



**ΑΝΩΤΑΤΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ
ΙΔΡΥΜΑ ΚΑΛΑΜΑΤΑΣ**

ΣΧΟΛΗ ΣΤΕΓ

ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ

**ΑΕΡΙΟΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ
ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ ΒΙΝΥΛΟΧΛΩΡΙΔΙΟΥ
ΜΕ ΥΓΡΑ ΤΡΟΦΙΜΑ**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Σπουδαστής: ΔΡΟΥΤΚΑΝΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ 2002185

Επιβλέπων: ΦΑΡΜΑΚΗΣ ΛΑΜΠΡΟΣ ΧΗΜΙΚΟΣ

2011-2012



**ΑΝΩΤΑΤΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ
ΙΔΡΥΜΑ ΚΑΛΑΜΑΤΑΣ**

ΣΧΟΛΗ ΣΤΕΓ

ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ

**ΑΕΡΙΟΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ
ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ ΒΙΝΥΛΟΧΛΩΡΙΔΙΟΥ
ΜΕ ΥΓΡΑ ΤΡΟΦΙΜΑ**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Σπουδαστής: ΔΡΟΥΓΚΑΝΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ 2002185

Επιβλέπων: ΦΑΡΜΑΚΗΣ ΛΑΜΠΡΟΣ ΧΗΜΙΚΟΣ

2011-2012

Περιεχόμενα

Περίληψη	4
Abstract	5
Κεφάλαιο 1	6
1. Οι συσκευασίες των τροφίμων	6
1.1. Εισαγωγή.....	6
1.2. Ο ρόλος της συσκευασίας των τροφίμων	8
1.3. Υλικά που χρησιμοποιούνται για τις συσκευασίες των τροφίμων	9
1.3.1. Πλαστικά υλικά για τη συσκευασία των τροφίμων.....	13
Κεφάλαιο 2	21
2. Οι πλαστικές συσκευασίες των τροφίμων	21
2.1. Εισαγωγή.....	21
2.2. Το πολυβινυλοχλωρίδιο.....	22
2.3. Παραγωγή πολυβινυλοχλωριδίου.....	23
2.3.1. Το μονομερές βινυλοχλωρίδιο	23
2.3.1.1. Η παραγωγή του μονομερούς βινυλοχλωριδίου	23
2.3.1.2. Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του μονομερούς βινυλοχλωριδίου	25
2.3.1.3. Οι επιπτώσεις του μονομερούς βινυλοχλωριδίου στην ανθρώπινη υγεία.....	26
2.3.2. Ο πολυμερισμός του μονομερούς βινυλοχλωριδίου προς πολυβινυλοχλωρίδιο	27
2.3.3. Η χρήση προσθέτων στο πολυβινυλοχλωρίδιο	30
2.3.4. Οι ιδιότητες του πολυβινυλοχλωριδίου και των προϊόντων του	32
Κεφάλαιο 3	35
3. Η μετανάστευση του βινυλοχλωριδίου από τις πλαστικές συσκευασίες στα υγρά τρόφιμα	35
3.1. Εισαγωγή.....	35
3.2. Μετανάστευση ουσιών από τις πλαστικές συσκευασίες στα τρόφιμα	36
3.2.1. Ο μηχανισμός μετανάστευσης ουσιών από τα υλικά συσκευασίας στα υγρά τρόφιμα... ..	37
3.2.2. Παράγοντες που επηρεάζουν τη μετανάστευση ουσιών από τις πλαστικές συσκευασίες στα τρόφιμα.....	40
3.3. Νομοθεσία σχετικά με τη μετανάστευση επιβλαβών ουσιών στα τρόφιμα.....	43
Κεφάλαιο 4	46
4. Αέρια χρωματογραφία	46
4.1. Εισαγωγή στη χρωματογραφία.....	46
4.1.1. Ταξινόμηση των χρωματογραφικών τεχνικών	46
4.2. Η αέρια χρωματογραφία.....	48
4.3. Αεριοχρωματογραφική ανάλυση μη πτητικών ενώσεων.....	57
4.3.1. Ανάστροφη αέρια χρωματογραφία.....	58
4.3.2. Αέρια χρωματογραφία πυρόλυσης.....	58
Κεφάλαιο 5	60
5. Μελέτη της αλληλεπίδρασης του βινυλοχλωριδίου με υγρά τρόφιμα με τη βοήθεια της αέριας χρωματογραφίας	60

5.1. Εισαγωγή.....	60
5.2. Μελέτες σχετικά με την μετανάστευση του μονομερούς βινυλοχλωριδίου στα υγρά τρόφιμα	60
Κεφάλαιο 6.....	70
6. Συμπεράσματα - Προτάσεις.....	70
Βιβλιογραφία.....	73

Περίληψη

Ο ρόλος της συσκευασίας των τροφίμων είναι πολλαπλός. Αναμφίβολα, τα οφέλη που απορρέουν από τη συσκευασία των τροφίμων είναι πάρα πολλά, καθώς προστατεύει τα συσκευασμένα τρόφιμα από αλλοιώσεις που προκαλούν εξωτερικοί παράγοντες, όπως το φως, η υγρασία, το οξυγόνο, οι διάφοροι μικροοργανισμοί, οι οσμές κ.α. Ωστόσο, η μεταφορά χημικών ουσιών από τη συσκευασία στα τρόφιμα μπορεί να έχει αρνητικό αντίκτυπο στην ποιότητα και στην ασφάλεια των τροφίμων, απειλώντας σε αρκετές περιπτώσεις την υγεία των καταναλωτών. Συνεπώς, καθίσταται αναγκαία η μελέτη και ο έλεγχος της μεταφοράς των διαφόρων χημικών ουσιών από τα υλικά συσκευασιών προς τα τρόφιμα. Τα τελευταία χρόνια η έρευνα πάνω σε αυτόν τον τομέα κερδίζει ολοένα και περισσότερο έδαφος. Η βιομηχανία συσκευασίας τροφίμων σε συνεργασία με τη βιομηχανία παραγωγής τροφίμων ερευνούν τον τρόπο με τον οποίο συγκεκριμένα υλικά συσκευασίας αλληλεπιδρούν με τα τρόφιμα.

Οι πλαστικές συσκευασίες χρησιμοποιούνται ευρύτατα στον τομέα της συσκευασίας των τροφίμων, κυρίως λόγω του χαμηλού κόστους, του χαμηλού βάρους και των ιδιοτήτων τους. Ωστόσο, ένα βασικό μειονέκτημα τους είναι η ύπαρξη χημικών ουσιών (π.χ. πρόσθετα, μονομερή ή ολιγομερή), οι οποίες μεταναστεύουν από το πλαστικό στα τρόφιμα. Οι ουσίες αυτές σε πολλές περιπτώσεις επηρεάζουν αρνητικά τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του τροφίμου (γεύση, άρωμα, χρώμα κ.α.) καθώς και την υγεία των καταναλωτών, αφού πρόκειται στην πλειοψηφία τους για ουσίες με τοξική δράση.

Στόχος της παρούσας εργασίας αποτελεί η μελέτη της αλληλεπίδρασης του βινυλοχλωριδίου που περιέχεται στις πλαστικές συσκευασίες με τα υγρά τρόφιμα, με τη βοήθεια της αέριας χρωματογραφίας.

Abstract

The role of food packaging is multidimensional. Undoubtedly, the benefits of food packaging are too many, as it protects packed food from spoilage resulted from external factors such as light, moisture, oxygen, various microorganisms, odors, etc. However, the transfer of chemical substances from packaging to food could probably have adverse impact on food quality and safety, threatening in many cases the health of consumers. Therefore, the study and the control of chemical substances migration from packaging to food are necessary. During last years, research in this field gains continuously more ground. Food packaging industry in collaboration with food industry investigate the interaction between specific packaging materials and foodstuffs.

Plastic packaging is widely used in the sector of food packaging, mainly because of their low cost, low weight and remarkable properties. However, their major drawback is the existence of chemical substances (e.g. additives, monomers or oligomers), that migrate from plastic to food. Usually, these substances adversely affect the organoleptic characteristics of food (taste, aroma, color, etc.) and consumer health, as they are, in majority, substances with toxic effect.

The study of the vinyl chloride interaction from plastic packaging with liquid foodstuffs, using gas chromatography, constitutes the aim of this work.

1. Οι συσκευασίες των τροφίμων

1.1. Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια τεράστια πρόοδος έχει σημειωθεί στον τομέα έρευνας και ανάπτυξης για ασφαλέστερους τρόπους συσκευασίας των τροφίμων. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στην επιλογή των υλικών συσκευασίας για τα διάφορα τρόφιμα, λαμβάνοντας σοβαρά υπόψη την αλληλεπίδραση μεταξύ των υλικών της συσκευασίας και των τροφίμων καθώς και την περιβαλλοντική επίδραση των διαφόρων υλικών συσκευασίας.

Ο τομέας της συσκευασίας των τροφίμων έχει παρουσιάσει σημαντικές καινοτόμες εξελίξεις, ιδιαίτερα τα τελευταία 200 χρόνια, τονίζοντας την ανάγκη της ανθρωπότητας να εξασφαλίζει τροφή για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, διατηρώντας την ποιότητα του τροφίμου και προστατεύοντας την υγεία του καταναλωτή.

Αναμφίβολα, οι απαιτήσεις για εξασφάλιση τροφής στους στρατιώτες κατά τη διάρκεια των πολέμων επιτάχυναν τις εξελίξεις στον τομέα της συσκευασίας των τροφίμων. Χαρακτηριστικά αναφέρεται, η εφεύρεση της κονσέρβας στη Γαλλία του Ναπολέοντα και η παραγωγή χάρτινων δοχείων για την συσκευασία κυρίως του γάλακτος και του τυριού, λόγω έλλειψης λευκοσίδηρου, κατά τη διάρκεια του Πρώτου Παγκοσμίου Πολέμου.

Η προστασία της ποιότητας των τροφίμων και η διατήρηση σωστών συνθηκών υγιεινής αποτελούν τις κινητήριες δυνάμεις για την ανάπτυξη στον τομέα της τεχνολογίας των τροφίμων και των συσκευασιών. Οι σημαντικότερες εξελίξεις στον τομέα της συσκευασίας των τροφίμων αναφέρονται συνοπτικά στη συνέχεια (Coles, 2003):

- Το 1809 στη Γαλλία ο Nicolas Appert ανακάλυψε τη θερμική συντήρηση των τροφίμων μέσα σε ερμητικά κλειστά γυάλινα βάζα, ενώ το 1810 ο Peter Durand κατασκεύασε τα πρώτα αποθηκευτικά δοχεία από λευκοσίδηρο. Το 1852 ο Francis Wolle ανέπτυξε την πρώτη μηχανή για την κατασκευή χάρτινης σακούλας στην Πενσυλβάνια των Η.Π.Α.

- Το 1871 ο Albert L. Jones στις Η.Π.Α. κατοχύρωσε με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας τη χρήση των κυματοειδών υλικών για τη συσκευασία των τροφίμων. Το 1879, ο Robert Gair στη Νέα Υόρκη ανέπτυξε την πρώτη μηχανή για την κατασκευή αναδιπλούμενων χαρτοκιβωτίων.
- Το 1903 ο Michael Owens εγκατέστησε το πρώτο αυτοματοποιημένο εργοστάσιο παραγωγής γυάλινων φιαλών στις Η.Π.Α..
- Η είσοδος των πλαστικών υλικών για τη συσκευασία των τροφίμων έγινε κατά τη διάρκεια του 2^{ου} Παγκοσμίου Πολέμου.
- Το 1956 η εταιρεία Tetra Pak κατασκεύασε την πρώτη χάρτινη συσκευασία γάλακτος με χαρτόνι καλυμμένο με χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο.
- Το 1973 η εταιρεία Du Pont κατασκεύασε την πρώτη πλαστική φιάλη από PET για τη συσκευασία αεριούχων ποτών, αναψυκτικών, νερού κλπ..

Οι τελευταίες εξελίξεις στον τομέα της συσκευασίας των τροφίμων αφορούν στη χρήση πολυστρωματικών μεμβρανών (laminates), μεμβρανών συνεξώθησης (co-extruded films), συσκευασίες σε κενό αέρος, συσκευασίες τροποποιημένης ατμόσφαιρας, 'ενεργές' συσκευασίες, χρήση νανοϋλικών κ.α.

Σύμφωνα με την οδηγία 94/62/EK του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 20^{ης} Δεκεμβρίου 1994 για τις συσκευασίες και τα απορρίμματα συσκευασίας, η συσκευασία διακρίνεται σε τρεις κατηγορίες:

- *Πρωτογενής συσκευασία ή συσκευασία προς πώληση:* η συσκευασία αυτή έρχεται σε άμεση επαφή με το τρόφιμο και είναι σχεδιασμένη κατά τρόπο που να αποτελεί στο σημείο αγοράς, χωριστή μονάδα προς πώληση στον τελικό χρήστη ή καταναλωτή.
- *Δευτερογενής συσκευασία ή ομαδοποιημένη συσκευασία:* η συσκευασία αυτή αποτελείται από πρωτογενείς συσκευασίες. Η δευτερογενής συσκευασία δεν έρχεται σε άμεση επαφή με το τρόφιμο, αλλά διευκολύνει την ασφαλή ομαδοποίηση μεγάλων ποσοτήτων πρωτογενών συσκευασιών προς πώληση.
- *Τριτογενής συσκευασία ή συσκευασία μεταφοράς:* η συσκευασία αυτή είναι σχεδιασμένη κατά τρόπο που να διευκολύνει την ασφαλή διακίνηση και μεταφορά είτε πρωτογενών είτε δευτερογενών συσκευασιών. Στις συσκευασίες μεταφοράς δεν συμπεριλαμβάνονται τα εμπορευματοκιβώτια των οδικών, σιδηροδρομικών, θαλάσσιων και αεροπορικών μεταφορών.



Σχήμα 1.1: Οι συσκευασίες των τροφίμων.

1.2. Ο ρόλος της συσκευασίας των τροφίμων

Ο βασικός ρόλος της συσκευασίας των τροφίμων είναι η προστασία της ποιότητας του προϊόντος και της υγείας των καταναλωτών, καθιστώντας τα παράλληλα πιο ελκυστικά, πιο εύκολα στη χρήση τους και στη μεταφορά τους. Ο ρόλος της συσκευασίας των τροφίμων είναι πολυδιάστατος καθώς καλείται με το μικρότερο δυνατό κόστος να προσελκύσει νέους καταναλωτές, να δώσει τις απαραίτητες πληροφορίες και να συμβάλλει στην προστασία του περιβάλλοντος (Τυρπένος, n.d.; Coles, 2003; Marsh & Bugusu, 2007). Αναμφίβολα, η προστασία και η συντήρηση του τροφίμου μέχρι την κατανάλωσή του, μειώνει σημαντικά τον όγκο των απορριμμάτων σε σύγκριση με τα απορρίμματα που δημιουργούν τα ακατάλληλα για κατανάλωση τρόφιμα.

Η συσκευασία των τροφίμων θα πρέπει να επιβραδύνει την υποβάθμιση της ποιότητας του προϊόντος επεκτείνοντας τη διάρκεια ζωής του. Παράλληλα, θα πρέπει να προστατεύει το προϊόν από την επίδραση εξωτερικών παραγόντων (χημικών, φυσικών και βιολογικών). Για παράδειγμα, η συσκευασία θα πρέπει να αποτρέπει την επίδραση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου του αέρα καθώς και άλλων αερίων, της υγρασίας και του φωτός (ορατό, υπέρυθρο ή υπεριώδες) (Brody, et al., 2008). Τρόφιμα πλούσια σε πτητικά αρωματικά συστατικά θα πρέπει να αποθηκεύονται σε συσκευασίες μη περατές από αυτά, ώστε να διατηρείται αναλλοίωτο το άρωμα του προϊόντος. Παράλληλα, η συσκευασία θα πρέπει να προστατεύει το τρόφιμο από την πρόσληψη οσμών από το περιβάλλον.

Η συσκευασία θα πρέπει να αποτελεί εμπόδιο στην επιμόλυνση των τροφίμων από μικροοργανισμούς, παθογόνους ή μη, η οποία οδηγεί στην αλλοίωση των

τροφίμων θέτοντας σε κίνδυνο την υγεία των καταναλωτών. Παράλληλα, η συσκευασία θα πρέπει να προστατεύει το προϊόν από τις μηχανικές καταπονήσεις και φθορές, τις οποίες υφίσταται κατά τη διάρκεια της μεταφοράς από το σημείο παραγωγής στο σημείο πώλησης. Η διατήρηση της συσκευασίας σε άψογη κατάσταση εμποδίζει την προσβολή του τροφίμου από εξωτερικούς παράγοντες. Αναμφίβολα, οι ιδιότητες των υλικών συσκευασίας είναι αυτές που καθορίζουν σε σημαντικό βαθμό την αντοχή της συσκευασίας (Brody, et al., 2008).

Επίσης, η συσκευασία παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην απόφαση του καταναλωτή να αγοράσει το προϊόν και κατ'επέκταση στην προσπάθεια των εταιρειών παραγωγής τροφίμων να προωθήσουν τα προϊόντα τους στην αγορά. Η συσκευασία θα πρέπει να προσελκύει την προσοχή των καταναλωτών μέσα από μια τεράστια ποικιλία παρόμοιων προϊόντων και να επηρεάζει την τελική τους απόφαση. Ο σχεδιασμός της συσκευασίας αποκτά ολοένα και μεγαλύτερη σημασία για τις εταιρείες παραγωγής τροφίμων, καθώς η συσκευασία αποτελεί έναν τρόπο διαφήμισης του προϊόντος και επικοινωνίας με τον καταναλωτή. Συνεπώς, η συσκευασία παίζει καθοριστικό ρόλο στο επικοινωνιακό marketing και θεωρείται ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζει την αγοραστική απόφαση των καταναλωτών (Marsh & Bugusu, 2007; Τερζίδου, 2011).

Η επισήμανση των τροφίμων, μέσω των ετικετών που φέρουν στις συσκευασίες τους, είναι απαραίτητη και θα πρέπει να ενημερώνει τους καταναλωτές σχετικά με τη σύνθεση του προϊόντος και τη περιεκτικότητά του σε βασικά συστατικά, τον παρασκευαστή, τη διατροφική του αξία, τον τρόπο χρήσης του καθώς και την ημερομηνία ελάχιστης διατηρησιμότητας του (Τυρπένος, n.d.). Ο στόχος των ετικετών στις συσκευασίες των τροφίμων είναι να βοηθήσουν τους καταναλωτές να επιλέξουν το κατάλληλο για αυτούς τρόφιμο.

1.3. Υλικά που χρησιμοποιούνται για τις συσκευασίες των τροφίμων

Η σωστή επιλογή των υλικών για τις συσκευασίες σε συνδυασμό με τις τεχνολογίες που εφαρμόζονται κατά την επεξεργασία των τροφίμων, συμβάλλουν στη διατήρηση της ποιότητας του τροφίμου μέχρι την κατανάλωσή του.

Σύμφωνα με τον κανονισμό 1935/2004 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 27^{ης} Οκτωβρίου 2004 σχετικά με *‘τα υλικά και αντικείμενα που*

προορίζονται να έρθουν σε επαφή με τρόφιμα', τα υλικά για να είναι κατάλληλα για τη συσκευασία των τροφίμων θα πρέπει να διασφαλίζουν ότι δεν θέτουν σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία και δεν επιφέρουν απαράδεκτη μεταβολή στη σύσταση των τροφίμων ή αλλοίωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών τους.

Γενικά, τα υλικά συσκευασίας θα πρέπει να πληρούν κάποια βασικά κριτήρια προκειμένου να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή των συσκευασιών. Συνοπτικά αναφέρεται ότι κάθε υλικό συσκευασίας θα πρέπει (FAO, n.d.): (α) να 'εμποδίζει' την ποιοτική υποβάθμιση των τροφίμων λόγω της επίδρασης εξωτερικών παραγόντων, (β) να αντέχει στις μηχανικές καταπονήσεις και φθορές, (γ) να μην είναι τοξικό, (δ) να έχει χαμηλό κόστος, (ε) να είναι φιλικό προς το περιβάλλον και (στ) να είναι συμβατό με τον τρόπο επεξεργασίας των τροφίμων.

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο στις συσκευασίες τροφίμων είναι το γυαλί, το χαρτί/χαρτόνι, το μέταλλο και τα πλαστικά (Marsh & Bugusu, 2007). Ωστόσο, σε πολλές περιπτώσεις είναι δυνατός ο συνδυασμός περισσότερων από ένα υλικά, με στόχο την παρασκευή ενός υλικού που να συνδυάζει τις ιδιότητες των επιμέρους υλικών. Χαρακτηριστικά αναφέρονται τα λαμιναρισμένα υλικά συσκευασίας, τα οποία είναι κατασκευασμένα από διάφορα στρώματα απλών υλικών συσκευασίας όπως χαρτί, πλαστικά φιλμ, λεπτά μεταλλικά φύλλα και χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο στις συσκευασίες γάλακτος, χυμών κ.α..

Γυαλί

Το γυαλί ως υλικό συσκευασίας χρησιμοποιείται ευρύτατα με το πέρασμα των χρόνων. Η πρώτη γυάλινη συσκευασία πιστεύεται ότι χρησιμοποιήθηκε το 1500 π.Χ. (Jenkin, 2009). Οι κυριότεροι λόγοι για τους οποίους το γυαλί χρησιμοποιείται στις συσκευασίες των τροφίμων είναι (Marsh & Bugusu, 2007): (α) η αδιαπερατότητα του σε υγρά και αέρια, (β) η χημική αδράνεια του με τα συστατικά των τροφίμων, (γ) η δυνατότητα θερμικής επεξεργασίας των τροφίμων μετά τη συσκευασία τους, (δ) η αντοχή στη διάβρωση, (ε) η δυνατότητα ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης μετά από κατάλληλο καθαρισμό. Αναμφίβολα, οι γυάλινες συσκευασίες προσελκύουν τους καταναλωτές είτε λόγω των εντυπωσιακών χρωμάτων και σχημάτων, είτε λόγω της διαφάνειας, η οποία επιτρέπει την ορατότητα του περιεχομένου τους. Ωστόσο, τα βασικότερα μειονεκτήματα του γυαλιού ως υλικό συσκευασίας είναι η ευθραυστότητα του (λόγω κρούσης, συμπίεσης, μεγάλης εσωτερικής πίεσης και

απότομης μεταβολής της θερμοκρασίας) καθώς και το μεγάλο βάρος ανά μονάδα επιφάνειας.

Μέταλλο

Η μεταλλική συσκευασία των τροφίμων ξεκίνησε το 19^ο αιώνα με την ανακάλυψη και κατασκευή της πρώτης κονσέρβας. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα από τη χρήση μεταλλικών συσκευασιών αφορούν (Page, et al., 2003): (α) στην αντοχή σε μηχανικές καταπονήσεις, φθορές και υψηλές θερμοκρασίες, (β) στην αδιαπερατότητα τους από την υγρασία, το φως και άλλους εξωτερικούς παράγοντες, (γ) στη σχετικά χαμηλή τοξικότητα και (δ) στη δυνατότητα μακροχρόνιας συντήρησης και προστασίας της ποιότητας του προϊόντος.

Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο ως υλικά συσκευασίας είναι το αλουμίνιο και ο χάλυβας. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η μεταλλική επιφάνεια, η οποία έρχεται σε επαφή με το τρόφιμο, επικαλύπτεται με μια ρητίνη ή πολυμερική μεμβράνη, ώστε να αποφευχθεί η αλληλεπίδραση μεταξύ του μετάλλου και του τροφίμου (Page, et al., 2003).

Το αλουμίνιο, που συνήθως χρησιμοποιείται για την κατασκευή κονσερβών, αλουμινόχαρτου ή λαμιναρισμένων συσκευασιών από χαρτί ή πλαστικό, παράγεται από το ορυκτό βωξίτης και είναι σχετικά ελαφρύ και εύκαμπτο. Η προσθήκη όμως μαγνησίου και μαγγανίου αυξάνει σημαντικά τη μηχανική αντοχή του αλουμινίου. Ωστόσο, το αλουμίνιο είναι εξαιρετικά ανθεκτικό στη διάβρωση, περιορίζοντας σημαντικά τις επιπτώσεις του αέρα, της υγρασίας, της θερμοκρασίας, του φωτός και άλλων εξωτερικών παραγόντων στην ποιότητα του τροφίμου.

Το αλουμίνιο αποτελεί μια από τις σημαντικότερες πρώτες ύλες στον κλάδο της συσκευασίας, λόγω της ευκολίας στη μορφοποίησή του, της δυνατότητας εκτύπωσης στην επιφάνεια του και της ανακύκλωσης του. Τα κυριότερα μειονεκτήματα του αλουμινίου είναι το υψηλό κόστος του και η μικρότερη μηχανική αντοχή του σε σύγκριση με άλλα μέταλλα (Page, et al., 2003). Το αλουμίνιο χρησιμοποιείται ευρύτατα για τη συσκευασία αεριούχων ποτών, αναψυκτικών, χυμών, τροφίμων, κρεατοσκευασμάτων, θαλασσινών κ.α..

