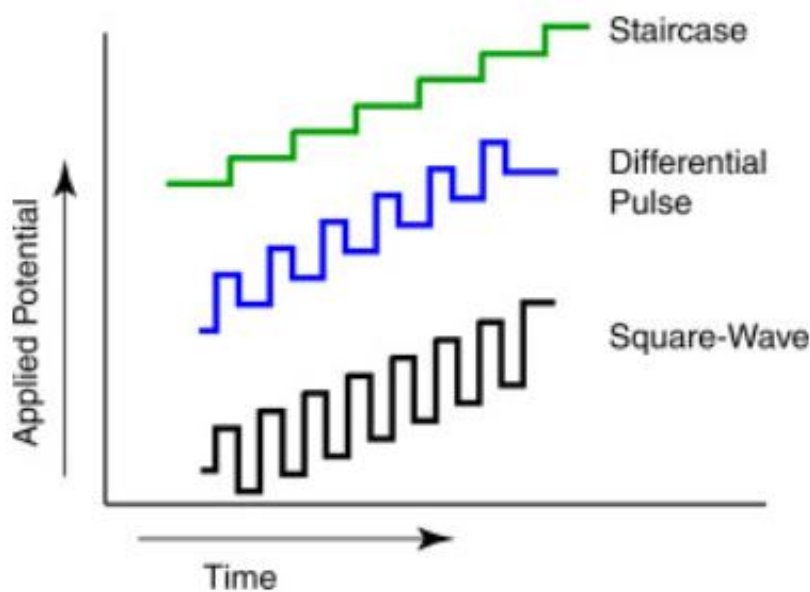
Αποτελεί αρκετά σύνηθες σήμα διέγερσης στη βολταμμετρία. Σε αυτή τη περίπτωση το δυναμικό που εφαρμόζεται εντός του ηλεκτροχημικού στοιχείου αυξάνεται (ή μειώνεται) γραμμικά συναρτήσει της μεταβλητής του χρόνου. Το εύρος του δυναμικού είναι συνήθως μεταξύ 2 ως 3 V και το ρεύμα αποτελεί επίσης μια γραμμική συνάρτηση του χρόνου και συνάμα του εφαρμοζόμενου δυναμικού. Απαντάται κυρίως σε περιπτώσεις όπου η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι μη αντιστρεπτή.



Εικόνα 11. Σήμα δυναμικού συναρτήσει χρόνου διέγερσης.

II. Σήματα παλμικού τύπου

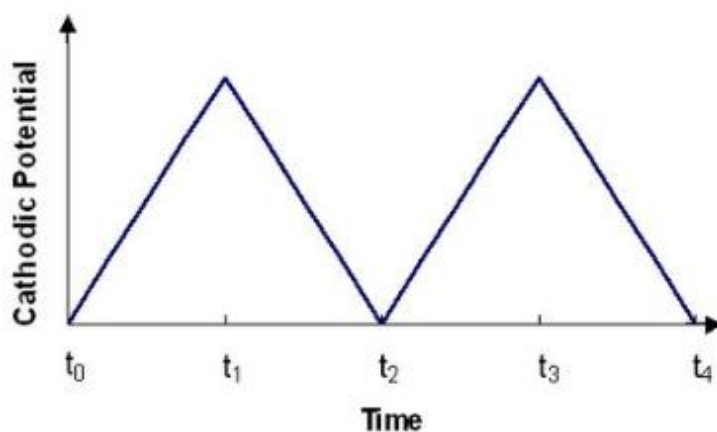
Σε αυτές τις περιπτώσεις το δυναμικό εφαρμόζεται με κανονική μορφή παλμών και τα ρεύματα μετρούνται σε διάφορες στιγμές κατά τη διάρκεια ζωής των συγκεκριμένων παλμών. Ένας χαρακτηριστικός τύπος βολταμμετρίας που προκύπτει από αυτά τα σήματα και συγκεκριμένα από διαφορικούς παλμούς είναι η βολταμμετρία διαφορικού παλμού, η οποία ειδικεύεται στη οξειδοαναγωγική ανάλυση ουσιών με πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, λόγω της καλής της ευαισθησίας.



Εικόνα 12. Παλμικά σήματα (‘σκάλα’, διαφορικό, τετραγωνικό) συναρτήσει χρόνου διέγερσης [41].

III. Τριγωνικό σήμα

Το συγκεκριμένο είδος σήματος επιτρέπει την κυκλική σάρωση μεταξύ δύο τιμών. Ξεκινώντας από την αρχική τιμή αυξάνει γραμμικά μέχρι μια μέγιστη και επιστρέφει με τον ίδιο τρόπο στο αρχικό σημείο. Αυτή η σάρωση μπορεί να επαναληφθεί αρκετές φορές, δίνοντας τη συναρτησιακή σχέση μεταξύ δυναμικού και ρεύματος. Τέτοιου είδους σάρωση χαρακτηρίζει τη κυκλική βολταμμετρία, η οποία θα αναλυθεί παρακάτω. Να σημειωθεί ότι το συμμετρικό σχήμα της παρακάτω εικόνας δεν είναι αποκλειστικά η μόνη μορφή τριγωνικού σήματος, αλλά αυτή είναι η κλασικότερη.



Εικόνα 13. Τριγωνικό σήμα δυναμικού συναρτήσει χρόνου διέγερσης [38].

Γενικό μαθηματικό πλαίσιο

Στην προσπάθεια εξακρίβωσης των συγκεντρώσεων του αναλύτη, η χρήση μαθηματικών μοντέλων καθίσταται επιτακτική, δημιουργώντας μια συσχέτιση μεταξύ του εφαρμοζόμενου δυναμικού και του μετρούμενου ρεύματος, για ένα πεπερασμένο χρονικό διάστημα. Η γενική μαθηματική εξίσωση που πλαισιώνει τα παραπάνω είναι η χαρακτηριστική εξίσωση Nernst, μια θεμελιώδης έκφραση που συσχετίζει το ηλεκτροχημικό δυναμικό του στοιχείου με τη λογαριθμική αναλογία των συγκεντρώσεων των εκάστοτε οξειδωμένων και αναγόμενων ουσιών. Η εξίσωση αυτή προέρχεται από Γερμανό φυσικοχημικό Walther Hermann Nernst και παρουσιάζεται εκτενώς παρακάτω [42]:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q \quad (1)$$

Όπου:

- **E**: Δυναμικό αναγωγής (V)
- **E⁰**: Δυναμικό αναφοράς (V)
- **R**: Παγκόσμια σταθερά αερίων
- **T**: Θερμοκρασία (K)
- **Z**: ιοντικό φορτίο (moles ηλεκτρονίων)
- **F**: Σταθερά Faraday (C/mol)
- **Q**: Πηλίκο αντίδρασης (αδιάστατο)

Η εξίσωση Nerst αποτελεί έναν αρκετά βέλτιστο και πρακτικά εύκολο τρόπο για να υπολογιστεί η επίδραση του εναλλασσόμενου δυναμικού στο λόγο των συγκεντρώσεων. Ωστόσο, η δυνατότητα εφαρμογής της αντιμετωπίζει περιορισμούς, δεδομένης της απουσίας χρονικής διάστασης, και εφόσον οι βολταμμετρικές εφαρμογές περιλαμβάνουν εγγενώς τη μεταβλητή του χρόνου, ακολουθούνται και διάφορα άλλα μαθηματικά μοντέλα [43]. Ένα από αυτά είναι η εξίσωση Butler-Volmer, η οποία εντάσσει τη μεταβλητή του χρόνου, καθώς και την επίδραση της στο εφαρμοζόμενο δυναμικό, στο ρεύμα και αναπόφευκτα στη συγκέντρωση του αναλύτη, εμβαθύνοντας έτσι το προφίλ αλληλεπιδράσεων. Η αυξημένη πολυπλοκότητα συγκριτικά με την εξίσωση Nerst οφείλεται στο πως περιγράφει τη μη γραμμική συσχέτιση μεταξύ της διαφοράς τάσης στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη και του ηλεκτρικού ρεύματος, καθώς και την επίδραση του εκάστοτε είδους αντίδρασης, δηλαδή είτε οξείδωσης ή αναγωγής. Στον πυρήνα της, η εξίσωση Butler-Volmer ενθυλακώνει μια σταθερά ρυθμού, η οποία περιγράφει την κινητική της εκάστοτε αντίδρασης. Η εξίσωση, μαζί με τις μεταβλητές της, φαίνεται παρακάτω:

$$j = j_0 \cdot \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_a z F \eta}{RT} \right] - \exp \left[-\frac{\alpha_c z F \eta}{RT} \right] \right\} \quad (2)$$

Όπου:

- j : Πυκνότητα ρεύματος ηλεκτροδίου (A/m^2)
- j_0 : Πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής (A/m^2)
- E : Δυναμικό ηλεκτροδίου (V)
- E_{eq} : Δυναμικό ισορροπίας (V)
- R : Παγκόσμια σταθερά αερίων
- T : Απόλυτη θερμοκρασία (K)
- z : αριθμός ηλεκτρονίων που εμπλέκεται στην αντίδραση ηλεκτροδίου
- F : Σταθερά Faraday (C/mol)
- α_a : Συντελεστής μεταφοράς ανοδικού φορτίου (αδιάστατο)
- α_c : Συντελεστής μεταφοράς καθοδικού φορτίου (αδιάστατο)
- η : Υπερδυναμικό (*overpotential*) ενεργοποίησης, $\eta = E - E_{eq}$ (V)

Σε περίπτωση που η μεταβλητή η (*activation overpotential*) πάρει υψηλές τιμές, οδηγούμαστε στην εξίσωση Tafel. Εδώ παρατηρείται εκθετική συσχέτιση μεταξύ ηλεκτροχημικών ρευμάτων και υπερδυναμικού, με αυτό να υπολογίζεται ξεχωριστά σε κάθε ηλεκτρόδιο. Μέσω της εξίσωσης Tafel, υπολογίζονται οι ρυθμοί αντίδρασης και για ένα ηλεκτρόδιο είναι:

$$\eta = \pm A \cdot \log_{10} \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (3)$$

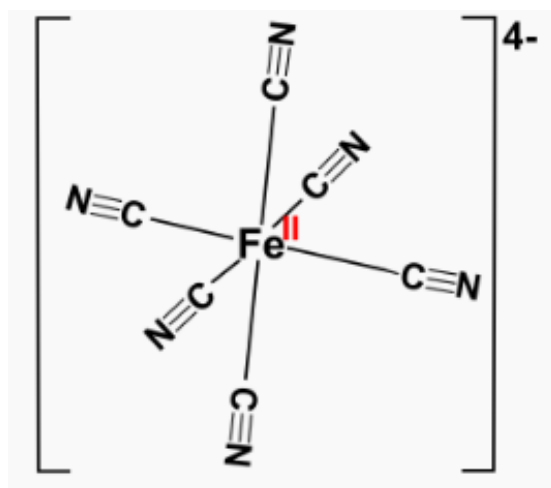
Όπου:

- +/-: Ανοδική/καθοδική αντίδραση
- η : Υπερδυναμικό (*overpotential*) ενεργοποίησης, $\eta = E - E_{eq}$ (V)
- A : Κλίση Tafel (V)
- i : Πυκνότητα ρεύματος (A/m^2)
- i_0 : Πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής (A/m^2)

Κυκλική Βολταμμετρία

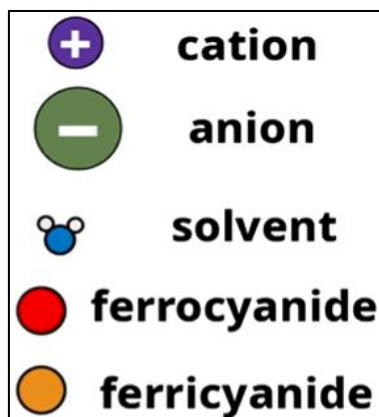
Η κυκλική βολταμμετρία χαρακτηρίζεται από το τριγωνικό διεγερτικό σήμα που αναφέρθηκε προηγουμένως και αποτελεί την επιλεγμένη βολταμμετρική μέθοδο για την συγκεκριμένη εργασία [33]. Το στοιχείο δεν παρεκκλίνει από το κλασικό σύστημα τριών ηλεκτροδίων (εργασίας, αναφοράς και βοηθητικό), με το διάλυμα να περιέχει την ουσία προς ανάλυση και τον ηλεκτρολύτη που συμβάλλει στην αγωγιμότητα. Το εύρος του εφαρμοζόμενου δυναμικού καθορίζεται συνήθως από το υλικό του ηλεκτροδίου εργασίας και το διάλυμα αναλύτη. Το εφαρμοζόμενο δυναμικό κινείται γραμμικά συναρτήσει του χρόνου μεταξύ δύο τιμών (αρχική και τελική), αυξάνοντας από την αρχική μέχρι τη τελική και μειώνοντας παρομοίως, ολοκληρώνοντας έτσι το κύκλο. Το αποτέλεσμα είναι ένα κυκλικό βολταμμογράφημα που περιγράφει τη σχέση του ρεύματος, μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και αναφοράς, συναρτήσει του δυναμικού. Αυτό το βολταμμογράφημα περιγράφει τις αντιδράσεις οξειδωσης και αναγωγής που πραγματοποιούνται κατά τη διάρκεια του πειράματος. Μια ακόμη παράμετρος, εκτός του εύρους του δυναμικού ή την επιλογή του αναλύτη κτλ., αποτελεί ο ρυθμός με τον οποίο αυξάνεται και μειώνεται το εφαρμοζόμενο δυναμικό (*scan rate*), κάτι το οποίο επηρεάζει άμεσα την μορφή του βολταμμογραφήματος.

Προτού αναλυθεί πλήρως ένα βολταμμογράφημα, δίνεται πρώτα ένα απλό και χαρακτηριστικό παράδειγμα εφαρμογής κυκλικής βολταμμετρίας, συγκεκριμένα η ανάλυση ενός διαλύματος με αναλύτη το σύμπλοκο σιδηροκυανιούχο ανιόν, με σκοπό την περιγραφή της μεθόδου σε μικροσκοπικό επίπεδο.

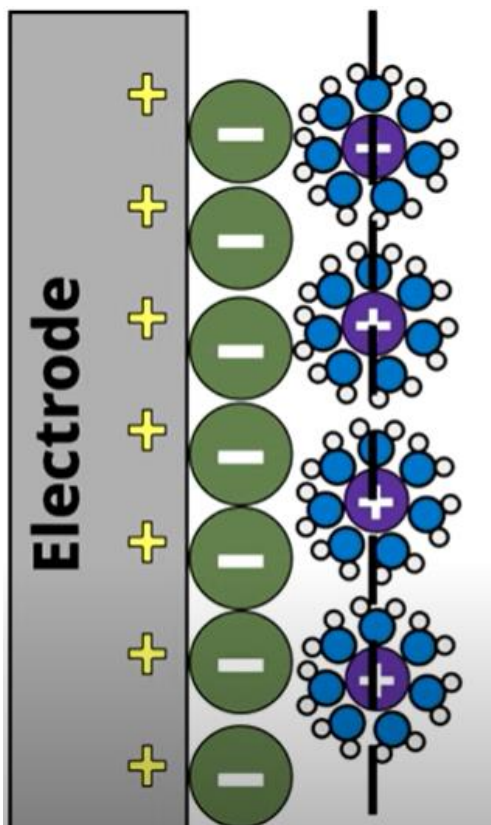


Εικόνα 14. Εξακυανοσιδηρικό(II) (IUPAC).

Έστω ότι σε πρώτο στάδιο, το ηλεκτρόδιο εργασίας φορτίζεται θετικά και το διάλυμα προς ανάλυση περιέχει νερό ως διαλύτη (*solvent*), εξακυανοσιδηρικό(II) ως αναλύτη και ένα άλας ως τον βοηθητικό ηλεκτρολύτη. Ορισμένα ανιόντα (*anions*) του άλατος μαζί με κατιόντα (*cations*) του, τα οποία περιτριγυρίζονται από μόρια νερού, δημιουργούν την ηλεκτρική περιοχή διπλού στρώματος (*electrical double layer region*) στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας. Αυτό λειτουργεί με τις ιδιότητες ενός πυκνωτή, για αυτό και οι ηλεκτρικές δυνάμεις στα στρώματα αυτά δεν αλληλοεξουδετερώνονται, αποτελώντας τη βάση για τη πραγματοποίηση των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων στο ηλεκτρόδιο εργασίας.

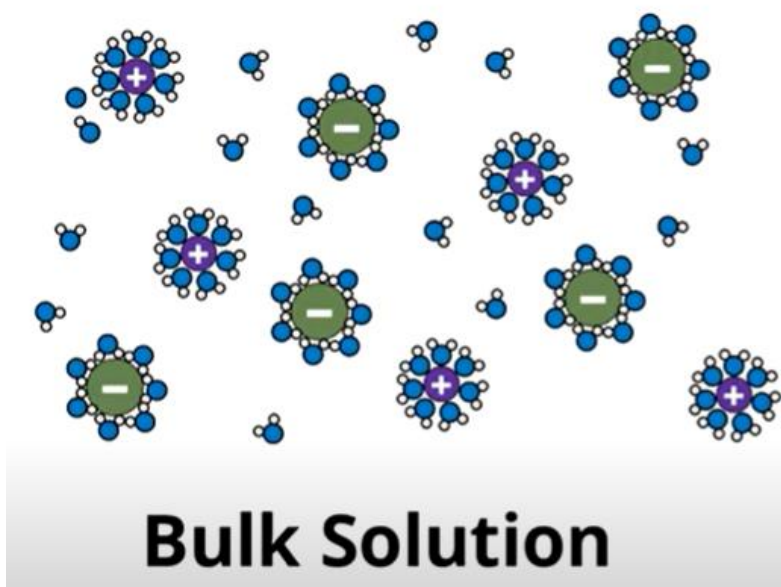


Εικόνα 15. Εικονική κωδικοποίηση περιεχόμενων διαλύματος.



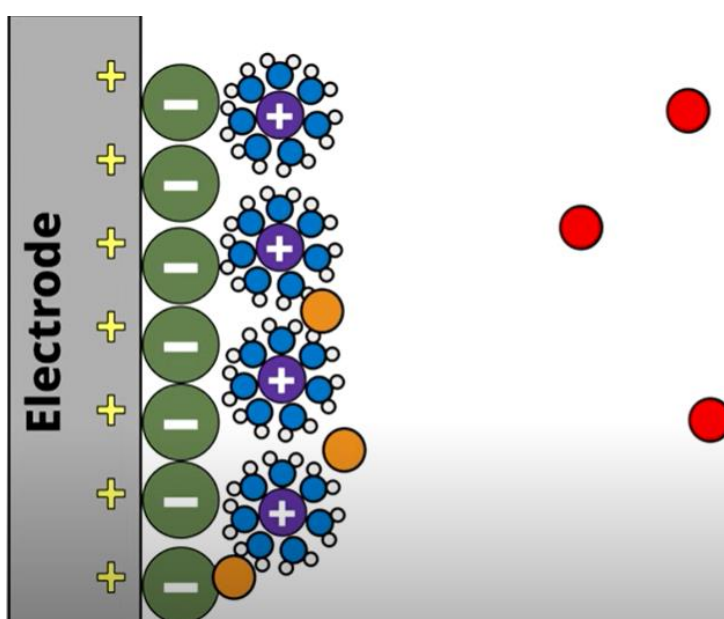
Εικόνα 16. Ηλεκτρική περιοχή διπλού στρώματος.

Αντιθέτως, ο κύριος όγκος του διαλύματος (*bulk solution*) φέρει διαφορετικό προσανατολισμό ιόντων άλατος και μορίων νερού:



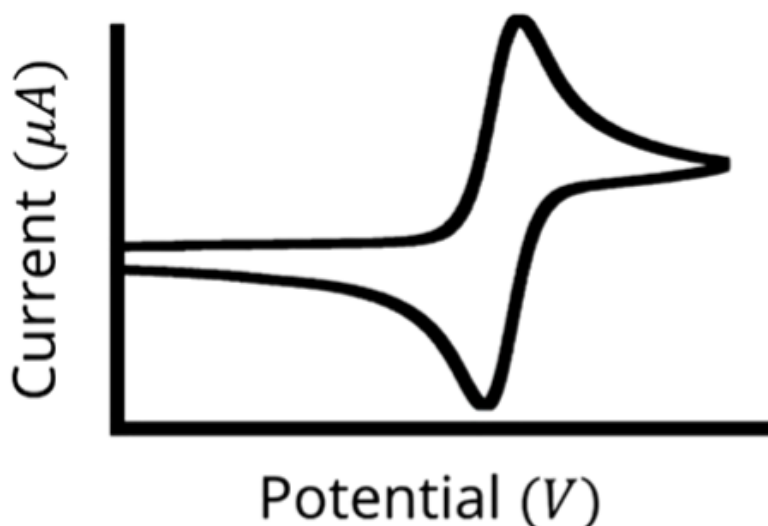
Εικόνα 17. Κύριος όγκος διαλύματος.

Στη συνέχεια το σιδηροκυανιούχο ανιόν (*ferrocyanide*) θα αντιδράσει στο ηλεκτρόδιο εργασίας και συγκεκριμένα θα οξειδωθεί, δίνοντας ένα ηλεκτρόνιο, με αποτέλεσμα να μετατραπεί σε σιδηροκυανίδιο (*ferricyanide*) ή αλλιώς εξακυανιοσιδηρικό (III).



Εικόνα 18. Απεικόνιση αντίδρασης οξείδωσης.

Αυτή η μεταφορά ηλεκτρονίου, μπορεί να συμβεί και αντίστροφα, δηλαδή κατά την αναγωγή του σιδηρकुανιδίου, με τη προϋπόθεση ότι το ηλεκτρόδιο εργασίας θα είναι φορτισμένο αρνητικά. Αποτέλεσμα των μεταφορών ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι η ροή φαραδαϊκού και μη ρεύματος εντός του ηλεκτροχημικού στοιχείου. Αυτά τα φαινόμενα εξηγούν το κυκλικό βολταμμογράφημα που προκύπτει, με μια γενική μορφή να φαίνεται παρακάτω.



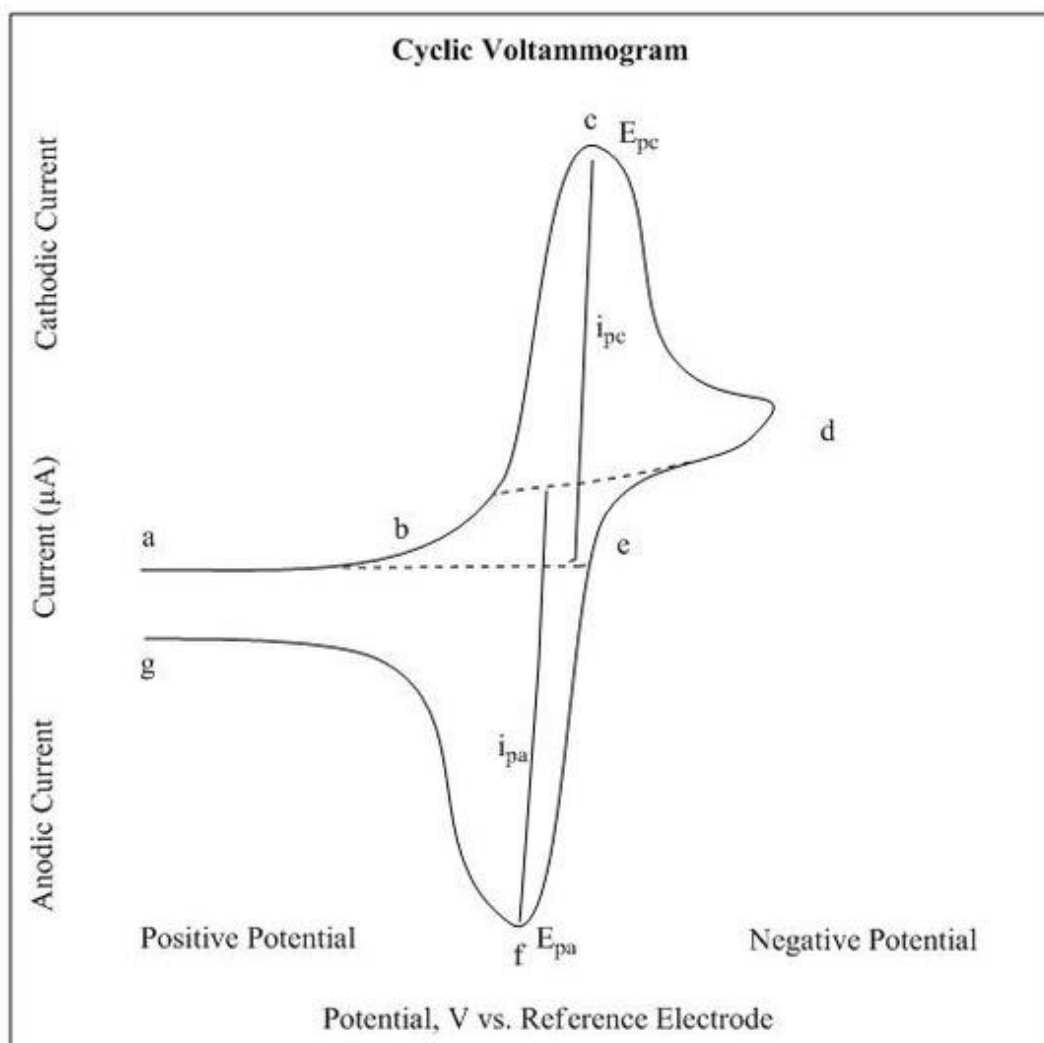
Εικόνα 19. Γενική μορφή ενός κυκλικού βολταμμογραφήματος.

Η μορφή του εξηγείται ως εξής:

- Ξεκινώντας από την αρχική τιμή του δυναμικού παρατηρείται σταδιακή αύξηση του ρεύματος, εξαιτίας της οξείδωσης του εξακυανοσιδηρικού (II) που πραγματοποιείται στο ηλεκτρόδιο εργασίας, μέχρι μια μέγιστη τιμή, μετά από την οποία αρχίζει να μειώνεται. Αυτό οφείλεται στο φαινόμενο της διάχυσης, καθώς γίνεται όλο και δυσκολότερο για τα μόρια μακριά από το ηλεκτρόδιο να πλησιάσουν και να οξειδωθούν.
- Φτάνοντας στην τελική τιμή του δυναμικού, η διαδικασία αντιστρέφεται, το δυναμικό αρχίζει να μειώνεται και τα μόρια που πριν οξειδώθηκαν, τώρα αρχίζουν να ανάγονται, μέχρι μια ελάχιστη τιμή ρεύματος. Μετά από αυτό το στάδιο τα περισσότερα μόρια έχουν αναχθεί και το ρεύμα αρχίζει να αυξάνεται, με το δυναμικό να επιστρέφει στην αρχική τιμή, ολοκληρώνοντας έτσι τον κύκλο.

Σημείο αναφοράς για τέτοια διαγράμματα αντιστρεπτών διεργασιών, αποτελεί η διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο υποφαινόμενων κορυφών, καθώς και το πηλίκο των αντίστοιχων τιμών των ρευμάτων:

$$\begin{cases} \Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} > 0 \\ i_{pa}/i_{pc} = 1 \end{cases} \quad (4)$$

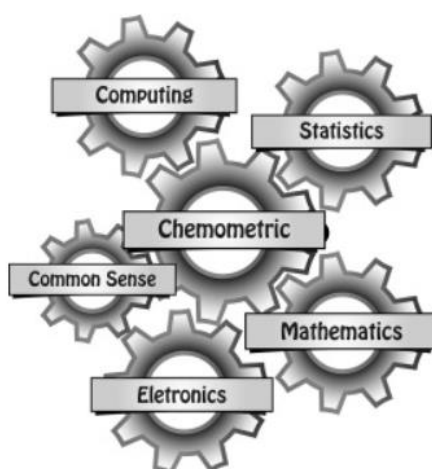


Εικόνα 20. Κυκλικό βολταμμογράφημα με σημεία αναφοράς τις μεταβλητές E_{pc} , E_{pa} , i_{pc} και i_{pa} [44].

Χημειομετρικές τεχνικές

Η χημειομετρία αποτελεί βασικό εργαλείο για τη διαχείριση εκτενούς βάσης χημικών δεδομένων, τα οποία προκύπτουν από χημικές διεργασίες και αναλύσεις, χρησιμοποιώντας την επιστήμη των μαθηματικών και συγκεκριμένα τις βασικές στατιστικές αρχές. Είναι ένας κλάδος της χημείας που έχει γνωρίσει σταθερή και συνεχή ανάπτυξη, παράλληλα με την εξέλιξη των υπολογιστικών εργαλείων, με αποτέλεσμα την εφαρμογή αυτών των τεχνικών σε πολλές εκφάνσεις της αναλυτικής χημείας και όχι μόνο. Οι τεχνικές αυτές και η βελτιστοποίηση αυτών απαιτούν άμεση συμβολή από τον αναλυτή για τον καθορισμό των μεταβλητών, των πειραματικών ορίων και την ερμηνεία των στατιστικών αποτελεσμάτων κ.α. [45].

Η συγκεκριμένη εργασία εστιάζει στην πολυμεταβλητή στατιστική ανάλυση, στην ταξινόμηση (classification) και στη δημιουργία αποδοτικών μοντέλων πρόβλεψης. Αναλυτικότερα οι τεχνικές πολυμεταβλητής ταξινόμησης συνδέονται στενά με τις τεχνικές πολυμεταβλητής βαθμονόμησης, καθώς ένα σύνολο βαθμονόμησης ή εκπαίδευσης (training set) χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη ενός μαθηματικού μοντέλου ικανού να ταξινομήσει μελλοντικά δείγματα. Η ανάλυση κύριων συνιστωσών (PCA) και το Class Modeling αποτελούν τις στατιστικές τεχνικές που θα συμβάλλουν στην ανάλυση και ταξινόμηση των δειγμάτων κανέλας, δίνοντας μια εικόνα για την ποιότητα τους. Η ανάλυση PCA ελαττώνει τον αριθμό των διαστάσεων σε πολύ ογκώδη σετ δεδομένων, οδηγώντας σε κύρια συνιστώσες, οι οποίες διατηρούν την αρχική πληροφορία σε ικανοποιητικό βαθμό. Αυτό επιτυγχάνεται μετατρέποντας δυνητικά συσχετισμένες μεταβλητές σε ένα μικρότερο σύνολο μεταβλητών, που ονομάζονται κύρια συστατικά. Το Class Modeling επικεντρώνεται στην ομαδοποίηση μιας σειράς μεταβλητών σύμφωνα με κάποιο κοινό χαρακτηριστικό και αποσκοπεί στην παραγωγή ενός μοντέλου και συνάμα στην αξιολόγηση της προβλεπτικής ικανότητας αυτού. Η μοντελοποίηση ουσιαστικά προκύπτει από τη σύγκριση δειγμάτων με την ομαδοποιημένη κλάση ως προς τα επιλεγμένα από τον αναλυτή χαρακτηριστικά.



Εικόνα 21. Ενδεικτική σχέση μεταξύ χημειομετρίας και άλλων επιστημών.

Πειραματικό Μέρος

Σκοπός

Η συγκεκριμένη εργασία στοχεύει στην ανίχνευση νοθείας σε διάφορα δείγματα κανέλας, τα οποία μπορούν να βρεθούν στο εμπόριο, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας προς σύγκριση των αντίστοιχων βολταμμογραφημάτων.

Μεθοδολογία και Οργανολογία

Η επιλογή των δειγμάτων κανέλας είναι τυχαία και αποσκοπεί στην ανάλυση μιας ευρείας γκάμας δειγμάτων για μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα. Επιλέχθηκε αρχικά μια βάση, όσο το δυνατόν περισσότερο αξιόπιστων δειγμάτων αυθεντικής κανέλας, προκειμένου να επιτευχθεί μια ορθή και βάσιμη σύγκριση. Στη συνέχεια επιλέχθηκαν κανέλες από διάφορες αλυσίδες καταστημάτων τροφίμων, από ανεξάρτητα τοπικά καταστήματα, από εξειδικευμένα σε μπαχαρικά μαγαζιά, αλλά και από ελεύθερες αγορές σε διάφορα σημεία εντός Αθηνών. Συγκεκριμένα η ανάλυση αποσκοπεί στην ανίχνευση νοθείας υψηλής ποιότητας κανέλας, όπως αυτή της Κεϋλάνης, από δείγματα κανελών χαμηλότερης ποιότητας όπως αυτή του είδους Cassia, η οποία παράγεται κυρίως σε μέρη όπως η Κίνα, το Βιετνάμ και η Ινδονησία. Παρακάτω δίνεται αναλυτική λίστα με τα δείγματα κανελών που χρησιμοποιήθηκαν. Οι υπογραμμισμένες στήλες (Κανέλα 14-23) αναφέρονται στα αξιόπιστα δείγματα κανέλας Κεϋλάνης, ενώ τα υπόλοιπα στα άγνωστης ποιότητας δείγματα.

Πίνακας 6. Λίστα δειγμάτων κανέλας.

Μέρος αγοράς	Κατηγοριοποίηση 1	Κατηγοριοποίηση 2
Τοπικά μπαχαράδικα στις αντίστοιχες περιοχές	ΟΜΟΝΟΙΑ 1	Κανέλα 1
	ΟΜΟΝΟΙΑ 2	Κανέλα 2
	ΕVRIPIDOU 1	Κανέλα 3
Λαϊκή Αγορά Γέρακα 1	GER-LAIKI 1	Κανέλα 4
Παντοπωλείο Γέρακα	GREENBAY	Κανέλα 5
Λαϊκή Αγορά Γέρακα 2, 3	GER-LAIKI 2	Κανέλα 6
	GER-LAIKI 3	Κανέλα 7
Τοπικό Μπαχαράδικο Γέρακα	MP.GER1	Κανέλα 8
	MP.GER2	Κανέλα 9
Λαϊκή αγορά Ζωγράφου	ZOGRAFOU-LAIKI	Κανέλα 10
Τοπικά μαγαζιά βιολογικών ειδών	VILOGIKH 1	Κανέλα 11
	VILOGIKH 2	Κανέλα 12
Παντοπωλεία στη περιοχή της Ευριπίδου	ΕVRIPIDOU 2	Κανέλα 13
	ΕVRIPIDOU 3	Κανέλα 14

	EVRIPIDOU 4	Κανέλα 15
Αλυσίδες σουπερμάρκετ	KANIA	Κανέλα 16
	ILIOS	Κανέλα 17
Μπαχαράδικα περιοχής Ευριπίδου	EVRIPIDOU 5	Κανέλα 18
	EVRIPIDOU 6	Κανέλα 19
	MP.ANTH	Κανέλα 20
	EVRIPIDOU 7	Κανέλα 21
	EVRIPIDOU 8	Κανέλα 22
Σουπερμάρκετ	ANATOLI	Κανέλα 23
Αλυσίδες σουπερμάρκετ	OLABIO	Κανέλα 24
	RAPAS	Κανέλα 25

Όσον αφορά την οργανολογία χρησιμοποιήθηκαν απλά εργαστηριακά σκεύη όπως σπαθίδες, δοκιμαστικοί σωλήνες, ογκομετρικός κύλινδρος, φιάλες απιονισμένου νερού και αιθανόλης. Τα μηχανήματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ένας ζυγός ακριβείας ως το τρίτο δεκαδικό ψηφίο, vortex και το κυριότερο ένα σύστημα βολταμετρίας, συγκεκριμένα το Metrohm 797 VA Computrace, με το αντίστοιχο λογισμικό. Αποτελεί ένα σύγχρονο σύστημα βολταμετρικής ανάλυσης πολλών ηλεκτροχημικά ενεργών ουσιών. Το αντίστοιχο λογισμικό είναι εύχρηστο, δίνοντας την δυνατότητα επίβλεψης του ελέγχου, της καταγραφής και της δοκιμής των δεδομένων μέτρησης. Το ηλεκτρόδιο εργασίας αποτελείται από υαλώδη άνθρακα και το ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι τύπου Ag/AgCl.



Εικόνα 22. Σύστημα βολταμετρίας Metrohm 797 VA Computrace.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι για την εκτέλεση του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν απιονισμένο νερό, αιθανόλη, καθώς και υπερχλωρικό λίθιο (LiClO_4), ως ηλεκτρολύτης. Η αιθανόλη επιλέχθηκε για την δυνατότητα της, σε συνδυασμό με το νερό, να εκχυλίσει τη κανέλα, λαμβάνοντας έτσι ένα κατάλληλο προς ανάλυση διάλυμα.

Πειραματική διαδικασία

Για κάθε διαφορετική κανέλα ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: Αρχικά ζυγίστηκαν 100 mg της κανέλας και 100 mg του ηλεκτρολύτη LiClO_4 επί τέσσερις φορές, για τις αντίστοιχες διαφορετικές αναλογίες διαλυμάτων των 10 mL προς ανάλυση. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω αναλογίες, για μια πιο σφαιρική εικόνα ανάλυσης:

- 100:0 νερό:αιθανόλη
- 30:70 νερό:αιθανόλη
- 50:50 νερό:αιθανόλη
- 0:100 νερό:αιθανόλη

Τα ζυγισμένα στερεά αναμίχθηκαν με την αντίστοιχη αναλογία νερού και αιθανόλης σε δοκιμαστικό σωλήνα, το οποίο ακολουθήθηκε από ανακίνηση σε vortex για 1-2 λεπτά. Στη συνέχεια το διάλυμα αποτέθηκε στο ειδικό καθαρό δοχείο για κυκλική βολταμμετρική ανάλυση. Οι παράμετροι για τη τεχνική ήταν κάθε φορά 0 έως 1,2 V δυναμικού με βήμα 0,005 V, με τις δύο τελευταίες από τις τρεις πλήρεις σαρώσεις να θεωρούνται θεμιτές. Το αποτέλεσμα ήταν κάθε φορά το τελικό βολταμμογράφημα, συγκεκριμένα 4 για κάθε κανέλα (1 για κάθε αναλογία). Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι μετά από κάθε μέτρηση καθαρίστηκε το δοχείο που φέρει το διάλυμα, καθώς και το ηλεκτρόδιο εργασίας για μη τυχόν παρεμβολές στις επόμενες μετρήσεις. Επίσης όπου κρίθηκε απαραίτητο, συνήθως στις περιπτώσεις των αποκλειστικά υδατικών διαλυμάτων, πραγματοποιήθηκε διήθηση για να απομακρυνθούν τα μεγάλα σωματίδια, με σκοπό την αποφυγή παρεμπόδισης της λειτουργίας του ηλεκτροδίου εργασίας.

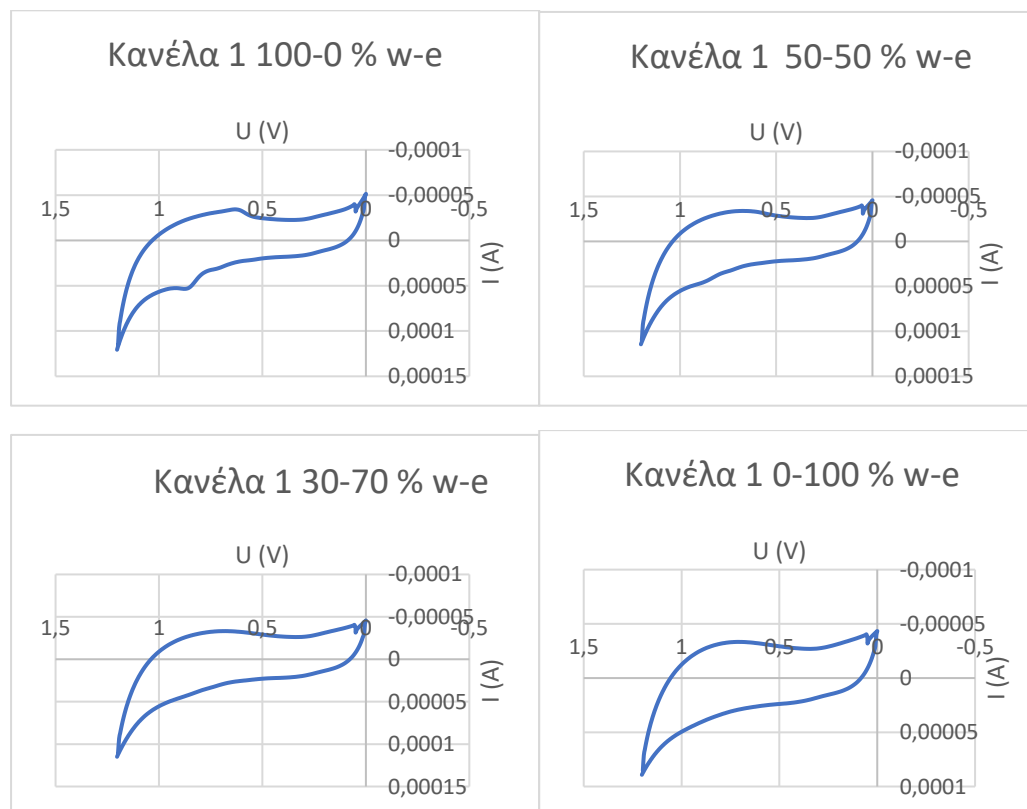
Έγινε παράλληλα χρήση του Microsoft Excel για τη συγκέντρωση και ταξινόμηση των δεδομένων, καθώς και του λογισμικού Simca-P 10.5 για την περαιτέρω ανάλυση και επεξεργασία των δεδομένων.

Επεξεργασία/Σχολιασμός αποτελεσμάτων

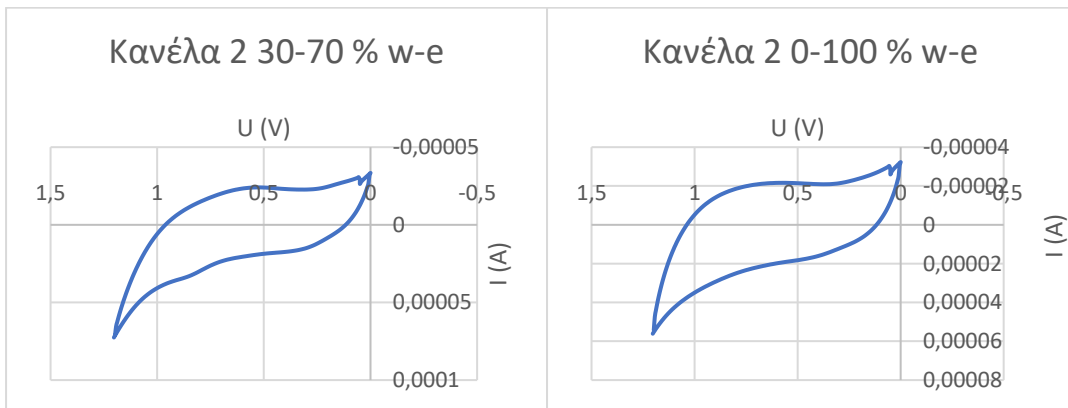
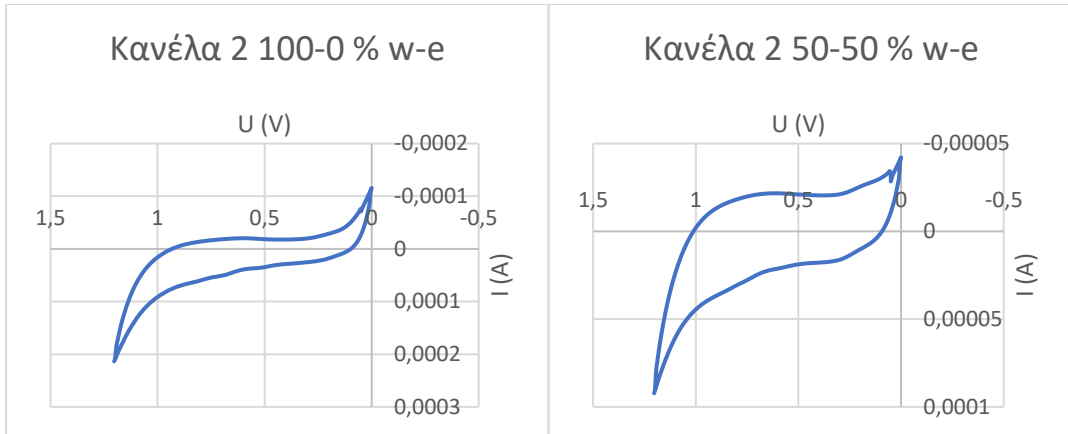
Μέσω του λογισμικού του Metrohm 797 VA Computrace, πραγματοποιήθηκε εξαγωγή των δεδομένων κάθε πειράματος και ακολούθησε ταξινόμηση σε αρχείο του Excel, με σκοπό την χημειομετρική ανάλυση των δεδομένων. Για κάθε μέτρηση πραγματοποιήθηκαν 3 πλήρεις σαρώσεις δυναμικού, θεωρώντας έγκυρες για ανάλυση την εκάστοτε 2^η και 3^η σάρωση. Στη συνέχεια υπολογίστηκε ο μέσος όρος των δεδομένων των 2 εναπομεινάντων σαρώσεων. Αυτή η διαδικασία εκτελέστηκε για κάθε αναλογία διαλυμάτων κάθε δείγματος κανέλας (25 δείγματα).

Κατασκευή και σχολιασμός κυκλικών βολταμμογραφημάτων

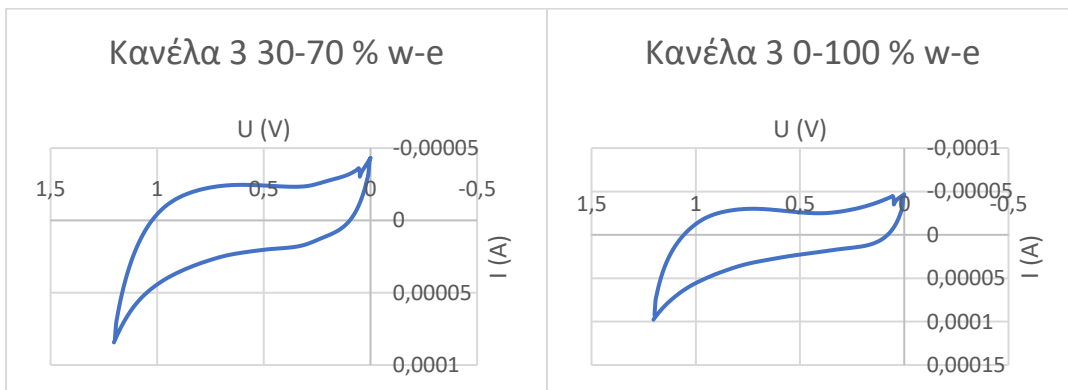
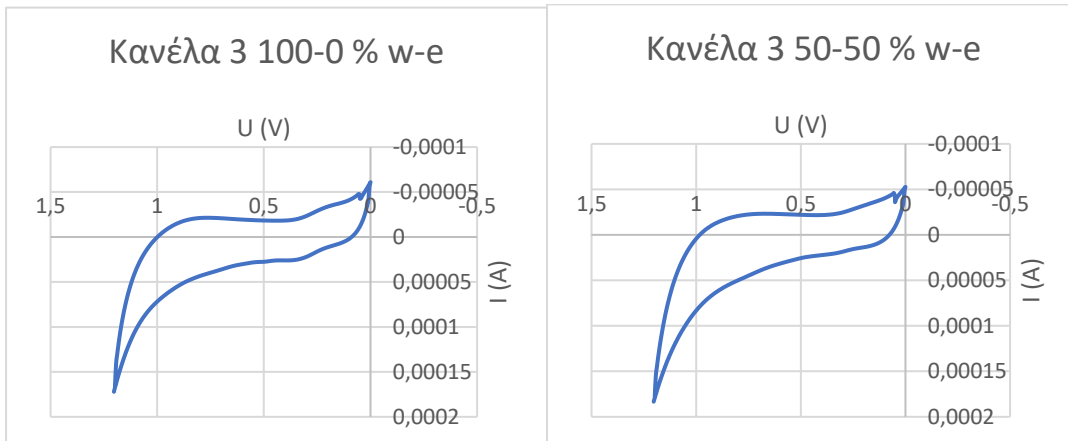
Πραγματοποιήθηκε κατασκευή των αντίστοιχων διαγραμμάτων, με το δυναμικό (Volt) ως x μεταβλητή και την ρευματική απόκριση (Amper) ως y μεταβλητή. Παρακάτω παρουσιάζονται τα βολταμμετρικά διαγράμματα που προέκυψαν, με σκοπό μια πρώτη απεικόνιση και επιφανειακή σύγκριση των δειγμάτων κανέλας.



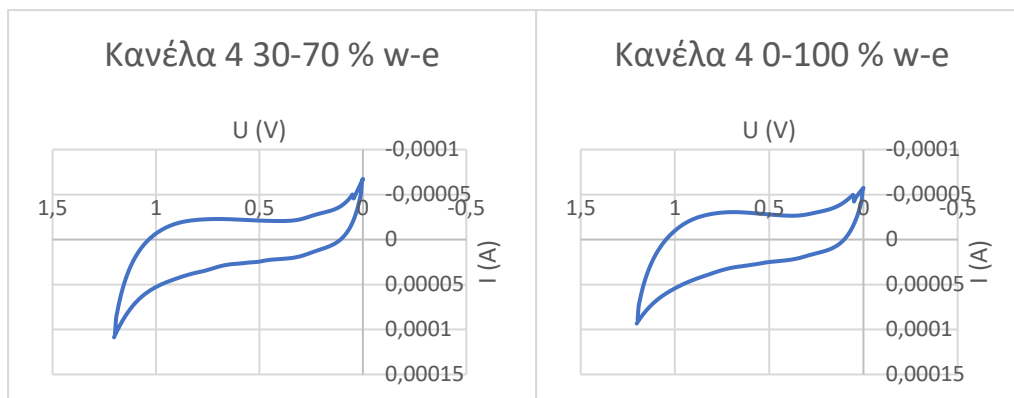
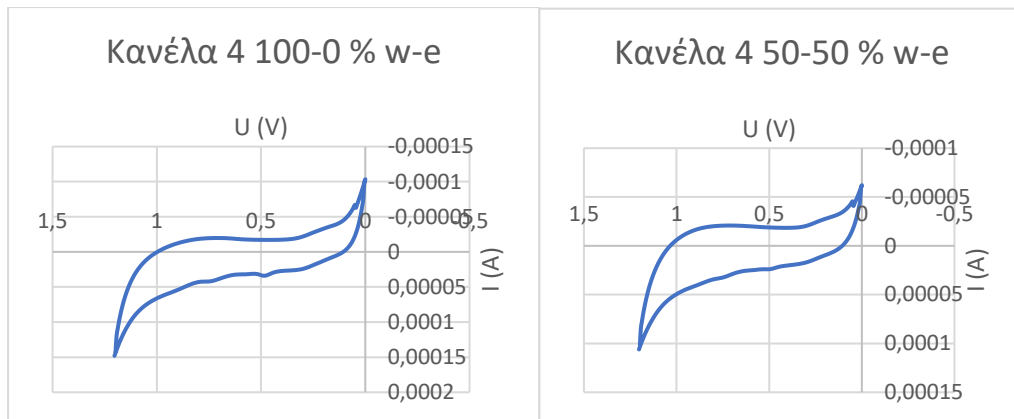
1^ο σετ Διαγραμμάτων. Βολταμμετρικά διαγράμματα κανέλας 1.