Ο χάλυβας που χρησιμοποιείται για την κατασκευή φύλλων λευκοσίδηρου και επιχρωμιωμένου χάλυβα έχει μικρή περιεκτικότητα σε άνθρακα και η σύνθεσή του έχει σημαντική επίδραση στις μηχανικές ιδιότητες των υλικών αυτών και στην

αντοχή τους έναντι στη διάβρωση. Πιο συγκεκριμένα, τα φύλλα χάλυβα επικαλύπτονται είτε με ένα λεπτό στρώμα κασσίτερου, όποτε παράγεται ο λευκοσίδηρος, είτε με ένα λεπτό στρώμα χρωμίου, οπότε παράγεται ο επιχρωμιωμένος χάλυβας. Η επικάλυψη του χάλυβα με τα υλικά αυτά έχει ως στόχο την προστασία του χάλυβα από την διάβρωση, λόγω της άμεσης επαφής του με τα τρόφιμα και το οξυγόνο του αέρα. Ωστόσο, για να αυξηθεί η αντίσταση του χάλυβα στη διάβρωση, εκτός από την επικάλυψη, υφίσταται επίχριση με κατάλληλες ενώσεις (π.χ. βερνίκια, λάκες κ.α.) (Marsh & Bugusu, 2007).

Ο λευκοσίδηρος παρουσιάζει πολύ καλή αντίσταση στη διάβρωση, είναι αδιαπέραστος σε αέρια, υγρασία, φως, οσμές και ως υλικό θεωρείται κατάλληλο να έρθει σε άμεση επαφή με πολλά προϊόντα, μεταξύ των οποίων αναφέρονται τα φρούτα, οι χυμοί, τα αναψυκτικά, οι τροφές σε σκόνη κ.α. Επίσης, οι συσκευασίες από λευκοσίδηρο θεωρούνται κατάλληλες για την αποθήκευση τροφίμων που πρόκειται να επεξεργαστούν θερμικά. Μεταξύ των πλεονεκτημάτων του λευκοσίδηρου αναφέρονται η εύκολη μεταφορά και αποθήκευσή του, λόγω του χαμηλού βάρους και της αντοχής του σε μηχανικές καταπονήσεις και φθορές, καθώς και η δυνατότητα ανακύκλωσης του (Page, et al., 2003; Marsh & Bugusu, 2007). Οι ιδιότητες του επιχρωμιωμένου χάλυβα ως υλικό συσκευασίας δεν διαφέρουν σημαντικά από τις ιδιότητες του λευκοσίδηρου (Marsh & Bugusu, 2007).

Χαρτί/Χαρτόνι

Μία από τις πρώτες αναφορές σχετικά με τη χρήση του χαρτιού ως υλικό συσκευασίας για τα τρόφιμα αφορούν ένα δίπλωμα ευρεσιτεχνίας, το οποίο δόθηκε το 1665 στον Charles Hildeyerd (Kirwan, 2003). Ωστόσο, η χρήση του χαρτιού ως υλικό συσκευασίας παρουσίασε αλματώδη ζήτηση και εφαρμογή στα τέλη του 19^{ου} αιώνα λόγω της βιομηχανικής ανάπτυξης.

Αναμφίβολα, η χάρτινη συσκευασία κατέχει το μεγαλύτερο μερίδιο στον τομέα της συσκευασίας. Οι κυριότεροι λόγοι είναι το χαμηλό κόστος, η διαθεσιμότητα, η ευκολία στη διαμόρφωση και η προστασία του περιβάλλοντος, καθώς πρόκειται για ένα βιοαποδομήσιμο υλικό. Οι ιδιότητες του χαρτιού ως υλικό συσκευασίας μπορούν να μεταβληθούν ανάλογα με τη διεργασία παραγωγής, την προσθήκη διαφόρων βελτιωτικών ουσιών κατά τη διάρκεια της κατασκευής του

καθώς και με την επίστρωση των χάρτινων φύλλων με κατάλληλα υλικά (π.χ. κηροί, πλαστικά κ.α.) (Kigwan, 2003).

Το απλό χαρτί δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μακροχρόνια αποθήκευση των τροφίμων καθώς είναι διαπερατό από το φως, την υγρασία, τα διάφορα αέρια και άλλους εξωτερικούς παράγοντες. Για το λόγο αυτό, όταν πρόκειται να χρησιμοποιηθεί ως πρωτογενής συσκευασία υφίσταται τροποποιήσεις, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, με αποτέλεσμα στην αγορά να υπάρχουν διάφορα είδη χαρτιού τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν πλέον ως υλικό συσκευασίας. Χαρακτηριστικά αναφέρεται το χαρτί Kraft, το λαδόχαρτο, το αδιαβροχοποιημένο χαρτί κ.α. Παράλληλα υπάρχουν διάφορα είδη χαρτονιού, μεταξύ των οποίων συμπεριλαμβάνονται το χαρτόνι από λευκασμένο χημικό πολτό, το χαρτόνι από ανακυκλωμένο χαρτί, το χαρτόνι το οποίο είναι επικαλυμμένο με διάφορες ουσίες, το κυματοειδές χαρτόνι κ.α. (Marsh & Bugusu, 2007).

Τα πλαστικά ως υλικά για τη συσκευασία των τροφίμων περιγράφονται αναλυτικά στην επόμενο παράγραφο, καθώς αποτελούν αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας.

1.3.1. Πλαστικά υλικά για τη συσκευασία των τροφίμων

Σύμφωνα με την οδηγία 2002/72/EK της Επιτροπής, της 6^{ης} Αυγούστου 2002 σχετικά με τα πλαστικά υλικά και αντικείμενα που προορίζονται να έρθουν σε επαφή με τρόφιμα, ως 'πλαστικές ύλες' θεωρούνται οι μακρομοριακές οργανικές ενώσεις που λαμβάνονται με πολυμερισμό (πολυμερισμό συμπύκνωσης και προσθήκης) ή οποιαδήποτε παρεμφερή διεργασία από μόρια μικρότερου μοριακού βάρους ή με χημική αλλοίωση φυσικών μακρομορίων. Ουσιαστικά, κάθε πολυμερές «οικοδομείται» από την επαναλαμβανόμενη διασύνδεση πολλών μικρότερων μορίων, τα οποία αποκαλούνται μονομερή. Στον πίνακα 1.1 παρατίθενται ορισμένα από τα σπουδαιότερα μονομερή και τα πολυμερή που σχηματίζονται από αυτά.

Πίνακας 1.1: Ορισμένα από τα σπουδαιότερα μονομερή και τα πολυμερή που σχηματίζονται από αυτά. (Πηγή: McMurty, 1999).

Όνομασία μονομερούς	Εμπορική ή κοινή ονομασία πολυμερούς
Αιθυλένιο	Πολυαιθυλένιο
Προπένιο (προπυλένιο)	Πολυπροπυλένιο
Χλωροαιθυλένιο (βινυλοχλωρίδιο)	Πολυβινυλοχλωρίδιο
Στυρένιο	Πολυστυρένιο

Όπως έχει ήδη αναφερθεί τα πλαστικά ως πολυμερή παράγονται μέσω των αντιδράσεων πολυμερισμού συμπύκνωσης και προσθήκης. Ειδικότερα, ο πολυμερισμός συμπύκνωσης περιλαμβάνει την αντίδραση ανάμεσα σε μονομερείς ενώσεις (π.χ. αλκοόλες, αμίνες, καρβοξυλικά οξέα) με τελικό αποτέλεσμα την παραγωγή του πολυμερούς και την απομάκρυνση συνήθως νερού ή άλλης ένωσης μικρού μοριακού βάρους. Τα πιο γνωστά πολυμερή συμπύκνωσης είναι τα πολυαμίδια, οι πολυεστέρες και οι ρητίνες της φορμαλδεΐδης. Ο πολυμερισμός προσθήκης περιλαμβάνει την προσθήκη χιλιάδων μονομερών, ένα προς ένα, στην άκρη της αλυσίδας χωρίς την απόσπαση ενώσεων μικρού μοριακού βάρους. Το πολυβινυλοχλωρίδιο αποτελεί ένα πολυμερές προσθήκης.

Τα πλαστικά ανάλογα με τη συμπεριφορά τους κατά τη θέρμανση διακρίνονται σε θερμοπλαστικά και θερμοσκληρυνόμενα (EPA, 2011). Πιο συγκεκριμένα, τα θερμοπλαστικά με θέρμανση πάνω από μια ορισμένη θερμοκρασία για κάθε πολυμερές ($T > T_g$, θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως) αποκτούν μεγάλη πλαστικότητα, δηλαδή ευκολία στο να παραμορφωθούν, ενώ όταν ψύχονται ανακτούν τις αρχικές τους ιδιότητες. Τα θερμοπλαστικά υλικά χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο στις συσκευασίες των τροφίμων, καθώς μπορούν εύκολα να μορφοποιηθούν σε πάρα πολλά σχήματα ανάλογα με τις απαιτήσεις του προϊόντος και της αγοράς. Στη κατηγορία αυτή ανήκουν το πολυπροπυλένιο, το πολυαιθυλένιο, το πολυβινυλοχλωρίδιο κ.α. Αντίθετα, τα θερμοσκληρυνόμενα πλαστικά μετά τη θέρμανση δεν ανακτούν τις αρχικές τους ιδιότητες και δεν μορφοποιούνται ξανά με θέρμανση (Marsh & Bugusu, 2007).

Σύμφωνα με σχετικές μελέτες και έρευνες, το 78 % κ.β. των πλαστικών που χρησιμοποιούνται στην Ευρώπη ανήκουν στην κατηγορία των θερμοπλαστικών. Ειδικότερα στην Ελλάδα, το 2002 χρησιμοποιήθηκαν περίπου 515000 τόνοι





πλαστικού, σημειώνοντας αύξηση περίπου 10,9 % σε σύγκριση με το 2001 (Achilias, et al., 2007).

Συνήθως, για τη βελτίωση των φυσικών, χημικών και μηχανικών ιδιοτήτων του τελικού πλαστικού προϊόντος, στο βασικό πολυμερές προστίθενται διάφορες χημικές ουσίες (πρόσθετα). Τα συνήθη πρόσθετα, ανάλογα με το χαρακτηριστικό του πολυμερούς που βελτιώνουν, διακρίνονται σε: (α) πλαστικοποιητές, βελτιώνοντας την ευκαμψία, την ολκιμότητα και την ανθεκτικότητα των πλαστικών, (β) σταθεροποιητές, με στόχο την προστασία του πλαστικού από την ακτινοβολία και την οξειδωση και (γ) πληρωτικά υλικά, για την βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των πλαστικών, όπως η αντίσταση στην τριβή, (δ) χρωστικές ουσίες κ.α.

Τα πλαστικά υλικά χρησιμοποιούνται ευρέως για τη συσκευασία των τροφίμων, λόγω των ιδιοτήτων τους. Πρόκειται για φθηνά, ελαφριά και άθραυστα υλικά, οπότε διευκολύνεται σημαντικά η μεταφορά και η αποθήκευσή τους, μπορούν να μορφοποιηθούν εύκολα σε μια μεγάλη ποικιλία σχημάτων, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό και με άλλα υλικά συσκευασίας όπως χαρτί, μπορούν να ανακυκλωθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για την κατασκευή νέων προϊόντων κλπ. (Kirwan & Strawbridge, 2003). Ωστόσο, το βασικό μειονέκτημα των πλαστικών συσκευασιών είναι η διαπερατότητα τους στο φως, στην υγρασία, στα διάφορα αέρια, στις οσμές κ.α. Δυστυχώς, σύμφωνα με αρκετές μελέτες, έχει διαπιστωθεί η μεταφορά ουσιών (συνήθως επικίνδυνων για την ανθρώπινη υγεία) από το πλαστικό στο τρόφιμο που περιέχεται στη συσκευασία και είναι σε άμεση επαφή.

Τα πλαστικά που χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο στις συσκευασίες των τροφίμων αναφέρονται στον πίνακα 1.2. Σύμφωνα με τη σχετική νομοθεσία, κάθε πλαστική συσκευασία θα πρέπει να φέρει στην ετικέτα της το ειδικό σύμβολο που δηλώνει τον τύπο του πλαστικού από το οποίο είναι κατασκευασμένη. Όπως φαίνεται στον πίνακα 1.2 το σύμβολο αυτό αποτελείται από τρία βέλη σε σχήμα τριγώνου, στο κέντρο του οποίου υπάρχει ένας αριθμός, ενώ συχνά φέρει και το όνομα της πλαστικής ουσίας σε συντομογραφία.

Πίνακας 1.2: Πλαστικά ως υλικά συσκευασίας τροφίμων. (Πηγή: BPF, 2011).

Όνομασία πολυμερούς	Συντομογραφία	Σύμβολο
Τερεφθαλικό Πολυαιθυλένιο (ή πολυεστέρας)	PET	
Υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο	HDPE	
Πολυβινυλοχλωρίδιο	PVC	
Χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο	LDPE	
Πολυπροπυλένιο	PP	
Πολυστυρένιο	PS	
Άλλα πλαστικά (συμπεριλαμβανομένων ακρυλικών, ακρυλονιτρίου και πολυεστέρων)		

Οι πλαστικές συσκευασίες με κωδικό αριθμό 2, 4 και 5 θεωρούνται οι πιο ασφαλείς για την υγεία των καταναλωτών. Ο κωδικός αριθμός 1 κατηγορείται για ορμονικές διαταραχές, ο κωδικός αριθμός 3 για καρκινογενέσεις και καρδιαγγειακά νοσήματα, ο κωδικός αριθμός 6 για καρκινογενέσεις και ο κωδικός αριθμός 7 χαρακτηρίζει τις πλαστικές συσκευασίες ως πάρα πολύ επικίνδυνες για την ανθρώπινη υγεία, λόγω των τοξικών ουσιών που περιέχουν, ανάμεσά τους και η δισφαινόλη-Α (BPA). Παρατηρώντας τον πίνακα 1.2 διαπιστώνουμε ότι οι συσκευασίες από πολυβινυλοχλωρίδιο φέρουν τον κωδικό 3, οπότε αναμφισβήτητα θα πρέπει να περιοριστεί σημαντικά η χρήση τους για τη συσκευασία των τροφίμων.

Τα κυριότερα πλαστικά που χρησιμοποιούνται για τη συσκευασία των τροφίμων αναφέρονται συνοπτικά στη συνέχεια (Kirwan & Strawbridge, 2003; Marsh & Bugusu, 2007).

Πολυαιθυλένιο (PE)

Το πολυαιθυλένιο αποτελεί ένα από τα πιο ευρέως διαδεδομένα πλαστικά που χρησιμοποιούνται για τη συσκευασία των τροφίμων. Το πολυαιθυλένιο ως πολυμερές παράγεται από το αιθυλένιο (μονομερές) με πολυμερισμό προσθήκης και διακρίνεται σε πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας ($0,917-0,930 \text{ g/cm}^3$) (LDPE) και υψηλής πυκνότητας ($0,944-0,965 \text{ g/cm}^3$) (HDPE).

Το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας είναι σκληρό, ανθεκτικό, παρέχει υψηλή προστασία από την υγρασία και τα χημικά, είναι διαπερατό από τα αέρια και εύκολο στη μορφοποίηση του. Χρησιμοποιείται ως υλικό για τη συσκευασία τροφίμων όπως γάλα, νερό, χυμοί, δημητριακά, μαργαρίνες, καφές κ.α.

Το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας είναι εύκαμπτο, ανθεκτικό, παρέχει υψηλή προστασία από την υγρασία όχι όμως και από τα αέρια, και είναι σχετικά διαφανές. Μετατρέπεται πολύ εύκολα σε μεμβράνες και χρησιμοποιείται για την επικάλυψη άλλων υλικών συσκευασίας, όπως το χαρτί. Επίσης, το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας απορροφά πτητικά συστατικά από ορισμένα τρόφιμα με τα οποία έρχεται σε επαφή, οπότε θεωρείται ακατάλληλο για τη συσκευασία χυμών και παρόμοιων τροφίμων.

Πολυπροπυλένιο (PP)

Το πολυπροπυλένιο, όπως και το πολυαιθυλένιο, ανήκει στην ομάδα των πολυολεφινών και παράγεται με πολυμερισμό προσθήκης από το προπυλένιο. Συγκριτικά με το πολυαιθυλένιο, παρουσιάζει καλύτερη αντίσταση στην υγρασία και στα χημικά, είναι ανθεκτικότερο και σκληρότερο. Ως υλικό συσκευασίας θεωρείται κατάλληλο για τη συσκευασία τροφίμων υψηλών θερμοκρασιών, λόγω της θερμικής σταθερότητας του (σημείο τήξεως: 160°C). Το πολυπροπυλένιο χρησιμοποιείται τόσο για εύκαμπτες συσκευασίες (π.χ. συσκευασίες κέτσαπ, ζυμαρικών, μπισκότων) όσο και για δύσκαμπτες συσκευασίες (π.χ. κύπελλα γιαουρτιού, μαργαρίνης).

Ο πολυτερεφθαλικός αιθυλενεστέρας (PET ή PETE) και ο πολυναφθαλινικός αιθυλενεστέρας (PEN) ανήκουν στην ομάδα των πολυεστέρων και παράγονται με πολυμερισμό συμπύκνωσης. Ο πολυεστέρας που χρησιμοποιείται πιο συχνά στις συσκευασίες των τροφίμων είναι ο πολυτερεφθαλικός αιθυλενεστέρας.

Πολυτερεφθαλικός αιθυλενεστέρας (PET)

Ο πολυτερεφθαλικός αιθυλενεστέρας (PET) παρουσιάζει πολύ μικρή διαπερατότητα στους υδρατμούς και σε αέρια, όπως οξυγόνο και διοξείδιο του άνθρακα, σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες και αντοχή σε οξέα, λίπη, έλαια, διαλύτες κ.α. Η διαφάνεια του, ανάλογη με αυτή του γυαλιού, το μικρό βάρος του και η αντοχή του σε υψηλές πιέσεις αποτελούν τους κυριότερους λόγους για τους οποίους χρησιμοποιείται ευρύτατα για τη συσκευασία ανθρακούχων ποτών και αναψυκτικών, μεταλλικού νερού κ.α.

Πολυναφθαλινικός αιθυλενεστέρας (PEN)

Συγκριτικά με τον πολυτερεφθαλικό αιθυλενεστέρα, ο πολυναφθαλινικός αιθυλενεστέρας παρουσιάζει πολύ μικρότερη διαπερατότητα στο διοξείδιο του άνθρακα, στο οξυγόνο και τους υδρατμούς, με πολύ καλύτερη συμπεριφορά σε υψηλές θερμοκρασίες επιτρέποντας είτε τη συσκευασία ζεστών τροφίμων είτε τη θερμική επεξεργασία τους μετά τη συσκευασία. Επίσης, προστατεύει τα τρόφιμα από δυσάρεστες οσμές και γεύσεις. Ωστόσο, το υψηλότερο κόστος του συγκριτικά με αυτό του PET, αποτελεί την κυριότερη αιτία για την περιορισμένη χρήση του στον τομέα της συσκευασίας των τροφίμων.

Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC)

Το πολυβινυλοχλωρίδιο, ένα πολυμερές προσθήκης του βινυλοχλωριδίου, είναι ένα σκληρό, άκαμπτο, όλκιμο, άμορφο και διαφανές υλικό. Παρουσιάζει χαμηλή διαπερατότητα στο οξυγόνο και τους υδρατμούς, και ανθεκτικότητα σε οξέα, βάσεις, έλαια, λίπη κ.α. Με την προσθήκη κατάλληλων πλαστικοποιητών μετατρέπεται σε ένα μαλακό και εύκαμπτο υλικό. Το πλαστικοποιημένο πολυβινυλοχλωρίδιο χρησιμοποιείται για την κατασκευή φιαλών, βάζων, μεμβρανών περιτύλιξης.

Το πολυβινυλοχλωρίδιο αποτελεί αντικείμενο της παρούσας εργασίας, οπότε περισσότερες πληροφορίες σχετικά με τη χρήση του ως υλικό συσκευασίας και τις τυχόν αλληλεπιδράσεις με τα υγρά τρόφιμα, δίνονται στο κεφάλαιο που ακολουθεί.

Πολυβινυλιδενοχλωρίδιο (PVdC)

Το πολυβινυλιδενοχλωρίδιο παράγεται με πολυμερισμό προσθήκης από το βινυλιδενοχλωρίδιο. Πρόκειται για ένα υλικό με εξαιρετική στεγανότητα ενάντια στους υδρατμούς, τα αέρια, τα λίπη κ.α., και αρκετά εύκαμπτο οπότε χρησιμοποιείται σε μορφή μεμβρανών. Ως υλικό χρησιμοποιείται για τη συσκευασία διάφορων τροφίμων όπως πουλερικά, κρεατοσκευάσματα, τυριά, τσάι, καφές κ.α. Επίσης, θεωρείται κατάλληλο για τη συσκευασία προϊόντων που πρόκειται να αποθηκευτούν σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες ή να επεξεργαστούν περαιτέρω θερμικά. Συμπολυμερές βινυλοχλωριδίου-βινυλιδενοχλωριδίου, γνωστό ως Saran, χρησιμοποιείται για την κατασκευή μεμβρανών με πολύ μικρή διαπερατότητα σε αέρια και υδρατμούς.

Πολυστυρένιο (PS)

Το πολυστυρένιο, πολυμερές προσθήκης του στυρενίου, είναι σκληρό και εύθραυστο με σχετικά χαμηλό σημείο τήξεως. Χαρακτηρίζεται από σχετικά υψηλή διαπερατότητα στα αέρια και στους υδρατμούς, οπότε θεωρείται κατάλληλο για την συσκευασία νωπών προϊόντων (π.χ. φρέσκα φρούτα και λαχανικά) προκειμένου να διατηρηθεί η φρεσκάδα τους.

Το πολυστυρένιο, σε αφρώδη μορφή είναι αδιαφανές, άκαμπτο, ελαφρύ με εξαιρετικές θερμομονωτικές ιδιότητες και αντοχή στην πρόσκρουση. Οι ιδιότητες αυτές καθιστούν το αφρώδες πολυστυρένιο κατάλληλο για την κατασκευή κυπέλλων μιας χρήσης (για ζεστά ή κρύα ροφήματα), δίσκων για τη μεταφορά νωπών προϊόντων, όπως κρέας, πουλερικά, φρούτα και λαχανικά, συσκευασιών για τη μεταφορά αυγών κ.α.

Πολυαμίδια (PA)

Τα πολυαμίδια που συνήθως χρησιμοποιούνται για τη συσκευασία των τροφίμων είναι το nylon 6 και nylon 6.6, με μηχανικές και θερμικές ιδιότητες παρόμοιες με αυτές του πολυτερεφθαλικού αιθυλενεστέρα. Χαρακτηρίζονται από εξαιρετική ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες (οπότε χρησιμοποιούνται για τη συσκευασία των τροφίμων που πρόκειται να θερμανθούν περαιτέρω), χαμηλή διαπερατότητα στα αέρια και υψηλή στους υδρατμούς.

Πολυστρωματικά υλικά και μεμβράνες συνεξώθησης

Ως πολυστρωματικά υλικά ορίζονται τα υλικά που κατασκευάζονται από δύο ή περισσότερα εύκαμπτα υλικά (π.χ. χαρτί, πλαστική μεμβράνη, φύλλο αλουμινίου κ.α.). Στόχος η δημιουργία ενός υλικού το οποίο θα παρουσιάζει ιδιότητες αναμφίβολα καλύτερες από τις ιδιότητες των επιμέρους υλικών. Έτσι μια πλαστική μεμβράνη μπορεί να συνδυαστεί είτε με μια άλλη πλαστική μεμβράνη είτε με χαρτί ή/και αλουμίνιο. Αντίθετα, οι μεμβράνες συνεξώθησης σχηματίζονται από δυο ή περισσότερες πλαστικές μεμβράνες χωρίς να συμπεριλαμβάνονται άλλα εύκαμπτα υλικά.

2. Οι πλαστικές συσκευασίες των τροφίμων

2.1. Εισαγωγή

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της καταλληλότητας των πλαστικών υλικών για τη συσκευασία των τροφίμων. Ειδικότερα, θα μελετηθεί η αλληλεπίδραση του μονομερούς βινυλοχλωριδίου με τα υγρά τρόφιμα που περιέχονται στις αντίστοιχες πλαστικές συσκευασίες, καθώς πρόκειται για μια πολύ επικίνδυνη τοξική ουσία.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ως πλαστικά υλικά θεωρούνται οι μακρομοριακές οργανικές ενώσεις που λαμβάνονται με πολυμερισμό ή οποιαδήποτε παρεμφερή διεργασία από μόρια μικρότερου μοριακού βάρους (μονομερή) ή με χημική αλλοίωση φυσικών μακρομορίων.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, ο πολυμερισμός του μονομερούς βινυλοχλωριδίου οδηγεί στην παραγωγή του πολυβινυλοχλωριδίου (ομοπολυμερές). Ωστόσο, είναι δυνατός ο πολυμερισμός του βινυλοχλωριδίου και με άλλα μονομερή (συμπολυμερισμός). Τα πιο γνωστά συμπολυμερή του βινυλοχλωριδίου που χρησιμοποιούνται για τη συσκευασία των τροφίμων είναι το συμπολυμερές βινυλοχλωριδίου-αιθυλενίου, το συμπολυμερές βινυλοχλωριδίου-βινυλιδενοχλωριδίου, γνωστό ως Saran, το συμπολυμερές βινυλοχλωριδίου-προπυλενίου κ.α. Το πολυμερές Saran, εξαιτίας της χαμηλής διαπερατότητας του από υδρατμούς και άλλα αέρια χρησιμοποιείται ως μεμβράνη για το τύλιγμα των τροφίμων. Ωστόσο, από τα μέσα της δεκαετίας του 1970 το μονομερές βινυλοχλωρίδιο χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο για την παραγωγή του πολυβινυλοχλωριδίου (ATSDR, 2006).