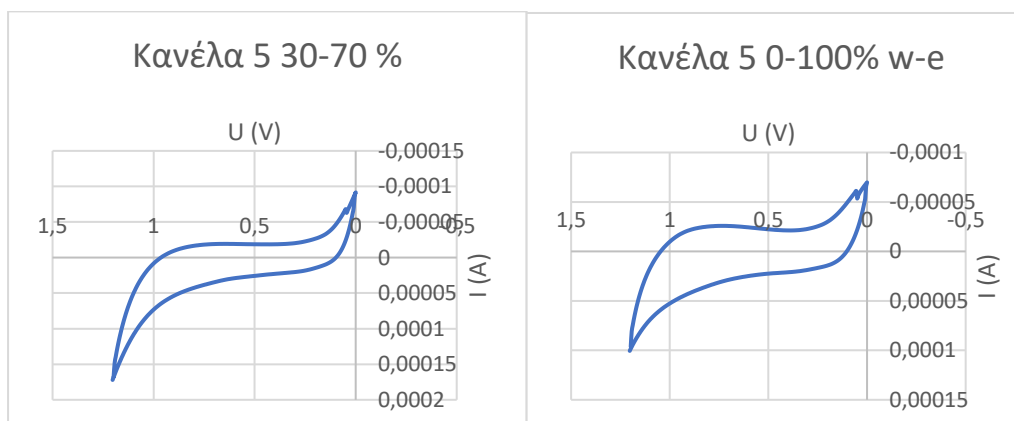
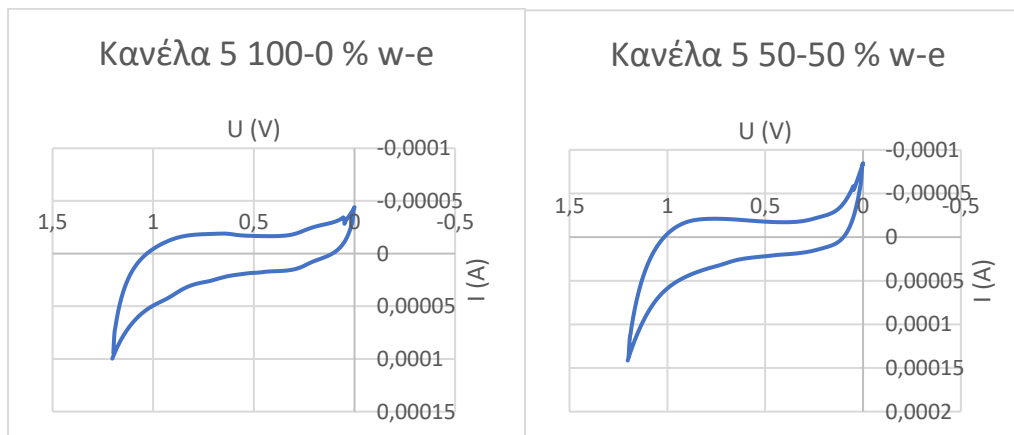
2° σελ Διαγραμμάτων. Βολταμμετρικά διαγράμματα κανέλας 2.



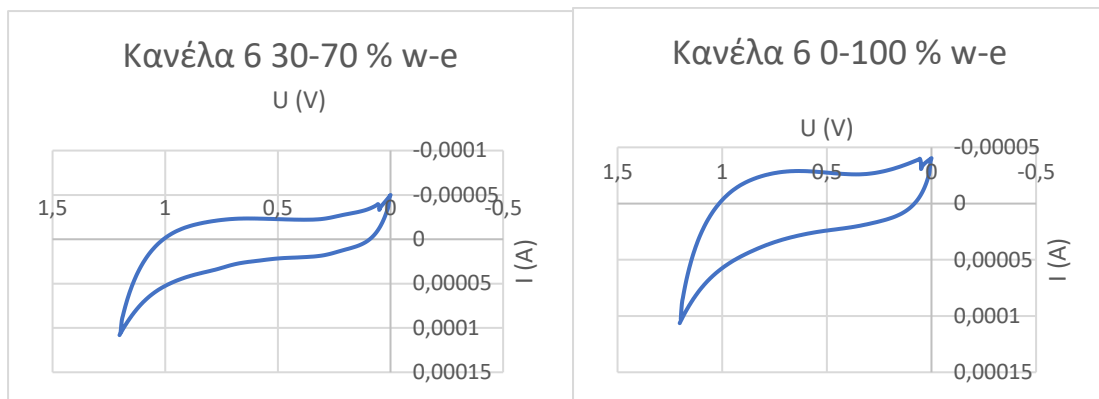
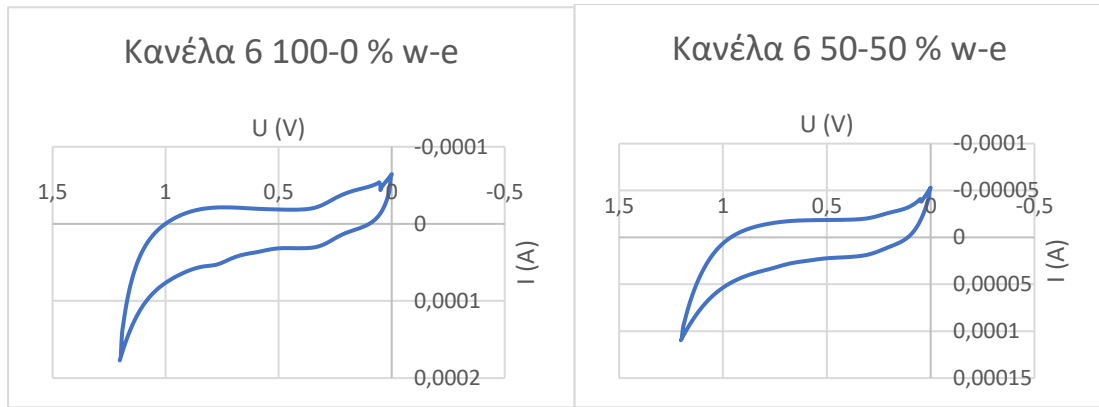
3° σελ Διαγραμμάτων. Βολταμμετρικά διαγράμματα κανέλας 3.



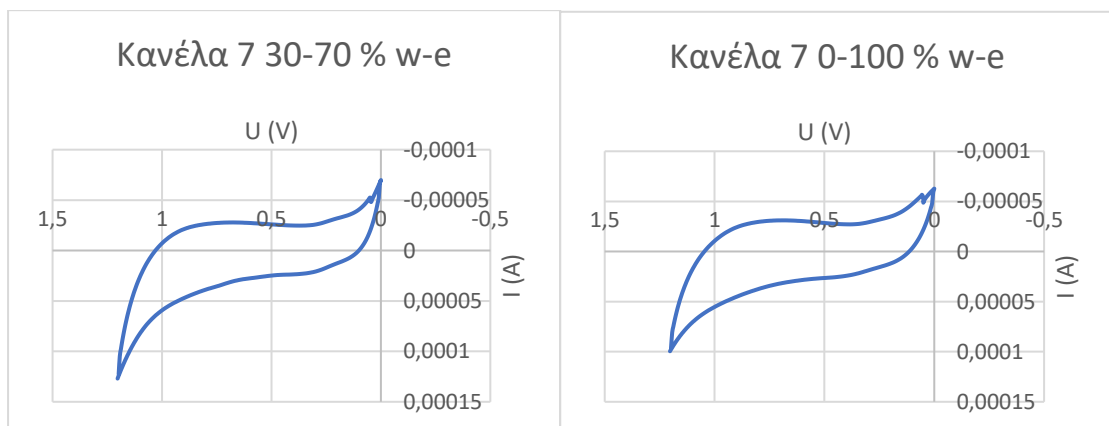
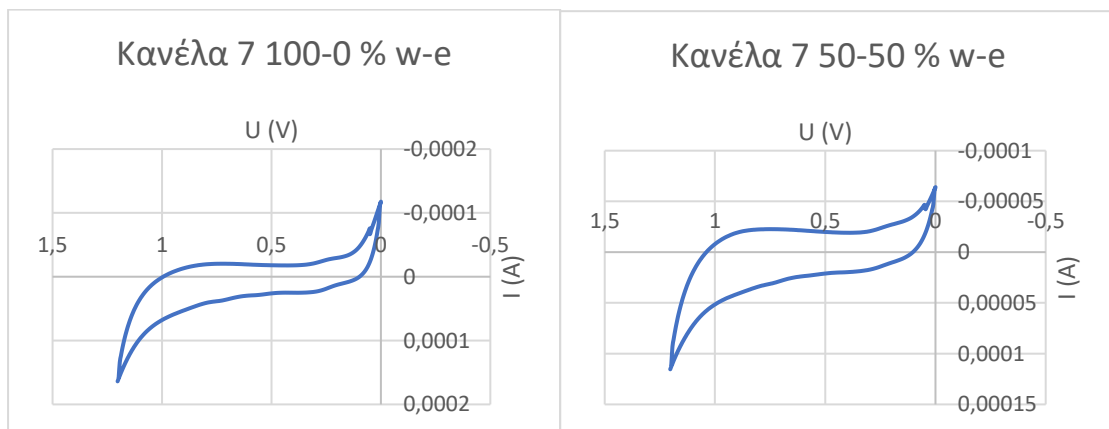
4° σελ Διαγραμμάτων. Βολταμετρικά διαγράμματα κανέλας 4.



5° σελ Διαγραμμάτων. Βολταμετρικά διαγράμματα κανέλας 5.

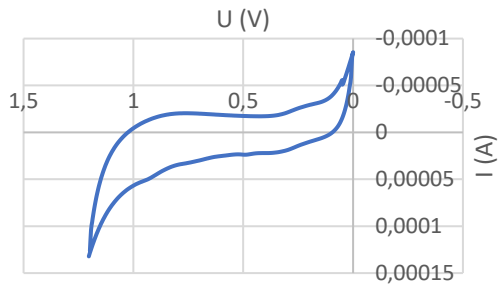


6° σελ Διαγραμμάτων. Βολταμμετρικά διαγράμματα κανέλας 6.

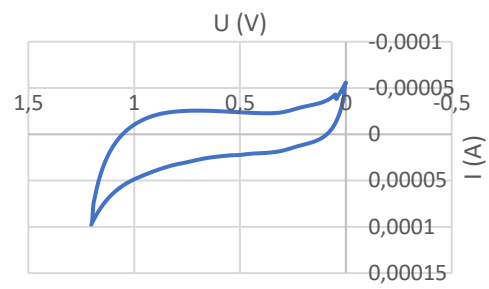


7° σελ Διαγραμμάτων. Βολταμμετρικά διαγράμματα κανέλας 7.

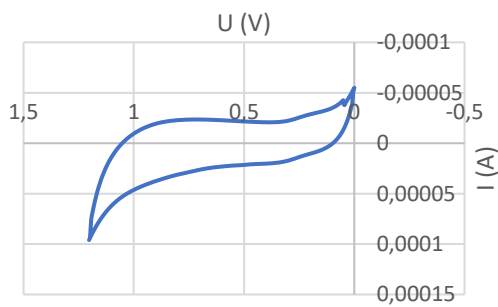
Κανέλα 8 100-0 % w-e



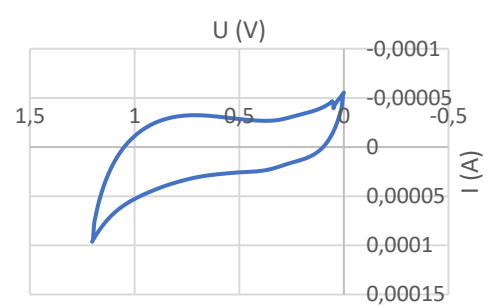
Κανέλα 8 50-50 % w-e



Κανέλα 8 30-70 % w-e

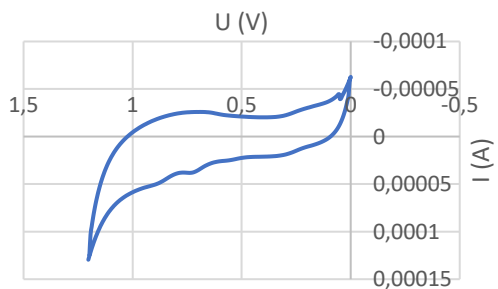


Κανέλα 8 0-100 % w-e

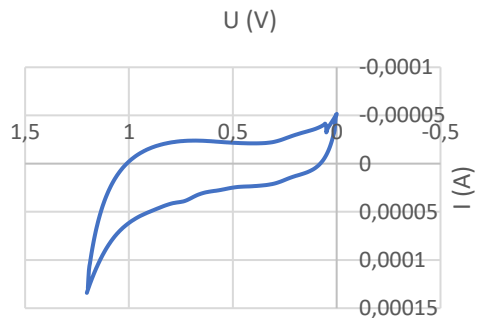


8^ο σετ Διαγραμμάτων. Βολταμμετρικά διαγράμματα κανέλας 8.

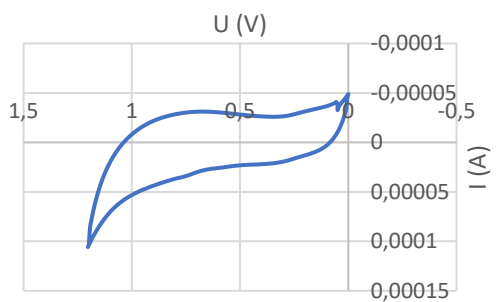
Κανέλα 9 100-0 % w-e



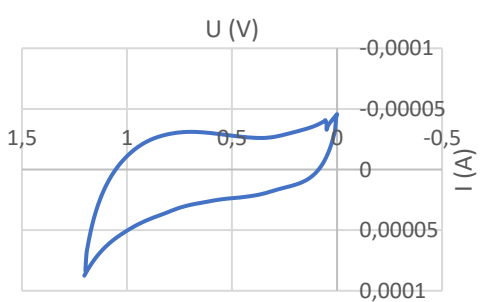
Κανέλα 9 50-50 % w-e



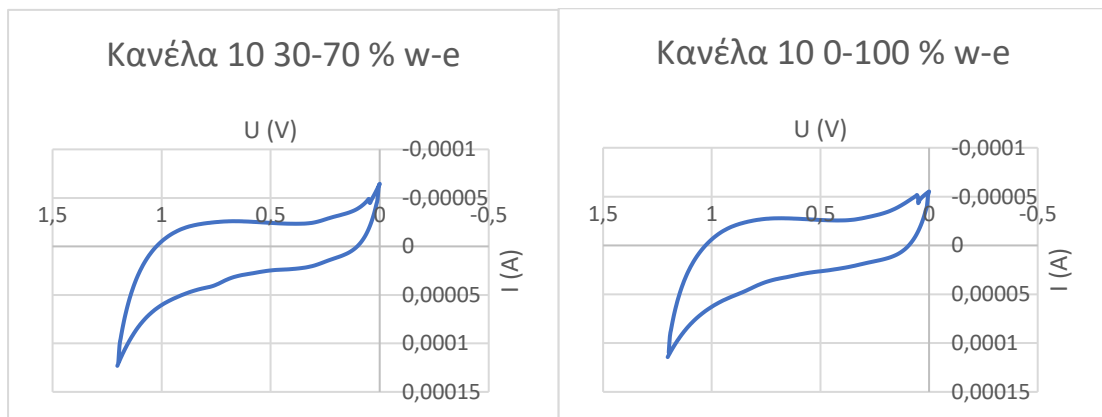
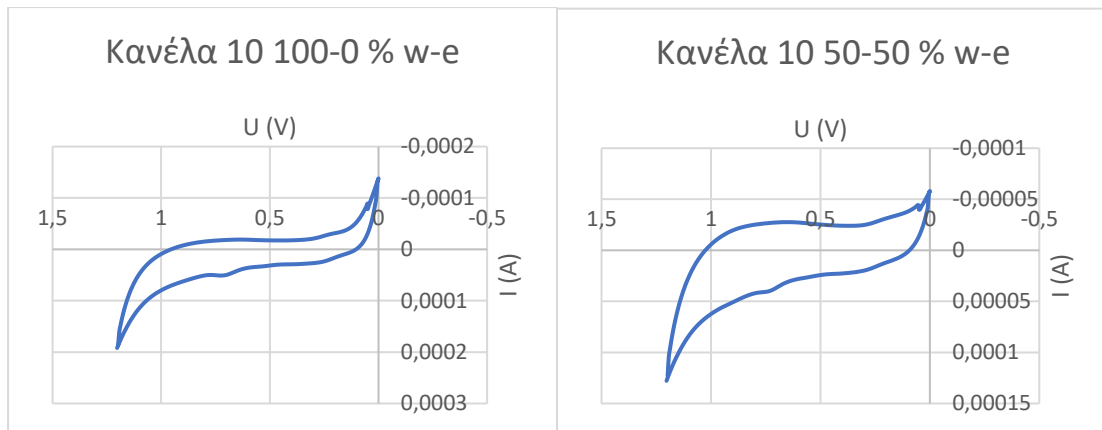
Κανέλα 9 30-70 % w-e



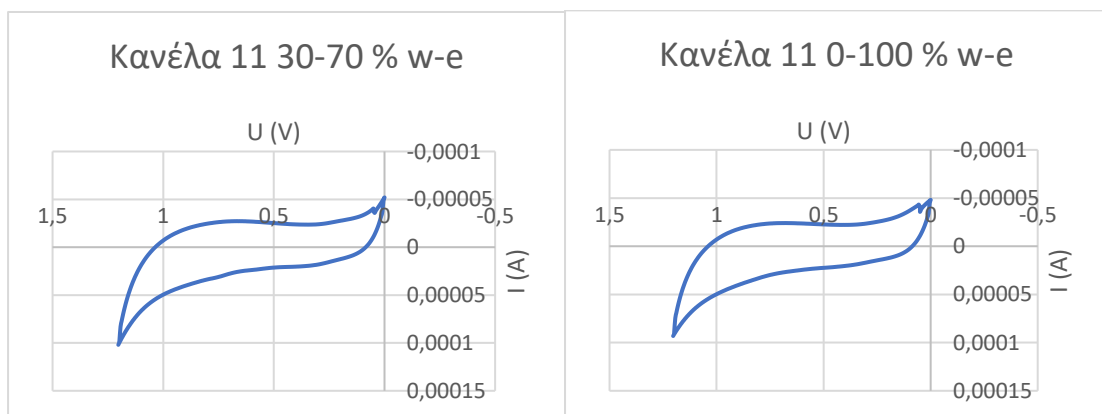
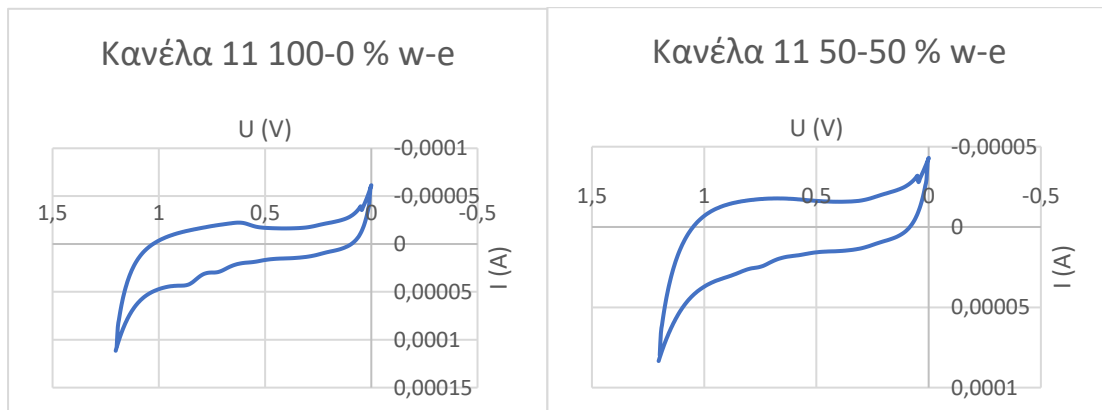
Κανέλα 9 0-100 % w-e



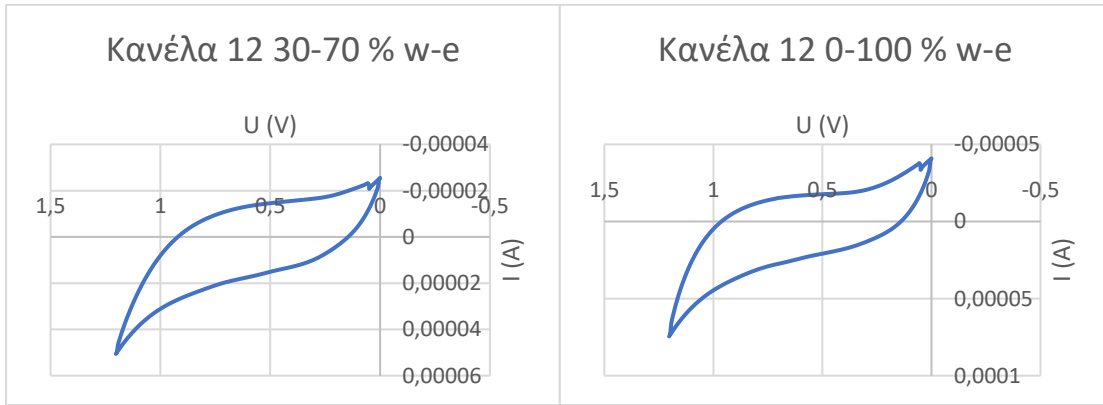
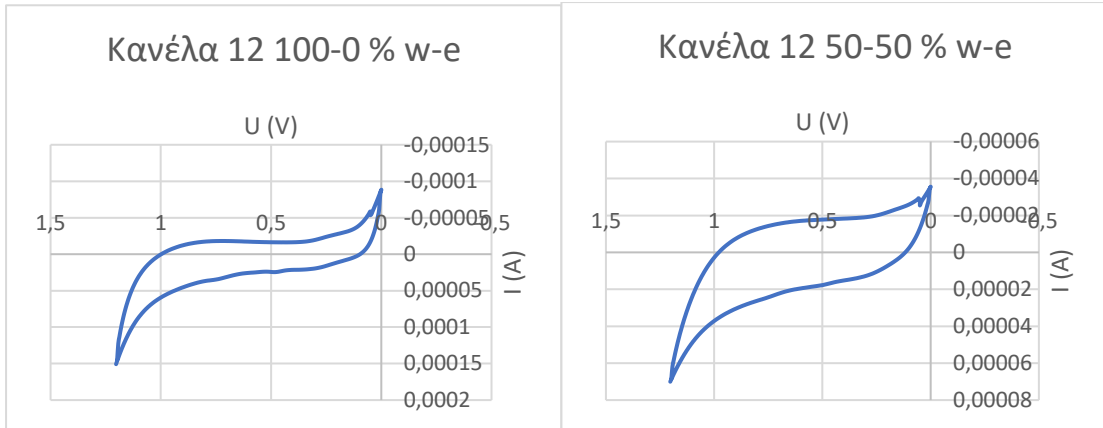
9^ο σετ Διαγραμμάτων. Βολταμμετρικά διαγράμματα κανέλας 9.



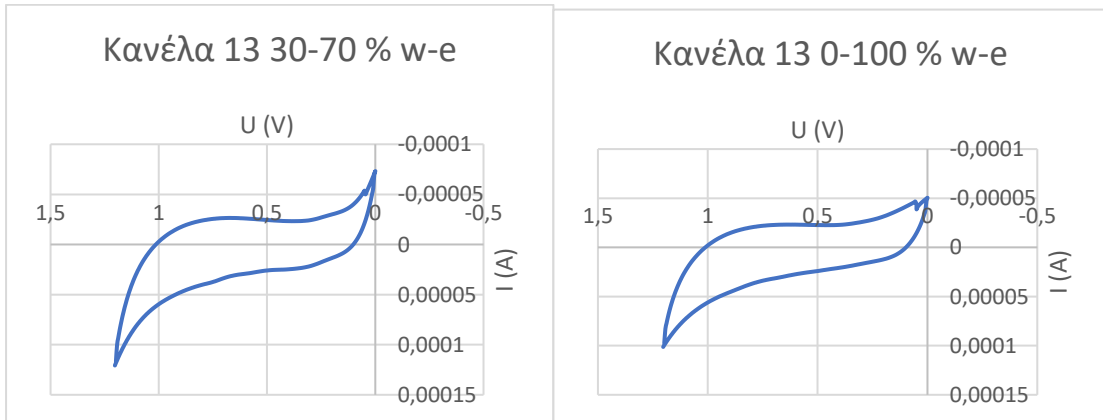
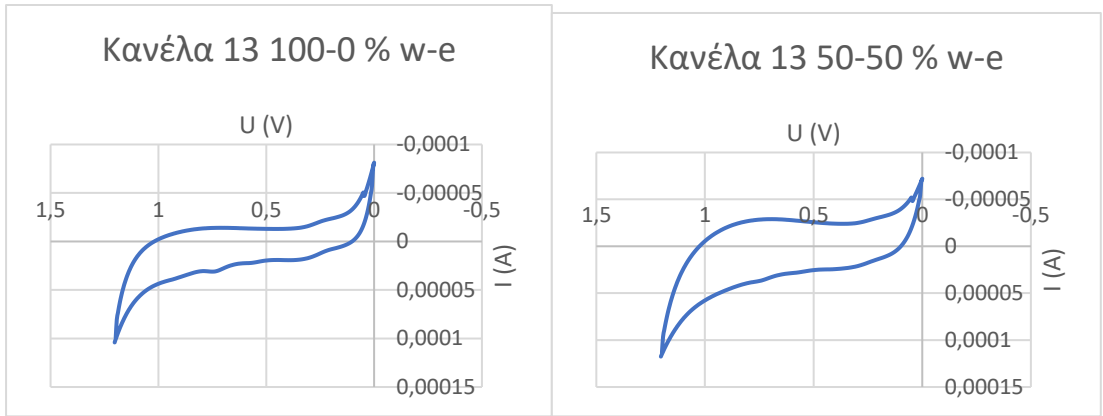
10° σελ Διαγραμμάτων. Βολταμετρικά διαγράμματα κανέλας 10.



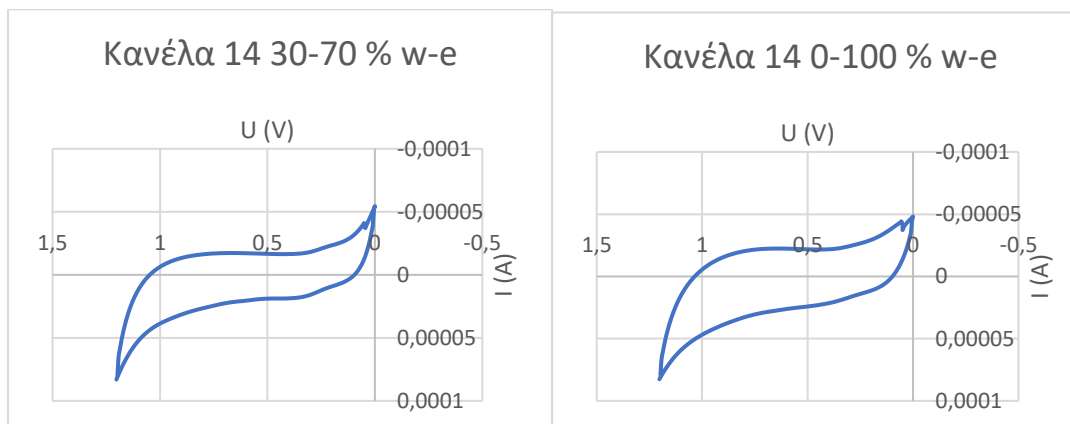
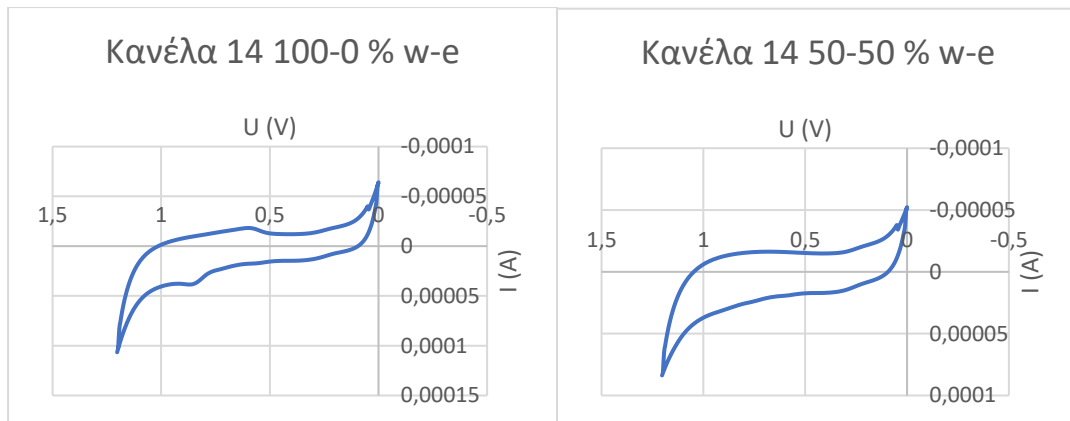
11° σελ Διαγραμμάτων. Βολταμετρικά διαγράμματα κανέλας 11.



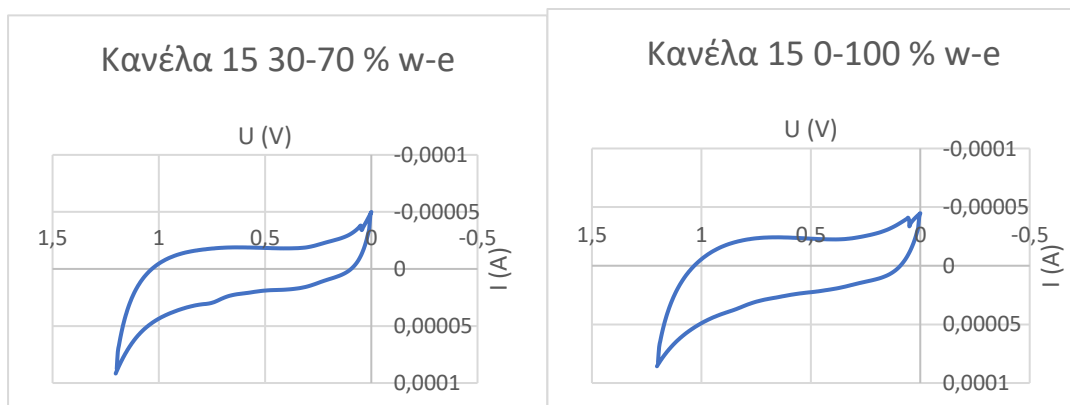
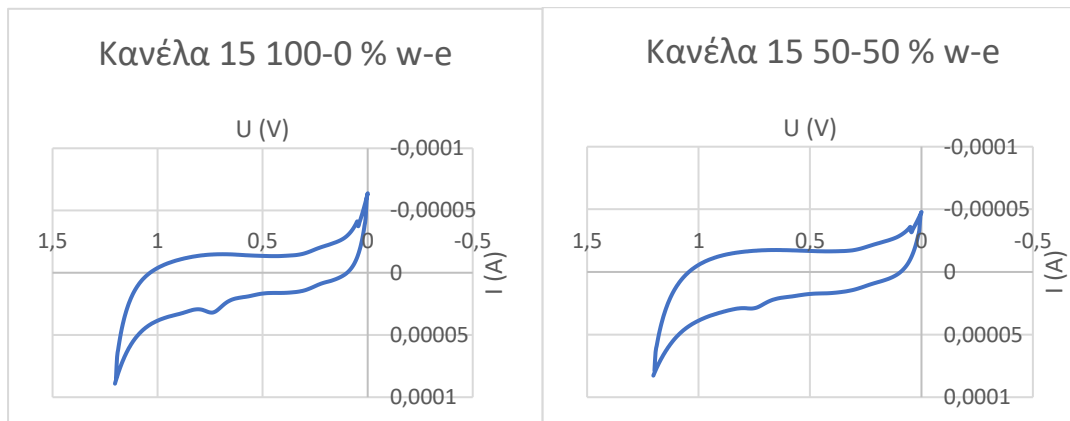
12° σελ Διαγραμμάτων. Βολταμμετρικά διαγράμματα κανέλας 12.



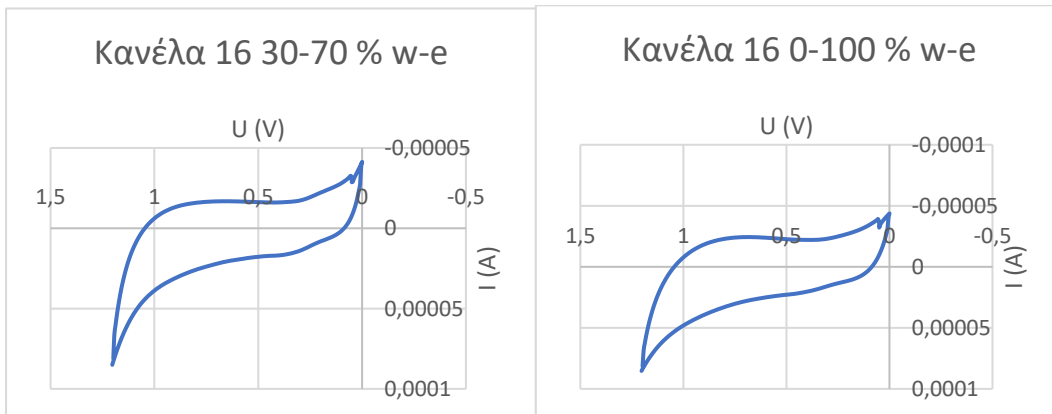
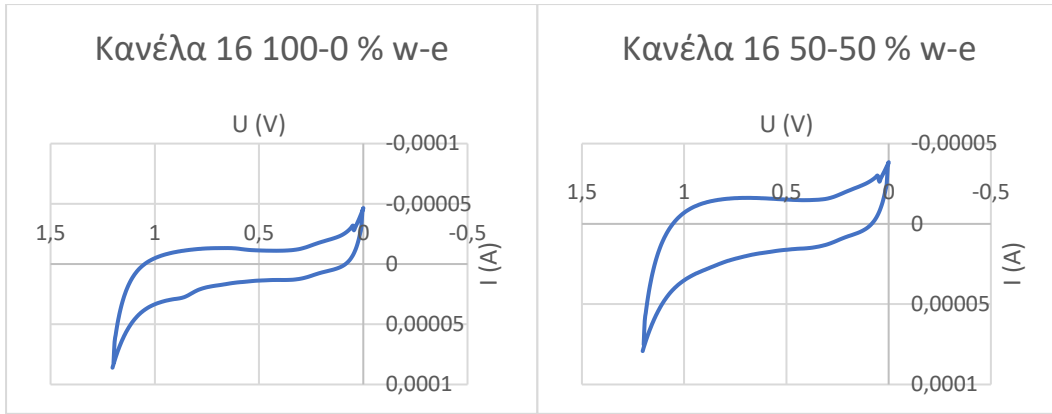
13° σελ Διαγραμμάτων. Βολταμμετρικά διαγράμματα κανέλας 13.



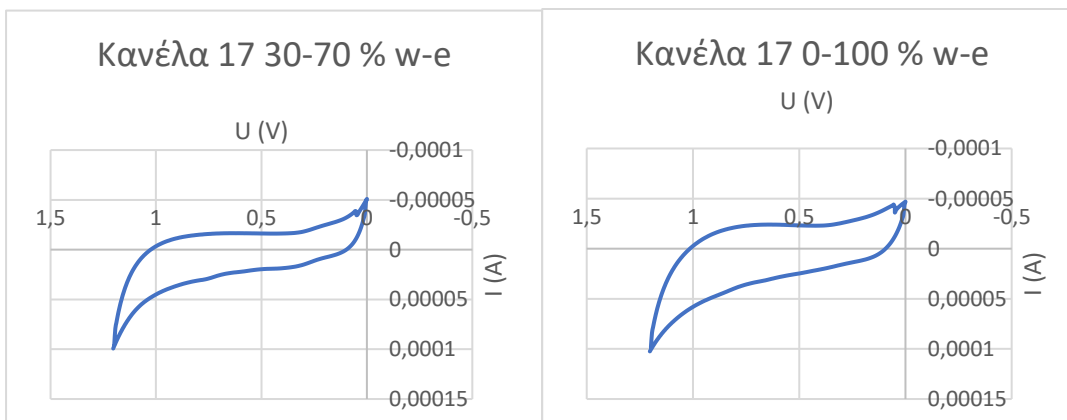
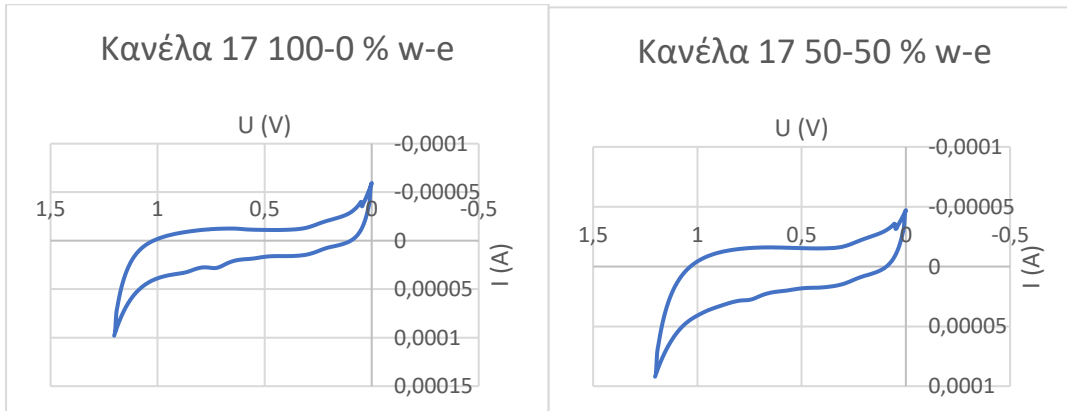
14° σελ Διαγραμμάτων. Βολταμετρικά διαγράμματα κανέλας 14.



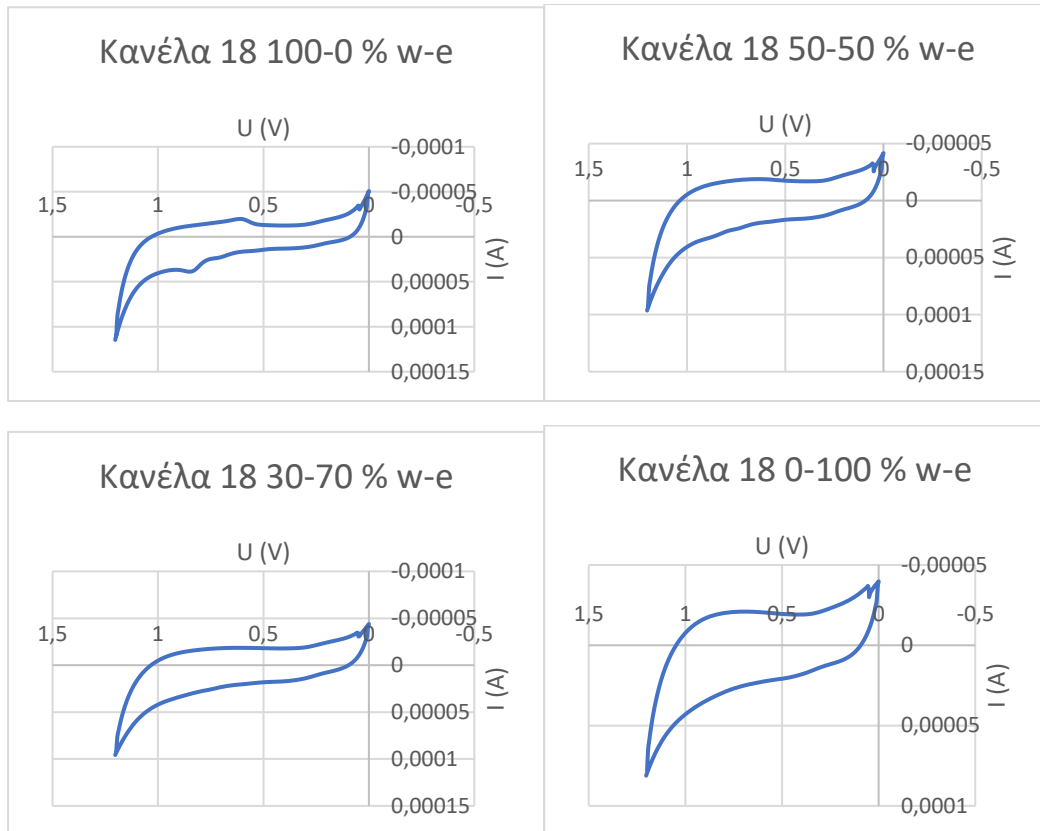
15° σελ Διαγραμμάτων. Βολταμετρικά διαγράμματα κανέλας 15.



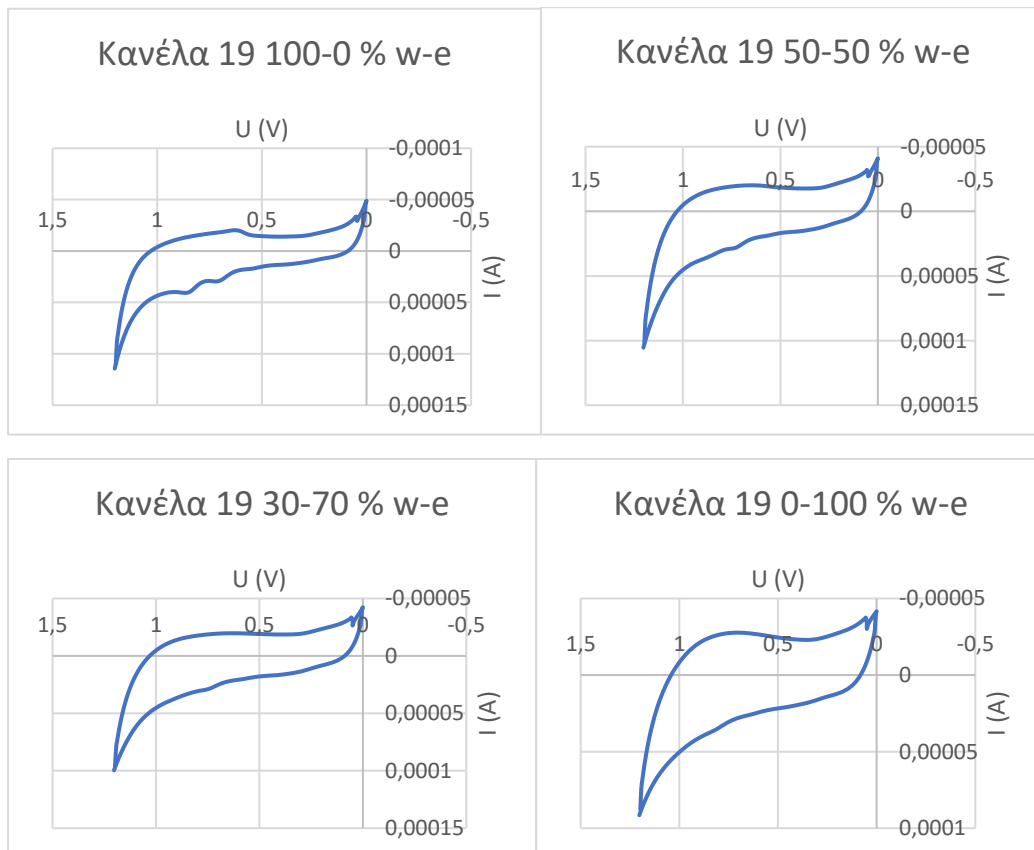
16° σελ Διαγραμμάτων. Βολταμμετρικά διαγράμματα κανέλας 16.



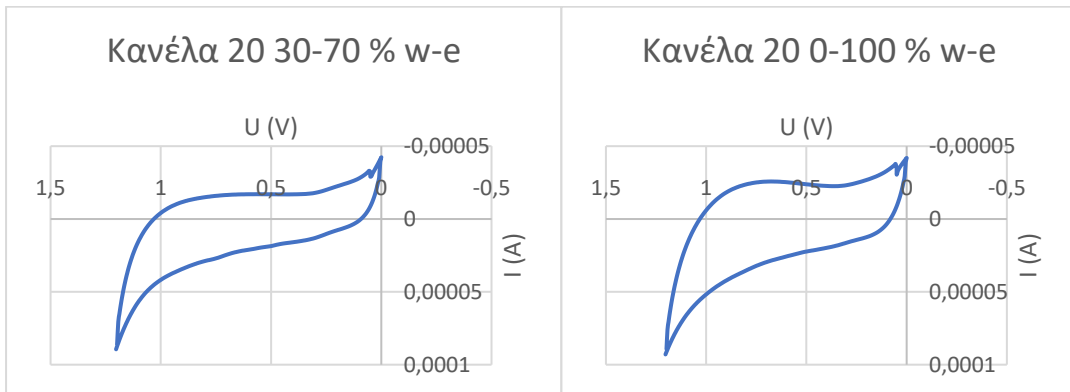
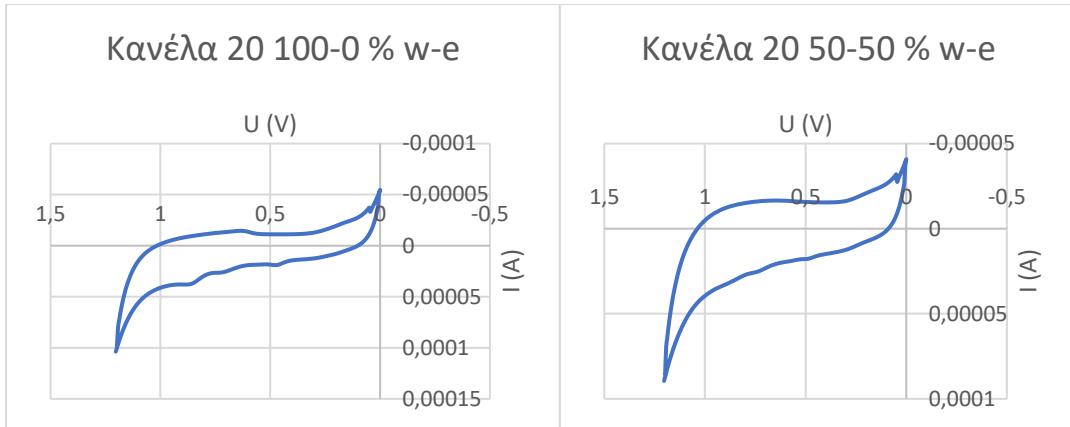
17° σελ Διαγραμμάτων. Βολταμμετρικά διαγράμματα κανέλας 17.



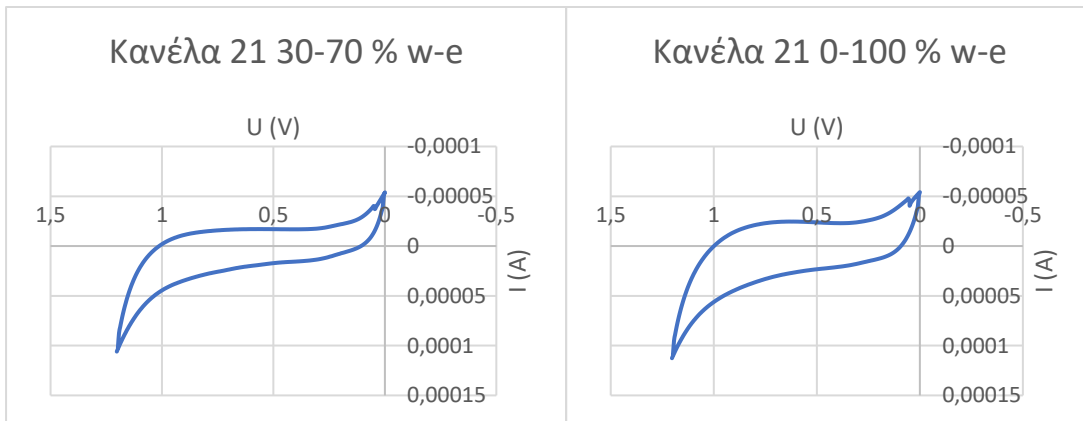
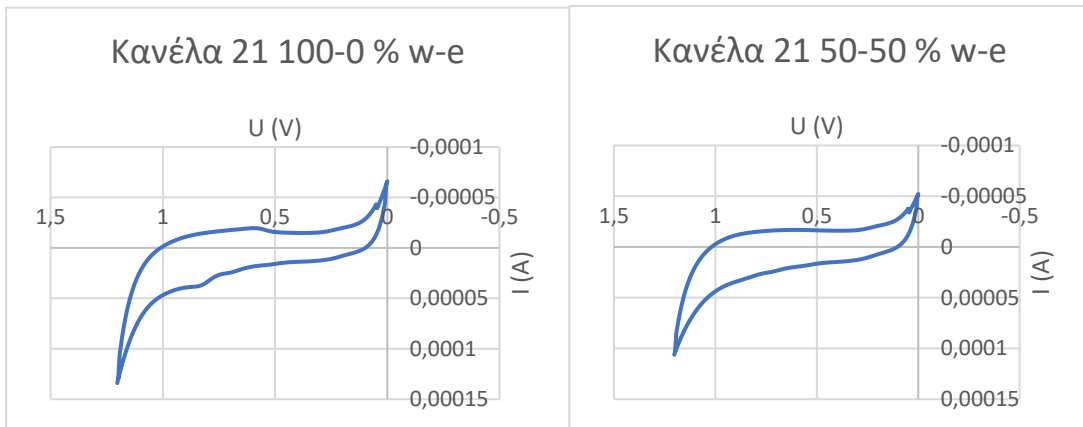
18^ο σετ Διαγραμμάτων. Βολταμμετρικά διαγράμματα κανέλας 18.