Στη συνέχεια, ακολουθεί μια λεπτομερής περιγραφή της παραγωγής του πολυβινυλοχλωριδίου από το μονομερές βινυλοχλωρίδιο, οι βασικές ιδιότητες του πολυμερούς και κατ'επέκταση όλων των προϊόντων που παρασκευάζονται από αυτό.

2.2. Το πολυβινυλοχλωρίδιο

Το πολυβινυλοχλωρίδιο (Polyvinyl Chloride, PVC) είναι ένα συνθετικό υλικό με πολύ μεγάλη ιστορία στον τομέα της βιομηχανίας. Η ανακάλυψη του έγινε τυχαία από διαφορετικούς ερευνητές σε διαφορετικά μέρη και διαφορετικές χρονικές στιγμές.

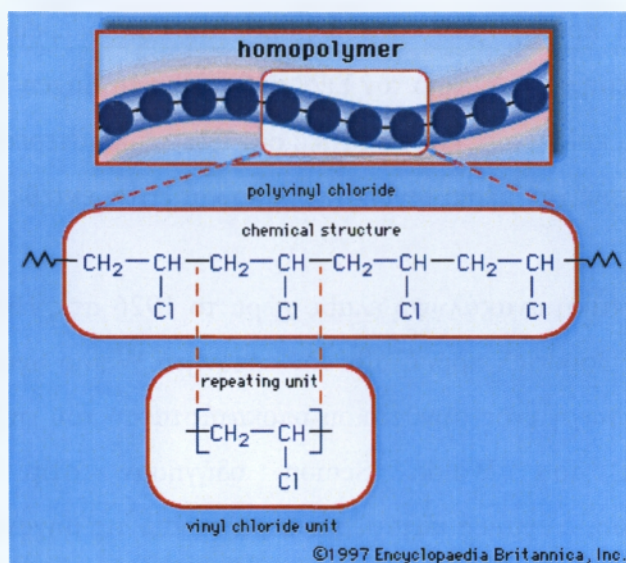
Το πολυβινυλοχλωρίδιο ανακαλύφθηκε τυχαία τουλάχιστον δυο φορές μέσα στον 19^ο αιώνα. Η πρώτη ήταν το 1838 από τον Γάλλο ερευνητή Henri Victor Regnault και η δεύτερη το 1872 από τον Γερμανό ερευνητή Eugen Baumann. Και στις δύο περιπτώσεις, το πολυμερές εμφανίστηκε σαν ένα λευκό στερεό μέσα σε γυάλινες φιάλες, οι οποίες περιείχαν αέριο βινυλοχλωρίδιο και είχαν εκτεθεί στο φως το ηλίου (Kroushl, 2008).

Η πιο σημαντική ανακάλυψη έλαβε χώρα το 1926 στις Ηνωμένες Πολιτείες, όταν η εταιρεία BFGoodrich προσέλαβε τον ερευνητή Waldo Semon, με στόχο την ανάπτυξη και παραγωγή ενός συνθετικού υποκατάστατου του φυσικού καουτσούκ. Οι πειραματισμοί του Waldo Semon οδήγησαν στην παραγωγή του πολυβινυλοχλωριδίου, ο οποίος κατάφερε να βελτιώσει τις μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς (π.χ. ευκαμψία και πλαστικότητα) με την προσθήκη κατάλληλων πλαστικοποιητών (Kroushl, 2008). Κατά τη διάρκεια του Β' Παγκοσμίου πολέμου, το πολυβινυλοχλωρίδιο χρησιμοποιήθηκε για την μόνωση των συρμάτινων καλωδίων στα πολεμικά πλοία, αντικαθιστώντας τα παραδοσιακά υλικά. Η αντοχή των προϊόντων από πολυβινυλοχλωρίδιο στο φως, στις υψηλές θερμοκρασίες, στα χημικά και στη διάβρωση, έχει ως αποτέλεσμα την ευρεία χρήση τους στον τομέα των οικοδομικών κατασκευών (PVC, 2011).

Σήμερα, το πολυβινυλοχλωρίδιο είναι το πλέον χρησιμοποιούμενο πολυμερές μετά το πολυαιθυλένιο και το πολυπροπυλένιο σε παγκόσμιο επίπεδο (PVC, 2011). Το χαμηλό κόστος παραγωγής του, η αντοχή του και η δυνατότητα επεξεργασίας του, το καθιστούν ως ένα υλικό με χιλιάδες εφαρμογές σε διάφορους τομείς, όπως στις μεταφορές, στις κατασκευές, στην βιομηχανία, στον τομέα της υγείας κ.α. Η παγκόσμια παραγωγή του εκτιμάται ότι το 2016 θα ξεπεράσει τα 40 εκατομμύρια τόνους (Ebner, 2008).

2.3. Παραγωγή πολυβινυλοχλωριδίου

Το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) παράγεται με πολυμερισμό προσθήκης από το μονομερές βινυλοχλωρίδιο (VCM). Το μονομερές βινυλοχλωρίδιο παράγεται από το αιθυλένιο, προϊόν πυρόλυσης του αργού πετρελαίου, και το χλώριο. Γι' αυτό το λόγο το πολυβινυλοχλωρίδιο θεωρείται ως ένα από τα σημαντικότερα προϊόντα της πετροχημικής βιομηχανίας.



Σχήμα 2.1: Το πολυβινυλοχλωρίδιο.

2.3.1. Το μονομερές βινυλοχλωρίδιο

2.3.1.1. Η παραγωγή του μονομερούς βινυλοχλωριδίου

Η παραγωγή του μονομερούς βινυλοχλωριδίου (VCM) ξεκίνησε τη δεκαετία του 1920 και στηριζόταν στην καταλυτική υδροχλωρίωση του ακετυλενίου. Ωστόσο, το υψηλό κόστος παραγωγής και οι κίνδυνοι για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία, λόγω της χρήσης αλάτων υδραργύρου ως καταλύτη, είχαν ως αποτέλεσμα αυτός ο τρόπος παραγωγής του VCM να εγκαταλειφθεί με το πέρασμα των χρόνων (ICIS, 2011a).

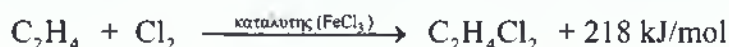
Σήμερα, η παραγωγή του μονομερούς βινυλοχλωριδίου βασίζεται στο αιθυλένιο και περιλαμβάνει δυο στάδια: Στο πρώτο στάδιο, λαμβάνει χώρα η παραγωγή του 1,2-διχλωροαιθανίου, γνωστό και ως αιθυλενοδιχλωρίδιο (ethylene dichloride, EDC), από το αιθυλένιο. Στο δεύτερο στάδιο, η παραγωγή του μονομερούς βινυλοχλωριδίου βασίζεται στην καταλυτική πυρόλυση του 1,2-

διχλωροαιθανίου. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το μονομερές βινυλοχλωρίδιο αποτελείται από 57 % κ.β. σε χλώριο και 43 % κ.β. σε αιθυλένιο (Cohan, 1975).

Η παραγωγή του 1,2-διχλωροαιθανίου από το αιθυλένιο γίνεται με δυο τρόπους: (α) άμεση προσθήκη χλωρίου (direct chlorination) και (β) οξυχλωρίωση (oxychlorination). Το αιθυλένιο αποτελεί προϊόν της πυρόλυσης του αργού πετρελαίου, ενώ το υδροχλώριο, που χρησιμοποιείται στην αντίδραση της οξυχλωρίωσης του αιθυλενίου, προέρχεται κυρίως από την ηλεκτρόλυση του χλωριούχου νατρίου (NaCl).

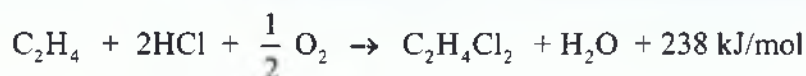
Άμεση προσθήκη χλωρίου στο αιθυλένιο

Η άμεση προσθήκη χλωρίου στο αιθυλένιο (C₂H₄), παρουσία καταλύτη, οδηγεί στην παραγωγή του 1,2-διχλωροαιθανίου (C₂H₄Cl₂), μέσω μιας ισχυρά εξώθερμης αντίδρασης, όπως φαίνεται στην χημική εξίσωση που ακολουθεί:



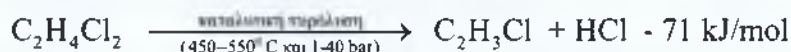
Οξυχλωρίωση αιθυλενίου

Η παραγωγή του 1,2 διχλωροαιθανίου (C₂H₄Cl₂) με τη μέθοδο αυτή, βασίζεται στην ενδόθερμη αντίδραση του αιθυλενίου (C₂H₄) με υδροχλώριο (HCl) και οξυγόνο, σύμφωνα με την εξώθερμη χημική αντίδραση που ακολουθεί:



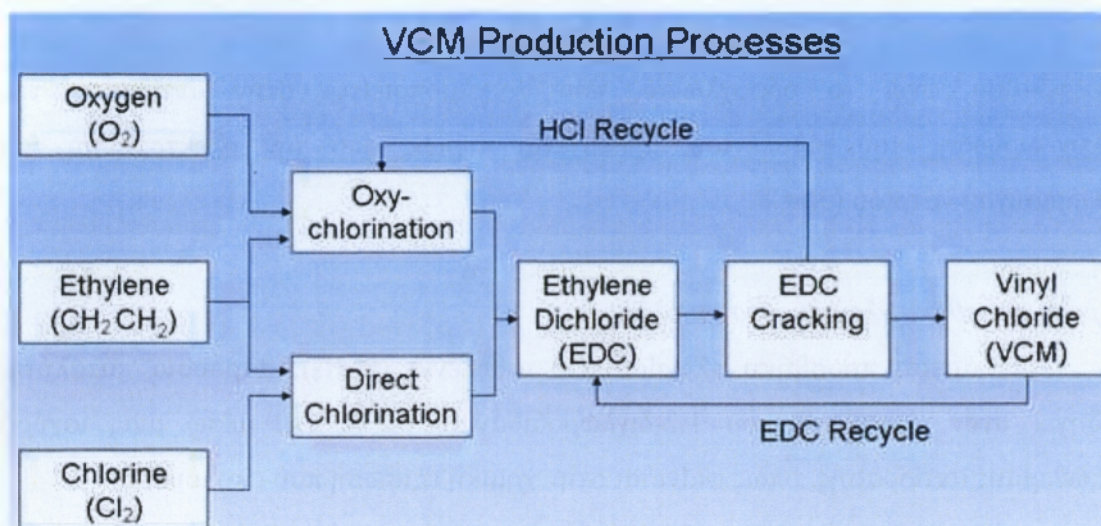
Καταλυτική πυρόλυση του 1,2-διχλωροαιθανίου

Η παραγωγή του μονομερούς βινυλοχλωρίδιου (C₂H₃Cl) από το 1,2-διχλωροαιθανίο (C₂H₄Cl₂) βασίζεται στην καταλυτική πυρόλυση του, σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας (450-550°C) και πίεσης (1-40 bar), σύμφωνα με την ενδόθερμη αντίδραση που ακολουθεί (ICIS, 2011a):



Είναι φανερό ότι, η καταλυτική πυρόλυση του 1,2-διχλωροαιθανίου, εκτός από την παραγωγή του μονομερούς βινυλοχλωρίδιου, οδηγεί και στην παραγωγή υδροχλωρίου. Το υδροχλώριο, αφού διαχωριστεί με απόσταξη από το μονομερές

βινυλοχλωρίδιο και υποστεί τις κατάλληλες διεργασίες καθαρισμού, για λόγους οικονομίας αλλά και αύξησης της συνολικής απόδοσης της διεργασίας επαναχρησιμοποιείται για την οξυχλωρίωση του 1,2-διχλωροαιθανίου (Σχήμα 2.2).



Σχήμα 2.2: Διεργασίες παραγωγής μονομερούς βινυλοχλωριδίου (VCM).

Σύμφωνα με στοιχεία του 2005, η παγκόσμια παραγωγή μονομερούς βινυλοχλωριδίου ήταν περίπου 35 εκατομμύρια τόνοι, το οποίο χρησιμοποιείται σχεδόν εξολοκλήρου από τις βιομηχανίες για την παραγωγή του πολυβινυλοχλωριδίου (DOW Chemical Company, 2007).

2.3.1.2. Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του μονομερούς βινυλοχλωριδίου

Το μονομερές βινυλοχλωρίδιο είναι ένα άχρωμο, τοξικό και εξαιρετικά εύφλεκτο αέριο με μια ήπια, γλυκιά οσμή (όριο ανίχνευσης της οσμής: 3000 ppm). Επίσης, είναι διαλυτό σε πολλούς οργανικούς διαλύτες, ενώ είναι ελάχιστα διαλυτό στο νερό. Παρά το γεγονός ότι το μονομερές βινυλοχλωρίδιο είναι σταθερό υπό συγκεκριμένες συνθήκες αποθήκευσης, θεωρείται ως ιδιαίτερα ασταθές καθώς μπορεί αρκετά εύκολα να πολυμεριστεί ή να διασπαστεί θερμικά προς υδροχλώριο και φωσγένιο (DOW Chemical Company, 2007). Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του μονομερούς βινυλοχλωριδίου φαίνονται στον πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1: Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του μονομερούς βινυλοχλωριδίου (VCM).
(Πηγή: OECD SIDS, 2001).

Ιδιότητα	Τιμή
Σημείο τήξεως	-153,8°C
Σημείο βρασμού	-14°C στα 1013hPa
Πυκνότητα	0,964 g/cm ³ στους -10°C
Τάση ατμών	3330 hPa στους 20°C
Διαλυτότητα στο νερό	1,1 g/L στους 20°C
Σταθερά του Henry	0,0278 (m ³ ·atm)/mol στους 24,8°C
Σημείο ανάφλεξης	-78°C
Θερμοκρασία αυτανάφλεξης	473°C στα 1013hPa
Όρια ανάφλεξης	3,6-33% κ.ο.

2.3.1.3. Οι επιπτώσεις του μονομερούς βινυλοχλωριδίου στην ανθρώπινη υγεία

Οι πρώτες αναφορές σχετικά με τις επιδράσεις του βινυλοχλωριδίου στην ανθρώπινη υγεία έγιναν στις αρχές του 1930. Από τότε μέχρι σήμερα, επιδημιολογικές μελέτες επισημαίνουν την τοξική επίδραση του βινυλοχλωριδίου στο νευρικό σύστημα, στο συκώτι, στα οστά, στους πνεύμονες, στα νεφρά κ.α.

Σύμφωνα με σχετικές μελέτες, το μονομερές βινυλοχλωρίδιο θεωρείται ως μια καρκινογόνος ουσία, καθώς έχει συνδεθεί με πάρα πολλά περιστατικά εμφάνισης καρκίνου σε άτομα που ήταν εκτεθειμένα σε αυτό. Το Διεθνές Κέντρο Έρευνας για τον καρκίνο (International Agency for Research on Cancer, IARC) έχει κατατάξει το μονομερές βινυλοχλωρίδιο στην ομάδα 1, αναγνωρίζοντας ότι πρόκειται για μια χημική ουσία, με καρκινογόνο δράση στους ανθρώπους. Το μονομερές βινυλοχλωρίδιο απορροφάται εύκολα από τον ανθρώπινο οργανισμό και κάθε άλλο ζωντανό οργανισμό, και μεταβολίζεται σε ενώσεις μερικές εκ των οποίων, έχουν χαρακτηριστεί ως μεταλλαξιογόνες. Τα προϊόντα του μεταβολισμού συσσωρεύονται συνήθως στο συκώτι, στα νεφρά κ.α.. Χαρακτηριστικά αναφέρεται, η εμφάνιση μιας σπάνιας μορφής καρκίνου στο συκώτι (αγγειοσάρκωμα), σε εργαζομένους του συγκροτήματος παραγωγής μονομερούς βινυλοχλωριδίου της εταιρείας BF Goodrich της πολιτείας του Kentucky των Η.Π.Α. το χρονικό διάστημα 1967-1973 (MMWR, 1997).

Επίσης, το μονομερές βινυλοχλωρίδιο εισπνεόμενο, όπως και πολλά άλλα χλωροπαράγωγα υδρογονανθράκων (π.χ. χλωροφόρμιο), μπορεί να δράσει ως ισχυρό αναισθητικό. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η χρήση του ως αναισθητικό αέριο σε ιατρικές εφαρμογές, τη δεκαετία του 1950, πριν ακόμη διαπιστωθεί η καρκινογόνος δράση του (DOW Chemical Company, 2007).

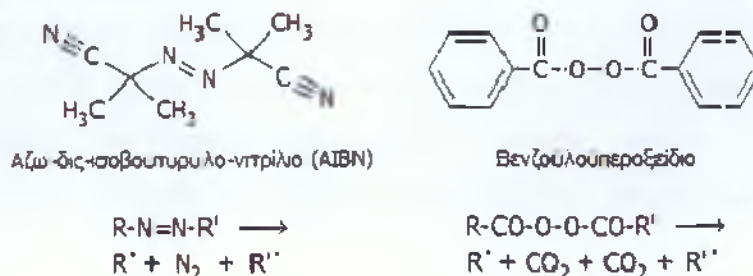
2.3.2. Ο πολυμερισμός του μονομερούς βινυλοχλωριδίου προς πολυβινυλοχλωρίδιο

Ο πολυμερισμός του μονομερούς βινυλοχλωριδίου προς πολυβινυλοχλωρίδιο πραγματοποιείται μέσω του μηχανισμού των ελευθέρων ριζών (free radical polymerization). Πρόκειται για μια ευρύτατα χρησιμοποιούμενη μέθοδο πολυμερισμού, στην οποία το ενεργό κέντρο είναι μία ελεύθερη ρίζα, η οποία προσβάλλει το διπλό δεσμό του μονομερούς.

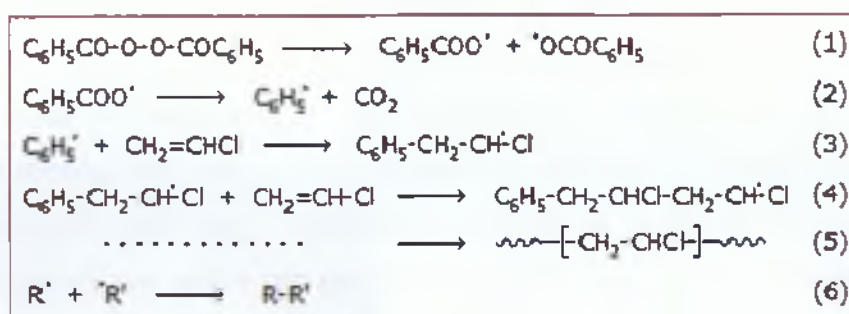
Ο πολυμερισμός μέσω των ελευθέρων ριζών περιλαμβάνει τρία στάδια: (1) την έναρξη, (2) τη διάδοση και (3) τον τερματισμό. Η έναρξη του πολυμερισμού γίνεται με τη βοήθεια ορισμένων χημικών ενώσεων, γνωστές ως εκκινητές, οι οποίες δίνουν εύκολα ελεύθερη ρίζα. Πιο συγκεκριμένα, ο εκκινητής διασπάται, μετά από διέγερση, σε δυο ανεξάρτητα τμήματα, τα οποία φέρουν από ένα μονήρες ηλεκτρόνιο και ονομάζονται ελεύθερες ρίζες. Ως εκκινητές συνήθως χρησιμοποιούνται ενώσεις όπως, το αζω-δισ-ισοβουτυρολο-νιτρίλιο και το βενζοϋλοϋπεροξειδίο (Σχήμα 2.3).

Ωστόσο, τα μονήρη ηλεκτρόνια των ελευθέρων ριζών τείνουν να σχηματίζουν ζεύγη με άλλα ηλεκτρόνια, οπότε κατά το στάδιο της διάδοσης προσβάλλουν το διπλό δεσμό του μονομερούς. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, τη δημιουργία ενός νέου χημικού δεσμού ανάμεσα στον εκκινητή και το άτομο άνθρακα του διπλού δεσμού του μονομερούς που προσβλήθηκε. Ταυτόχρονα, το ηλεκτρόνιο του μονομερούς που δεν συμμετέχει στο διπλό δεσμό που σχηματίστηκε, μετατοπίζεται στο άλλο άτομο άνθρακα, ο οποίος με τη σειρά του μετατρέπεται σε ελεύθερη ρίζα (άνθρακας με ασύζευκτο ηλεκτρόνιο). Η νέα ελεύθερη ρίζα που δημιουργήθηκε αντιδρά με ένα άλλο μόριο μονομερούς, με τον ίδιο ακριβώς τρόπο όπως περιγράφηκε προηγουμένως. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται πάρα πολλές φορές, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας αλυσίδας πολύ μεγάλου μήκους. Στο στάδιο του τερματισμού, η ελεύθερη ρίζα στο άκρο της αλυσίδας καταστρέφεται ή

εξουδετερώνεται ή αδρανοποιείται, οπότε λαμβάνονται τελικά πολυμερή ορισμένου μοριακού βάρους.



Σχήμα 2.3: Ενώσεις που χρησιμοποιούνται συνήθως ως εκκινητές για τον πολυμερισμό μέσω ελευθερών ριζών.



Σχήμα 2.4: Οι αντιδράσεις πολυμερισμού μέσω ελευθερών ριζών του μονομερούς βινυλοχλωριδίου προς πολυβινυλοχλωρίδιο.
(Πηγή: http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_PVC.htm)

Στο σχήμα 2.4 συνοψίζονται οι αντιδράσεις, οι οποίες λαμβάνουν χώρα κατά τον πολυμερισμό μέσω των ελευθερών ριζών του μονομερούς βινυλοχλωριδίου προς πολυβινυλοχλωρίδιο, με εκκινητή το διβενζουλοϋπεροξειδο. Οι αντιδράσεις 1 και 2 περιγράφουν το σχηματισμό των ελευθερών ριζών φαινυλίου ($C_6H_5\cdot$) από το διβενζουλοϋπεροξειδίο. Η αντίδραση 3 περιγράφει το στάδιο 'έναρξης' του πολυμερισμού, όπου το ασύζευκτο ηλεκτρόνιο της ελεύθερης ρίζας φαινυλίου ($C_6H_5\cdot$) αντιδρά με το ηλεκτρόνιο του διπλού δεσμού του βινυλοχλωριδίου, οπότε δημιουργείται μια νέα ελεύθερη ρίζα ($C_6H_5-CH_2-\dot{C}HCl$), η οποία στη συνέχεια αντιδρά με ένα νέο μόριο βινυλοχλωριδίου, όπως φαίνεται στην αντίδραση 4. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται πάρα πολλές φορές, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας αλυσίδας πολύ μεγάλου μήκους (αντίδραση 5). Οι αντιδράσεις 4 και 5 περιγράφουν το στάδιο 'διάδοσης' του πολυμερισμού, ενώ η αντίδραση 6 το στάδιο 'τερματισμού'.

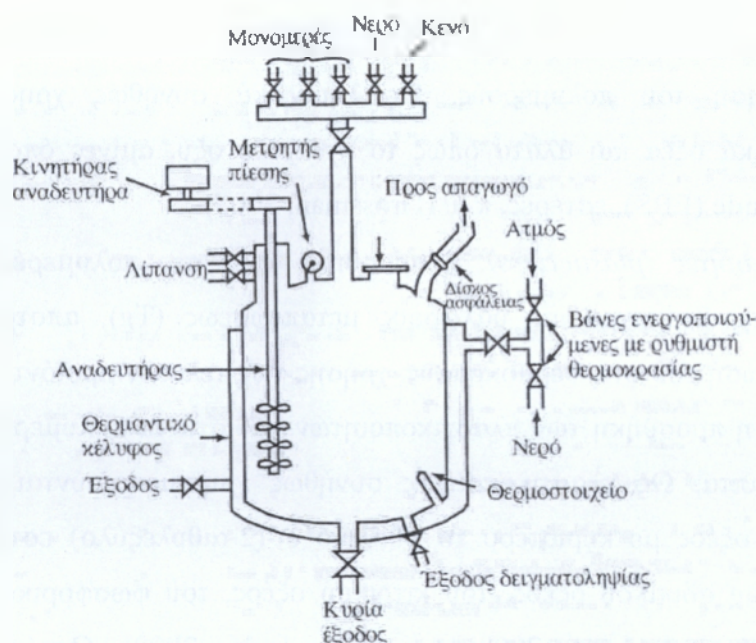
Ο πολυμερισμός μέσω ελευθέρων ριζών του μονομερούς βινυλοχλωριδίου προς πολυβινυλοχλωρίδιο, σε βιομηχανική κλίμακα διεξάγεται σύμφωνα με τις ακόλουθες τρεις τεχνικές: (α) πολυμερισμός αιωρήματος (suspension polymerization), (β) πολυμερισμός γαλακτώματος (emulsion polymerization) και (γ) πολυμερισμός μάζας (bulk polymerization). Ωστόσο, ο πολυμερισμός αιωρήματος αποτελεί την κυρία τεχνική πολυμερισμού για την παραγωγή του πολυβινυλοχλωριδίου από το μονομερές βινυλοχλωρίδιο (Burgess, 2005).