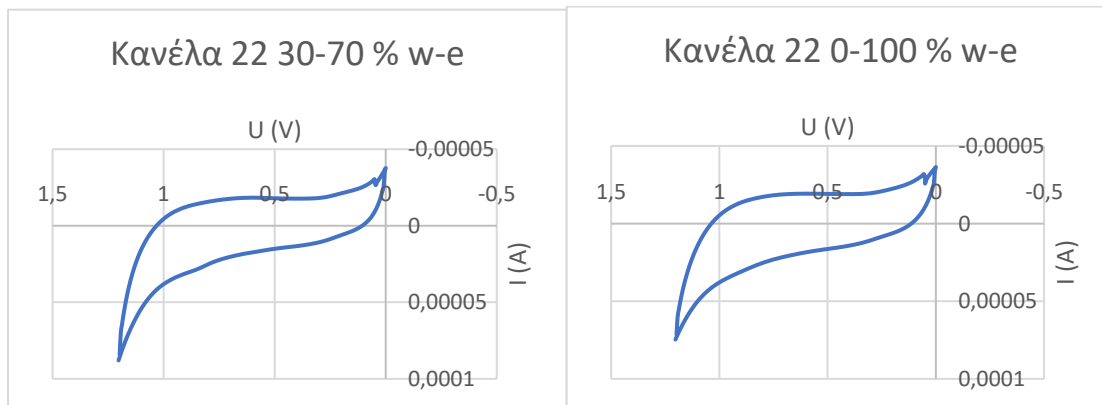
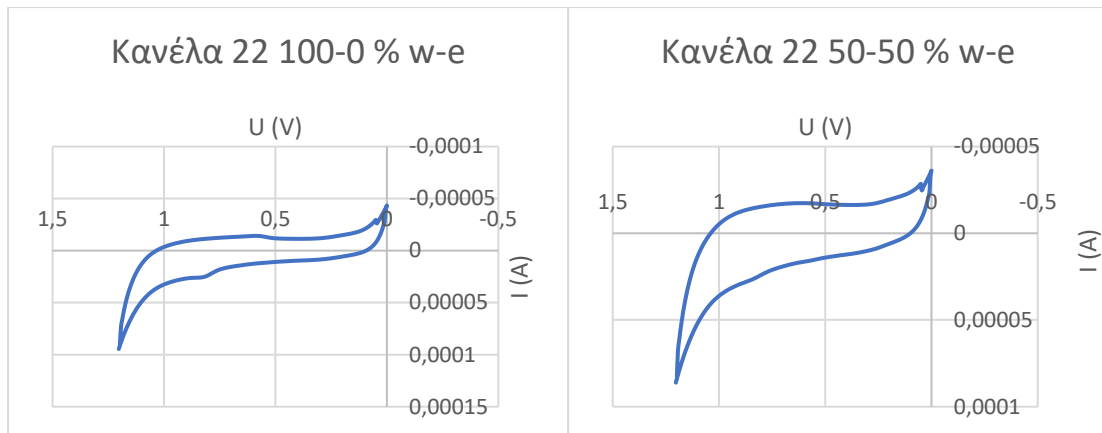
19^ο σετ Διαγραμμάτων. Βολταμμετρικά διαγράμματα κανέλας 19.



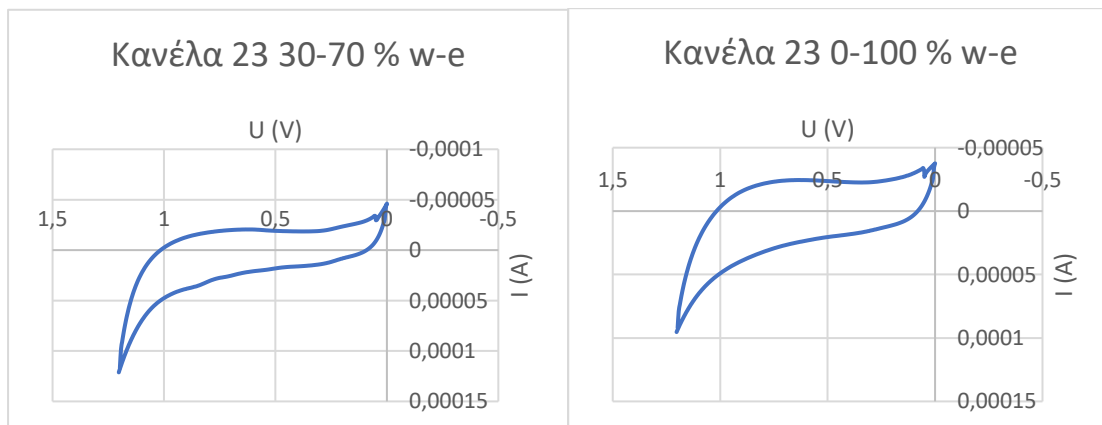
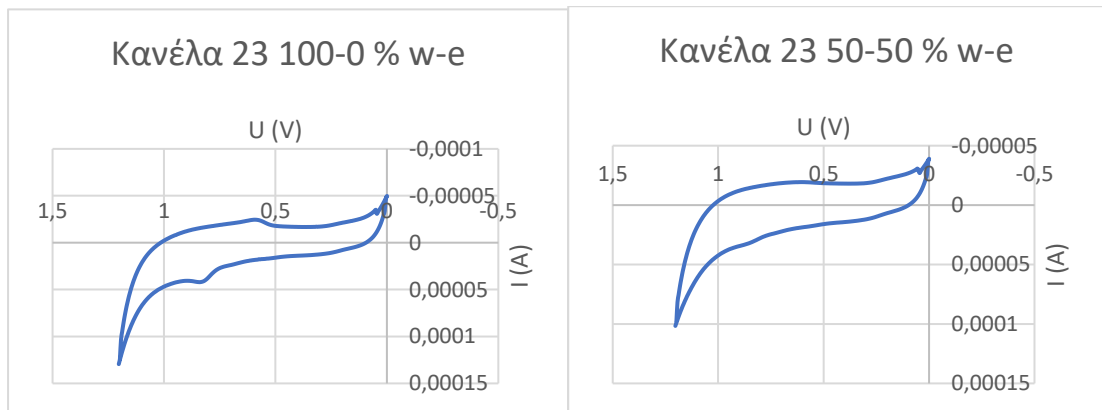
20° σετ Διαγραμμάτων. Βολταμμετρικά διαγράμματα κανέλας 20.



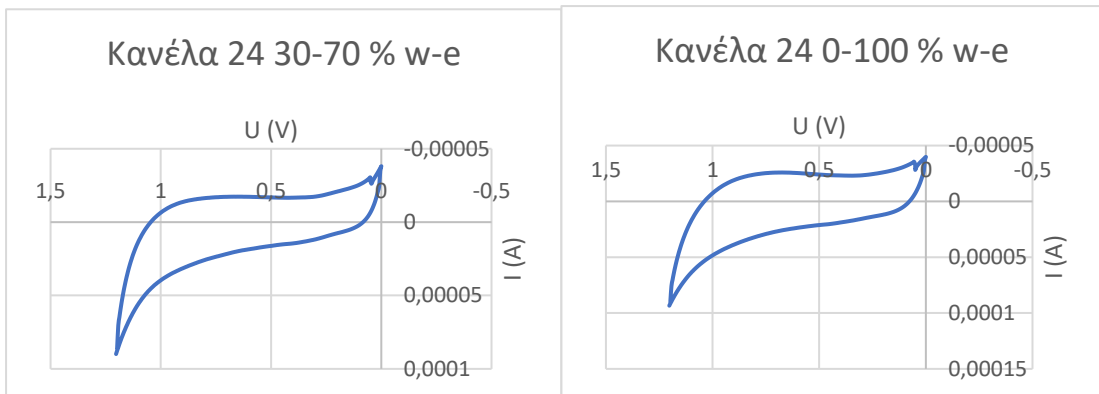
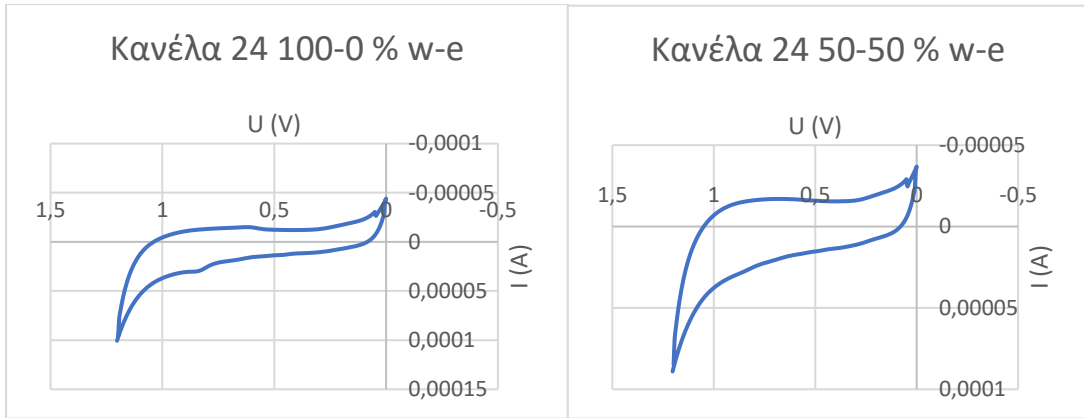
21° σετ Διαγραμμάτων. Βολταμμετρικά διαγράμματα κανέλας 21.



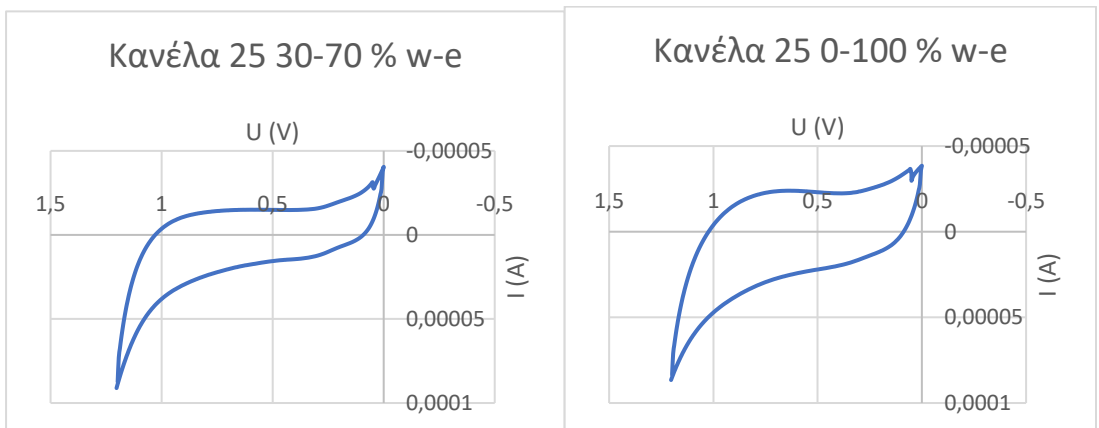
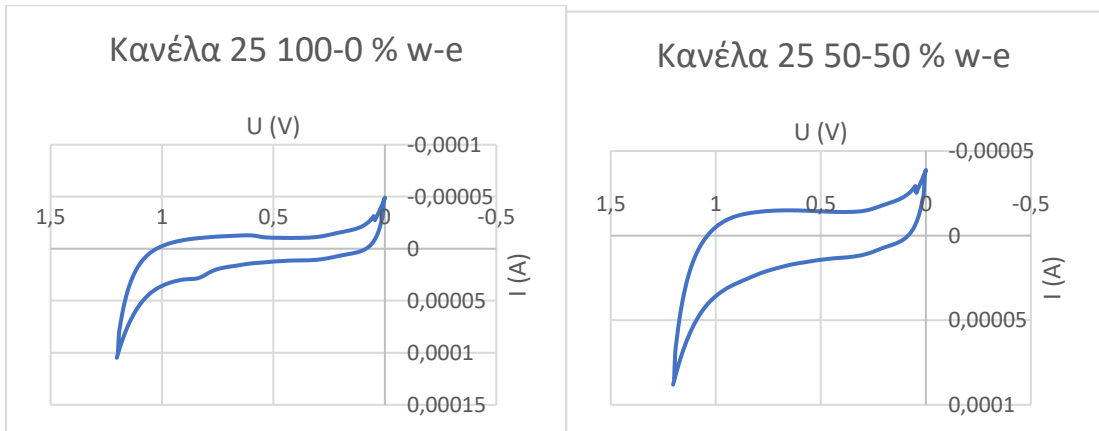
22° σελ Διαγραμμάτων. Βολταμμετρικά διαγράμματα κανέλας 22.



23° σελ Διαγραμμάτων. Βολταμμετρικά διαγράμματα κανέλας 23.



24° σελ Διαγραμμάτων. Βολταμμετρικά διαγράμματα κανέλας 24.



25° σελ Διαγραμμάτων. Βολταμμετρικά διαγράμματα κανέλας 25.

Ακολουθούν παρατηρήσεις σχετικά με τα βολταμογραφήματα:

- Οι ρευματικές αποκρίσεις είναι σχετικά ισχνές για όλα τα διαγράμματα, κάτι το οποίο είναι αναμενόμενο για τα δείγματα κανέλας.
- Η μορφή των διαγραμμάτων δε συμπίπτει πλήρως με τις κλασικές μορφές βολταμογραφήματων που παρουσιάστηκαν στη θεωρία. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι η κανέλα, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, περιέχει πολλές ενώσεις που μπορούν να υποστούν οξείδωση και αναγωγή, με αποτέλεσμα οι αναμενόμενες κορυφές να μην είναι τόσο εμφανείς. Γίνεται ουσιαστικά μια διαγραμματική επικάλυψη, επειδή οξειδώνονται/ανάγονται πολλές ενώσεις ταυτόχρονα.
- Παρατηρείται σε κάθε διάγραμμα ένα επαναλαμβανόμενο σχήμα, μετά από το στάδιο της οξείδωσης και λίγο πριν το δυναμικό πάρει την τελική τιμή, δηλαδή το 0. Το γεγονός ότι παρατηρείται σε κάθε ανάλυση, σημαίνει ότι μπορεί να αγνοηθεί, καθώς μπορεί να οφείλεται στη χημική φύση της κανέλας ή στο μηχάνημα ανάλυσης.



Εικόνα 23. Επαναλαμβανόμενο διαγραμματικό μοτίβο.

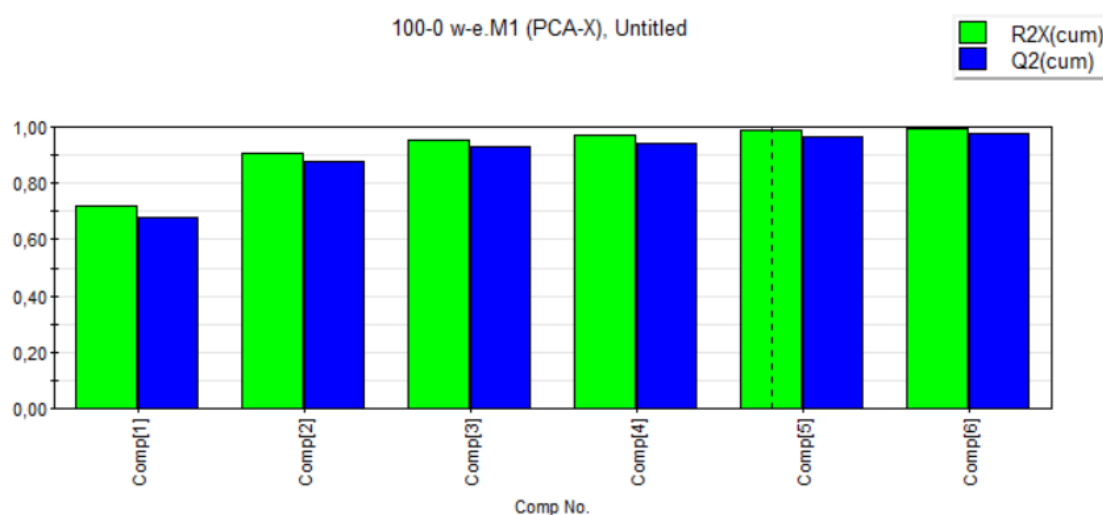
- Οι διαφορετικές αναλογίες συμβάλλουν αισθητά, αλλά όχι έντονα στη διαφοροποίηση των αποτελεσμάτων. Κατά τη πλειοψηφία τους, τα δείγματα με αναλογία 100-0 % νερού-αιθανόλης, παρουσιάζουν πιο διακριτές κορυφές σε σχέση με τις υπόλοιπες αναλογίες. Ταυτόχρονα όμως φαίνεται να είναι και λιγότερο διογκωμένες. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην όχι και τόσο καλή εκχύλιση της κανέλας στο διάλυμα νερού, με αποτέλεσμα πολλά στερεά σωματίδια να παρεμποδίζουν τα ηλεκτρόδια από το να εκτελέσουν τον σκοπό τους.
- Οι υπόλοιπες αναλογίες δε φαίνεται να παρουσιάζουν κάποια πολύ εμφανή διαγραμματική διαφορά. Η επικάλυψη είναι πιο έντονη, που σημαίνει ότι επιτυγχάνεται καλύτερη εκχύλιση της κανέλας με τη συμβολή της αιθανόλης στο διάλυμα. Παρ' όλα αυτά κάποια διαγράμματα φέρουν πιο διακριτές κορυφές, ειδικά στο στάδιο της αναγωγής, κάτι που μπορεί να υποδεικνύει καλύτερης ποιότητας κανέλας, έχοντας φαινομενικά μεγαλύτερη συγκέντρωση στις χαρακτηριστικές ενώσεις που εμπεριέχονται.

Για μια πιο ολοκληρωμένη και σωστή ανάλυση και σύγκριση των δειγμάτων κανέλας, επιλέγεται η ανάλυση κυρίων συνιστωσών (PCA).

Ανάλυση κύριων συνιστωσών (Principal Components Analysis) και Κατηγοριοποίηση μιας κλάσης (Class Modeling)

Γίνεται χρήση της παραπάνω πολυμεταβλητής ανάλυσης. Το λογισμικό που χρησιμοποιείται είναι το SIMCA-P 10.5 και εισάγονται σε αυτό τα δεδομένα της βολταμμετρικής ανάλυσης. Είναι να σημαντικό να αναφερθεί ότι θα πραγματοποιηθούν τέσσερις σειρές επεξεργασίας των αποτελεσμάτων στο λογισμικό, μία για κάθε διαφορετική αναλογία διαλύματος νερού-αιθανόλης. Παρ' όλα αυτά η διαδικασία είναι πανομοιότυπη, καθώς τα δεδομένα εισάγονται στο λογισμικό με την ταξινόμηση που παρουσιάζεται στον Πίνακα 6. Ακολουθείται η παρουσίαση και ο σχολιασμός των αποτελεσμάτων της ανάλυσης κύριων συνιστωσών για κάθε αναλογία.

A) Αναλογία 100-0 % w-e



Εικόνα 24. Διάγραμμα μεταβολής τιμών των συντελεστών R2X και Q2 για τις κύριες συνιστώσες που προκύπτουν για τα 25 δείγματα κανέλας.

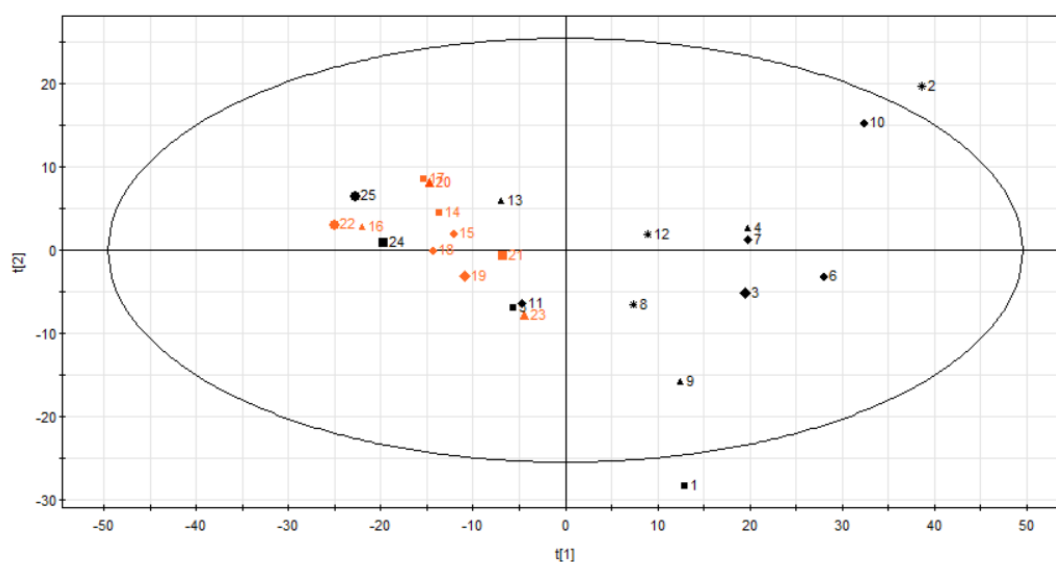
Πίνακας 7. Τιμές στατιστικών μεγεθών που προκύπτουν από την ανάλυση.

Κύριες συνιστώσες	R2X (cum)	Q2 (cum)
6	0,992	0,977

Η παραπάνω εικόνα είναι αποτέλεσμα της ανάλυσης κύριων συνιστωσών στο λογισμικό, μέσω της επιλογής Autofit. Αφορά όλα τα δεδομένα κάθε κανέλας και δίνει τις παρακάτω πληροφορίες. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα οι πράσινες στήλες αποτελούν το R2X, δηλαδή το συντελεστή προσδιορισμού, ενώ οι μπλε αναφέρονται στο Q2, δηλαδή τον διασταυρούμενο συντελεστή συσχέτισης. Το πρώτο στατιστικό μέγεθος εξηγεί το πόσο καλά προσαρμόζεται το μοντέλο στα δεδομένα, ενώ το δεύτερο αποτελεί ένδειξη για την ικανότητα πρόβλεψης του

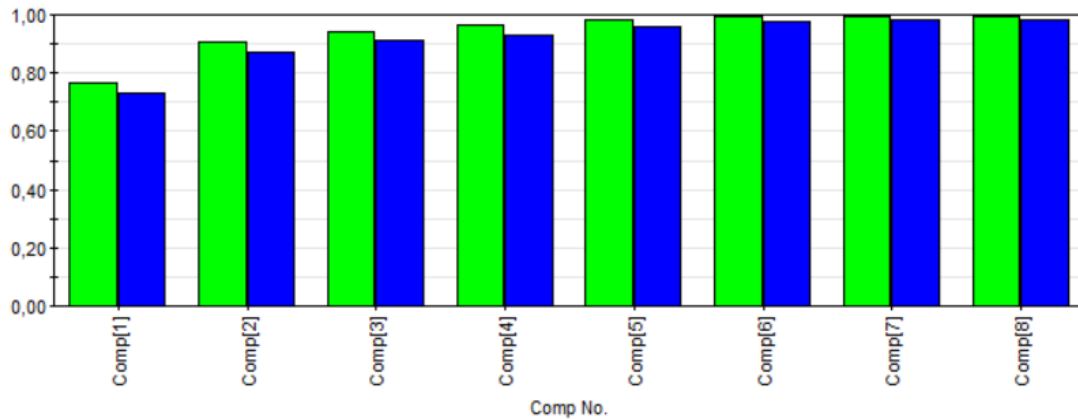
μοντέλου. Οι κύριες μεταβλητές είναι συνολικά έξι και οι τιμές των στατιστικών μεγεθών που παρουσιάζονται στον παραπάνω πίνακα προκύπτουν από το τελευταίο γκρουπ στηλών, καθώς μας ενδιαφέρει η συνολική συμβολή (cumulative) των κύριων συνιστωσών. Οι τιμές των συσσωρευτικών συντελεστών που προκύπτουν είναι ικανοποιητικές, καθώς ισχύει ότι $R^2X > Q^2$ και $R^2X > 0,9$ και $Q^2 > 0,5$, απαραίτητες συνθήκες για ένα ικανοποιητικό μοντέλο, το οποίο μπορεί να οδηγήσει σε καλή προσαρμογή των δεδομένων και εξίσου καλή πρόβλεψη αυτών.

Στη συνέχεια ακολουθεί η κατασκευή του Scatter Plot των 2 πρώτων κύριων συνιστωσών για τις 25 κανέλες που αναλύονται. Τα χρωματισμένα με πορτοκαλί χρώμα σημεία στο διάγραμμα αντιπροσωπεύουν τα 10 διαφορετικά αξιόπιστα δείγματα κανέλας Κεϋλάνης, ενώ τα υπόλοιπα αναφέρονται στα άγνωστα δείγματα.



Εικόνα 25. Γραφική παράσταση 1^{ης} και 2^{ης} κύριας συνιστώσας για τα 25 δείγματα κανέλας.

Το παραπάνω διάγραμμα συμβάλλει στην απεικόνιση των δειγμάτων κανέλας, με σκοπό τη σύγκριση τους ως προς τη ποιότητα. Δεδομένου ότι υπάρχει μια σχετική ομαδοποίηση των αξιόπιστων δειγμάτων, μπορεί να επιτευχθεί μια ικανοποιητική σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα. Μια επιπλέον παρατήρηση αποτελεί η θέση των σημείων 1 και 2, άρα και των αντίστοιχων κανελών, στο διάγραμμα. Αυτά βρίσκονται εκτός της ελλειπτικής διακριτής περιοχής και επομένως μπορούν να απαλειφθούν από την ανάλυση, καθώς η συσχέτιση τους με τα υπόλοιπα δείγματα είναι μικρή. Αυτό μπορεί να εξηγείται από την πολύ διαφορετική χημική τους φύση ή κάποιο σφάλμα κατά την πειραματική διαδικασία. Απομακρύνοντας αυτά τα σημεία μπορούμε να οδηγηθούμε σε ένα ορθότερο μοντέλο πρόβλεψης. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται και προκύπτουν εκ νέου στατιστικά δεδομένα.

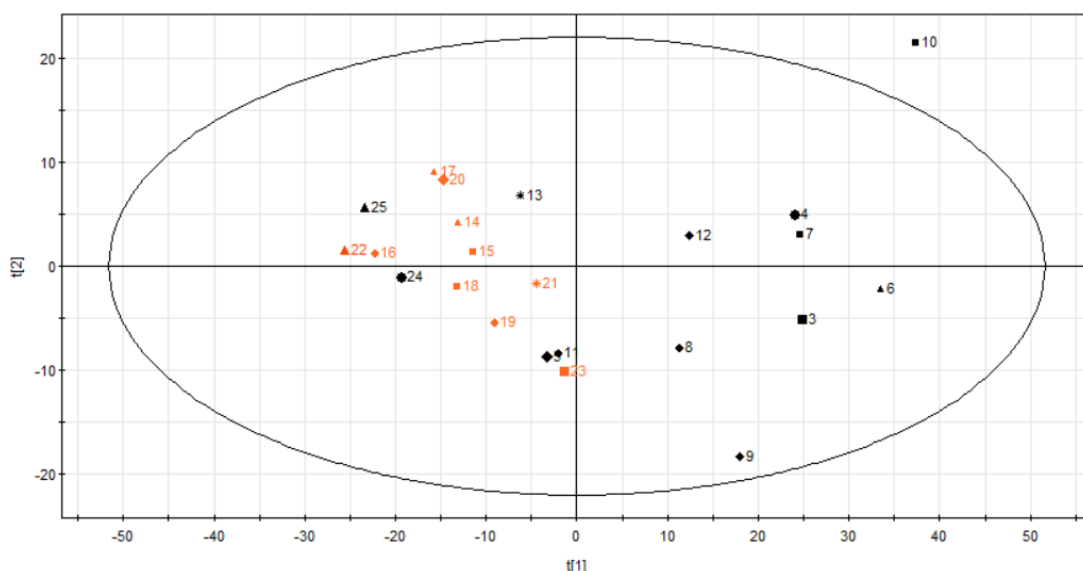


Εικόνα 26. Διάγραμμα μεταβολής τιμών των συντελεστών R2X και Q2 για τις κύριες συνιστώσες που προκύπτουν για τα 23 δείγματα κανέλας.

Πίνακας 8. Τιμές στατιστικών μεγεθών που προκύπτουν από την ανάλυση.

Κύριες συνιστώσες	R2X (cum)	Q2 (cum)
8	0,996	0,982

Όπως παρατηρείται η νέα ανάλυση αλλάζει το πλήθος των κύριων συνιστωσών σε 8 και αυξάνει ελάχιστα τις τιμές των συσσωρευτικών συντελεστών, το οποίο αποτελεί αποδεκτό γεγονός για την προσαρμοστικότητα των δεδομένων στο μοντέλο και την προβλεπτική ικανότητα του.



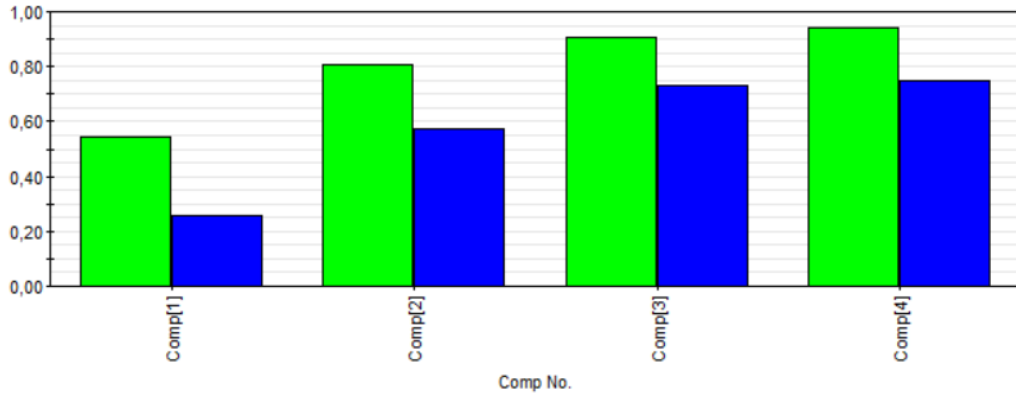
Εικόνα 27. Γραφική παράσταση 1^{ης} και 2^{ης} κύριας συνιστώσας για τα 23 δείγματα κανέλας.

Ακολουθείται η ίδια λογική για το Scatter Plot και παρατηρείται ότι η κανέλα 10 βρίσκεται εκτός της ελλειπτικής περιοχής. Το γεγονός ότι είναι το μόνο σημείο εκτός της διακριτής περιοχής σε συνδυασμό με την μικρή σχετικά απόσταση από τα όρια, σημαίνει πως δεν είναι αναγκαίο να απομακρυνθεί από την ανάλυση, καθώς δεν θα επηρεάσει αρνητικά το μοντέλο σε σημαντικό βαθμό. Κατά τ' άλλα δεν παρατηρείται κάποια άλλη σημαντική διαφορά στην διαγραμματική απεικόνιση των δειγμάτων. Τα αξιόπιστα δείγματα παραμένουν σχετικά συσσωρευμένα στο 4^ο τεταρτημόριο και τα υπόλοιπα δείγματα εμφανίζονται κατά κύριο λόγο αντιδιαμετρικά. Αυτό μπορεί να υποδηλώνει τη χαμηλότερη ποιότητα σε αυτά τα δείγματα, ενώ οι υπόλοιπες κανέλες που βρίσκονται πιο κοντά στην αξιόπιστη βάση πιθανώς βρίσκονται και πιο κοντά σε χημικό επίπεδο με το αξιόπιστο γκρουπ κανελών, δηλαδή οι συγκεντρώσεις των σημαντικών οξειδοαναγωγικών ουσιών μπορεί να είναι τέτοιες που να οδηγούν σε εφάμιλλες ρευματικές αποκρίσεις κατά τη διαδικασία της κυκλικής βολταμετρίας.

Στη συνέχεια επιλέγεται μια επιπλέον μέθοδος στατιστικής ανάλυσης, αυτή της κατηγοριοποίησης μια κλάσης (class modeling). Μέσω αυτής οδηγούμαστε σε μια πιο ξεκάθαρη εικόνα, όσον αφορά το μοντέλο πρόβλεψης που προκύπτει και την ικανότητα του να επιτελεί ορθά το σκοπό του. Πλέον, δεδομένου ότι οι κανέλες 1 και 2 απομακρύνθηκαν από το μοντέλο στην ανάλυση κύριων συνιστωσών, η διαδικασία που ακολουθείται αφορά όλες τις υπόλοιπες. Πραγματοποιείται εκ νέου εισαγωγή των δεδομένων στο λογισμικό και κατηγοριοποίηση των αξιόπιστων δειγμάτων κανέλας, με στόχο τη σύγκριση των υπολοίπων με την κλάση αυτή (κλάση 1). Το προκύπτον μοντέλο μας πληροφορεί για το ποιες κανέλες ανήκουν εν τέλει στην κλάση 1 και ποιες μπορούν να χαρακτηριστούν ως νοθευμένες. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι πραγματοποιείται για άλλη μια φορά, ανάλυση κύριων συνιστωσών, μόνο για τα δείγματα που έχουν επιλεγεί ως μέρος της κλάσης 1. Παρακάτω παρουσιάζονται οι στατιστικές πληροφορίες της ανάλυσης. Η αρίθμηση των κανελών δεν αλλάζει και ακολουθεί αυτή του Πίνακα 6.

Πίνακας 9. Κανέλες που ανήκουν στη κλάση 1.

Δείγματα κλάσης 1	Κανέλες
	14-23

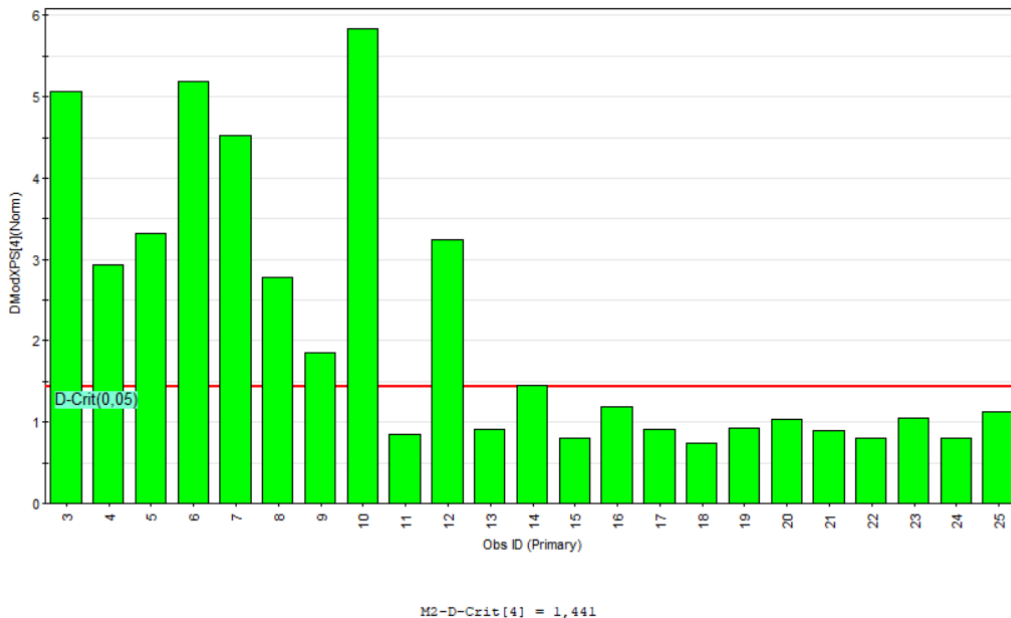


Εικόνα 28. Διάγραμμα μεταβολής τιμών των συντελεστών R2X και Q2 για τις κύριες συστατώσεις που προκύπτουν για τα δείγματα που ανήκουν στη κλάση 1.

Πίνακας 10. Τιμές στατιστικών μεγεθών που προκύπτουν από την ανάλυση.

Κύριες συστατώσεις	R2X (cum)	Q2 (cum)
4	0,940	0,750

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης κύριων συστατώσεων για τα δείγματα της κλάσης 1 είναι αποδεκτά, καθώς τηρούνται οι αναγκαίες συνθήκες για τους συσσωρευτικούς συντελεστές, $R2X > Q2$ και $R2X > 0,9$ και $Q2 > 0,5$.



Εικόνα 29. Αντιπροσωπευτικό διάγραμμα του Class Modeling για τα 23 δείγματα κανέλας και την κλάση 1.

Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζονται οι κανέλες, με κάθε μια να αντιστοιχεί σε μια πράσινη στήλη. Παρατηρείται επίσης και μια κόκκινη οριζόντια γραμμή, η οποία αντιπροσωπεύει την κρίσιμη απόσταση ($D\text{-Crit}=1,441$). Η συγκεκριμένη τιμή αποσκοπεί στον διαχωρισμό των άγνωστων δειγμάτων σε αυτά που ανήκουν στη κλάση 1 και σε αυτά που είναι εκτός αυτής της κατηγοριοποίησης. Τα δείγματα της κλάσης 1, εκτός της κανέλας 14 ($D=1,45$), βρίσκονται κάτω από την οριζόντια γραμμή και επομένως όσα άγνωστα τηρούν την ίδια προϋπόθεση, μπορούν να χαρακτηριστούν ως μέλος αυτού του γκρουπ. Το γεγονός ότι 1 από τα 10 δείγματα που έχουν εισαχθεί ως μέρος της κλάσης 1, ξεπερνάει την κρίσιμη απόσταση, υποδηλώνει ευαισθησία της τάξης του 90%. Έτσι κρίνεται ικανοποιητικό το μοντέλο. Αναλυτικότερα, είναι ξεκάθαρο διαγραμματικά πως τα άγνωστα δείγματα 11, 13, 24 και 25 ανήκουν στη κλάση 1, αφού βρίσκονται κάτω της οριακής τιμής. Ακολουθεί πίνακας με τις τιμές D όλων των δειγμάτων.

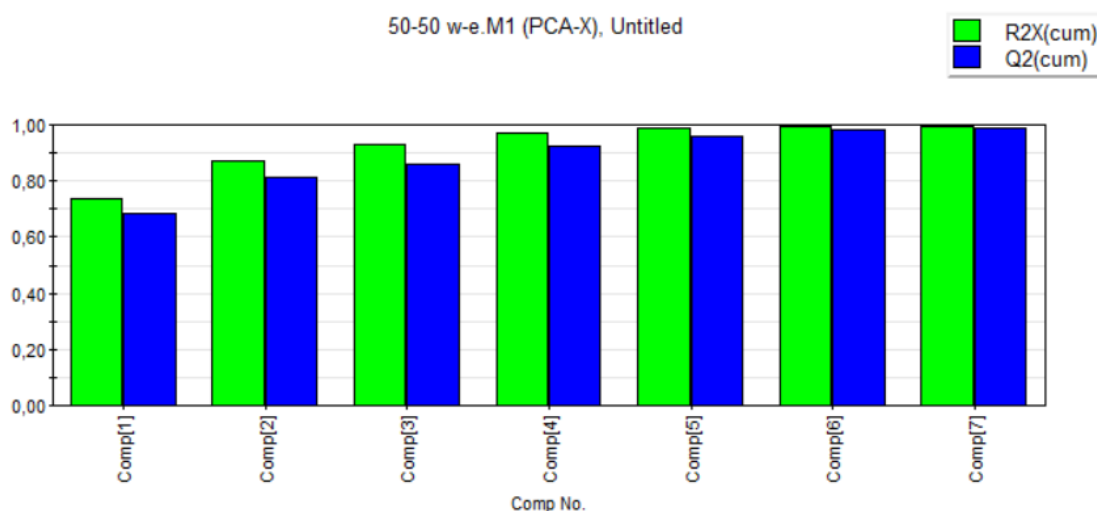
Πίνακας 11. Τιμές D των δειγμάτων.

Δείγμα	DModXPS[4] (Norm)
3	5,064
4	2,941
5	3,322
6	5,183
7	4,530
8	2,783
9	1,852
10	5,830
11	0,844
12	3,248
13	0,912
14	1,450
15	0,803
16	1,186
17	0,918
18	0,743
19	0,925
20	1,032
21	0,891
22	0,799
23	1,048
24	0,804
25	1,132

Συμπεραίνεται ότι το μοντέλο φέρει ικανοποιητική προσαρμογή στα δεδομένα των άγνωστων δειγμάτων, και συγκεκριμένα σε ποσοστό 69,2 %, αφού 9 από τις 13 κανέλες δεν ανήκουν στη κλάση 1.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η ίδια ακριβώς διαδικασία στατιστικής ανάλυσης (PCA, Class Modeling) ακολουθείται και για τις υπόλοιπες τρεις αναλογίες, οπότε δε θα δοθεί περαιτέρω βάση στα διαδικαστικά των μεθόδων.

B) Αναλογία 50-50 % w-e



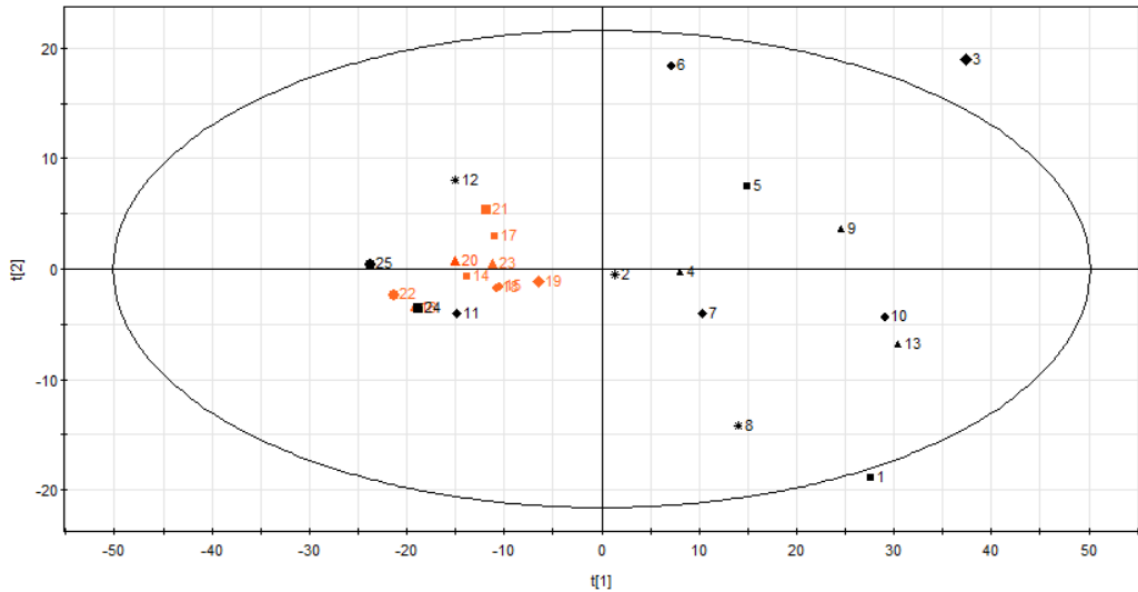
Εικόνα 30. Διάγραμμα μεταβολής τιμών των συντελεστών R2X και Q2 για τις κύριες συνιστώσες που προκύπτουν για τα 25 δείγματα κανέλας.

Πίνακας 12. Τιμές στατιστικών μεγεθών που προκύπτουν από την ανάλυση.

Κύριες συνιστώσες	R2X (cum)	Q2 (cum)
7	0,996	0,986

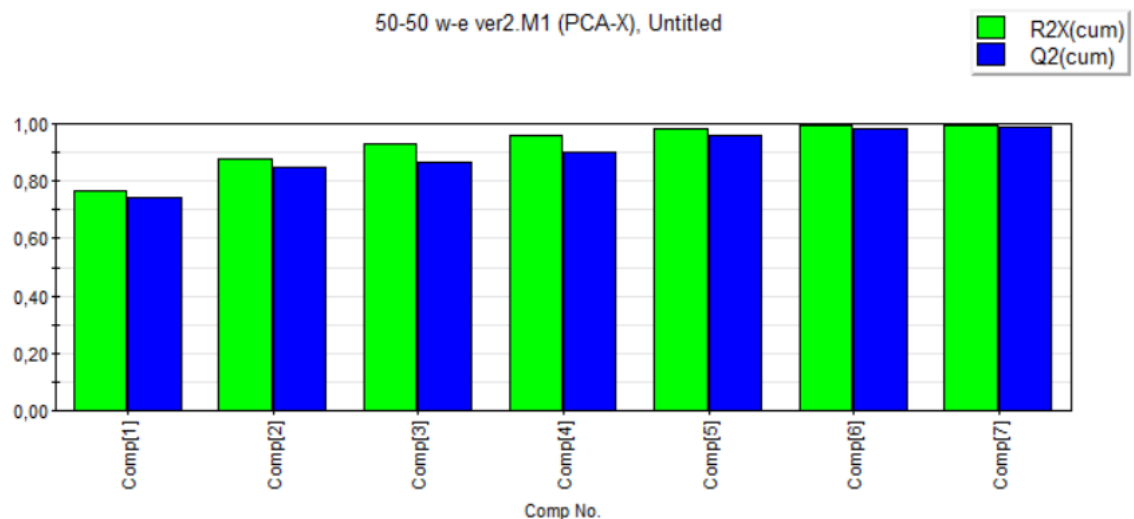
Οι κύριες μεταβλητές είναι συνολικά επτά και οι τιμές των συσσωρευτικών συντελεστών που προκύπτουν είναι ικανοποιητικές, καθώς ισχύει ότι $R2X > Q2$ και $R2X > 0,9$ και $Q2 > 0,5$.

Παρακάτω δίνεται το Scatter Plot για τα 25 διαφορετικά δείγματα, με τα χρωματισμένα να ανήκουν στο γκρουπ αξιόπιστων κανελών.



Εικόνα 31. Γραφική παράσταση 1^{ης} και 2^{ης} κύριας συνιστώσας για τα 25 δείγματα κανέλας.

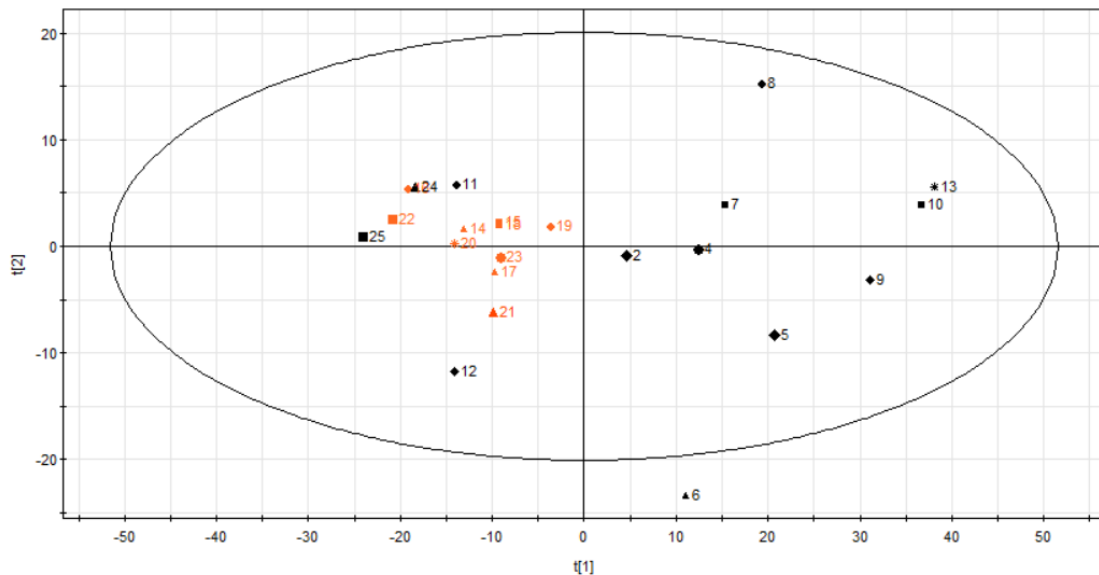
Παρατηρείται συσσώρευση των αξιόπιστων δειγμάτων σε μεγάλο βαθμό, με τα υπόλοιπα άγνωστα να καταλαμβάνουν κυρίως το 1^ο και το 2^ο τεταρτημόριο, χωρίς να υπάρχει πλήρης αντιδιαμετρικότητα. Τα δείγματα 1 και 3 βρίσκονται εκτός της ελλειπτικής περιοχής και για αυτό επιλέγονται να αφαιρεθούν από το μοντέλο, όπως και τα δύο αντίστοιχα δείγματα της προηγούμενης αναλογίας διαλύματος. Επαναλαμβάνεται η ανάλυση κύριων συνιστωσών για τα εναπομείναντα δείγματα.



Εικόνα 32. Διάγραμμα μεταβολής τιμών των συντελεστών R2X και Q2 για τις κύριες συνιστώσες που προκύπτουν για τα 23 δείγματα κανέλας.

Πίνακας 13. Τιμές στατιστικών μεγεθών που προκύπτουν από την ανάλυση.

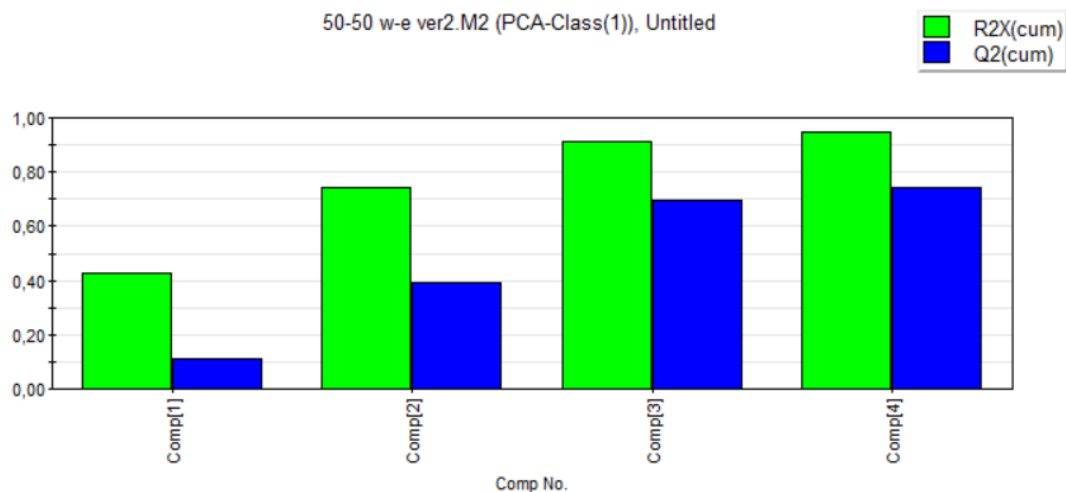
Κύριες συνιστώσες	R2X (cum)	Q2 (cum)
7	0,996	0,986



Εικόνα 33. Γραφική παράσταση 1^{ης} και 2^{ης} κύριας συνιστώσας για τα 23 δείγματα κανέλας.

Παρατηρείται μηδενική αλλαγή στα στατιστικά αποτελέσματα της ανάλυσης, αγνοώντας τα δείγματα 1 και 3. Παρόλο που στη νέα ανάλυση κύριων συνιστωσών φαίνεται στο Scatter Plot πως το δείγμα 6 βρίσκεται εκτός ελλειπτικής περιοχής, επιλέγεται να μην αφαιρεθεί από το μοντέλο, αφού η αρνητική συνεισφορά του θα είναι μηδαμινή.