Πολυμερισμός αιωρήματος (suspension polymerization)

Στον πολυμερισμό αιωρήματος η αντίδραση πολυμερισμού λαμβάνει χώρα σε ένα διφασικό σύστημα υγρών, το οποίο περιλαμβάνει τη διάσπαρτη φάση του μονομερούς υπό τη μορφή σταγονιδίων (30-150 μm) σε υδατικό διάλυμα. Το μονομερές υπό τη μορφή σταγονιδίων θα πρέπει να είναι αδιάλυτο στο νερό και ο εκκινητής θα πρέπει να διαλύεται στα μικροσταγονίδια του μονομερούς (οργανική φάση διασποράς). Συνήθως, το διβενζοϋλοϋπεροξειδίο χρησιμοποιείται ως εκκινητής στον πολυμερισμό αιωρήματος. Ωστόσο, επειδή τα σταγονίδια του μονομερούς είναι δυνατόν να συσσωματωθούν κατά τη διάρκεια της διεργασίας, η προσθήκη μέσων αιώρησης (σταθεροποιητές) και η προσεκτική ανάδευση καθίστανται αναγκαίες.

Ειδικότερα, στον πολυμερισμό αιωρήματος του βινυλοχλωριδίου τα σταγονίδια του μονομερούς, τα οποία διαλύονται ελάχιστα στο νερό, αιωρούνται στην υδατική φάση κάτω από ισχυρή ανάδευση και με τη χρήση κατάλληλων σταθεροποιητών (ευδιάλυτοι στο νερό). Καθώς προχωράει η αντίδραση πολυμερισμού, λόγω της μικρής διαλυτότητας του πολυβινυλοχλωριδίου στο μονομερές του, δημιουργούνται συνεχώς αδιάλυτα σωματίδια πολυμερούς. Η διαδικασία του πολυμερισμού τερματίζεται, όταν έχει πολυμερισθεί περίπου το 80-90% του μονομερούς βινυλοχλωριδίου. Οι κόκκοι του πολυμερούς, διαμέτρου 100-150 μm , λαμβάνονται με φιλτράρισμα, έκπλυση και ξήρανση, ενώ το βινυλοχλωρίδιο που απέμεινε συλλέγεται με κατάλληλες μεθόδους για να επαναχρησιμοποιηθεί. Σε κάθε περίπτωση, οι κόκκοι πολυβινυλοχλωριδίου δεν πρέπει να περιέχουν περισσότερο από 1 ppm ελεύθερου τοξικού μονομερούς βινυλοχλωριδίου, όταν πρόκειται χρησιμοποιηθούν ως υλικά συσκευασίας τροφίμων (Pearson, 1982; Burgess, 2005).

Οι αναλογίες των αντιδρώντων και των υπόλοιπων ενώσεων που απαιτούνται προκειμένου να λάβει χώρα ο πολυμερισμός αιωρήματος σε έναν τυπικό αντιδραστήρα 10 m³ είναι: 5000 kg νερό, 3500 kg μονομερές βινυλοχλωρίδιο, 3,5 kg σταθεροποιητή και 1,5 kg εκκινητή. Η αντίδραση πολυμερισμού αιωρήματος λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία, η οποία θα πρέπει να κυμαίνεται από 40 έως 80°C και σε πίεση από 6,3-15 bar. Επειδή όμως η αντίδραση πολυμερισμού του μονομερούς βινυλοχλωριδίου προς πολυβινυλοχλωρίδιο είναι εξώθερμη ($\Delta H = -1540$ kJ/kg), καθίσταται αναγκαία η ψύξη του αντιδραστήρα, ώστε η θερμοκρασία να διατηρείται στα επιθυμητά επίπεδα. Στο σχήμα που ακολουθεί απεικονίζεται ένας τυπικός αντιδραστήρας πολυμερισμού αιωρήματος του βινυλοχλωριδίου (Σχήμα 2.5).



Σχήμα 2.5: Τυπικός αντιδραστήρας πολυμερισμού αιωρήματος του βινυλοχλωριδίου.
(Πηγή: http://www.materials.uoi.gr/polymers/assets/lectures%20pdfs/Texnologia_Part2.pdf)

2.3.3. Η χρήση προσθέτων στο πολυβινυλοχλωρίδιο

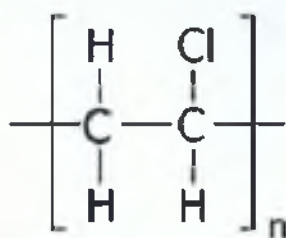
Το πολυβινυλοχλωρίδιο, ως προϊόν της διαδικασίας πολυμερισμού που περιγράφηκε στην προηγούμενη παράγραφο, κατά τη μορφοποίηση του αναμειγνύεται με ορισμένες χημικές ουσίες, γνωστές ως πρόσθετα (additives), προκειμένου να αποκτήσει τις ιδιότητες που απαιτούνται στα τελικά προϊόντα του.

Οι πρόσθετες ουσίες ανάλογα με το χαρακτηριστικό του πολυμερούς που βελτιώνουν διακρίνονται σε:

- *Πληρωτικά υλικά (fillers)*: βελτιώνουν τις μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς και μειώνουν σημαντικά το κόστος του. Πιο συγκεκριμένα, βελτιώνουν την ακαμψία, την αντίσταση στην τριβή, την ανθεκτικότητα, την αγωγιμότητα του πολυμερούς κ.α. Επίσης, η χρήση ενός κατάλληλου πληρωτικού υλικού μπορεί να προσδώσει χρώμα και αδιαφάνεια στο πολυμερές. Ως πληρωτικά υλικά χρησιμοποιούνται, υπό τη μορφή πολύ λεπτών σωματιδίων, ανθρακικό ασβέστιο, διοξείδιο του τιτανίου, γυαλί κ.α. (Wiebking, 1998).
- *Σταθεροποιητές (stabilizers)*: προστατεύουν το πολυμερές από την ατμοσφαιρική οξείδωση και τη διάβρωση που προκαλεί η θερμότητα και το φως. Οι σταθεροποιητές περιέχουν βαρέα μέταλλα, όπως μόλυβδο και κάδμιο, οπότε αποτελούν κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον.
- *Λιπαντικά (lubricants)*: είναι ενώσεις η προσθήκη των οποίων, διευκολύνει τη μορφοποίηση του πολυμερούς. Ως λιπαντικά συνήθως χρησιμοποιούνται καρβοξυλικά οξέα και άλατα όπως το στεαρικό οξύ, αμίνες όπως η ethylene bisstearamide (EBS), εστέρες, κ.α. (Grossman, 2008).
- *Πλαστικοποιητές (plasticizers)*: η προσθήκη τους στο πολυμερές οδηγεί στη μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μεταπτώσεως (T_g), αποτρέποντας την κρυστάλλωσή του στις θερμοκρασίες χρήσης των τελικών προϊόντων του. Κατά συνέπεια, η προσθήκη των πλαστικοποιητών καθιστά τα πολυμερή πιο μαλακά και εύκαμπτα. Ως πλαστικοποιητές συνήθως χρησιμοποιούνται εστέρες του φθαλικού οξέος με κυριότερο το φθαλικό δι-(2-αιθυλεξύλο) εστέρα (DEHP), εστέρες του αδιπικού οξέος, του κιτρικού οξέος, του φωσφορικού οξέος κ.α. (Godwin & Krauskopf, 2008; Arendt & Joshi, 2008). Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι πολλές από τις φθαλικές ενώσεις, με κυριότερη την DEHP, έχουν χαρακτηριστεί ως ιδιαίτερα επικίνδυνες ενώσεις για την ανθρώπινη υγεία, λόγω της υψηλής τοξικότητάς τους.
- *Χρωστικές ουσίες (colorants)*: είναι ενώσεις οι οποίες προσδίδουν στο πολυμερές το επιθυμητό χρώμα. Οι ενώσεις που χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό είναι κυρίως οξειδία των μετάλλων (Muller, 2003).
- *Επιβραδυντές φλόγας (flame retardants)*: η προσθήκη των ενώσεων αυτών περιορίζει την ταχύτητα διάδοσης της φλόγας. Ως επιβραδυντές φλόγας χρησιμοποιούνται πάρα πολλές ενώσεις, με κυριότερη την τετραβρωμοδισφαινόλη Α (TBBPA) (WHO, 1997).

2.3.4. Οι ιδιότητες του πολυβινυλοχλωριδίου και των προϊόντων του

Οι χημικές και φυσικές ιδιότητες του πολυβινυλοχλωριδίου το καθιστούν μοναδικό μεταξύ των πολυμερών. Πρόκειται για ένα άμορφο, θερμοπλαστικό πολυμερές υλικό, οι ιδιότητες του οποίου καθορίζονται από το βαθμό πολυμερισμού, τη διαδικασία παραγωγής του (πολυμερισμός αιωρήματος, γαλακτώματος ή μάζας) και από την προσθήκη ή όχι πρόσθετων (π.χ. πλαστικοποιητές).



Σχήμα 2.6: Ο συντακτικός τύπος του πολυβινυλοχλωριδίου με βαθμό πολυμερισμού (n) από 500 έως 1500.

Πιο συγκριμένα, το πολυβινυλοχλωρίδιο στο οποίο έχουν προστεθεί πλαστικοποιητές είναι γνωστό ως 'εύκαμπτο' πολυβινυλοχλωρίδιο, ενώ σε αντίθετη περίπτωση ως 'σκληρό ή μη πλαστικοποιημένο' πολυβινυλοχλωρίδιο. Σύμφωνα με στοιχεία του 2010, το 'σκληρό' πολυβινυλοχλωρίδιο καλύπτει το 65 % της παγκόσμιας κατανάλωσης σε πολυβινυλοχλωρίδιο (ICIS, 2011b). Οι βασικότερες ιδιότητες του 'σκληρού' και 'εύκαμπτου' πολυβινυλοχλωριδίου δίνονται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 2.2).

Γενικά, το πολυβινυλοχλωρίδιο είναι διαφανές με μια ελαφριά γαλάζια απόχρωση και είναι αδιάλυτο στο νερό. Εμφανίζει εξαιρετική αντοχή στα αραιά και πυκνά διαλύματα οξέων και βάσεων, στις αλκοόλες, στους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες και στα ορυκτέλαια, προσβάλλεται σε μικρό βαθμό από φυτικά έλαια και οξειδωτικά μέσα, ενώ η αντοχή του έναντι των αλδευδών, των εστέρων, των αρωματικών και αλογονωμένων υδρογονανθράκων και των κετονών είναι περιορισμένη. Σε αυτές τις περιπτώσεις θα πρέπει να περιορίζεται στο ελάχιστο η χρήση του. Επίσης, είναι ελάχιστα διαπερατό από τα αέρια. Η χρήση του πολυβινυλοχλωριδίου ενδείκνυται σε θερμοκρασίες από -25 έως 70°C, ενώ παρουσιάζει ικανοποιητική σταθερότητα ως προς την υπεριώδη ακτινοβολία (DynaLabcorp, 2011). Τέλος, το πολυβινυλοχλωρίδιο αναφλέγεται σχετικά δύσκολα

λόγω της υψηλής περιεκτικότητας του σε χλώριο, η οποία ισούται περίπου με 57 % για το 'σκληρό' πολυβινυλοχλωρίδιο (Tangram Technology Ltd., 2005).

Πίνακας 2.2: Οι βασικότερες ιδιότητες του 'σκληρού' και 'ευκάμπτου' πολυβινυλοχλωρίδιου. (Πηγή: Wikipedia, 2011).

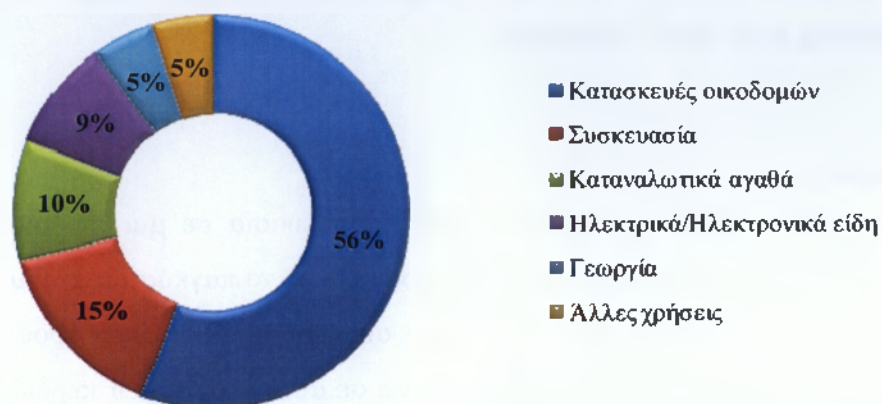
Ιδιότητα	'Σκληρό' PVC	'Ευκάμπτο' PVC
Πυκνότητα (g/cm ³)	0,778-1,47	1,15-1,45
Μέτρο κάμψης (MPa)	2340-3130	74,9-3100
Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	37,6-54,3	3,11-24,1
Αντοχή στην κρούση (J/m)	16-1100	75-1300
Θερμική αγωγιμότητα (W/(m·K))	0,14-0,28	0,14-0,17
Όριο διαρροής (MPa)	31-60	10-25
Θερμοκρασία μαλακώσεως VICAT (°C)	65-100	
Επιφανειακή αντίσταση (Ω)	10 ¹³ -10 ¹⁴	10 ¹¹ -10 ¹²

Πίνακας 2.3: Οι βασικότερες ιδιότητες του πολυβινυλοχλωρίδιου (PVC). (Πηγή: Tangram Technology Ltd., 2005)

Ιδιότητα	Τιμή
Αντοχή σε εφελκυσμό (MN/m ²)	55 - 80
Επιμήκυνση στο όριο θραύσης (%)	10 - 50
Αντοχή στην κάμψη (MN/m ²)	50 - 100
Αντοχή στην κρούση (Notched) (kJ/m ²)	3 - 10
Ειδική θερμότητα (kJ/(kg°C))	2.15 - 2.6
Θερμοκρασία ναλώδους μεταπτώσεως (°C)	87
Θερμοκρασία θερμικής εκτροπής (°C)	<100
Συντελεστής γραμμικής θερμικής διαστολής (cm)	6 × 10 ⁻⁵
Θερμοκρασία λειτουργίας (°C)	-30 έως 100
Υδατοαπορρόφηση (%)	<0,1
Διαφάνεια	διαφανές
Θερμοκρασία τήξης (°C)	100-260

Το πολυβινυλοχλωρίδιο, με παγκόσμια παραγωγή η οποία το 2016 αναμένεται να ξεπεράσει τα 40 εκατομμύρια τόνους, είναι ένα ευέλικτο θερμοπλαστικό πολυμερές υλικό με ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών (Ebner, 2008). Πιο συγκεκριμένα, το πολυβινυλοχλωρίδιο χρησιμοποιείται σε πάρα πολλές βιομηχανίες, στον τομέα των κατασκευών, στην αυτοκινητοβιομηχανία, στην ιατρική, ως υλικό συσκευασίας και

σε πολλούς άλλους τομείς της ανθρώπινης δραστηριότητας. Στο σχήμα που ακολουθεί (Σχήμα 2.7) απεικονίζεται μια τυπική κατανομή της χρήσης του πολυβινυλοχλωριδίου σε παγκόσμιο επίπεδο.



Σχήμα 2.7: Μια τυπική κατανομή της χρήσης του PVC σε παγκόσμιο επίπεδο.
(Πηγή: http://www.risk-ed.org/pages/pvc_production/pvc_lifecycle.htm).

3. Η μετανάστευση του βινυλοχλωριδίου από τις πλαστικές συσκευασίες στα υγρά τρόφιμα

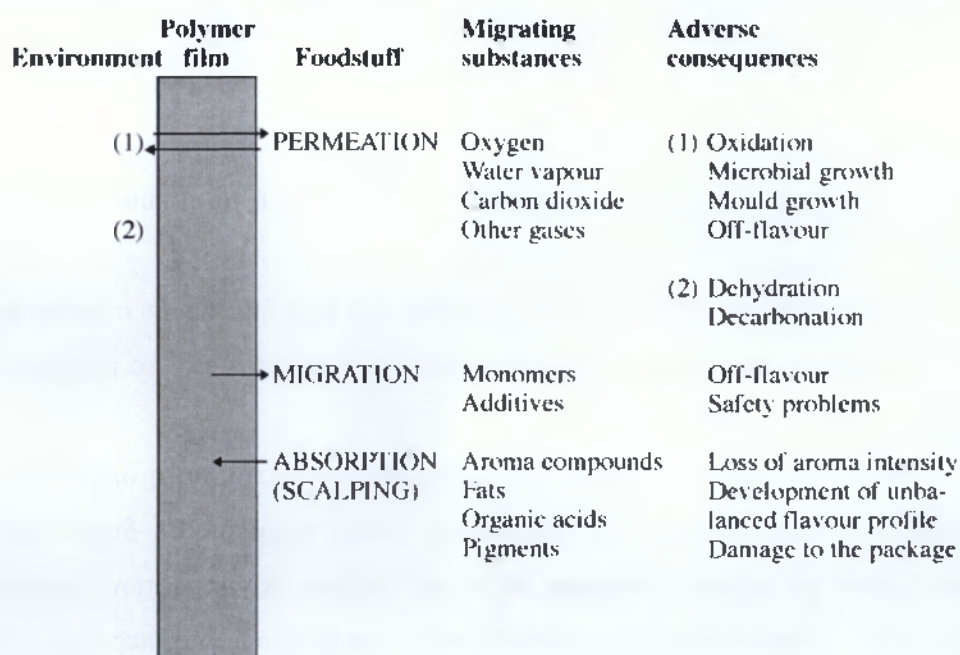
3.1. Εισαγωγή

Η μετάβαση από μια σχεδόν αδρανή συσκευασία σε μια πιο διαδραστική συσκευασία από συνθετικά πολυμερή, έχει προκαλέσει το παγκόσμιο ενδιαφέρον για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης μεταξύ των συσκευασιών και των τροφίμων που περιέχουν. Τα τελευταία χρόνια η έρευνα πάνω σε αυτόν τον τομέα κερδίζει ολοένα και περισσότερο έδαφος. Η βιομηχανία συσκευασίας τροφίμων σε συνεργασία με τη βιομηχανία παραγωγής τροφίμων ερευνούν τον τρόπο με τον οποίο συγκεκριμένα υλικά συσκευασίας αλληλεπιδρούν με τα τρόφιμα.

Ο ρόλος της συσκευασίας των τροφίμων, όπως έχει ήδη αναφερθεί στο προηγούμενο κεφάλαιο, είναι πολλαπλός. Αναμφίβολα τα οφέλη που απορρέουν από τη συσκευασία των τροφίμων είναι πάρα πολλά, καθώς προστατεύει τα συσκευασμένα τρόφιμα από τυχόν αλλοιώσεις που προκαλούν εξωτερικοί παράγοντες, όπως το φως, η υγρασία, το οξυγόνο, οι διάφοροι μικροοργανισμοί, οι οσμές κ.α. Ωστόσο, η μεταφορά χημικών ουσιών από τη συσκευασία στα τρόφιμα μπορεί να έχει αρνητικό αντίκτυπο στην ποιότητα και στην ασφάλεια των τροφίμων, απειλώντας σε αρκετές περιπτώσεις την υγεία των καταναλωτών. Για αυτό το λόγο καθίσταται αναγκαία η μελέτη και ο έλεγχος της μεταφοράς των διαφόρων χημικών ουσιών από τα υλικά των συσκευασιών προς τα τρόφιμα που περιέχουν. Η επιλογή των κατάλληλων υλικών για τη συσκευασία των τροφίμων αναμφίβολα παίζει καθοριστικό ρόλο στη διατήρηση της ποιότητας και της ασφάλειας των τροφίμων καθώς και στην επιμήκυνση της διάρκειας ζωής τους μέχρι να καταναλωθούν. Η επιλογή του πλέον κατάλληλου υλικού συσκευασίας απαιτεί τη γνώση και την κατανόηση της χημείας των τροφίμων και των συνθηκών που επικρατούν από την παραγωγή ως την κατανάλωση του.

Ο τρόπος αλληλεπίδρασης των υλικών συσκευασιών με τα τρόφιμα έχει αλλάξει με το πέρασμα των χρόνων, ως αποτέλεσμα των αλλαγών που έχουν γίνει

στις συσκευασίες των τροφίμων. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των τροφίμων και της συσκευασίας μπορούν να ταξινομηθούν σε τέσσερις βασικές κατηγορίες (Kirwan & Strawbridge, 2003): (α) μεταφορά ή μετανάστευση ουσιών (migration) από τα υλικά συσκευασίας στα τρόφιμα κατά τη διάρκεια αποθήκευσης ή παρασκευής τους, (β) η διείσδυση (permeation) αερίων, υδρατμών και άλλων μορίων από το περιβάλλον, διαμέσου του υλικού συσκευασίας, στο τρόφιμο και αντίστροφα, και (γ) η απορρόφηση (absorption) κυρίως οργανικών ενώσεων (π.χ. αρωματικές ενώσεις, λιπίδια κ.α.) από το τρόφιμο στη συσκευασία.



Σχήμα 3.1: Οι πιθανές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα τρόφιμα, τη συσκευασία από πολυμερές και το περιβάλλον. (Πηγή: Linssen, et al., 2003).

3.2. Μετανάστευση ουσιών από τις πλαστικές συσκευασίες στα τρόφιμα

Η άμεση επαφή των υλικών συσκευασίας με τα τρόφιμα που περιέχουν διευκολύνει σημαντικά την μεταφορά ουσιών από τα υλικά προς τα τρόφιμα. Η μεταφορά αυτή είναι γνωστή με τον όρο μετανάστευση (migration).

Οι ουσίες που συνήθως μεταναστεύουν από το υλικό συσκευασίας στο τρόφιμο είναι μονομερή και ενώσεις μικρού μοριακού βάρους (π.χ. διμερή, ολιγομερή) που δεν αντέδρασαν πλήρως κατά τον πολυμερισμό, πρόσθετα (π.χ. πλαστικοποιητές, σταθεροποιητές κ.α.) και ουσίες από προϊόντα που χρησιμοποιήθηκαν κατά την επεξεργασία των πλαστικών (π.χ. διαλύτες) (Brown &

Williams, 2003; Marsh & Bugusu, 2007). Η πιθανότητα μεταφοράς των ουσιών αυτών από τα υλικά συσκευασίας στα τρόφιμα καθορίζεται από τη χημική δομή του υλικού συσκευασίας καθώς και από την φυσικο-χημική συμπεριφορά των υλικών της συσκευασίας με το τρόφιμο. Στην παρούσα εργασία μελετάται η μεταφορά του μονομερούς βινυλοχλωριδίου από τα πλαστικά υλικά συσκευασίας στα υγρά τρόφιμα.

Η μετανάστευση των διαφόρων ουσιών από τα υλικά συσκευασίας στα τρόφιμα διακρίνεται σε ολική (total migration) και ειδική μετανάστευση (specific migration). Ο όρος ολική μετανάστευση αναφέρεται στο σύνολο των ουσιών που μεταναστεύουν στο τρόφιμο, ενώ ο όρος ειδική μετανάστευση αναφέρεται στη μετανάστευση κάθε μιας ουσίας ξεχωριστά (Brody, et al., 2008).

3.2.1. Ο μηχανισμός μετανάστευσης ουσιών από τα υλικά συσκευασίας στα υγρά τρόφιμα

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η μεταφορά των διαφόρων ουσιών από τα υλικά συσκευασίας στα τρόφιμα που περιέχουν, περιγράφεται από το μηχανισμό της διάχυσης της μάζας (diffusion).

Ως διάχυση ορίζεται η μεταφορά μάζας ενός συστατικού, η οποία οφείλεται στη διαφορά συγκεντρώσεως του συστατικού αυτού ανάμεσα σε δυο σημεία και λαμβάνει χώρα με μοριακή διάχυση λόγω της τυχαίας κίνησης των μορίων. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται η μεταφορά ενός συστατικού από περιοχές όπου η συγκέντρωσή του είναι υψηλή σε περιοχές όπου η συγκέντρωσή του είναι χαμηλή. Η μεταφορά μάζας με διάχυση συνεχίζεται μέχρι οι συγκεντρώσεις του συστατικού να εξισωθούν, μέχρι δηλαδή να αποκατασταθεί ισορροπία. Συνεπώς, η μετανάστευση του μονομερούς βινυλοχλωριδίου από τις πλαστικές συσκευασίες στα υγρά τρόφιμα, λαμβάνει χώρα λόγω της διαβαθμίσεως της συγκεντρώσεως του ανάμεσα σε αυτές τις δυο περιοχές και σταματά όταν αποκατασταθεί ισορροπία, δηλαδή όταν εξισωθούν οι συγκεντρώσεις του.

Η μετανάστευση διαφόρων χημικών ουσιών από τις πλαστικές συσκευασίες στα τρόφιμα αποτελεί ένα πολύπλοκο φυσικοχημικό σύστημα, με κινητική και θερμοδυναμική διάσταση. Η κινητική διάσταση της διεργασίας της μετανάστευσης υποδεικνύει πόσο 'γρήγορα' λαμβάνει χώρα η μετανάστευση, ενώ η θερμοδυναμική διάσταση υποδεικνύει πόσο 'εκτεταμένη' θα είναι η μεταφορά των ουσιών στη μάζα

του τροφίμου, όταν πλέον έχει αποκατασταθεί ισορροπία. Η κινητική διάσταση του φαινομένου της μετανάστευσης εκφράζεται μέσω του συντελεστή διάχυσης D , ενώ η θερμοδυναμική διάσταση μέσω του συντελεστή κατανομής K .

Ωστόσο, η κινητική και η θερμοδυναμική πτυχή του φαινομένου της μετανάστευσης δεν πρέπει να συγχέονται. Για παράδειγμα, η μετανάστευση μπορεί να λαμβάνει χώρα με αργό ρυθμό, αλλά εάν η χημική ουσία που μεταναστεύει έχει υψηλότερη συγγένεια με το τρόφιμο από ό, τι με το υλικό συσκευασίας, τότε η μεταφορά μάζας μπορεί να λαμβάνει χώρα για μεγάλο χρονικό διάστημα (π.χ. καθ'όλη τη διάρκεια ζωής του τροφίμου) (Castle, 2007).

Πειραματικά αποδεικνύεται ότι, ο συντελεστής διάχυσης D εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία T , όπως περιγράφεται στην εξίσωση που ακολουθεί:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right) \quad (\text{εξ. 3.1})$$

Όπου, D_0 [= m^2/s]: σταθερός προ-εκθετικός παράγοντας (ανεξάρτητος τα θερμοκρασίας)

E_A [= J]: ενέργεια ενεργοποίησης

R [= 8,314 J/mol K]: παγκόσμια σταθερά των αερίων

T [= K]: θερμοκρασία

Ο συντελεστής κατανομής $K_{P/F}$ δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση (Piringer, 2007) :

$$K_{P,F} = \frac{C_{P,\infty}}{C_{F,\infty}} \cdot \frac{\rho_P}{\rho_F} \quad (\text{εξ. 3.2})$$

όπου, $C_{P,\infty}$ [=mg/kg]: η συγκέντρωση της ουσίας στο πλαστικό υλικό, όταν πλέον έχει αποκατασταθεί ισορροπία

$C_{F,\infty}$ [=mg/kg]: η συγκέντρωση της ουσίας στο τρόφιμο, όταν πλέον έχει αποκατασταθεί ισορροπία

ρ_P [= g/cm³]: η πυκνότητα του πλαστικού υλικού

ρ_F [= g/cm³]: η πυκνότητα του τροφίμου

Ο ρυθμός διάχυσης (diffusion rate) της ουσίας που μεταναστεύει από την επιφάνεια της πλαστικής συσκευασίας στο τρόφιμο που περιέχει, περιγράφεται

μαθηματικά από το 2^ο νόμο του Fick, όπως φαίνεται στην εξίσωση που ακολουθεί (Piringer, 2007):

$$\frac{dC(x,t)}{dt} = D \cdot \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (\text{εξ. 3.3})$$

όπου, $\frac{dC}{dt}$ [= kg/(m³·s)]: ο ρυθμός μεταφοράς μάζας (ρυθμός διάχυσης) της ουσίας

που μεταναστεύει από την πλαστική συσκευασία στο τρόφιμο

D [= m²/s]: ο συντελεστής διάχυσης

C [= kg/m³]: η συγκέντρωση της ουσίας που μεταναστεύει

x [= m]: η κατεύθυνση στην οποία λαμβάνει χώρα η διάχυση

Η επίλυση της διαφορικής εξίσωσης 3.3 οδηγεί στον υπολογισμό της μάζας της ουσίας που μεταναστεύει από το πλαστικό στο τρόφιμο, διάμεσου της επιφάνειας επαφής A τη χρονική στιγμή t, και δίνεται από την εξίσωση που ακολουθεί (Piringer, 2007):

$$\frac{m_{F,t}}{A} = C_{P,0} \cdot \rho_P \cdot d_P \cdot \left(\frac{a}{1+a} \right) \cdot \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2a \cdot (1+a)}{1+a+a^2 q_n^2} \exp \left(-D_P \cdot t \cdot \frac{q_n^2}{d_P^2} \right) \right] \quad (\text{εξ. 3.4.})$$

$$\text{με } a = \frac{1}{K_{P,F}} \cdot \frac{V_F}{V_P}$$

όπου, $m_{F,t}$ [= μg]: η μάζα της ουσίας που μεταναστεύει από το πλαστικό στο τρόφιμο τη χρονική στιγμή t

A [= cm²]: η επιφάνεια της πλαστικής συσκευασίας που είναι σε επαφή με το τρόφιμο

C_{P,0} [= mg/kg]: η αρχική συγκέντρωση της ουσίας στο πλαστικό υλικό

ρ_P [= g/cm³]: η πυκνότητα του πλαστικού υλικού

d_P [= cm]: το πάχος του πλαστικού υλικού της συσκευασίας

V_P [= cm³]: ο όγκος του πλαστικού υλικού

V_F [= cm³]: ο όγκος του υγρού τροφίμου

q_n = (2n - 1) · (π/2) (θα πρέπει να είναι θετικός αριθμός)

t [= s]: ο χρόνος επαφής

D_P [= cm²/s]: ο συντελεστής διάχυσης της ουσίας στο πλαστικό

$K_{P,F}$ [= καθαρός αριθμός]: ο συντελεστής κατανομής της ουσίας ανάμεσα στο πλαστικό υλικό και το τρόφιμο

Για $K_{P,F} < 1$, οπότε $a \gg 1$, η εξίσωση 3.4 απλοποιείται στην ακόλουθη μορφή (Piringer, 2007):

$$\frac{m_{F,t}}{A} = C_{P,0} \cdot \rho_P \cdot d_P \cdot \left(\frac{a}{1+a} \right) \cdot \left[1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{q_n^2} \exp \left(-D_P \cdot t \cdot \frac{q_n^2}{d_P^2} \right) \right] \quad (\text{εξ. 3.5})$$

Η μέγιστη ποσότητα της ουσίας που μεταναστεύει από το πλαστικό στο τρόφιμο $m_{F,\infty}$, όταν πλέον θα έχει αποκατασταθεί ισορροπία δίνεται από την εξίσωση που ακολουθεί (Piringer, 2007):

$$\frac{m_{F,\infty}}{A} = C_{P,0} \cdot \rho_P \cdot d_P \cdot \left(\frac{a}{1+a} \right) \quad (\text{εξ. 3.6})$$

3.2.2. Παράγοντες που επηρεάζουν τη μετανάστευση ουσιών από τις πλαστικές συσκευασίες στα τρόφιμα

Οι πλαστικές συσκευασίες χρησιμοποιούνται ευρύτατα στον τομέα της συσκευασίας των τροφίμων, κυρίως λόγω του χαμηλού κόστους, του χαμηλού βάρους και των ιδιοτήτων που εμφανίζουν. Ωστόσο, όπως έχει ήδη αναφερθεί, ένα βασικό μειονέκτημα τους είναι η ύπαρξη ουσιών (π.χ. πρόσθετα, μονομερή ή ολιγομερή), οι οποίες μεταναστεύουν από το πλαστικό στα τρόφιμα. Οι ουσίες αυτές σε πολλές περιπτώσεις επηρεάζουν αρνητικά τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του τροφίμου (γεύση, άρωμα, χρώμα κ.α.) καθώς και την υγεία των καταναλωτών, αφού πρόκειται στην πλειοψηφία τους για ουσίες με τοξική δράση.

Η μετανάστευση των ουσιών από τα υλικά συσκευασίας στα τρόφιμα, ως μια διεργασία μοριακής διάχυσης, διέπεται από νόμους της φυσικής και της χημείας. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, αρκετοί παράγοντες παίζουν καθοριστικό ρόλο στη μετανάστευση των ουσιών από τα πλαστικά στα τρόφιμα, με τα οποία είναι σε άμεση επαφή. Αναμφίβολα, η γνώση αυτών των παραγόντων και η κατανόηση του τρόπου με τον οποίο την επηρεάζουν τη μετανάστευση των ουσιών, παίζουν καθοριστικό ρόλο στην πρόληψη ή ακόμα και στον περιορισμό της μετανάστευσης ανεπιθύμητων ουσιών στα τρόφιμα. Στη συνέχεια αναφέρονται συνοπτικά οι κυριότεροι παράγοντες

που επηρεάζουν τη μετανάστευση των ουσιών από τα υλικά συσκευασίας στα τρόφιμα που περιέχουν.

Η συγκέντρωση της ουσίας στο πλαστικό

Η μετανάστευση μιας ουσίας από την πλαστική συσκευασία στο τρόφιμο εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από την αρχική συγκέντρωση της ουσίας στο πλαστικό υλικό. Όπως φαίνεται και από την εξίσωση 3.6, η μέγιστη ποσότητα της ουσίας που μεταναστεύει από το πλαστικό στο τρόφιμο ($m_{F,\infty}$) όταν πλέον θα έχει αποκατασταθεί ισορροπία, μεταβάλλεται ανάλογα με την αρχική συγκέντρωση της ουσίας στο πλαστικό ($C_{P,0}$). Έτσι, η αυξημένη συγκέντρωση του πλαστικού υλικού σε μονομερές βινυλοχλωρίδιο, οδηγεί τελικά στη μεταφορά μεγάλων ποσοτήτων μάζας του μονομερούς στο υγρό τρόφιμο. Αναμφίβολα, η μείωση της συγκέντρωσης του βινυλοχλωριδίου στο πλαστικό υλικό συσκευασίας με διάφορους κατάλληλους τρόπους κατά τη διάρκεια παραγωγής του πολυμερούς, αποτελεί ένα σημαντικό βήμα στο περιορισμό του φαινομένου της μεταφοράς του στο υγρό τρόφιμο.

Η επιφάνεια επαφής

Η μετανάστευση είναι ανάλογη προς την επιφάνεια επαφής (A) του πλαστικού υλικού συσκευασίας με το υγρό τρόφιμο, όπως φαίνεται και από τις εξισώσεις 3.4, 3.5 και 3.6. Όσο μικρότερη είναι η επιφάνεια επαφής, τόσο μικρότερη θα είναι η ποσότητα της ουσίας που θα μεταφερθεί από το πλαστικό υλικό στο τρόφιμο.

Η φύση του τροφίμου

Η χημική φύση του τροφίμου που έρχεται σε άμεση επαφή με το πλαστικό υλικό συσκευασίας παίζει καθοριστικό ρόλο στη μετανάστευση των διαφόρων ουσιών. Για παράδειγμα, εάν η πλαστική συσκευασία δεν είναι συμβατή με ένα συγκεκριμένο είδος τροφής, τότε μπορεί να υπάρξει μια ισχυρή αλληλεπίδραση, με αποτέλεσμα την επιτάχυνση της απελευθέρωσης χημικών ουσιών από το πλαστικό υλικό. Χαρακτηριστικά αναφέρεται η αλληλεπίδραση των λιπών και των ελαίων με ορισμένα πλαστικά υλικά, καθώς οδηγεί στη διόγκωση του πλαστικού υλικού (swelling), με αποτέλεσμα την ευκολότερη έκπλυση (leaching) ουσιών από αυτό. Επίσης, σημαντικό ρόλο στη μετανάστευση των ουσιών από το πλαστικό στο τρόφιμο παίζει η διαλυτότητα της ουσίας στο εν λόγω τρόφιμο. Για παράδειγμα,

πολικές ουσίες, όπως το μονομερές βινυλοχλωρίδιο, διαλύονται εύκολα σε όξινα, υγρά τρόφιμα και αλκοολούχα ποτά (Castle, 2007).

Η θερμοκρασία

Η μετανάστευση των χημικών ουσιών από τα πλαστικά στα τρόφιμα, όπως όλες σχεδόν οι χημικές και φυσικές διεργασίες, επηρεάζονται σημαντικά από τη θερμοκρασία. Πιο συγκεκριμένα, η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει το ρυθμό της μετανάστευσης, καθώς με αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται εκθετικά ο συντελεστής διάχυσης D , σύμφωνα με την εξίσωση 3.1.

Τα πλαστικά υλικά συσκευασίας που χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών, που κυμαίνονται από πολύ χαμηλές θερμοκρασίες για την αποθήκευση των τροφίμων στην κατάψυξη μέχρι πολύ υψηλές θερμοκρασίες για αποστείρωση, ψήσιμο και θέρμανση σε φούρνους μικροκυμάτων. Είναι σαφές ότι ένα υλικό που είναι κατάλληλο για μια συγκεκριμένη εφαρμογή δεν είναι απαραίτητο κατάλληλο για κάποια άλλη εφαρμογή.

Ο χρόνος επαφής

Όπως φαίνεται από τις εξισώσεις 3.4 και 3.5, η ποσότητα της ουσίας που μεταναστεύει είναι ανάλογη του χρόνου επαφής του τροφίμου με το πλαστικό υλικό συσκευασίας. Συνεπώς, όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος επαφής του τροφίμου με το πλαστικό, τόσο μεγαλύτερη θα είναι και η ποσότητα της ουσίας που μεταναστεύει.

Η κινητικότητα των ουσιών στο πλαστικό υλικό συσκευασίας

Η κινητικότητα μιας χημικής ουσίας στο υλικό συσκευασίας εξαρτάται από το μέγεθος και τη δομή του μορίου. Για παράδειγμα, ευθύγραμμα μόρια μικρού μεγέθους, δηλαδή μικρού μοριακού βάρους, διαχέονται πιο εύκολα μέσα στο πλαστικό υλικό συσκευασίας. Παράλληλα, η δυνατότητα διάχυσης των μορίων επηρεάζεται από τη μορφολογία του πολυμερούς, δηλαδή τη δομή, την πυκνότητα, την κρυσταλλικότητα κ.α. (Castle, 2007)

3.3. Νομοθεσία σχετικά με τη μετανάστευση επιβλαβών ουσιών στα τρόφιμα

Η άμεση επαφή των συσκευασμένων τροφίμων με τα υλικά συσκευασίας κρύβει κινδύνους σχετικά με τη μετανάστευση ουσιών από τα υλικά αυτά, καθώς επηρεάζουν αρνητικά την ποιότητα του τροφίμου και θέτουν τις περισσότερες φορές σε κίνδυνο την υγεία των καταναλωτών. Ειδικότερα, τα πλαστικά υλικά που χρησιμοποιούνται για τη συσκευασία των τροφίμων θα πρέπει να έχουν εγκριθεί προκειμένου να έρθουν σε άμεση επαφή με τα τρόφιμα.

Αρκετές χώρες παγκοσμίως, μεταξύ των οποίων και η Ελλάδα, έχουν δημιουργήσει ένα θεσμικό πλαίσιο το οποίο εφαρμόζουν πιστά προκειμένου να εξασφαλίσουν ότι τα υλικά που έρχονται σε επαφή με τα τρόφιμα είναι απόλυτα ασφαλή για τη δημόσια υγεία. Για παράδειγμα, στις Η.Π.Α. το αντίστοιχο θεσμικό πλαίσιο καθορίζεται από την Ομοσπονδιακή Υπηρεσία Τροφίμων και Φαρμάκων (Federal Food and Drugs Administration, FDA).

Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θεσμοθετήσει κανονισμούς και οδηγίες για την ασφάλεια των τροφίμων, οι οποίοι επιβάλλουν οι πλαστικές συσκευασίες να κατασκευάζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να μη μεταφέρουν στα τρόφιμα συστατικά σε ποσότητες που μπορεί να απειλήσουν την υγεία των καταναλωτών και την ποιότητα του τροφίμου. Επίσης, έχει θεσπίσει όρια για τη μετανάστευση των χημικών ουσιών από τις πλαστικές συσκευασίες στα τρόφιμα, ανάλογα με την επικινδυνότητά τους.

Στην Ευρώπη, όλα τα υλικά που προορίζονται να έρθουν σε επαφή με τρόφιμα θα πρέπει να τηρούν τους όρους που καθορίζονται από τον κανονισμό 1935/2004/EC. Η βασική αρχή που διέπει τον κανονισμό είναι ότι κάθε υλικό ή αντικείμενο που προορίζεται να έρθει σε επαφή άμεσα ή έμμεσα με τρόφιμα θα πρέπει να είναι αδρανές, ώστε να αποκλείεται η μεταφορά ουσιών στα τρόφιμα σε ποσότητες τέτοιες που θέτουν σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία ή αλλοιώνουν τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των τροφίμων. Επίσης, ο κανονισμός αυτός επιβάλλει την επισήμανση και την παροχή συγκεκριμένων πληροφοριών για όλες τις ουσίες που έρχονται σε επαφή με τα τρόφιμα ή που ενδέχεται να έρθουν σε επαφή.

Ειδικά για τα πλαστικά υλικά συσκευασίας, η οδηγία 2002/72/EC ορίζει ποια μονομερή και πρόσθετα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή πλαστικών υλικών χωρίς να θέτουν σε κίνδυνο είτε την ποιότητα του τροφίμου είτε τη δημόσια υγεία. Οι κατάλογοι αυτοί προσδιορίζουν τις ακριβείς προϋποθέσεις χρησιμοποίησης των εν λόγω ουσιών και τα μέγιστα όρια ειδικής μετανάστευσης προς τα τρόφιμα

(specific migration limits, SML). Σύμφωνα με τη οδηγία, η συνολική ποσότητα των ουσιών (overall migration limit, OML) που εκλύονται από τα πλαστικά αντικείμενα δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 60 mg/kg τροφίμου. Το όριο αυτό ισούται με 10 mg/dm² του πλαστικού υλικού για (α) δοχεία ή παρόμοια αντικείμενα χωρητικότητας από 0,5 έως 10 L και (β) δοχεία των όποιων η επιφάνεια που έρχεται σε επαφή με τα τρόφιμα δεν μπορεί να εκτιμηθεί. Σύμφωνα με την οδηγία 2002/72/EC το βινυλοχλωρίδιο ανήκει στον κατάλογο των μονομερών που επιτρέπεται να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή πλαστικών υλικών και αντικειμένων. Η οδηγία 78/142/EEC ορίζει για το μονομερές βινυλοχλωρίδιο μέγιστη υπολειπόμενη συγκέντρωση 1 mg/kg στο τελικό πλαστικό προϊόν με όριο ανίχνευσης (detection limit) στα τρόφιμα τα 0,01 mg/kg τροφίμου.

Ωστόσο, ο κανονισμός (ΕΕ) 10/2011 της Επιτροπής της 14ης Ιανουαρίου 2011 για τα πλαστικά υλικά και αντικείμενα που προορίζονται να έρθουν σε επαφή με τρόφιμα, καταργεί την οδηγία 2002/72/EC, καθώς η οδηγία αυτή ισχύει για υλικά και αντικείμενα που κατασκευάζονται εξ ολοκλήρου από πλαστικό, τη στιγμή που τα τελευταία χρόνια κατασκευάζονται πολυστρωματικά υλικά πολλαπλών υλών, τα οποία συνδυάζουν πλαστικές ύλες με άλλα υλικά. Επίσης, ο κανονισμός (ΕΕ) 10/2011 καταργεί τις οδηγίες 80/766/ΕΟΚ και 81/432/ΕΟΚ που αφορούν στην κοινοτική μέθοδο ανάλυσης για τον έλεγχο της περιεκτικότητας σε μονομερές βινυλοχλωρίδιο των υλικών και αντικειμένων που προορίζονται να έρθουν σε επαφή με τρόφιμα, ενώ τροποποιεί την οδηγία 85/572/ΕΟΚ για τον καθορισμό των προσομοιωτών που πρέπει να χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της μετανάστευσης των συστατικών των πλαστικών υλικών και αντικειμένων που προορίζονται να έλθουν σε επαφή με τρόφιμα.

Σύμφωνα με τον κανονισμό (ΕΕ) 10/2011, το μονομερές βινυλοχλωρίδιο ανήκει στον ενωσιακό κατάλογο εγκεκριμένων ουσιών, ο οποίος περιλαμβάνει όλες τις ουσίες που έχουν εγκριθεί για χρήση στην κατασκευή στρωμάτων πλαστικής ύλης σε πλαστικά υλικά και αντικείμενα. Ειδικότερα, το βινυλοχλωρίδιο επιτρέπεται να χρησιμοποιηθεί ως μονομερές, όχι όμως ως πρόσθετο ή βοηθητικό μέσο παραγωγής πολυμερών. Επίσης, ορίζονται για το βινυλοχλωρίδιο ως όριο ειδικής μετανάστευσης τα 60 mg/kg τροφίμου, ενώ η συγκέντρωση του στο τελικό προϊόν δεν πρέπει να υπερβαίνει το 1 mg/kg.

Ο κανονισμός (ΕΕ) 10/2011 έχει άμεση εφαρμογή σε όλα τα κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης, ισχύει από τις 4 Φεβρουαρίου 2011 και εφαρμόζεται από την 1^η Μαΐου 2011. Συνεπώς, το άρθρο 26 του Ελληνικού Κώδικα Τροφίμου και Ποτών, που αποτελεί εναρμόνιση της εθνικής νομοθεσίας ως προς τις ευρωπαϊκές οδηγίες 2002/72/ΕΚ και 85/572/ΕΟΚ και τις τροποποιήσεις τους, από την 1^η Μαΐου 2011 δεν είναι σε ισχύ, οπότε εφαρμόζεται ο ανωτέρω κανονισμός, μέχρι την επικαιροποίησή του.

4. Αέρια χρωματογραφία

4.1. Εισαγωγή στη χρωματογραφία

Η χρωματογραφία ανακαλύφθηκε και χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από το Ρώσο βοτανολόγο Michael Tswett (1903), στην προσπάθεια του να διαχωρίσει τις χρωστικές ουσίες των φύλλων των φυτών (Ettre, 2003). Η χρωματογραφία αποτελεί μια ευρύτατα διαδεδομένη τεχνική για την ποσοτική και ποιοτική ανάλυση πολύπλοκων μιγμάτων, με εφαρμογές στη Χημεία, στη Βιολογία, στην Ιατρική, στις επιστήμες που σχετίζονται με τα τρόφιμα κλπ.

Η χρωματογραφία είναι ουσιαστικά μια μέθοδος διαχωρισμού. Ο διαχωρισμός βασίζεται στη διαφορετική κατανομή των συστατικών του μίγματος μεταξύ δυο φάσεων, μιας κινητής και μιας ακίνητης (στατική), που βρίσκονται στη χρωματογραφική στήλη. Η κινητή φάση, διερχόμενη μέσα ή πάνω από την επιφάνεια της στατικής φάσης, προκαλεί τη μετατόπιση των συστατικών του μίγματος σε διαφορετικές θέσεις μέσα στη χρωματογραφική στήλη, με αποτέλεσμα το διαχωρισμό και την έξοδο τους από τη στήλη σε διαφορετικές χρονικές στιγμές. Εάν στην έξοδο της στήλης υπάρχει κατάλληλο σύστημα ανίχνευσης, παράλληλα με το διαχωρισμό, πραγματοποιείται και ποσοτικός προσδιορισμός των συστατικών του μίγματος.

4.1.1. Ταξινόμηση των χρωματογραφικών τεχνικών

Η ταξινόμηση των χρωματογραφικών τεχνικών βασίζεται σε διάφορα κριτήρια (Βολιώτης, 1980; Gunzler & Williams, 2001; Mcnair & Miller, 2009). Ένα από τα σπουδαιότερα κριτήρια είναι η φύση της κινητής και της στατικής φάσης. Πιο συγκεκριμένα, οι χρωματογραφικές τεχνικές διακρίνονται σε αέρια χρωματογραφία (Gas Chromatography, GC) αν η κινητή φάση είναι αέρια, σε υγρή χρωματογραφία αν η κινητή φάση είναι υγρή (Liquid Chromatography, LC) και σε υπερκρίσιμη ρευστή χρωματογραφία (Supercritical Fluid Chromatography, SFC) αν η κινητή φάση είναι αέρια σε υπερκρίσιμη κατάσταση. Η στατική φάση μπορεί να είναι στερεό ή

υγρό επάνω σε ένα στερεό αδρανές υπόστρωμα-φορέα. Έτσι, οι χρωματογραφικές τεχνικές ανάλογα και με τη φύση της στατικής φάσης ταξινομούνται περαιτέρω σε αέρια-υγρή χρωματογραφία (GLC), σε αέρια-στερεή χρωματογραφία (GSC), σε υγρή-στερεή χρωματογραφία (LSC) κλπ.