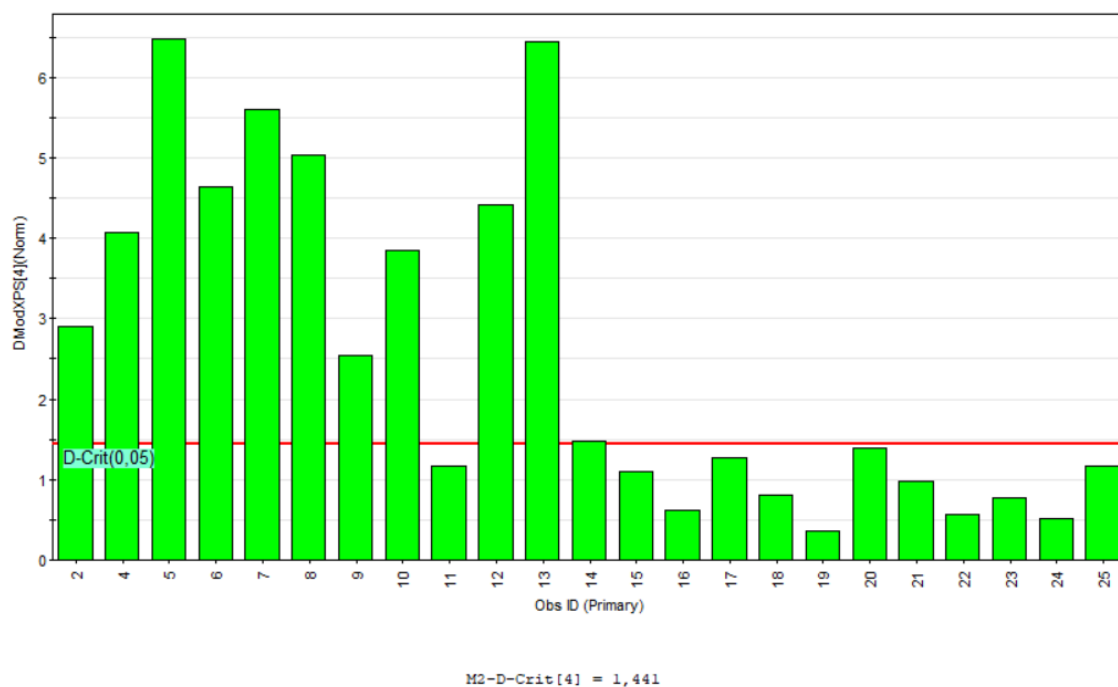
Ακολουθείται ανάλυση Class Modeling, με την κλάση 1 να αποτελείται από τα ίδια δείγματα με τη περίπτωση A) (βλ. Πίνακα 9), η οποία υφίσταται εκ νέου ανάλυση κύριων συνιστωσών. Παρακάτω παρατίθενται τα στατιστικά αποτελέσματα.



Εικόνα 34. Διάγραμμα μεταβολής τιμών των συντελεστών R2X και Q2 για τις κύριες συνιστώσες που προκύπτουν για τα δείγματα που ανήκουν στη κλάση 1.

Πίνακας 14. Τιμές στατιστικών μεγεθών που προκύπτουν από την ανάλυση.

Κύριες συνιστώσες	R2X (cum)	Q2 (cum)
4	0,948	0,746



Εικόνα 35. Αντιπροσωπευτικό διάγραμμα του Class Modeling για τα 23 δείγματα κανέλας και την κλάση 1.

Το PCA για την κλάση 1 φέρει αποδεκτά αποτελέσματα αφού ικανοποιούνται οι συνθήκες $R^2 > Q^2$ και $R^2 > 0,9$ και $Q^2 > 0,5$. Το Class Modeling χαρακτηρίζει τις κανέλες 11, 24 και 25 ως μέλη της κλάσης 1, αφού βρίσκονται ξεκάθαρα κάτω από την κρίσιμη απόσταση $D-Crit=1,441$. Η κανέλα 14 παρόλο που θεωρείται κλάσης 1, ξεπερνάει την οριζόντια γραμμή με συντελεστή $D=1,477$. Επομένως η ευαισθησία του μοντέλου είναι πάλι της τάξης του 90%. Ακολουθεί πίνακας με τις τιμές D όλων των δειγμάτων.

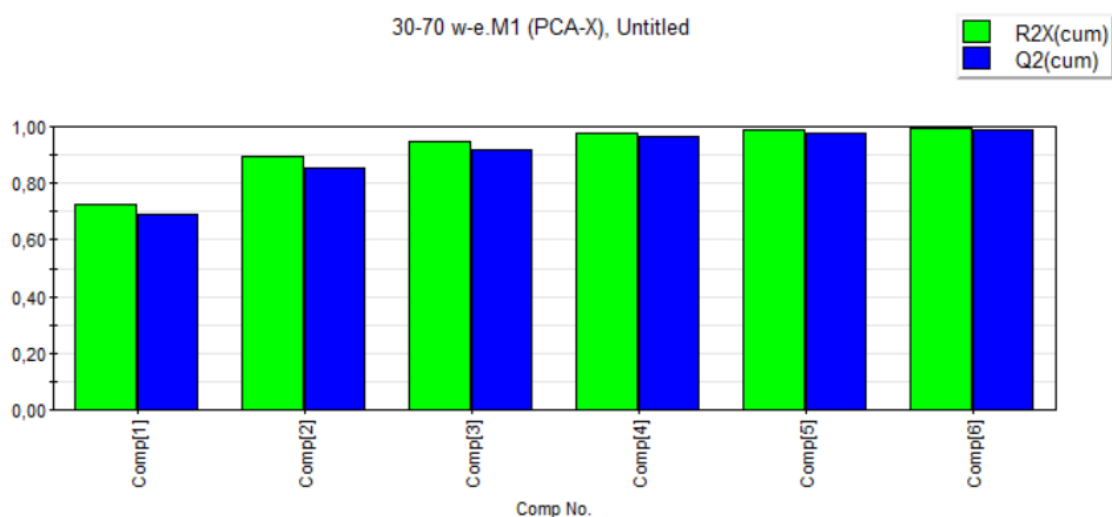
Πίνακας 15. Τιμές D των δειγμάτων.

Δείγμα	DModXPS[4] (Norm)
2	2,912
4	4,076
5	6,480
6	4,640
7	5,603
8	5,038
9	2,546
10	3,848
11	1,163
12	4,420
13	6,439
14	1,477
15	1,100
16	0,626
17	1,275
18	0,807
19	0,359
20	1,397
21	0,977
22	0,564
23	0,765
24	0,520
25	1,166

Παρατηρείται ικανοποιητική προσαρμογή στα δεδομένα των άγνωστων δειγμάτων, και συγκεκριμένα σε ποσοστό 76,9 %, αφού 10 από τις 13 κανέλες δεν ανήκουν στη κλάση 1. Αξίζει να σημειωθεί ότι υφίσταται παρόμοιο μοτίβο με την συνολική ανάλυση της προηγούμενης αναλογίας διαλύματος (A), τουλάχιστον ως προς την ανάλυση Class Modeling, διότι η κανέλα 14 της κλάσης 1 ξεπερνάει την κρίσιμη απόσταση και οι κανέλες 11, 24 και 25 χαρακτηρίζονται για άλλη μια φορά πανομοιότυπες με αυτές της κλάσης 1. Μόνο το δείγμα υπ' αριθμόν 13 δεν

εξακριβώνει πλήρως το μοτίβο που δύναται να δημιουργηθεί, καθώς σε αυτή την αναλογία διαλύματος βρίσκεται άνω της οριακής τιμής D-Crit.

Γ) Αναλογία 30-70 % w-e



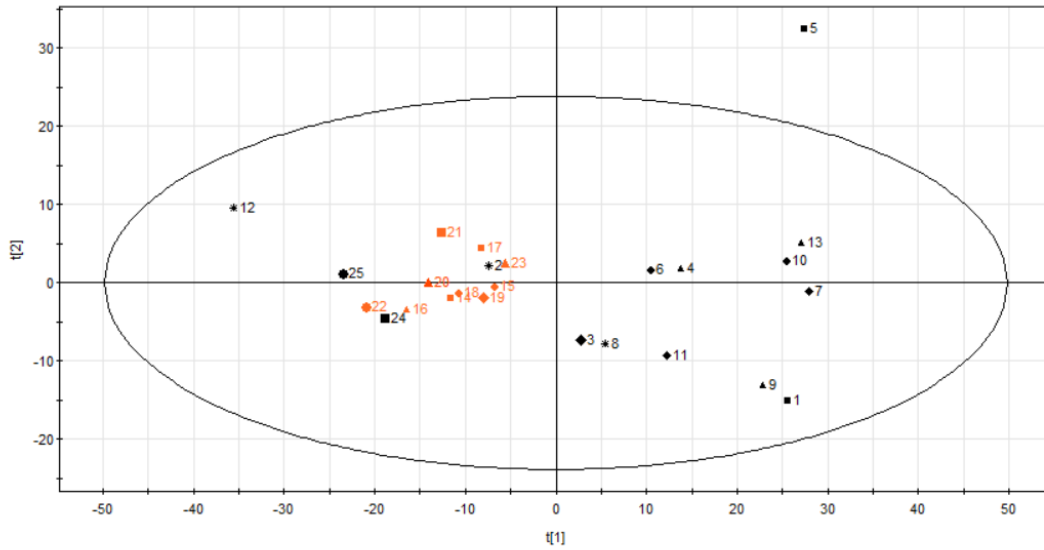
Εικόνα 36. Διάγραμμα μεταβολής τιμών των συντελεστών R2X και Q2 για τις κύριες συνιστώσες που προκύπτουν για τα 25 δείγματα κανέλας.

Πίνακας 16. Τιμές στατιστικών μεγεθών που προκύπτουν από την ανάλυση.

Κύριες συνιστώσες	R2X (cum)	Q2 (cum)
6	0,995	0,989

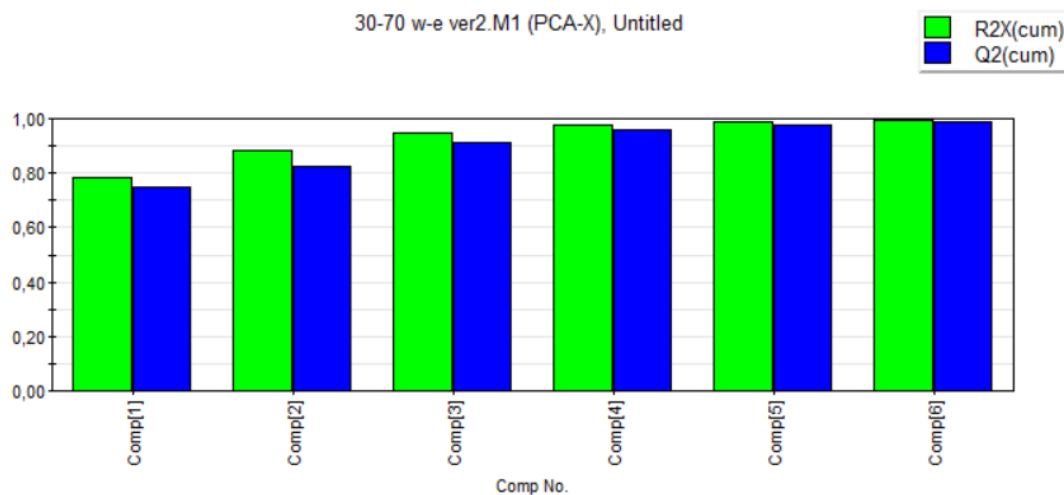
Προκύπτουν έξι κύριες μεταβλητές και οι τιμές των συσσωρευτικών συντελεστών τηρούν τις αναγκαίες συνθήκες, καθώς ισχύει ότι $R2X > Q2$ και $R2X > 0,9$ και $Q2 > 0,5$.

Ακολουθεί το Scatter Plot για τα 25 διαφορετικά δείγματα, με τα χρωματισμένα να ανήκουν στο γκρουπ αξιόπιστων κανελών.



Εικόνα 37. Γραφική παράσταση 1^{ης} και 2^{ης} κύριας συνιστώσας για τα 25 δείγματα κανέλας.

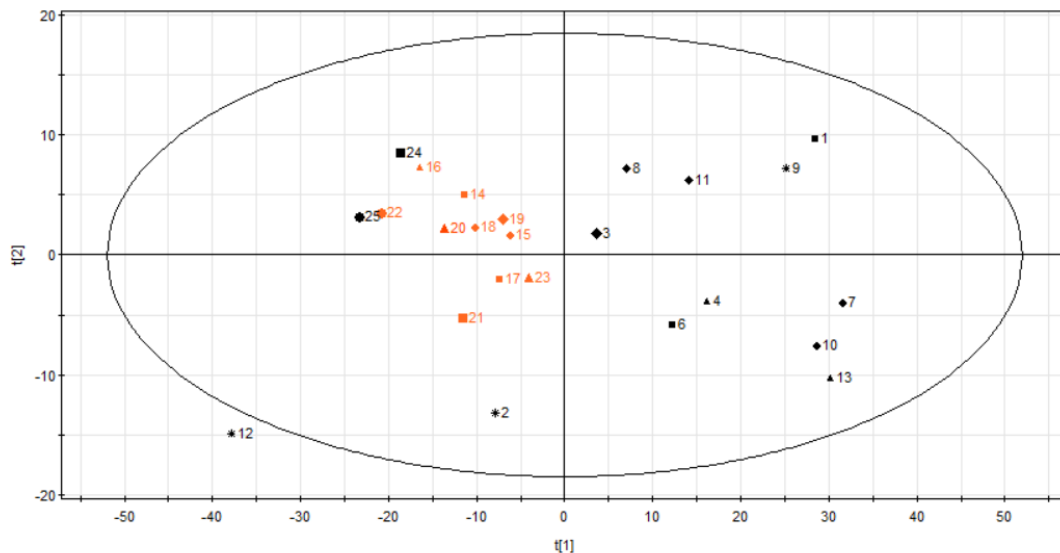
Εκ πρώτης όψεως παρατηρείται εντονότερη συσσώρευση των αξιόπιστων δειγμάτων, καθώς και αυξημένη αντιδιαμετρικότητα. Η μόνη παραφωνία αποτελεί το δείγμα 5, το οποίο βρίσκεται εκτός ελλειπτικής περιοχής και μάλιστα σε σχετικά μεγάλη απόσταση, με αποτέλεσμα να αφαιρεθεί από το επόμενο PCA. Επαναλαμβάνεται η ανάλυση κύριων συνιστωσών για τα εναπομείναντα δείγματα.



Εικόνα 38. Διάγραμμα μεταβολής τιμών των συντελεστών R2X και Q2 για τις κύριες συνιστώσες που προκύπτουν για τα 24 δείγματα κανέλας.

Πίνακας 17. Τιμές στατιστικών μεγεθών που προκύπτουν από την ανάλυση.

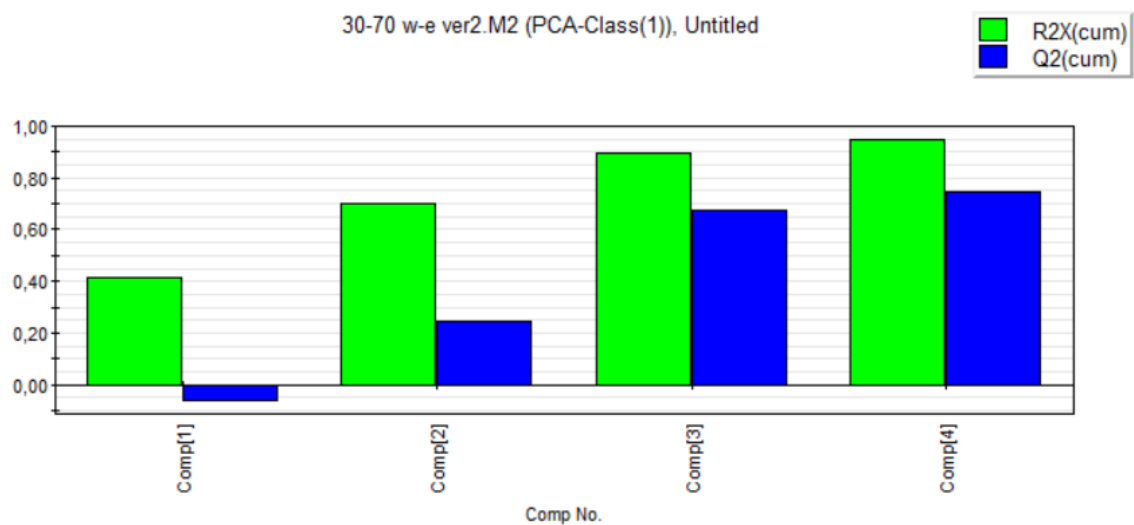
Κύριες συνιστώσες	R2X (cum)	Q2 (cum)
6	0,995	0,989



Εικόνα 39. Γραφική παράσταση 1^{ης} και 2^{ης} κύριας συνιστώσας για τα 24 δείγματα κανέλας.

Το νέο PCA έχει ως αποτέλεσμα μια μηδαμινή μείωση της τιμής του συσσωρευτικού συντελεστή R2X και μια αντίστοιχη ενίσχυση της προβλεπτικής ικανότητας του μοντέλου, δηλαδή μικρή αύξηση του συσσωρευτικού συντελεστή Q2. Το δείγμα 12, το οποίο βρίσκεται εκτός της αξιοσημείωτης περιοχής παραμένει μέρος του μοντέλου, καθώς η απόστασή του από την έλλειψη είναι μικρή και δεν φέρει σημαντικά αρνητική συνέπεια στις ικανότητες του μοντέλου.

Στη συνέχεια πραγματοποιείται η ανάλυση Class Modeling, η κλάση 1 παραμένει παράλληλη και ακολουθεί εκ νέου ανάλυση κύριων συνιστωσών. Παρακάτω παρατίθενται τα στατιστικά αποτελέσματα.

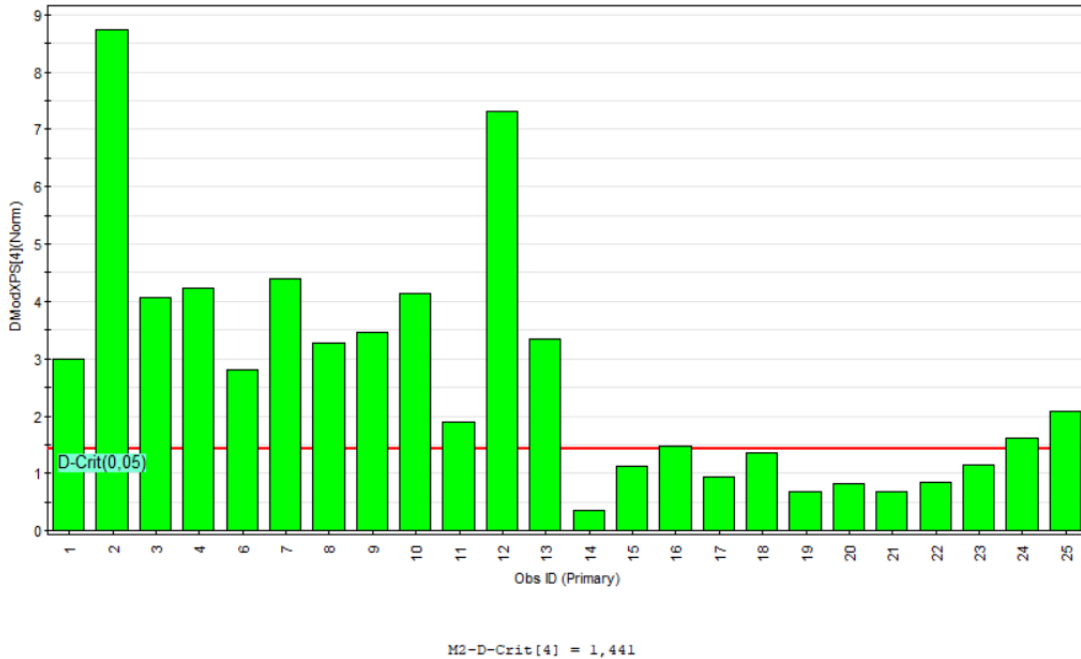


Εικόνα 40. Διάγραμμα μεταβολής τιμών των συντελεστών R2X και Q2 για τις κύριες συνιστώσες που προκύπτουν για τα δείγματα που ανήκουν στη κλάση 1.

Πίνακας 18. Τιμές στατιστικών μεγεθών που προκύπτουν από την ανάλυση.

Κύριες συνιστώσες	R2X (cum)	Q2 (cum)
4	0,947	0,745

Άξιο αναφοράς είναι το γεγονός ότι ο συντελεστής Q2 της πρώτης συνιστώσας παίρνει τιμή υπό του μηδέν ($Q = -0,060$), το οποίο όμως φαίνεται να μην επηρεάζει την υπόλοιπη ανάλυση, με τους συσσωρευτικούς συντελεστές να ακολουθούν ξανά τις αναγκαίες συνθήκες.



Εικόνα 41. Αντιπροσωπευτικό διάγραμμα του Class Modeling για τα 24 δείγματα κανέλας και την κλάση 1.

Στη συγκεκριμένη περίπτωση δεν παρατηρείται κάποια συνέχεια του μοτίβου που εδραιώθηκε από τις περιπτώσεις Α) και Β). Η κανέλα 16 της κλάσης 1 είναι η μόνη εξ αυτών που ξεπερνάει την κρίσιμη απόσταση $D-Crit=1,441$, δίνοντας ευαισθησία 90% στο μοντέλο. Καμία από τις υπόλοιπες άγνωστες κανέλες δεν ανήκουν στη κλάση 1, όπως παρουσιάζει το διάγραμμα Class Modeling. Αυτό πιθανόν να εξηγείται από σφάλμα κατά τη πειραματική διαδικασία ή ακόμα και ένδειξη αναξιοπιστίας της συγκεκριμένης αναλογίας διαλύματος νερού-αιθανόλης. Ακολουθεί πίνακας με τις τιμές D όλων των δειγμάτων.

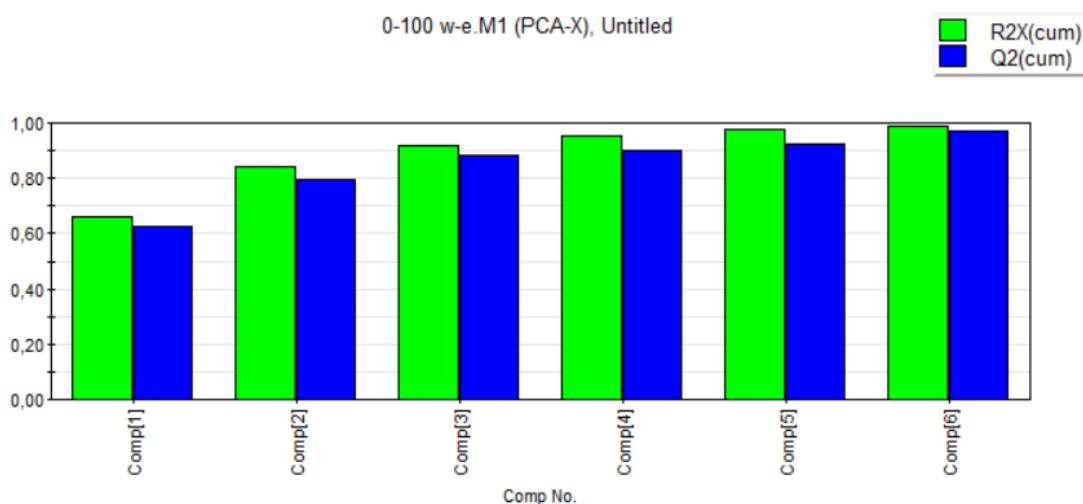
Πίνακας 19. Τιμές D των δειγμάτων.

Δείγμα	DModXPS[4] (Norm)
1	2,990
2	8,736
3	4,069
4	4,232
6	2,804
7	4,387
8	3,269
9	3,469
10	4,130
11	1,891

12	7,302
13	3,339
14	0,356
15	1,122
16	1,487
17	0,947
18	1,361
19	0,678
20	0,821
21	0,676
22	0,851
23	1,158
24	1,622
25	2,088

Η προσαρμογή του μοντέλου στα άγνωστα δείγματα είναι φαινομενικά τέλεια, αφού κανένα δεν ανήκει στην κλάση 1. Αυτό είναι μια ιδανική συνθήκη και έρχεται σε αντίθεση με τα στατιστικά αποτελέσματα των αναλύσεων για τις περιπτώσεις Α) και Β). Υποδηλώνει δηλαδή ότι όλες οι κανέλες που έχουν χαρακτηριστεί ως άγνωστα δείγματα είναι φανερά νοθευμένες σε σχέση με τις κανέλες της κλάσης 1.

Δ) Αναλογία 0-100 % w-e



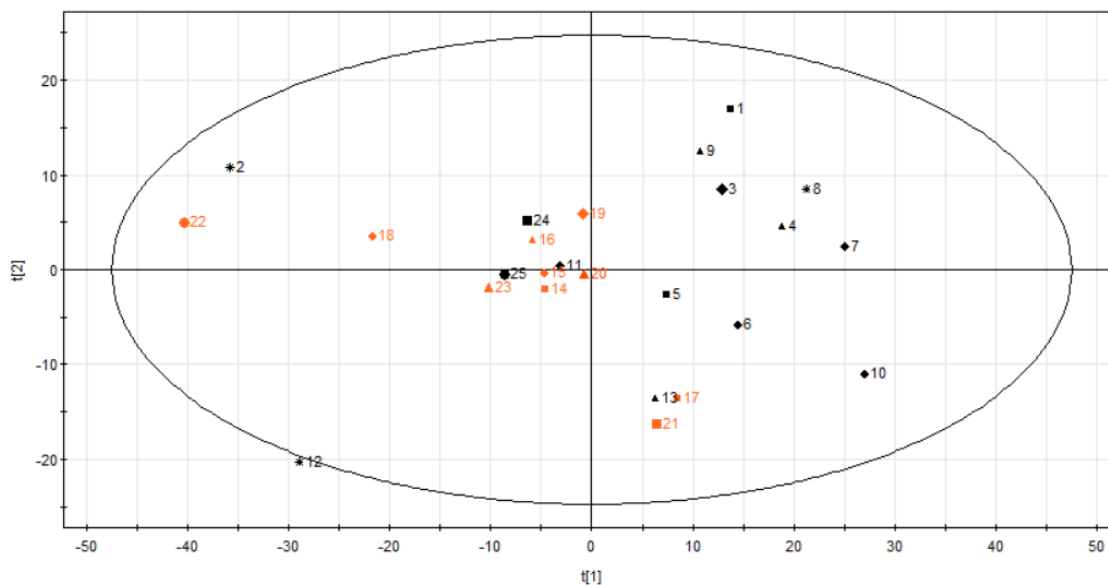
Εικόνα 42. Διάγραμμα μεταβολής τιμών των συντελεστών R2X και Q2 για τις κύριες συστατικές που προκύπτουν για τα 25 δείγματα κανέλας.

Πίνακας 20. Τιμές στατιστικών μεγεθών που προκύπτουν από την ανάλυση.

Κύριες συστατικές	R2X (cum)	Q2 (cum)
6	0,991	0,970

Οι κύριες μεταβλητές που προκύπτουν είναι έξι και οι τιμές των συσσωρευτικών συντελεστών, που φαίνονται στο παραπάνω πίνακα, είναι στα πλαίσια των απαραίτητων συνθηκών για ένα ικανοποιητικό μοντέλο, δηλαδή $R2X > Q2$ και $R2X > 0,9$ και $Q2 > 0,5$.

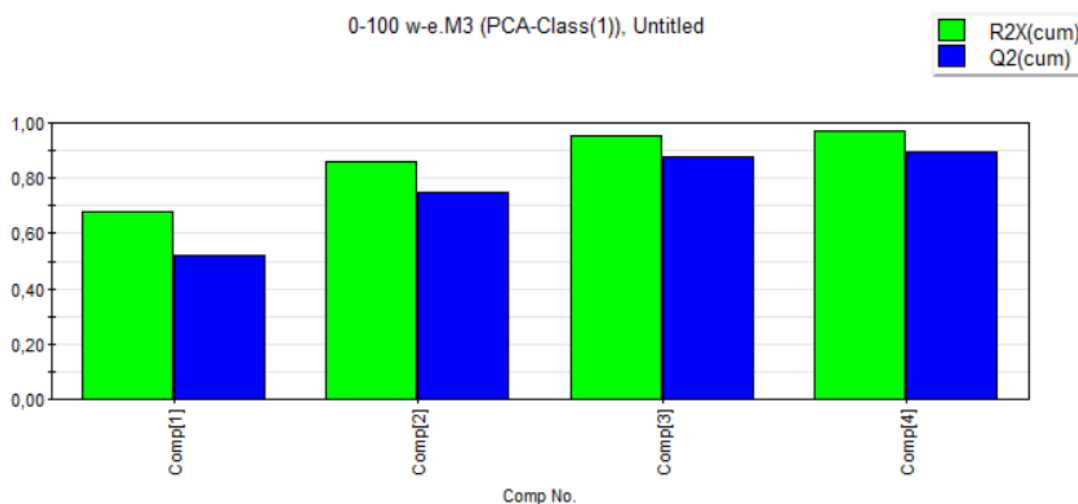
Παρακάτω παρουσιάζεται το Scatter Plot για τα 25 διαφορετικά δείγματα, με τα χρωματισμένα να ανήκουν στο γκρουπ αξιόπιστων κανελών.



Εικόνα 43. Γραφική παράσταση 1^{ης} και 2^{ης} κύριας συνιστώσας για τα 25 δείγματα κανέλας.

Το διαγραμματικό αποτέλεσμα της παρούσας στατιστικής ανάλυσης παρουσιάζει μια ελαφρώς διαφορετική εικόνα σε σχέση με τις προηγούμενες αναλογίες. Τα αξιόπιστα δείγματα παρουσιάζονται πιο διάσπαρτα στο διάγραμμα, υπάρχει έντονη παρουσία σημείων κοντά στην αρχή των δυο αξόνων και παρατηρούνται επίσης αρκετά σημεία που αντιστοιχούν σε άγνωστα δείγματα στο 1^ο τεταρτημόριο. Επιπλέον το δείγμα 12 βρίσκεται οριακά εκτός ελλειπτικής περιοχής και για αυτό το λόγο δεν απομακρύνεται από το μοντέλο και δεν πραγματοποιείται νέα ανάλυση κύριων συνιστωσών σε αυτό το πρώτο στάδιο.

Στη συνέχεια πραγματοποιείται η ανάλυση Class Modeling, η κλάση 1 παραμένει ίδια και ακολουθεί εκ νέου ανάλυση κύριων συνιστωσών. Παρακάτω παρατίθενται τα στατιστικά αποτελέσματα.

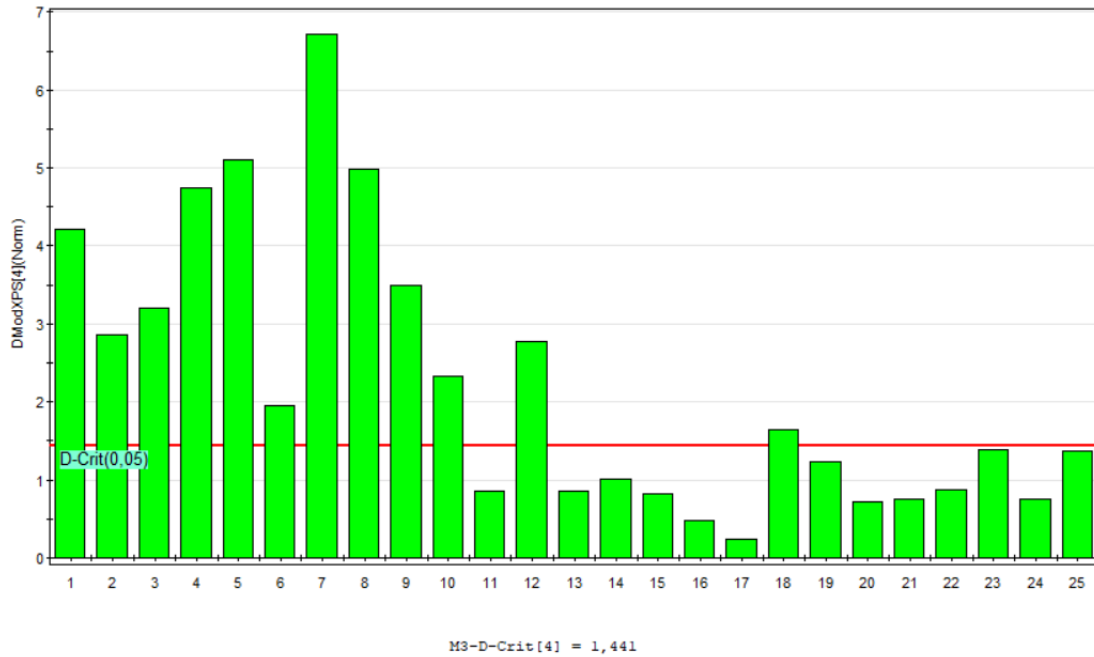


Εικόνα 44. Διάγραμμα μεταβολής τιμών των συντελεστών R2X και Q2 για τις κύριες συνιστώσες που προκύπτουν για τα δείγματα που ανήκουν στη κλάση 1.

Πίνακας 21. Τιμές στατιστικών μεγεθών που προκύπτουν από την ανάλυση.

Κύριες συνιστώσες	R2X (cum)	Q2 (cum)
4	0,973	0,895

Οι κύριες συνιστώσες για τη κλάση 1 είναι 4 και οι τιμές των συσσωρευτικών συντελεστών είναι αποδεκτές, δίνοντας ένα ικανοποιητικό μοντέλο με υψηλή προβλεπτική ικανότητα.



Εικόνα 45. Αντιπροσωπευτικό διάγραμμα του Class Modeling για τα 25 δείγματα κανέλας και την κλάση 1.

Παρατηρείται από το διάγραμμα ότι το αποτέλεσμα της ανάλυσης Class Modeling συνάδει με τις περιπτώσεις Α) και Β). Η κανέλα 18 της κλάσης 1 είναι η μόνη εξ αυτών που ξεπερνάει την κρίσιμη απόσταση $D-Crit=1,441$, δίνοντας στο μοντέλο ευαισθησία 90%. Είναι επίσης ξεκάθαρο ότι οι κανέλες 11, 13, 24 και 25 ανήκουν στην κλάση 1, αφού οι αντίστοιχες στήλες τους βρίσκονται κάτω από την κρίσιμη απόσταση, κάτι που θα εξακριβωθεί από τον ακόλουθο πίνακα τιμών D. Ακριβώς ίδιο αποτέλεσμα παρατηρήθηκε και στην ανάλυση Class Modeling της αναλογίας Α), όσον αφορά τα άγνωστα δείγματα που μπορούν να χαρακτηριστούν πως ανήκουν στη κλάση 1.

Πίνακας 22. Τιμές D των δειγμάτων.

Δείγμα	DModXPS[4] (Norm)
1	4,218
2	2,857
3	3,198
4	4,748
5	5,104
6	1,957
7	6,716
8	4,991
9	3,496
10	2,335
11	0,851
12	2,782
13	0,857
14	1,014
15	0,831
16	0,475
17	0,239
18	1,648
19	1,226
20	0,717
21	0,752
22	0,872
23	1,394
24	0,746
25	1,377

Η προσαρμογή του μοντέλου στα άγνωστα δείγματα είναι ικανοποιητική, αφού 11 από τα 15 άγνωστα δείγματα είναι καταφατικά εκτός κλάσης 1, με αποτέλεσμα η ειδικότητα του μοντέλου να είναι της τάξης του 73,3%.

Συμπεράσματα

- Παρατηρείται μια ικανοποιητική επαναληψιμότητα στα αποτελέσματα, όσον αφορά την ανίχνευση της νοθείας στα δείγματα. Στις αναλογίες διαλύματος νερού:αιθανόλης 100:0 και 0:100 παρατηρούνται τα ίδια αποτελέσματα σχετικά με το ποια άγνωστα δείγματα μπορούν να χαρακτηριστούν μη νοθευμένα, συγκεκριμένα οι κανέλες 11, 13, 24 και 25. Στην αναλογία 50:50 έχουμε παραπλήσια συμπεριφορά, με εξαίρεση την κανέλα 13 η οποία συγκαταλέγεται στο νοθευμένο γκρουπ. Η αναλογία, η οποία δεν εμφανίζει παρόμοια χαρακτηριστικά, είναι η 30:70, αφού κανένα δείγμα δεν ανήκει στην κλάση 1, μέσω της ανάλυσης Class Modeling. Πέραν του ότι έρχεται σε αντίθεση με τις υπόλοιπες αναλύσεις, είναι σχετικά απίθανο τόσα πολλά δείγματα από διαφορετικούς προμηθευτές να είναι τόσο φαινομενικά χαμηλής ποιότητας, δηλαδή μη παραπλήσια στη κλάση 1. Το πρόβλημα μπορεί να έγκειται στην συγκεκριμένη αναλογία διαλύματος, σε σφάλματα κατά τη πειραματική διαδικασία, όπως λανθασμένες ποσότητες διαλυμάτων, κακή διαχείριση των δειγμάτων κανέλας, μη αποδοτική εκχύλιση των δειγμάτων κ.α.
- Δεδομένου ότι τα δείγματα 11, 13, 24 και 25 προέρχονται είτε από έμπιστους προμηθευτές ή από εγκεκριμένες μάρκες κανελών δηλώνει μια συνεργία με τα αποτελέσματα των αναλύσεων και εξακριβώνει τις αρχικές υποθέσεις καθαρότητας των συγκεκριμένων δειγμάτων.
- Δε πρέπει να παραληφθεί σαν παρατήρηση το γεγονός ότι η παραπλήσια συμπεριφορά μεταξύ ορισμένων δειγμάτων, που προήλθαν από διαφορετικό πωλητή, αλλά από την ίδια αγοραστική περιοχή μπορεί να αποτελεί ένδειξη ότι υπάρχει ένας προμηθευτής για τους διάφορους αυτούς πωλητές. Παραδείγματος χάριν πολλά δείγματα που αγοράστηκαν στη περιοχή του Γέρακα έδειξαν μία ομοιότητα σύμφωνα με τις στατιστικές αναλύσεις, παρομοίως και η πλειοψηφία των δειγμάτων από την Ευριπίδου.
- Οι στατιστικές αναλύσεις ναι μεν παρουσίασαν κατά κύριο λόγο μια παραπλήσια συμπεριφορά ως προς την ανίχνευση νοθείας/έλεγχο ποιότητας, αλλά κρίνεται απαραίτητη η ανάλυση μιας πιο ευρείας γκάμας δειγμάτων για πιο αξιόπιστα αποτελέσματα, λόγω του σχετικά μικρού αριθμού δειγμάτων.
- Η κυκλική βολταμετρία είναι ένας σχετικά φτηνός και αποδοτικός τρόπος ανίχνευσης νοθείας. Χαρακτηρίζεται από την απλότητα της ως προς την πειραματική διαδικασία και μπορεί να οδηγήσει σε ικανοποιητικά αποτελέσματα, όπως παρουσιάστηκε παραπάνω. Όμως η χημική πολυπλοκότητα ενός δείγματος όπως η κανέλα μπορεί να προκαλέσει επικαλύψεις στις ρευματικές αποκρίσεις, αλλοιώνοντας την ανάλυση και οδηγώντας σε λανθασμένα στατιστικά πορίσματα

Προτάσεις

- Η αύξηση του πληθυσμού των προς ανάλυση δειγμάτων ήταν εκτός πλαισίου του εφικτού, εξαιτίας της περιορισμένης αγοραστικής περιοχής. Μια πιο ολοκληρωμένη ανάλυση θα απαιτούσε αγορά δειγμάτων από περισσότερες περιοχές, και εκτός Αθηνών, καθώς και πολλαπλασιασμό του πλήθους δειγμάτων της συγκεκριμένης εργασίας.
- Η χρήση πιο εξειδικευμένων ηλεκτροδίων εργασίας (π.χ. boron doped diamond, Pt κ.α.). Συγκεκριμένα το ηλεκτρόδιο εργασίας boron doped diamond (BDD) είναι μια καλή εναλλακτική, εξαιτίας του μεγάλου εύρους ηλεκτρικού δυναμικού, υψηλής σταθερότητας και αντοχής σε υδατικά και μη διαλύματα.
- Μια ικανοποιητική εναλλακτική στην ανίχνευση νοθείας της κανέλας θα μπορούσε να αποτελέσει η φασματομετρία, και συγκεκριμένα η NIRS (Near-infrared spectroscopy), η οποία χρησιμοποιείται συχνά για τον προσδιορισμό της ποιότητας μπαχαρικών, αλλά και άλλων τροφίμων. Ως αναλυτική μέθοδος μπορεί να συνδυαστεί με χημειομετρικές τεχνικές, ώστε να επιτευχθεί ορθή σύγκριση των φασματικών αποτυπωμάτων. Η αναλυτική αυτή μέθοδος είναι σχετικά ακριβής, γρήγορη, μη καταστροφική και φθηνή, οπότε μπορεί να αποτελέσει ισχυρή εναλλακτική της κυκλικής βολταμμετρίας.
- Μία ακόμα αποδοτική δίοδος ανάλυσης μπορεί να αποτελέσει η υγρή χρωματογραφία σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας, ή αλλιώς LC-MS, καθώς πέρα από τον διαχωρισμό των συστατικών του διαλύματος, αντλούνται και ποσοτικά δεδομένα, οδηγώντας στην ταυτοποίηση ουσιών που μπορεί να περιέχει η κανέλα. Γνωρίζοντας ότι τα αυθεντικά δείγματα κανέλας χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη συγκέντρωση ορισμένων ουσιών (π.χ. κινναμικό οξύ), μπορεί να πραγματοποιηθεί καλύτερη σύγκριση των δειγμάτων.
- Μια παράμετρος που αξίζει να εξετασθεί στα δείγματα κανέλας είναι η αντιοξειδωτική τους δράση με πρωτόκολλα DPPH, το οποίο συνδέεται άμεσα με τη ποιότητα του εκάστοτε δείγματος. Το 2,2-διφαινυλ-1-πικρυλυδραζύλιο (DPPH) είναι μια γρήγορη, εύκολη και προσιτή προσέγγιση για τη μέτρηση των αντιοξειδωτικών ιδιοτήτων, που περιλαμβάνει τη χρήση των ελεύθερων ριζών που χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση της δυνατότητας ουσιών να χρησιμεύουν ως προμηθευτές υδρογόνου ή σαρωτές ελεύθερων ριζών (FRS).

Βιβλιογραφία

1. Fortune Business Insights 2024, *Fortune Business Insights website*, accessed 25/5/2024, <https://www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports/spices-and-seasonings-market-101694>
2. Chisholm, Hugh, ed. (1911). "Cinnamon". *Encyclopædia Britannica*. Vol. 6 (11th ed.). Cambridge University Press. p. 376.
3. Mohammadifar, Shamameh (23 August 2010). "The Origin, History and Trade Route of Cinnamon". *Journal for the History of Science*. 8 (1): 37–51.
4. Herodotus, Book 3, sections 3.107-113. Wheeler, James Talboys (1852)
5. Tennent, James Emerson (1860). *Account of the Island of Ceylon*. Vol. 1
6. Braudel, Fernand (1984). *The Perspective of the World: Civilization and Capitalism, 15th–18th Century*. Vol. 3. University of California Press. p. 15.
7. Regiane Ribeiro-Santos, Mariana Andrade, Dayana Madella, Ana Paula Martinazzo, Lívia de Aquino Garcia Moura, Nathália Ramos de Melo, Ana Sanches-Silva (2017). Revisiting an ancient spice with medicinal purposes: Cinnamon. *Trends in Food Science & Technology*, Volume 62, 154-169.
8. Diana Bocco, *How Cinamon Works*, howstuffworks.com, accessed 25/5/2024, <https://science.howstuffworks.com/life/botany/cinnamon1.htm>
9. European Commission. (2010). *COMMISSION DIRECTIVE 2010/69/EU of 22 October 2010 amending the Annexes to European Parliament and Council Directive 95/2/EC on food additives other than colours and sweeteners*. Official Journal the European Union. <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2010:279:0022:0031:EN:PDF>
10. U.S Department of Agriculture. (2018). *Spices, Cinammon, Ground*. <https://fdc.nal.usda.gov/fdc-app.html#/food-details/171320/nutrients>
11. Jayaprakasha, G. K., & Rao, L. J. M. (2011). Chemistry, Biogenesis, and Biological Activities of *Cinnamomum zeylanicum* . *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 51(6), 547–562. <https://doi.org/10.1080/10408391003699550>
12. Vangalapati M, Sree Satya N, Surya Prakash D, Avanigadda S (2012). A review on pharmacological activities and clinical effects of cinnamon species. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*. 3(1), 653–663.
13. National Center for Biotechnology Information (2024). PubChem Compound Summary for CID 637511, Cinnamaldehyde. accessed 25/5/2024, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Cinnamaldehyde>
14. Jane Koukol and Eric E. Conn (1961). The Metabolism of Aromatic Compounds in Higher Plants. *The Journal of Biological Chemistry*, 236(10), 2692-2697. [https://www.jbc.org/article/S0021-9258\(19\)61721-7/pdf](https://www.jbc.org/article/S0021-9258(19)61721-7/pdf)

15. Cheng, Sen-Sung; Liu, Ju-Yun; Tsai, Kun-Hsien; Chen, Wei-June; Chang, Shang-Tzen (2004). Chemical Composition and Mosquito Larvicidal Activity of Essential Oils from Leaves of Different *Cinnamomum osmophloeum* Provenances. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 52(14), 4395–4400. doi:10.1021/jf0497152
16. Cabello Gema, Funkhouser Gary P., Cassidy Juanita, Kiser Chad E., Lane Jim, Cuesta Angel (2013). CO and *trans*-cinnamaldehyde as corrosion inhibitors of 1825, L80-13Cr and N80 alloys in concentrated HCl solutions at high pressure and temperature. *Electrochimica Acta*. 97, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.011>
17. BfR. (2006). *High daily intakes of cinnamon: Health risk cannot be ruled out*. https://www.bfr.bund.de/cm/349/high_daily_intakes_of_cinnamon_health_risk_cannot_be_ruled_out.pdf
18. National Center for Biotechnology Information (2024). PubChem Compound Summary for CID 5282110, Cinnamyl acetate, accessed 25/5/2024, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Cinnamyl-acetate>.
19. Cai X, Wang W, Lin L, He D, Shen Y, Wei W, Wei D (2017-04-01). Cinnamyl Esters Synthesis By Lipase-Catalyzed Transesterification in a Non-Aqueous System. *Catalysis Letters*. 147 (4), 946–952.
20. Rychen, Guido (2017). Safety and efficacy of aryl-substituted primary alcohol, aldehyde, acid, ester and acetal derivatives belonging to chemical group 22 when used as flavourings for all animal species. *EFSA Journal*. 15 (2), 4672–4692.
21. Belsito D, Bickers D, Bruze M, Calow P, Greim H, Hanifin JM, Rogers AE, Saurat JH, Sipes IG, Tagami H (2007). A toxicologic and dermatologic assessment of related esters and alcohols of cinnamic acid and cinnamyl alcohol when used as fragrance ingredients. *Food and Chemical Toxicology*. 45 (Suppl 1): S1–23.
22. National Center for Biotechnology Information (2024). PubChem Compound Summary for CID 444539, Cinnamic Acid, accessed 25/5/2024, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Cinnamic-Acid>.
23. GESTIS Substance Database of the Institute for Occupational Safety and Health, accessed 25/5/2024, <https://gestis.dguv.de/data?name=025910&lang=en>
24. Vogt, T. (2010). Phenylpropanoid Biosynthesis. *Molecular Plant*. 3 (1), 2–20.
25. F. K. Thayer (1925). m-Nitrocinnamic Acid. *Organic Syntheses*. 5 (83).
26. Shahira M. Ezzat, Mahitab H. El Bishbishy, Dina M. El Kersh, Ahmed Zayed, Mohamed A. Salem, Maha M. Salama, *Preparation of Phytopharmaceuticals for the management of Disorders*, (Academic Press, 2020), 129-168.
27. Britannica, The Editors of Encyclopaedia. "cinnamon". *Encyclopedia Britannica*, 10 May. 2024, <https://www.britannica.com/plant/cinnamon>, accessed 25/5/2024.

28. Food & Allergy Consulting & Testing Services. (2020). *Coumarin Concern in Cinammon*, <https://www.factssa.com/news/coumarin-concern-in-cinnamon/>.
29. Fahlbusch, Karl-Georg; Hammerschmidt, Franz-Josef; Panten, Johannes; Pickenhagen, Wilhelm; Schatkowski, Dietmar; Bauer, Kurt; Garbe, Dorothea; Surburg, Horst (2003). Flavors and Fragrances. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. doi: 10.1002/14356007.a11_141
30. Lončar M., Jakovljević M., Šubarić D., Pavlič M., Buzjak Služek V., Cindrić I., Molnar M. Coumarins (2020) in Food and Methods of Their Determination. *Foods*. doi: 10.3390/foods9050645.
31. Raina, V. K., Srivastava, S. K., & Syamasundar, K. V. (2001). Essential oil composition of *Cinnamomum zeylanicum* Blume leaves from South India. *Flavour and Fragrance Journal*. 16(6), 374-376.
32. Ohtani, Y., et al. (2003). Histological observation of powdered turmeric and cinnamon bark. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi*. 44(5), 302-306.
33. Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6th edition (Boston, Massachusetts: Cengage Learning, 2007), 712-713, 751, 796-797, 820-821, 842-848, 853-854.
34. Dr. Deepak 2014, *Electro-Analytical Methods of Analysis*, Lab-training.com, accessed 25/5/2024, <https://lab-training.com/electro-analytical-methods/>
35. Kabita Sharma 2023, *Potentiometry: Principle, Types, Electrodes, Advantages*, science-info.com, accessed 25/5/2024, <https://thechemistrynotes.com/potentiometry-types-electrodes-advantages/>.
36. Chemicool Dictionary 2020, *Coulometry*, chemicool.com, accessed 25/5/2024, <https://www.chemicool.com/definition/coulometry.html>.
37. S.B. Adeloju, *Encyclopedia of Analytical Science*, 2nd Edition, 2005
38. A. Bond, *Broadening Electrochemical Horizons: Principles and Illustration of Voltammetric and Related Techniques* (New York: Oxford, 2003)
39. C. M. A. Brett, A. M. Oliveira Brett in *Encyclopedia of Electrochemistry*, A. J. Bard, M. Stratmann, eds., Vol.3, Instrumentation and Electroanalytical Chemistry, P. Unwin, ed. (New York: Wiley, 2002), p.105-124.
40. Nur Jannati Ramjam and Khairul Nizam Mohamed (2021). Optimization of Dissolved Fe(III) Determination in Coastal Water by Using Electrochemistry Approach and 2, 3- Dihydroxynaphthalene as the Binding Ligand. *International Journal of Electrochemical Science*, 16, 1-18, DOI:[10.20964/2021.09.04](https://doi.org/10.20964/2021.09.04).
41. R.K. Franklin, S.M. Martin, T.D. Strong, R.B. Brown in Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, 2016
42. Scholz, F. Voltammetric techniques of analysis: the essentials. *ChemTexts* 1, 17 (2015)
43. Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed, (Hoboken: Wiley, 1980)

44. LibreTexts Chemistry website, *Cyclic Voltammetry*, accessed 25/5/2024
https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_%28Analytical_Chemistry%29/Instrumentation_and_Analysis/Cyclic_Voltammetry
45. G. Hanrahan, J. Zhu, S. Gibani, D.G. Patil, *Encyclopedia of Analytical Science*, 2005