Ο μηχανισμός με τον οποίο τα συστατικά του μίγματος κατακρατούνται από τη στατική φάση με αποτέλεσμα το διαχωρισμό τους, αποτελεί ένα ακόμα κριτήριο ταξινόμησης των χρωματογραφικών τεχνικών. Με βάση το κριτήριο αυτό, οι χρωματογραφικές τεχνικές διακρίνονται σε:

- Χρωματογραφία προσρόφησης (adsorption chromatography): Ο διαχωρισμός βασίζεται στη διαφορετική προσρόφηση των συστατικών του μίγματος στην επιφάνεια της στατικής φάσης. Η ισορροπία που αποκαθίσταται ανάμεσα στα προσροφημένα σωματίδια και τα σωματίδια της κινητής φάσης οδηγεί στο διαχωρισμό των συστατικών του μίγματος.
- Χρωματογραφία κατανομής (partition chromatography): ο διαχωρισμός βασίζεται στη διαφορετική κατανομή των συστατικών του μίγματος μεταξύ της κινητής και της στατικής φάσης.
- Χρωματογραφία ιοναταλλαγής (ion-exchange chromatography): ο διαχωρισμός βασίζεται στο γεγονός ότι τα ιόντα των συστατικών του μίγματος εναλλάσσονται με τα ιόντα της στατικής φάσης.
- Χρωματογραφία μοριακού αποκλεισμού (molecular exclusion chromatography): Σε αντίθεση με τα προηγούμενα είδη χρωματογραφίας, στην περίπτωση αυτή δεν παρατηρείται αλληλεπίδραση μεταξύ των συστατικών του μίγματος και της στατικής φάσης. Τα μόρια των συστατικών του μίγματος διαχωρίζονται με βάση το μέγεθος τους, με τα μόρια μεγάλου μεγέθους να εξέρχονται πρώτα.

Με βάση τη διάταξη της στατικής φάσης οι χρωματογραφικές τεχνικές διακρίνονται σε χρωματογραφία στήλης (column chromatography) και σε επίπεδη χρωματογραφία (planar chromatography). Πιο συγκεκριμένα, στη χρωματογραφία στήλης η στατική φάση συγκρατείται σε μια κυλινδρική στήλη, μέσα από την οποία η κινητή φάση διαβιβάζεται με πίεση ή ρέει λόγω βαρύτητας. Η χρωματογραφία στήλης ανάλογα με τον τρόπο ακινητοποίησης της στατικής φάσης διακρίνεται περαιτέρω σε χρωματογραφία πληρωμένης στήλης (packed column chromatography) και σε χρωματογραφία τριχοειδούς στήλης (capillary chromatography). Η επίπεδη

χρωματογραφία, όπου η στατική φάση είναι σε επίπεδο, διακρίνεται σε χρωματογραφία χάρτου (Paper Chromatography, PC) και σε χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (Thin Layer Chromatography, TLC). Στη χρωματογραφία χάρτου (χρωματογραφία υγρού-υγρού) η ακίνητη φάση είναι ένα λεπτό στρώμα υγρού προσροφημένο σε ένα χαρτί, ενώ στη χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας το χαρτί έχει αντικατασταθεί από μια γυάλινη ή από άλλο υλικό πλάκα, η οποία καλύπτεται από μια λεπτή στοιβάδα ενός στερεού προσροφητικού υλικού. Διαχωρισμοί με αέρια χρωματογραφία μπορούν να πραγματοποιηθούν μόνο σε στήλη, ενώ με υγρή χρωματογραφία σε στήλη, σε χαρτί ή σε λεπτή στοιβάδα.

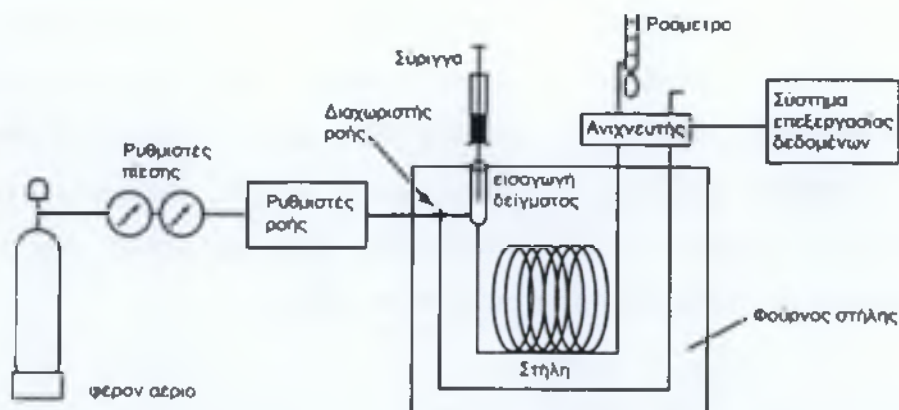
4.2. Η αέρια χρωματογραφία

Η αέρια χρωματογραφία, όπως έχει ήδη αναφερθεί, αποτελεί μια μέθοδο διαχωρισμού, στην οποία η κινητή φάση είναι αέρια, ενώ η ακίνητη φάση μπορεί να είναι είτε στερεή (αέρια – στερεή χρωματογραφία) είτε υγρή (αέρια – υγρή χρωματογραφία).

Ειδικότερα, στην αέρια – στερεή χρωματογραφία το υλικό πλήρωσης της στήλης είναι ένα στερεό με μεγάλη ενεργή επιφάνεια (π.χ. Al_2O_3). Ο διαχωρισμός των συστατικών του προς ανάλυση μίγματος βασίζεται στην προσρόφηση των συστατικών στην επιφάνεια της στερεής ακίνητης φάσης. Στην αέρια – υγρή χρωματογραφία, η ακίνητη φάση είναι ένας αδρανές στερεό καλυμμένο από μια λεπτή στοιβάδα ενός μη πτητικού υγρού. Στην περίπτωση αυτή, ο διαχωρισμός βασίζεται στη διαφορετική κατανομή των συστατικών του μίγματος μεταξύ των δυο φάσεων.

Τα βασικά μέρη ενός συστήματος αέριας χρωματογραφίας φαίνονται στο σχήμα που ακολουθεί (Σχήμα 4.1). Το φέρον αέριο περιέχεται σε χαλύβδινους κυλίνδρους με μεγάλη πίεση και παρέχεται στη συσκευή με έναν ή περισσότερους ρυθμιστές πίεσης, οι οποίοι ρυθμίζουν την ταχύτητα ροής. Το δείγμα εισάγεται σε ένα θερμαινόμενο θάλαμο που βρίσκεται στην αρχή της στήλης, ενώ το φέρον αέριο μεταφέρει τα συστατικά του δείγματος μέσα στη στήλη, όπου διαχωρίζονται, και το ένα μετά το άλλο διέρχονται από τον ανιχνευτή, ο οποίος στέλνει σήμα στον καταγραφέα για κάθε ένωση που ανιχνεύει. Το σήμα είναι ανάλογο των ποσοτήτων

των συστατικών και μπορεί να προσδιοριστεί ποσοτικά όταν συγκριθεί με σήματα που δίνουν μίγματα καθορισμένης σύστασης (Βολιώτης, 1980).



Σχήμα 4.1: Τα βασικά μέρη ενός αέριου χρωματογράφου. (Πηγή: Βολιώτης, 1980).

Στη συνέχεια, περιγράφονται συνοπτικά τα βασικά μέρη μιας διάταξης αέριας χρωματογραφίας (Χατζηιωάννου και Κουπάρη, 1997; Gunzler & Williams, 2001; Mcnair & Miller, 2009).

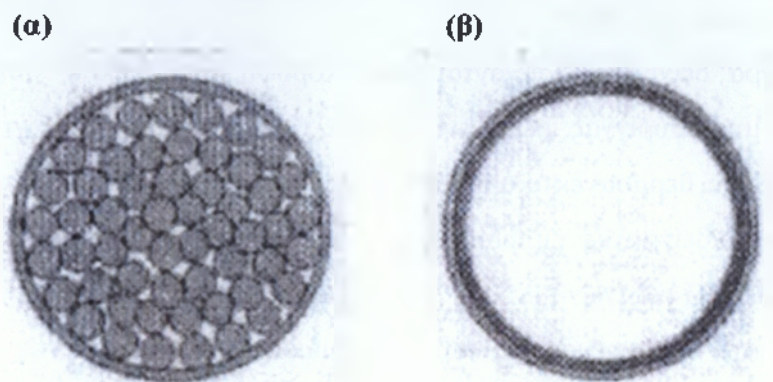
Χρωματογραφική στήλη

Η χρωματογραφική στήλη αναμφίβολα αποτελεί το βασικότερο τμήμα ενός αέριου χρωματογράφου και μπορεί να είναι είτε πληρωμένη (packed) είτε τριχοειδής (capillary). Συνήθως, οι πληρωμένες στήλες έχουν διάμετρο 3-6 mm και μήκος 1-3 m, ενώ οι τριχοειδείς στήλες έχουν διάμετρο 0,1-0,5 mm και μήκος 15-100 m (McNair & Miller, 2009).

Οι πληρωμένες στήλες περιέχουν ένα στερεό υπόστρωμα διαποτισμένο με ένα κατάλληλο υγρό, το οποίο αποτελεί την υγρή ακίνητη φάση. Το στερεό υπόστρωμα θα πρέπει να είναι χημικώς αδρανές με μεγάλη ειδική επιφάνεια (π.χ. γη διατόμων). Οι τριχοειδείς στήλες WCOT (Wall Coated Open Tubular) δεν περιέχουν στερεό υπόστρωμα και η υγρή στατική φάση συγκρατείται στα εσωτερικά τοιχώματα του σωλήνα με τη μορφή λεπτού υμενίου. Στις τριχοειδείς στήλες SCOT (Support Coated Open Tubular) η υγρή στατική φάση είναι εμποτισμένη σε ένα στερεό αδρανές υπόστρωμα, το οποίο καλύπτει την εσωτερική επιφάνεια του σωλήνα.

Η χημική συγγένεια της στατικής φάσης με τα συστατικά του δείγματος αποτελεί το σημαντικότερο κριτήριο για την επιλογή της. Χαρακτηριστικά

αναφέρεται ότι, η στατική φάση και τα συστατικά του δείγματος θα πρέπει να έχουν παρόμοιες πολικότητες. Διαφορετικά, όταν μια ουσία είναι χημικά πολύ συγγενής με την κινητή φάση δεν συγκρατείται στη στήλη. Ταυτόχρονα, η υγρή στατική φάση θα πρέπει να μην είναι πτητική στη θερμοκρασία που θα πραγματοποιηθεί η ανάλυση, να μην αντιδρά με το φέρον αέριο και με τα συστατικά του μίγματος κ.α.



Σχήμα 4.2: Είδη χρωματογραφικών στηλών: (α) πληρωμένη και (β) τριχοειδής.

Φέρον αέριο

Το φέρον αέριο αποτελεί την κινητή φάση, οπότε δεν θα πρέπει να αλληλεπιδρά με το πληρωτικό υλικό της στήλης, με τα συστατικά του μίγματος που πρόκειται να διαχωριστούν καθώς και με το υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένα τα διάφορα συστήματα του αέριου χρωματογράφου. Για τους λόγους αυτούς ως φέροντα αέρια επιλέγονται χημικώς αδρανή αέρια, όπως He, N₂, Ar κ.α. , και σπανιότερα H₂.

Η επιλογή του φέροντος αερίου εξαρτάται από τον ανιχνευτή, που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί. Το φέρον αέριο θα πρέπει να διαφέρει από τα προς διαχωρισμό συστατικά ως προς κάποια ιδιότητα τους, π.χ. θερμική αγωγιμότητα, στην οποία θα βασίζεται η λειτουργία του ανιχνευτή. Επίσης, η καθαρότητα του φέροντος αερίου παίζει πολύ σημαντικό ρόλο, καθώς τυχόν προσμίξεις και ακαθαρσίες μπορεί να επηρεάσουν το σήμα του ανιχνευτή. Για το λόγο αυτό, καθίσταται απαραίτητη η χρήση παγίδων, με σκοπό τον καθαρισμό του φέροντος αερίου, πριν την είσοδό του στον αέριο χρωματογράφο.

Η ταχύτητα ροής του φέροντος αερίου μέσα στη στήλη θα πρέπει να παραμένει σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια των αναλύσεων, καθώς επηρεάζει σημαντικά τον χρόνο κατακράτησης των συστατικών. Επομένως, το φέρον αέριο από

τη φιάλη υψηλής πίεσης, διέρχεται αρχικά μέσα από έναν ρυθμιστή πίεσης, ο οποίος μειώνει σημαντικά την πίεση του, και στη συνέχεια μέσα από έναν ρυθμιστή ροής για τον καθορισμό της ταχύτητας ροής του, πριν την είσοδο του στον αέριο χρωματογράφο.

Εισαγωγή δείγματος στη στήλη

Τα υγρά δείγματα εισάγονται στην κορυφή της στήλης, συνήθως με τη βοήθεια μιας μικροσύριγγας, μέσω ενός κατάλληλου στομίου εισαγωγής. Το στόμιο φράσσεται με ένα θερμοανεκτικό ελαστικό διάφραγμα (septum), το οποίο επιτρέπει την είσοδο του δείγματος εμποδίζοντας όμως την έξοδο αυτού καθώς και του φέροντος αερίου. Η εισαγωγή ενός αερίου δείγματος στην αρχή της στήλης συνήθως πραγματοποιείται μέσω ενός ειδικού συστήματος περιστρεφόμενης βαλβίδας με βρόχο.

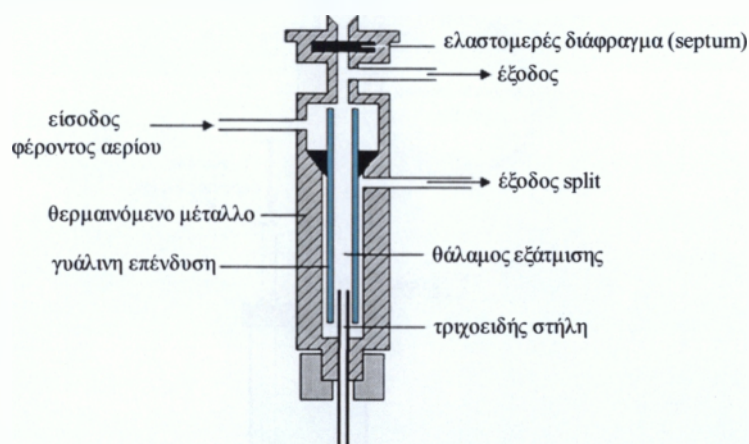
Η θερμοκρασία του θαλάμου εισαγωγής του δείγματος θα πρέπει να είναι υψηλότερη από το σημείο ζέσεως του λιγότερο πτητικού συστατικού του υπό διαχωρισμού μίγματος, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η άμεση εξαέρωση τους και η μεταφορά τους από το φέρον αέριο μέσα στη στήλη. Επίσης, η εισαγωγή του δείγματος θα πρέπει να γίνεται ακαριαία και ο όγκος του δείγματος να είναι όσο το δυνατόν μικρότερος, ώστε να επιτυγχάνεται ο βέλτιστος διαχωρισμός των συστατικών.

Όταν για την χρωματογραφική ανάλυση χρησιμοποιούνται τριχοειδείς στήλες, επειδή η χωρητικότητα τους είναι πολύ μικρή, μόνο ένα μέρος του δείγματος οδηγείται στη στήλη. Αυτό λαμβάνει χώρα μέσω μιας ειδικής διάταξης εισαγωγής του δείγματος με διαχωρισμό (split) ή χωρίς διαχωρισμό της ροής (splitless) (Σχήμα 4.3.). Πιο συγκεκριμένα, όταν το σύστημα εισαγωγής του δείγματος βρίσκεται σε λειτουργία splitless όλο το δείγμα εισέρχεται στη χρωματογραφική στήλη. Αντίθετα, όταν το σύστημα εισαγωγής βρίσκεται σε λειτουργία split μόνο ένα μέρος του δείγματος εισέρχεται στη στήλη, ενώ το υπόλοιπο αποβάλλεται στο περιβάλλον μέσω της εξόδου split.

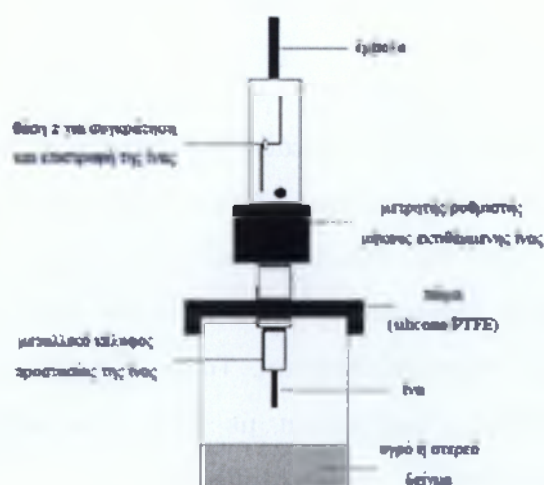
Η εισαγωγή του δείγματος με την τεχνική της μικροεκχύλισης στερεάς φάσης (Solid Phase MicroExtraction, SPME) αποτελεί μια σχετικά νέα τεχνική. Η διάταξη που συνήθως χρησιμοποιείται απεικονίζεται στο σχήμα 4.4, όπου η μικροσύριγγα αποτελείται από μια πολυμερική ίνα και ένα μηχανισμό συγκράτησης αυτής. Η

τεχνική SPME μπορεί να εφαρμοστεί απευθείας σε υγρά δείγματα, καθώς και για τη δειγματοληψία πτητικών συστατικών από τον υπερκείμενο αέριο χώρο του δείγματος.

Η τεχνική της μικροεκχύλισης στερεάς φάσης στον υπερκείμενο αέριο χώρο του δείγματος (Headspace Solid Phase MicroExtraction, HS SPME) περιλαμβάνει την έκθεση της κατάλληλης πολυμερικής ίνας στον υπερκείμενο αέριο χώρο του δείγματος για κάποιο χρονικό διάστημα, με σκοπό την προσρόφηση των προς ανάλυση ενώσεων. Μόλις ολοκληρωθεί η δειγματοληψία, η ίνα εισέρχεται στο εσωτερικό του μεταλλικού προστατευτικού κελύφους. Στη συνέχεια, η ίνα τοποθετείται στο σύστημα εισαγωγής του δείγματος του αέριου χρωματογράφου προκειμένου τα προς ανάλυση συστατικά να εκροφηθούν και να οδηγηθούν στη χρωματογραφική στήλη (Mcnair & Miller, 2009).

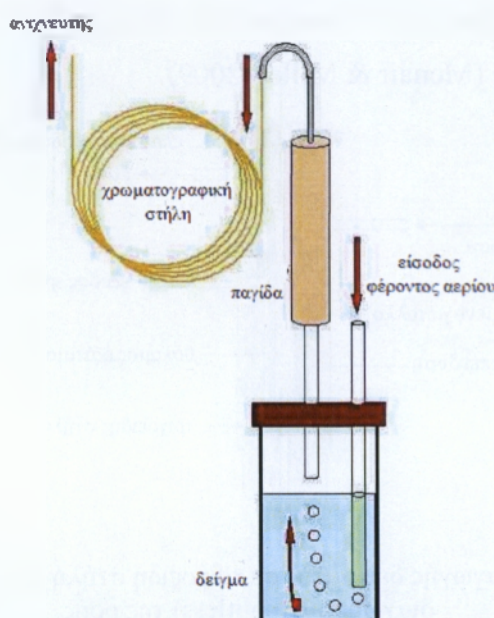


Σχήμα 4.3: Σύστημα εισαγωγής δείγματος σε τριχοειδή στήλη με διαχωρισμό (split) ή χωρίς διαχωρισμό (splitless) της ροής.



Σχήμα 4.4: Η τεχνική της μικροεκχύλισης στερεάς φάσης στον υπερκείμενο αέριο χώρο του δείγματος (Headspace Solid Phase MicroExtraction, HS SPME). (Πηγή: <http://ulceet.com/site30.php>).

Μια ακόμη τεχνική που χρησιμοποιείται ευρύτατα είναι η τεχνική της θερμικής εκρόφησης μετά από εκδίωξη και παγίδευση (purge and trap). Πιο συγκεκριμένα, αδρανές αέριο διαβιβάζεται στο προς ανάλυση δείγμα, με αποτέλεσμα τα πτητικά συστατικά να 'εκδιώκονται' από το δείγμα και να μεταφέρονται στην αέρια φάση, όπου 'παγιδεύονται' στο πολυμερικό υλικό μιας ειδικής διάταξης που χρησιμοποιείται ως παγίδα. Στη συνέχεια, η παγίδα θερμαίνεται με στόχο την εκρόφηση των συστατικών, τα οποία μεταφέρονται προς ανάλυση, με κατάλληλη διάταξη στη χρωματογραφική στήλη του αέριου χρωματογράφου (McNair & Miller, 2009).



Σχήμα 4.5: Η τεχνική της θερμικής εκρόφησης μετά από εκδίωξη και παγίδευση (purge and trap).

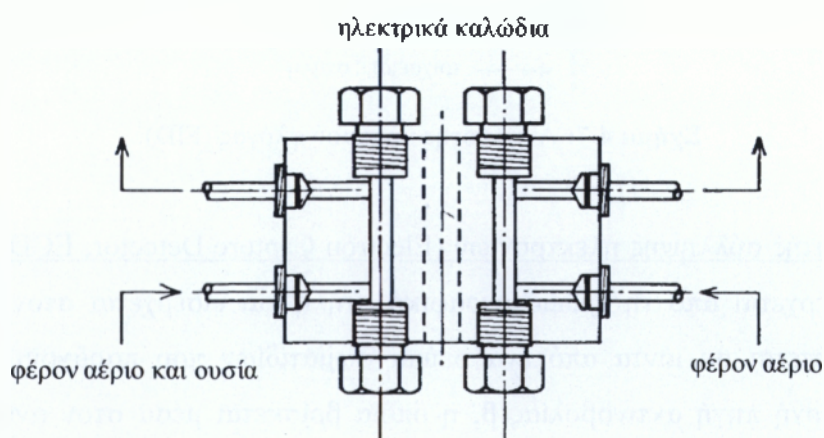
Θερμοστάτιση χρωματογραφικής στήλης

Η θερμοκρασία της στήλης επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό το διαχωρισμό των συστατικών του προς ανάλυση μίγματος. Όταν η θερμοκρασία της στήλης παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια της ανάλυσης (ισόθερμη αέρια χρωματογραφία) συχνά είναι δύσκολος ο πλήρης διαχωρισμός των συστατικών του μίγματος, ιδίως όταν τα σημεία ζέσεως τους αλληλεπικαλύπτονται. Τα προβλήματα αυτά αίρονται όταν η θερμοκρασία της στήλης μεταβάλλεται με βάση ένα καθορισμένο πρόγραμμα (θερμοπρογραμματιζόμενη αέρια χρωματογραφία).

Ανιχνευτές

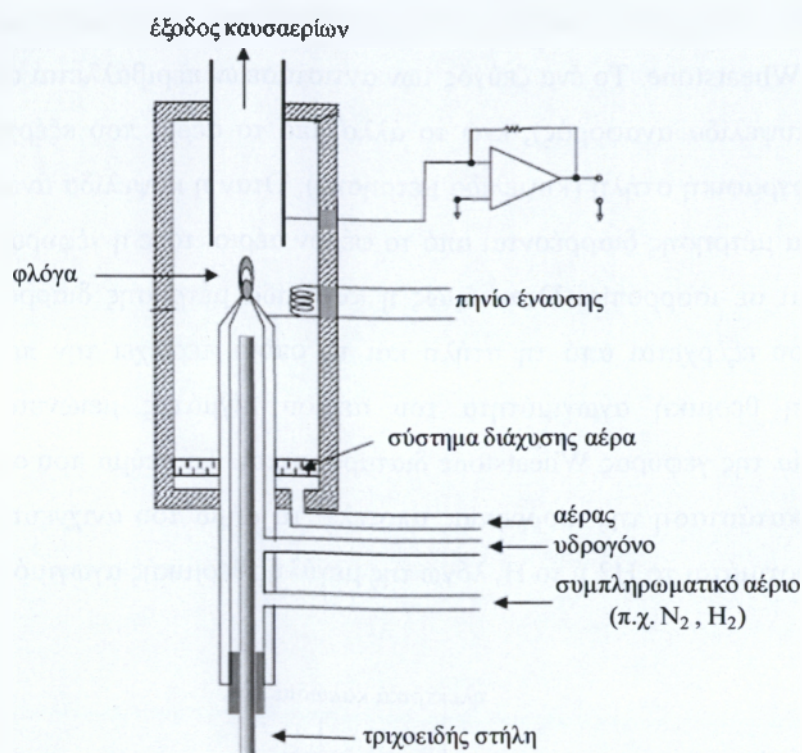
Με τον ανιχνευτή γίνεται φανερή η παρουσία των συστατικών του δείγματος τα οποία εξέρχονται από τη στήλη, ενώ παράλληλα προσδιορίζεται η συγκέντρωσή τους στο φέρον αέριο. Γενικά, ένας ανιχνευτής θα πρέπει να πληροί κάποιες προϋποθέσεις, όπως χαμηλό όριο ανίχνευσης, γραμμική απόκριση για μια μεγάλη περιοχή συγκεντρώσεων, μικρός χρόνος απόκρισης, απλή λειτουργία, κ.α. (Βολιώτης, 1980). Οι ανιχνευτές που συνήθως χρησιμοποιούνται στην αέρια χρωματογραφία περιγράφονται συνοπτικά στη συνέχεια.

- Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (Thermal Conductivity Detector, TCD): Ο ανιχνευτής αποτελείται από δυο ζεύγη αντιστάσεων, τα οποία διατάσσονται σε γέφυρα Wheatstone. Το ένα ζεύγος των αντιστάσεων περιβάλλεται από το φέρον αέριο (κυψελίδα αναφοράς), ενώ το άλλο από το αέριο που εξέρχεται από τη χρωματογραφική στήλη (κυψελίδα μέτρησης). Όταν η κυψελίδα αναφοράς και η κυψελίδα μέτρησης διαρρέονται από το φέρον αέριο, τότε η γέφυρα Wheatstone βρίσκεται σε ισορροπία. Όταν όμως η κυψελίδα μέτρησης διαρρέεται από το αέριο που εξέρχεται από τη στήλη και το οποίο περιέχει την προς ανάλυση ουσία, η θερμική αγωγιμότητα του αερίου μίγματος μειώνεται, οπότε η ισορροπία της γέφυρας Wheatstone διαταράσσεται. Το ρεύμα που απαιτείται για την αποκατάσταση της ισορροπίας αποτελεί το σήμα του ανιχνευτή. Ως φέρον αέριο προτιμάται το H_2 ή το He , λόγω της μεγάλης θερμικής αγωγιμότητάς τους.



Σχήμα 4.6: Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD).

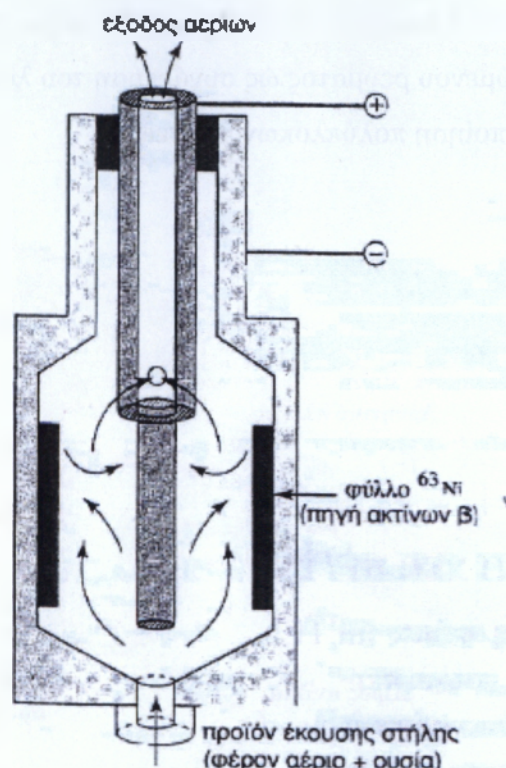
- Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (Flame Ionization Detector, FID):** Η λειτουργία του ανιχνευτή στηρίζεται στο γεγονός ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός αερίου είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των φορτισμένων σωματιδίων (ιόντων) που περιέχει. Ο ιονισμός του αερίου λαμβάνει χώρα ως εξής: το αέριο που εξέρχεται από τη χρωματογραφική στήλη αναμειγνύεται με H_2 και αέρα και καίγεται σε φλόγα, παράγοντας ιόντα. Τα ιόντα αυτά συλλέγονται από ένα ζεύγος ηλεκτροδίων και το ρεύμα που παράγεται καταγράφεται ως το σήμα του ανιχνευτή. Αξίζει να σημειωθεί ότι, όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των ατόμων άνθρακα της προς ανάλυση ουσίας, τόσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των ιόντων που παράγονται και άρα τόσο πιο ισχυρό είναι το σήμα του ανιχνευτή (Βολιώτης, 1980).



Σχήμα 4.7: Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID).

- Ανιχνευτής σύλληψης ηλεκτρονίων (Electron Capture Detector, ECD):** Το αέριο που εξέρχεται από τη χρωματογραφική στήλη και εισέρχεται στον ανιχνευτή, μετατρέπεται σε ιόντα από ένα ρεύμα σωματιδίων που παράγονται από μια ραδιενεργή πηγή ακτινοβολίας β , η οποία βρίσκεται μέσα στον ανιχνευτή. Το φέρον αέριο όταν διέρχεται από τον ανιχνευτή, ιονίζεται παράγοντας θετικά ιόντα και ελεύθερα ηλεκτρόνια και άρα ηλεκτρικό ρεύμα. Όταν όμως μέσα από τον ανιχνευτή διέρχεται το αέριο που εξέρχεται από τη χρωματογραφική στήλη,

τότε το ρεύμα διαταράσσεται. Πιο συγκεκριμένα, τα μόρια που περιέχουν ηλεκτραρνητικά άτομα, 'συλλαμβάνουν' ελεύθερα ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα τη μείωση του ρεύματος. Η μείωση αυτή αποτελεί το σήμα του ανιχνευτή.



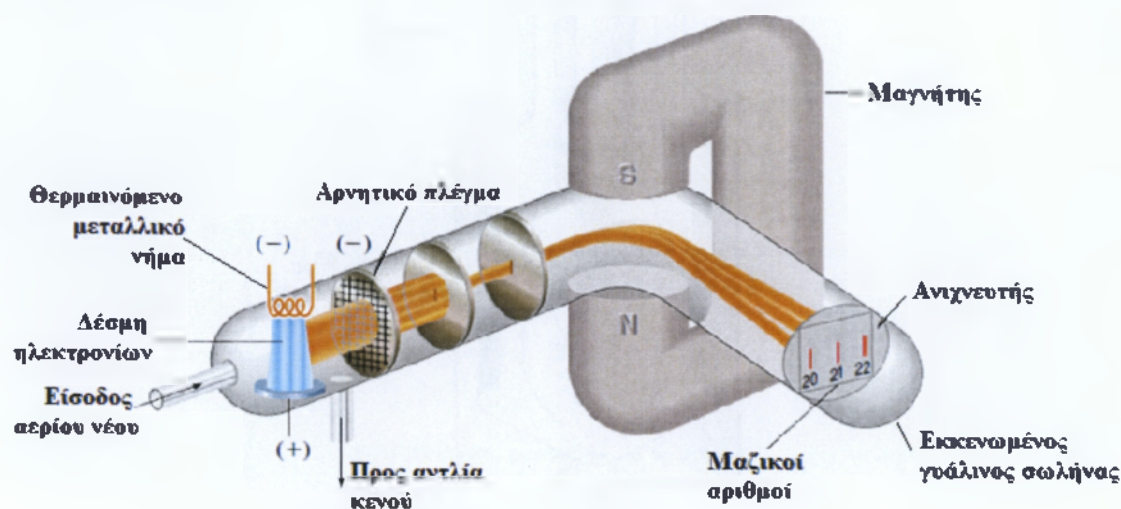
Σχήμα 4.8: Ανιχνευτής σύλληψης ηλεκτρονίων (ECD).

Εκτός από τους ανιχνευτές που περιγράφηκαν παραπάνω, υπάρχουν και άλλοι τύποι ανιχνευτών, όπως ο φλογοφωτομετρικός ανιχνευτής (Flame Photometric Detector, FPD), ο ανιχνευτής φωτοϊονισμού (PhotoIonisation Detector, PID) κ.α.

Ωστόσο, η αέρια χρωματογραφία μπορεί να συνδυαστεί με ένα φασματομέτρο μάζας (Mass Spectroscopy, MS), αποτελώντας μια από τις πιο επιτυχημένες συνδυαστικές τεχνικές ταυτοποίησης πολύπλοκων μιγμάτων, λόγω της μεγάλης ευαισθησίας και της εξειδίκευσης που παρουσιάζει η φασματομετρία μάζας.

Πιο συγκεκριμένα, η φασματομετρία μάζας αποτελεί μια μέθοδο ταυτοποίησης ουσιών, κατά την οποία ηλεκτρόνια προσκρούουν στα μόρια της προς ανάλυσης ουσίας, η οποία βρίσκεται στην αέρια φάση. Τα μόρια της ένωσης σε συνθήκες υψηλού κενού μετατρέπονται σε ιόντα με θετικό, συνήθως, φορτίο. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια ηλεκτρικών πεδίων τα ιόντα ευθυγραμμίζονται σε μια λεπτή δέσμη, η οποία διέρχεται μέσω ενός ηλεκτρικού ή μαγνητικού πεδίου, οπότε κάθε ιόν

ανάλογα με το λόγο μάζα/ηλεκτρικό φορτίο αποκλίνει από την αρχική κατεύθυνση. Με τη βοήθεια κατάλληλου ανιχνευτή μπορεί να μετρηθεί το ηλεκτρικό ρεύμα που παράγουν τα ιόντα με διαφορετικό λόγο μάζα/ηλεκτρικό φορτίο (Χατζηιωάννου και Κουπάρρης, 1997). Η ερμηνεία των φασμάτων μάζας (διάγραμμα που δείχνει την ένταση του μετρούμενου ρεύματος ως συνάρτηση του λόγου μάζα/ηλεκτρικό φορτίο) οδηγεί στην ταυτοποίηση πολύπλοκων ενώσεων.



Σχήμα 4.9: Αέρια χρωματογραφία με φασματομετρία μάζας (GC/MS).

4.3. Αεριοχρωματογραφική ανάλυση μη πτητικών ενώσεων

Η αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται ευρύτατα για την ανίχνευση, την ταυτοποίηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό πτητικών οργανικών ουσιών σε πολύπλοκα δείγματα. Απαραίτητη προϋπόθεση για την εφαρμογή της αέριας χρωματογραφίας ως τεχνική διαχωρισμού αποτελεί η πτητικότητα της προς ανάλυσης ουσίας στη θερμοκρασία της χρωματογραφικής στήλης.

Αναμφισβήτητα, η προϋπόθεση αυτή θα μπορούσε να αποτελέσει ανασταλτικό παράγοντα για την άμεση ανάλυση μη πτητικών ενώσεων με την αέρια χρωματογραφία. Ο περιορισμός αυτός αίρεται είτε με την μετατροπή των μη πτητικών ενώσεων σε πτητικά παράγωγα, είτε με την εφαρμογή τροποποιημένων τεχνικών αέριας χρωματογραφίας. Τέτοιες αεριοχρωματογραφικές τεχνικές είναι η ανάστροφη αέρια χρωματογραφία (inverse gas chromatography) και η αέρια χρωματογραφία πυρόλυσης (pyrolysis gas chromatography) (McNair & Miller, 2009).

4.3.1. Ανάστροφη αέρια χρωματογραφία

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η ανάστροφη αέρια χρωματογραφία (Inverse Gas Chromatography, IGC) αποτελεί μια μέθοδο, η οποία χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο για τον προσδιορισμό και τη μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων μη πτητικών υλικών, όπως πολυμερή, συμπολυμερή, συνθετικά υλικά, καταλύτες κ.α. (Kunaver, et al., 2004).

Ειδικότερα, η ανάστροφη αέρια χρωματογραφία είναι μια παραλλαγή της αέριας χρωματογραφίας, καθώς η υπό εξέταση ουσία αποτελεί τη στατική φάση της χρωματογραφικής στήλης, ενώ γνωστή πρότυπη ουσία διαβιβάζεται στη στήλη με τη βοήθεια του φέροντος αερίου. Συνεπώς, στην τεχνική αυτή αντί της κινητής φάσης αναλύεται και μελετάται η στατική φάση (Kunaver, et al., 2004).

Εφαρμόζοντας τη μέθοδο της ανάστροφης αέριας χρωματογραφίας για τη μελέτη ενός πολυμερούς υλικού, είναι φανερό ότι το υπό εξέταση πολυμερές θα αποτελέσει τη στατική φάση της χρωματογραφικής στήλης, ενώ η αλληλεπίδραση του με γνωστή πτητική ουσία (συνήθως μονομερές) οδηγεί στην εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τις φυσικοχημικές ιδιότητες του υπό εξέταση πολυμερούς καθώς και για την αλληλεπίδραση μεταξύ πολυμερούς/μονομερούς.

4.3.2. Αέρια χρωματογραφία πυρόλυσης

Η αέρια χρωματογραφία πυρόλυσης (Py-GC) χρησιμοποιείται ευρύτατα για την ανάλυση πολυμερών υλικών, καθώς θεωρείται ως μια απλή, γρήγορη και αξιόπιστη αναλυτική τεχνική (Wampler, 2007).

Η αέρια χρωματογραφία πυρόλυσης περιλαμβάνει τη θερμική διάσπαση (πυρόλυση) ενός σύνθετου οργανικού υλικού σε επί μέρους μικρότερα πτητικά συστατικά, τα οποία στη συνέχεια μπορούν να αναλυθούν με τη βοήθεια ενός αερίου χρωματογράφου. Η αέριοχρωματογραφική ανάλυση των προϊόντων της πυρόλυσης ενός πολυμερούς οδηγεί σε συμπεράσματα σχετικά με τη δομή και τη σύσταση του αρχικού πολυμερούς (Sobeih, et al., 2008). Ο συνδυασμός της αέριας χρωματογραφίας πυρόλυσης (Py-GC) με ένα φασματόμετρο μάζας (MS) οδηγεί σε ένα γρήγορο, εύκολο και αρκετά αξιόπιστο τρόπο ανάλυσης πολύπλοκων στερεών δειγμάτων, όπως τα πολυμερή υλικά.

Η διάταξη ενός συστήματος αέριας χρωματογραφία πυρόλυσης περιλαμβάνει τα βασικά μέρη ενός κλασικού αερίου χρωματογράφου. Η μόνη διαφορά είναι η

χρήση μιας συσκευής απαραίτητη για τη διεξαγωγή της πυρόλυσης των δειγμάτων (pyrolyzer), η οποία συνδέεται με τη χρωματογραφική στήλη μέσω του συστήματος εισαγωγής του δείγματος.

Οι συσκευές πυρόλυσης που χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο στην αέρια χρωματογραφία διακρίνονται σε τρεις βασικές κατηγορίες ανάλογα με τον τρόπο που θερμαίνεται το δείγμα (Sobeih, et al., 2008): (α) πυρολυτικές μονάδες φούρνου, (β) πυρολυτικές μονάδες σημείου Curie και (γ) πυρολυτικές μονάδες θερμαινόμενης αντίστασης. Πιο συγκεκριμένα, στις πυρολυτικές μονάδες φούρνου, το δείγμα εισάγεται σε έναν κατάλληλο θάλαμο και θερμαίνεται μέχρι η θερμοκρασία του να φθάσει τη θερμοκρασία πυρόλυσης. Στις πυρολυτικές μονάδες σημείου Curie το δείγμα τοποθετείται στην άκρη ενός καλωδίου, το οποίο είναι κατασκευασμένο από ένα κατάλληλο σιδηρομαγνητικό κράμα. Η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνεται συνεχώς μέχρι τη θερμοκρασία Curie του μεταλλικού καλωδίου, θερμοκρασία όπου χάνεται η σιδηρομαγνητική του ιδιότητα του μετάλλου, οπότε και το δείγμα σταματά να θερμαίνεται. Ο τρίτος τρόπος θέρμανσης του δείγματος βασίζεται στη χρήση νημάτων υψηλής αντίστασης (όπως νικέλιο ή λευκόχρυσος), τα οποία μπορούν να θερμανθούν σε οποιοδήποτε θερμοκρασία.

5. Μελέτη της αλληλεπίδρασης του βινυλοχλωριδίου με υγρά τρόφιμα με τη βοήθεια της αέριας χρωματογραφίας

5.1. Εισαγωγή

Η μετανάστευση του μονομερούς βινυλοχλωριδίου (VCM) από το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), που χρησιμοποιείται ως υλικό συσκευασίας, αποτέλεσε και αποτελεί το αντικείμενο πολλών ερευνών, κυρίως λόγω της τοξικής του δράσης σε πειραματόζωα και ανθρώπους. Αρκετές είναι οι περιπτώσεις εκείνες, όπου η εμφάνιση καρκίνου έχει συνδεθεί με την χρόνια έκθεση σε βινυλοχλωρίδιο, όπως συμβαίνει κυρίως στους εργάτες των βιομηχανιών παραγωγής του μονομερούς βινυλοχλωριδίου.

Στη συνέχεια, αναφέρονται συνοπτικά τα αποτελέσματα μελετών σχετικά με τη μεταφορά του μονομερούς βινυλοχλωριδίου στα υγρά τρόφιμα.

5.2. Μελέτες σχετικά με την μετανάστευση του μονομερούς βινυλοχλωριδίου στα υγρά τρόφιμα

Μια πολύ σημαντική προσπάθεια για τη θερμοδυναμική μελέτη της προσρόφησης του βινυλοχλωριδίου σε μη πλαστικοποιημένο πολυβινυλοχλωρίδιο χρησιμοποιώντας προσομοιωτές υγρών τροφίμων, με τη βοήθεια της ανάστροφης αέριας χρωματογραφίας, πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής που εκπονήθηκε το 1984 από τον ερευνητή Π. Δεμερτζή. Πιο συγκεκριμένα, προσδιορίστηκαν οι θερμοδυναμικές παράμετροι ΔG , ΔH , ΔS και γ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και του μεγέθους των σωματιδίων του πολυμερούς, για χαμηλές συγκεντρώσεις μονομερούς.

Στη συνέχεια γίνεται μια σύντομη αναφορά στη θεωρία πάνω στην οποία βασίστηκε η εργασία του προαναφερθέντος ερευνητή, ενώ παρουσιάζονται και τα βασικότερα συμπεράσματα που προέκυψαν.

Σύμφωνα με την εργασία (Δεμερτζής, 1984), ο υπολογισμός των κυριότερων θερμοδυναμικών παραμέτρων που περιγράφουν την αλληλεπίδραση μεταξύ μονομερούς-πολυμερούς βασίζεται στον προσδιορισμό του όγκου κατακράτησης, και συγκεκριμένα στη μεταβολή του όγκου κατακράτησης με τη θερμοκρασία.

Ειδικότερα, η μερική μοριακή ενθαλπία προσρόφησης του μονομερούς στη στατική φάση της στήλης (ΔH_s) συνδέεται με τον ειδικό όγκο κατακράτησης του μονομερούς στη στήλη (V_g^o), σύμφωνα με την εξίσωση Clausius-Clapeyron (εξ. 5.1):

$$\frac{d(\ln V_g^o)}{dT} = \frac{\Delta H_s}{RT^2} \quad (\text{εξ. 5.1})$$

όπου R [=1,987 cal/(mol·K)]: η παγκόσμια σταθερά των αερίων

T [=K]: η θερμοκρασία

Ο ειδικός όγκος κατακράτησης του μονομερούς στη στήλη (V_g^o) υπολογίζεται με βάση την εξίσωση που ακολουθεί (Δεμερτζής, 1984; Demertzis, et al., 1985):

$$V_g^o = \frac{j \cdot V^* \cdot (t_r - t_f) \cdot 273}{w_s \cdot T} \quad (\text{εξ. 5.2})$$

όπου j : ο συντελεστής συμπίεστικότητας της στήλης, ο οποίος λαμβάνει υπόψη την πτώση πίεσης κατά μήκος της στήλης

V^* [= ml/s]: η ταχύτητα ροής του φέροντος αερίου

t_r [= s]: ο χρόνος που μεσολαβεί μεταξύ της εισαγωγής και της έκλουσης του δείγματος

t_f [= s]: ο χρόνος που μεσολαβεί μεταξύ της εισαγωγής και της έκλουσης του φέροντος αερίου

w_s [= g]: το βάρος της στατικής φάσης

T [= K]: η θερμοκρασία

Επίσης, η μερική μοριακή ενθαλπία (ΔH) και εντροπία (ΔS) συνδέονται με το συντελεστή χωρητικότητας της στήλης k , σύμφωνα με την εξίσωση που ακολουθεί:

$$\ln k = \ln f + \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (\text{εξ. 5.3})$$

όπου ΔH [=cal/mol]: η μερική μοριακή ενθαλπία της προσροφημένης ουσίας κατά τη μεταφορά της από τη στατική στην κινούμενη φάση

ΔS [=cal/(mol·K)]: η μερική μοριακή εντροπία της προσροφημένης ουσίας κατά τη μεταφορά της από τη στατική στην κινούμενη φάση

f : ο λόγος του όγκου της ακίνητης φάσης προς τον όγκο της κινητής φάσης

k [= $\frac{V^o}{V_s}$]: ο συντελεστής χωρητικότητας της στήλης, όπου V_o είναι ο νεκρός όγκος της στήλης σχετιζόμενος με 1 g στατικής φάσης

Επίσης, η μερική μοριακή ενθαλπία προσρόφησης του μονομερούς στη στατική φάση της στήλης (ΔH_s) ισούται με : $\Delta H_s = -\Delta H$ (εξ. 5.4)

Ανάλογα, η μερική μοριακή εντροπία προσρόφησης του μονομερούς στη στατική φάση της στήλης (ΔS_s) ισούται με : $\Delta S_s = -\Delta S$ (εξ. 5.5)

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις 5.3, 5.4 και 5.5 προκύπτει ότι:

$$\Delta S_s = R \cdot (\ln k - \ln f) + \frac{\Delta H_s}{T} \quad (\text{εξ. 5.6})$$

Το πρόσημο της θερμοδυναμικής παραμέτρου ΔS_s φανερώνει αν η προσρόφηση του μονομερούς στο πολυμερές επηρεάζει την αταξία του συστήματος. Για παράδειγμα, όταν $\Delta S_s < 0$ η αταξία του συστήματος μειώνεται, λόγω της δέσμευσης του μονομερούς στο πολυμερές.

Η μεταβολή της μερικής μοριακής ελεύθερης ενέργειας αλληλεπίδρασης (ΔG_s) μονομερούς-πολυμερούς δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\Delta G_s = \Delta H_s - T \cdot \Delta S_s \quad (\text{εξ. 5.7})$$

Ωστόσο, επειδή μελετώνται πραγματικά συστήματα με αποκλίσεις από τον νόμο του Raoult, ο οποίος περιγράφει τα ιδανικά συστήματα, εισάγεται ο συντελεστής ενεργότητας γ , ο οποίος λαμβάνει υπόψη τις αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά.

Η τιμή του συντελεστή ενεργότητας γ καθορίζει κατά πόσο οι δυνάμεις που αναπτύσσονται κατά την αλληλεπίδραση του μονομερούς με το πολυμερές είναι ελκτικές ή απωστικές. Πιο συγκεκριμένα, όταν $\gamma > 1$ τότε οι δυνάμεις που ασκούνται

ανάμεσα στο μονομερές και το πολυμερές είναι απωστικές, ενώ για $\gamma < 1$ οι δυνάμεις που αναπτύσσονται είναι ελκτικές.

Ο συντελεστής ενεργότητας γ , στην αναστροφή αέρια χρωματογραφία, υπολογίζεται με τη βοήθεια της εξίσωσης 5.8 (Δεμερτζής, 1984; Demertzis, et al., 1985):

$$\Delta G_{xs} = R \cdot T \cdot \ln \gamma \quad (\text{εξ. 5.8})$$

$$\text{με } \Delta G_{xs} = \Delta G_s - \Delta G_{id}$$

όπου ΔG_{id} : η μεταβολή της μερικής μοριακής ελεύθερης ενέργειας αλληλεπίδρασης ιδανικού συστήματος μονομερούς-πολυμερούς

Στα πλαίσια της θερμοδυναμικής μελέτης σχετικά με την αλληλεπίδραση του μονομερούς βινυλοχλωριδίου με το μη πλαστικοποιημένο πολυβινυλοχλωρίδιο, η οποία πραγματοποιήθηκε το 1984 από τον ερευνητή Π. Δεμερτζή, προσδιορίστηκαν οι θερμοδυναμικές παράμετροι ΔG , ΔH , ΔS και γ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και του μεγέθους των σωματιδίων του πολυμερούς. Πιο συγκεκριμένα, τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε 4 διαφορετικές θερμοκρασίες (15, 22, 30 και 40 °C) και σε 3 χρωματογραφικές στήλες που περιείχαν πολυβινυλοχλωρίδιο διαφορετικής κοκκομετρικής σύστασης (60-80, 100-120 και 150-200 Mesh) για πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις μονομερούς βινυλοχλωριδίου.

Η επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων οδήγησε στα ακόλουθα βασικά συμπεράσματα (Δεμερτζής, 1984):

- Ο ειδικός όγκος κατακράτησης του μονομερούς στη στήλη (V_g^0) μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας και αυξάνεται με μείωση του μεγέθους των κόκκων του πολυμερούς για δεδομένη θερμοκρασία.
- Οι τιμές του συντελεστή ενεργότητας γ είναι μικρότερες της μονάδας. Αυτό σημαίνει ότι οι δυνάμεις που ασκούνται ανάμεσα στο μονομερές και το πολυμερές είναι ελκτικές. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι οι τιμές του συντελεστή ενεργότητας γ μειώνονται με μείωση του μεγέθους των κόκκων του πολυμερούς (οπότε αναπτύσσονται ισχυρότερες ελκτικές δυνάμεις), ενώ αυξάνονται με αύξηση της θερμοκρασίας (οπότε αναπτύσσονται ασθενέστερες ελκτικές δυνάμεις). Συνεπώς, η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί τη μεταφορά του βινυλοχλωριδίου από το πολυμερές στο υγρό τρόφιμο.

- Οι αρνητικές τιμές της μερικής μοριακής εντροπίας προσρόφησης του μονομερούς στη στατική φάση της στήλης (ΔS_s) επιβεβαιώνουν τη μείωση του βαθμού αταξίας κατά την προσρόφηση, λόγω της δέσμευσης του μονομερούς στο πολυμερές. Επίσης, οι τιμές της παραμέτρου ΔS_s αυξάνονται με μείωση του μεγέθους των κόκκων του πολυμερούς, για δεδομένη θερμοκρασία. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι λόγω της μείωσης του μεγέθους των κόκκων αυξάνεται ο συνολικός αριθμός των ενεργών κέντρων, οπότε αυξάνεται η πιθανότητα κατανομής των μορίων βινυλοχλωριδίου στα ενεργά κέντρα.
- Οι αρνητικές τιμές της μερικής μοριακής ενθαλπίας προσρόφησης του μονομερούς στη στατική φάση της στήλης (ΔH_s) επιβεβαιώνουν τον εξώθερμο χαρακτήρα της προσρόφησης. Επίσης, οι τιμές της παραμέτρου ΔH_s αυξάνονται με μείωση του μεγέθους των κόκκων του πολυμερούς, για δεδομένη θερμοκρασία.
- Οι αρνητικές τιμές της μερικής μοριακής ελεύθερης ενέργειας αλληλεπίδρασης μονομερούς-πολυμερούς (ΔG_s) φανερώνουν τον αυθόρμητο χαρακτήρα της προσρόφησης. Οι τιμές της παραμέτρου μειώνονται με μείωση της θερμοκρασίας για δεδομένο μέγεθος κόκκων του πολυμερούς. Ανάλογα, για δεδομένη θερμοκρασία, οι τιμές της παραμέτρου μειώνονται με μείωση του μεγέθους των κόκκων του πολυμερούς.

Συμπερασματικά, προκύπτει ότι το πολυβινυλοχλωρίδιο που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί για τη συσκευασία υγρών τροφίμων θα πρέπει να απαλλαγεί όσο το δυνατόν από τα κατάλοιπα μονομερούς βινυλοχλωριδίου. Αιτία αποτελεί η παρατήρηση σύμφωνα με την οποία όταν οι συγκεντρώσεις του βινυλοχλωριδίου στο πλαστικό είναι πολύ μικρές, η πιθανότητα μεταφοράς του στο τρόφιμο περιορίζεται σημαντικά. Επίσης, η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της κινητικής ενέργειας του μονομερούς, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η πιθανότητα εκρόφησης του μονομερούς βινυλοχλωριδίου από το πολυμερές. Αντίθετα, η μείωση του μεγέθους των κόκκων του πολυμερούς ευνοεί σημαντικά τη προσρόφηση του μονομερούς στο πολυμερές.

Σύμφωνα με τη μελέτη του Γαβριήλ (1999), το φαινόμενο της μετανάστευσης του μονομερούς βινυλοχλωριδίου στα υγρά τρόφιμα με τα οποία έρχεται σε επαφή, μπορεί να θεωρηθεί ως συνάρτηση των αλληλεπιδράσεων πολυβινυλοχλωριδίου-

μονομερούς βινυλοχλωριδίου και μονομερούς βινυλοχλωριδίου-υγρά τρόφιμα. Συγκεκριμένα, μεταξύ άλλων μελετήθηκε η αλληλεπίδραση του μονομερούς βινυλοχλωριδίου με υγρά τρόφιμα, όπως αποσταγμένο νερό, λάδι, μέλι και πορτοκαλάδα εμπορίου. Με τη βοήθεια της αέριας χρωματογραφίας αναστρεφόμενης ροής προσδιορίστηκαν, για διαφορετικές θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις βινυλοχλωριδίου, ο συντελεστής διάχυσης και κατανομής του μονομερούς στα υγρά τρόφιμα που προαναφέρθηκαν και διάφορες θερμοδυναμικές παράμετροι (όπως ΔG , ΔH , ΔS) απαραίτητες για την κατανόηση του φαινομένου.

Στον πίνακα 5.1 δίνονται οι τιμές του συντελεστή διάχυσης D του μονομερούς βινυλοχλωριδίου στο νερό, στο ελαιόλαδο και στην πορτοκαλάδα για διάφορες θερμοκρασίες, όπως αναφέρονται στην εργασία του Γαβριήλ (1999). Όπως είναι φανερό, ο συντελεστής διάχυσης D μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, υποδηλώνοντας ότι κάποιο άλλο φαινόμενο καθορίζει τη μεταφορά του μονομερούς βινυλοχλωριδίου στα υγρά τρόφιμα που μελετώνται. Πιθανότατα πρόκειται για το φαινόμενο διάλυσης του μονομερούς βινυλοχλωριδίου στη μάζα του υγρού τροφίμου.

Παράλληλα, προσδιορίστηκαν και χρήσιμες θερμοδυναμικές παράμετροι, όπως ΔG , ΔH , ΔS , με στόχο την καλύτερη περιγραφή της μεταφοράς του μονομερούς βινυλοχλωριδίου στα υγρά τρόφιμα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μελέτης του Γαβριήλ (1999), οι τιμές του ΔG είναι αρνητικές υποδηλώνοντας ότι η αλληλεπίδραση του μονομερούς βινυλοχλωριδίου με τα συγκεκριμένα υγρά τρόφιμα και στις συγκεκριμένες θερμοκρασίες είναι αυθόρμητη. Μάλιστα, όσο πιο αρνητικές είναι οι τιμές του ΔG , τόσο πιο ισχυρή είναι η αλληλεπίδραση του μονομερούς βινυλοχλωριδίου με το συγκεκριμένο υγρό τρόφιμο. Από τα πειραματικά αποτελέσματα, αποδεικνύεται ότι η αλληλεπίδραση του μονομερούς βινυλοχλωριδίου είναι ισχυρότερη με το ελαιόλαδο, και ακολούθως με την πορτοκαλάδα και το νερό.

Επίσης, οι τιμές της θερμοδυναμικής παραμέτρου ΔS , όπως προέκυψαν από τα πειράματα που διεξήχθησαν, είναι θετικές υποδηλώνοντας ότι η αλληλεπίδραση του βινυλοχλωριδίου με τα συγκεκριμένα υγρά τρόφιμα και για τις συγκεκριμένες θερμοκρασίες οδηγεί σε συστήματα μικρότερης αταξίας. Παράλληλα, οι τιμές της παραμέτρου ΔH είναι θετικές και αποτελούν μέτρο του κατά πόσο η αλληλεπίδραση του βινυλοχλωριδίου με τα υπό μελέτη υγρά τρόφιμα είναι ενδόθερμη. Όσο μικρότερη είναι η τιμή της παραμέτρου ΔH , τόσο ισχυρότερη είναι η αλληλεπίδραση του μονομερούς βινυλοχλωριδίου με το υπό μελέτη υγρό τρόφιμο. Και σε αυτή τη

περίπτωση, η αλληλεπίδραση του βινυλοχλωριδίου με τα συγκεκριμένα υγρά τρόφιμα ακολουθεί τη σειρά, όπως αυτή προέκυψε από τις μετρήσεις της παραμέτρου ΔG .

Συμπερασματικά, η μεταφορά του μονομερούς βινυλοχλωριδίου στο νερό και στα υδατικά διαλύματα, όπως η πορτοκαλάδα, λαμβάνει χώρα σε υψηλότερες θερμοκρασίες, απ'ότι συμβαίνει στα οργανικά διαλύματα, όπως το ελαιόλαδο.

Εκτός όμως από την επίδραση της θερμοκρασίας στη μεταφορά του μονομερούς βινυλοχλωριδίου, στην εργασία του Γαβριήλ (1999) μελετήθηκε και η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του μονομερούς βινυλοχλωριδίου όταν το υγρό τρόφιμο είναι το νερό. Το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι ο συντελεστής διάχυσης D αυξάνει με αύξηση της συγκέντρωσης του μονομερούς βινυλοχλωριδίου.

Πίνακας 5.1 : Ο συντελεστής διάχυσης D του μονομερούς βινυλοχλωριδίου στο νερό, στο ελαιόλαδο και στην πορτοκαλάδα για διάφορες θερμοκρασίες. (Πηγή: Γαβριήλ, 1999).

Υγρό τρόφιμο	T (K)	$10^5 \cdot D$ (cm ² /s)
Νερό	324,15	2,11
	329,05	1,75
	339,55	0,84
	345,45	0,66
Ελαιόλαδο	306,15	2,83
	307,95	3,83
	314,35	3,08
	319,15	2,84
Πορτοκαλάδα	314,25	2,04
	316,45	1,75
	324,35	1,14
	328,85	1,03

Οι ερευνητές Demertzis και Kontominas (1986) μελέτησαν την αλληλεπίδραση του μονομερούς βινυλοχλωριδίου με το πολυβινυλοχλωρίδιο, με τη βοήθεια της αέριας χρωματογραφίας αναστροφής ροής. Η εργασία επικεντρώθηκε στη μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του μονομερούς βινυλοχλωριδίου, της θερμοκρασίας και της ποσότητας των πλαστικοποιητών. Τα συμπεράσματα που προκύψαν από την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων είναι τα εξής: (α) η παραμονή του μονομερούς βινυλοχλωριδίου στο πολυβινυλοχλωρίδιο ευνοείται σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις μονομερούς, (β) η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε

αύξηση των τιμών της θερμοδυναμικής παραμέτρου ΔG , υποδηλώνοντας μια λιγότερο αυθόρμητη διεργασία ή μια ασθενέστερη αλληλεπίδραση ανάμεσα στο μονομερές βινυλοχλωρίδιο και στο πολυβινυλοχλωρίδιο και (γ) η αύξηση της συγκέντρωσης του πλαστικοποιητή έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του βαθμού σύνδεσης του μονομερούς στο πολυμερές. Συμπερασματικά, η επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων κατέδειξε ότι οι πολύ μικρές συγκεντρώσεις μονομερούς βινυλοχλωριδίου, η αποθήκευση σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες και οι υψηλές συγκεντρώσεις πλαστικοποιητή, μειώνουν σημαντικά την πιθανότητα μετανάστευσης του μονομερούς βινυλοχλωριδίου από την πλαστική συσκευασία στο τρόφιμο (Demertzis & Kontominas, 1986).

Η μετανάστευση του μονομερούς βινυλοχλωριδίου από το πολυβινυλοχλωρίδιο που χρησιμοποιείται ως υλικό συσκευασίας για την εμφιάλωση του πόσιμου νερού μελετήθηκε σε σχέση με το χρόνο αποθήκευσης, με τη βοήθεια της αέριας χρωματογραφίας (GC/MS) (Benfenati, et al., 1991). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μελέτης των Benfenati, et al., 1991, η συγκέντρωση του μονομερούς βινυλοχλωριδίου στο εμφιαλωμένο νερό αυξάνεται όσο αυξάνεται ο χρόνος αποθήκευσης του (περίπου 1 ng/L/ημέρα).

Σε μια ακόμη εργασία, μελετήθηκε η μετανάστευση του μονομερούς βινυλοχλωριδίου και διαφορών πλαστικοποιητών (κυρίως αδιπικοί και φθαλικοί εστέρες) από το πολυβινυλοχλωρίδιο, το οποίο χρησιμοποιείται ως υλικό συσκευασίας για την εμφιάλωση του πόσιμου νερού (Fayad, et al., 1997). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της εργασίας, η συγκέντρωση του μονομερούς βινυλοχλωριδίου σε διάφορα εμφιαλωμένα πόσιμα νερά ήταν σε όλες τις περιπτώσεις μικρότερη από 0,6 μg/L. Επίσης, διαπιστώθηκε ότι η έκθεση του εμφιαλωμένου νερού στο φως του ήλιου δεν οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης του μονομερούς βινυλοχλωριδίου στο νερό. Αντίθετα, η μετανάστευση των πλαστικοποιητών από το πολυμερές στο εμφιαλωμένο πόσιμο νερό εξαρτάται από το χρόνο αποθήκευσης, τη θερμοκρασία και την έκθεση στον ήλιο.

Η εργασία των Charvet, et al., (2000) αφορά στη βελτιστοποίηση της τεχνικής της μικροεκχύλισης στερεάς φάσης στον υπερκείμενο αέριο χώρο του δείγματος (HS/SPME), σε συνδυασμό με GC/MS, χρησιμοποιώντας ίνες 75 μm Carboxen Polydimethylsiloxane για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του μονομερούς βινυλοχλωριδίου σε υδατικά διαλύματα. Έπειτα από κατάλληλες βελτιώσεις των

παραμέτρων της μεθόδου το όριο ανίχνευσης του μονομερούς βινυλοχλωριδίου ανήλθε στα 50 ppt με πάρα πολύ καλή επαναληψιμότητα.

Η εργασία των Jordakova, et al., (2003) αφορά επίσης στη βελτιστοποίηση της τεχνικής HS/SPME, η οποία συνδυάζεται με GC/MS, με σκοπό τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του μονομερούς βινυλοχλωριδίου σε διάφορες συσκευασίες από πολυβινυλοχλωρίδιο. Για την ανάλυση χρησιμοποιήθηκε ένα 75 μπι από Carboxen/Polydimethylsiloxane (CX/PDMS). Σύμφωνα με τη μελέτη, η συγκέντρωση του μονομερούς βινυλοχλωριδίου στις διάφορες συσκευασίες κυμάνθηκε από 0,29 έως 0,44 mg/kg.

Η μετανάστευση μονομερούς βινυλοχλωριδίου από μη πλαστικοποιημένο πολυβινυλοχλωρίδιο (uPVC), το οποίο χρησιμοποιείται για την κατασκευή σωλήνων μεταφοράς νερού, μελετήθηκε για διάφορες ποιοτικές παραμέτρους του νερού από την ομάδα των ερευνητών Al-Malack, et al., 1999. Οι παράμετροι αυτές ήταν η θερμοκρασία, το pH και η συγκέντρωση των ολικών στερεών στο νερό για διαφορετικούς χρόνους έκθεσης του νερού με τους σωλήνες από uPVC. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του μονομερούς βινυλοχλωριδίου στο νερό πραγματοποιήθηκε μέσω της τεχνικής HS-SPME/GC. Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι για έκθεση του νερού στους 45°C για 30 ημέρες, η συγκέντρωση του μονομερούς βινυλοχλωριδίου στο νερό ήταν μεγαλύτερη από 2,5 ppb. Επίσης, κατά τη διάρκεια της μελέτης φάνηκε ότι η θερμοκρασία του νερού δεν επηρεάζει τη μετανάστευση του μονομερούς βινυλοχλωριδίου από τους σωλήνες uPVC στο νερό, μόνο όταν διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα και συγκεκριμένα κάτω από 45°C. Αντίθετα, αποδείχθηκε ότι το pH και η συγκέντρωση των στερεών στο νερό επιδρούν στη μεταφορά του μονομερούς βινυλοχλωριδίου από τους σωλήνες στο νερό.

Ο ερευνητής Chan και οι συνεργάτες του (1978) ανέπτυξαν δυο μοντέλα για να περιγράψουν τη διάχυση του μονομερούς βινυλοχλωριδίου (VCM) στο πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) χρησιμοποιώντας προσομοιωτές τροφίμων. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της εργασίας, όταν η αρχική συγκέντρωση του VCM στην πλαστική συσκευασία ήταν 0,35 ppm (α) η συγκέντρωση του VCM σε ασθενείς διαλύτες, όπως το νερό και το ελαιόλαδο, δεν ξεπερνούσε τα 20 ppb, (β) για ισχυρούς διαλύτες, ο λόγος του όγκου της πλαστικής συσκευασίας προς τον όγκο του προσομοιωτή τροφίμου δεν θα πρέπει να είναι μεγαλύτερος από 0,1, προκειμένου η μέγιστη συγκέντρωση του VCM στον προσομοιωτή τροφίμου να μην ξεπερνά το όριο

των 20 ppb και (γ) το πάχος της πλαστικής συσκευασίας παίζει καθοριστικό ρόλο στην τελική συγκέντρωση του VCM στον προσομοιωτή τροφίμου. Η μέθοδος που αναπτύχθηκε από τους ερευνητές μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της αρχικής συγκέντρωσης του VCM στην πλαστική συσκευασία, εάν είναι γνωστή η συγκέντρωση του VCM στον προσομοιωτή τροφίμου, όταν επίσης η γεωμετρία της πλαστικής συσκευασίας είναι δεδομένη.

Η ομάδα των ερευνητών Berens, et al. (1975) παρατήρησε ότι η διαλυτότητα του μονομερούς βινυλοχλωριδίου στο πολυβινυλοχλωρίδιο ακολουθεί το νόμο του Henry για συγκεντρώσεις μονομερούς βινυλοχλωριδίου μέχρι 4000 ppm και θέρμανση σε θερμοκρασία πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως του πολυβινυλοχλωριδίου. Η παρατήρηση αυτή οδήγησε στην ανάπτυξη μιας απλής και αρκετά γρήγορης μεθόδου αέριας χρωματογραφίας, με σκοπό τον προσδιορισμό του μονομερούς βινυλοχλωριδίου στο πολυβινυλοχλωρίδιο. Η μέθοδος βασίζεται στην ανάλυση της αέριας φάσης (headspace) πάνω από σκόνη πολυβινυλοχλωριδίου που έχει αποθηκευτεί σε ένα καλά σφραγισμένο δοχείο δειγματοληψίας. Στη συγκεκριμένη εργασία η ανάλυση της αέριας φάσης με αέρια χρωματογραφία πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας ανιχνευτή φλόγας ιονισμού.

Επίσης, μια άλλη ομάδα ερευνητών ανέπτυξε μια μέθοδο αέριας χρωματογραφίας σε συνδυασμό με φασματογράφο μάζας, για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό της υπολειμματικής συγκέντρωσης του βινυλοχλωριδίου (VCM) στο πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) και του βινυλιδενοχλωριδίου (VDC) στο πολυβινυλιδενοχλωρίδιο (PVDC) (Ohno, et al., 2005). Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, γνωστή ως Headspace GC/MS, σε ένα κλειστό δοχείο δειγματοληψίας τοποθετείται δείγμα, το οποίο θερμαίνεται στους 90°C για μια ώρα. Στη συνέχεια, αέριο από τον υπερκείμενο χώρο του δοχείου δειγματοληψίας οδηγείται προς ανάλυση σε αέριο χρωματογράφο εξοπλισμένο με φασματόμετρο μάζας (GC/MS). Σύμφωνα με τη μέθοδο που αναπτύχθηκε, το όριο ανίχνευσης του βινυλοχλωριδίου και του βινυλιδενοχλωριδίου ήταν 0,01 μg/g και 0,06 μg/g, αντίστοιχα. Εφαρμόζοντας τη μέθοδο αυτή, βινυλοχλωρίδιο ανιχνεύτηκε σε σωλήνες παροχής νερού κατασκευασμένες από πολυβινυλοχλωρίδιο σε συγκεντρώσεις 0,61 και 0,01 μg/g.

6. Συμπεράσματα - Προτάσεις

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η αεριοχρωματογραφική μελέτη της αλληλεπίδρασης του βινυλοχλωριδίου που περιέχεται στα υλικά συσκευασίας με τα υγρά τρόφιμα. Τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της σχετικής βιβλιογραφίας συνοψίζονται στα ακόλουθα.

- Ο βασικός ρόλος της συσκευασίας των τροφίμων είναι η προστασία της ποιότητας του προϊόντος και της υγείας των καταναλωτών, καθιστώντας τα παράλληλα πιο ελκυστικά, πιο εύκολα στη χρήση τους και στη μεταφορά τους. Ο ρόλος της συσκευασίας των τροφίμων είναι πολυδιάστατος καθώς καλείται με το μικρότερο δυνατό κόστος να προσελκύσει νέους καταναλωτές, να δώσει τις απαραίτητες πληροφορίες και να συμβάλλει στην προστασία του περιβάλλοντος. Συνεπώς, τα υλικά συσκευασίας θα πρέπει να πληρούν κάποια βασικά κριτήρια προκειμένου να χρησιμοποιηθούν για την συσκευασία των τροφίμων.
- Τα υλικά που χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο στις συσκευασίες των τροφίμων είναι το γυαλί, το χαρτί/χαρτόνι, το μέταλλο και τα πλαστικά, ενώ σε πολλές περιπτώσεις είναι δυνατός ο συνδυασμός περισσότερων από ένα υλικά, με στόχο την κατασκευή ενός υλικού που να συνδυάζει τις ιδιότητες των επιμέρους υλικών.
- Ως 'πλαστικές ύλες' θεωρούνται οι μακρομοριακές οργανικές ενώσεις που λαμβάνονται με πολυμερισμό ή οποιαδήποτε παρεμφερή διεργασία από μόρια μικρότερου μοριακού βάρους ή με χημική αλλοίωση φυσικών μακρομορίων (Οδηγία 2002/72/EK).
- Τα πλαστικά ως πολυμερή παράγονται μέσω των αντιδράσεων πολυμερισμού συμπύκνωσης και προσθήκης. Το πολυβινυλοχλωρίδιο παράγεται με πολυμερισμό προσθήκης από το μονομερές βινυλοχλωρίδιο μέσω του μηχανισμού των ελευθέρων ριζών. Σε βιομηχανική κλίμακα ο πολυμερισμός μέσω ελευθέρων ριζών του μονομερούς βινυλοχλωριδίου προς πολυβινυλοχλωρίδιο διεξάγεται σύμφωνα με την τεχνική του πολυμερισμού αιωρήματος.

- Τα πλαστικά ανάλογα με τη συμπεριφορά τους κατά τη θέρμανση διακρίνονται σε θερμοπλαστικά και θερμοσκληρυνόμενα. Το πολυβινυλοχλωρίδιο ανήκει στην κατηγορία των θερμοπλαστικών.
- Τα πλαστικά χρησιμοποιούνται ευρέως ως υλικά συσκευασίας, καθώς πρόκειται για φθηνά, ελαφριά και άθραυστα υλικά, που μορφοποιούνται αρκετά εύκολα, ενώ μπορούν να συνδυαστούν και με άλλα υλικά συσκευασίας, να ανακυκλωθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για την κατασκευή νέων προϊόντων κλπ.
- Βασικό μειονέκτημα των πλαστικών συσκευασιών είναι η μεταφορά χημικών ουσιών (συνήθως επικίνδυνων για την ανθρώπινη υγεία) από το πλαστικό στο τρόφιμο που περιέχεται στη συσκευασία και είναι σε άμεση επαφή. Οι ουσίες που συνήθως μεταναστεύουν από το υλικό συσκευασίας στο τρόφιμο είναι μονομερή και ενώσεις μικρού μοριακού βάρους που δεν αντέδρασαν πλήρως κατά τον πολυμερισμό, πρόσθετα και ουσίες από προϊόντα που χρησιμοποιήθηκαν κατά την επεξεργασία των πλαστικών.
- Η μεταφορά διαφόρων χημικών ουσιών από τα πλαστικά υλικά συσκευασίας στα τρόφιμα που περιέχουν, περιγράφεται από το μηχανισμό της διάχυσης της μάζας.
- Το μονομερές βινυλοχλωρίδιο είναι ένα άχρωμο, τοξικό και εξαιρετικά εύφλεκτο αέριο με μια ήπα, γλυκιά οσμή (όριο ανίχνευσης της οσμής: 3000 ppm). Επίσης, είναι διαλυτό σε πολλούς οργανικούς διαλύτες, ενώ είναι ελάχιστα διαλυτό στο νερό. Επιδημιολογικές μελέτες επισημαίνουν την τοξική επίδραση του βινυλοχλωριδίου στο νευρικό σύστημα, στο συκώτι, στα οστά, στους πνεύμονες, στα νεφρά κ.α. Επίσης, θεωρείται ως μια καρκινογόνος ουσία, καθώς έχει συνδεθεί με πάρα πολλά περιστατικά εμφάνισης καρκίνου σε άτομα που ήταν εκτεθειμένα σε αυτό.
- Το πολυβινυλοχλωρίδιο είναι διαφανές, αδιάλυτο στο νερό και ελάχιστα διαπερατό από τα αέρια. Εμφανίζει εξαιρετική αντοχή στα αραιά και πυκνά διαλύματα οξέων και βάσεων, στις αλκοόλες, στους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες και στα ορυκτέλαια, προσβάλλεται σε μικρό βαθμό από φυτικά έλαια και οξειδωτικά μέσα, ενώ η αντοχή του έναντι των αλδευδών, των εστέρων, των αρωματικών και αλογονωμένων υδρογονανθράκων και των κετονών είναι περιορισμένη. Η χρήση του ενδείκνυται σε θερμοκρασίες από -25 έως 70°C, παρουσιάζει ικανοποιητική σταθερότητα ως προς την υπεριώδη

ακτινοβολία, ενώ αναφλέγεται σχετικά δύσκολα λόγω της υψηλής περιεκτικότητας του σε χλώριο (περίπου 57% για το 'σκληρό' πολυβινυλοχλωρίδιο).

- Η αέρια χρωματογραφία αποτελεί μια μέθοδο, η οποία χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο για τη θερμοδυναμική μελέτη της μεταφοράς ουσιών από τα πλαστικά στα τρόφιμα και για τον προσδιορισμό των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των πολυμερών.

Λαμβάνοντας υπόψη τα συμπεράσματα των εργασιών που μελετήθηκαν κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας εργασίας, οι παράγοντες που επηρεάζουν τη μεταφορά του μονομερούς βινυλοχλωριδίου από το πλαστικό στο τρόφιμο είναι κυρίως η συγκέντρωση του μονομερούς βινυλοχλωριδίου στο πολυβινυλοχλωρίδιο, η θερμοκρασία και η φύση του τροφίμου, η επιφάνεια και ο χρόνος επαφής.

Συμπερασματικά, προκύπτει ότι το πολυβινυλοχλωρίδιο όταν πρόκειται να χρησιμοποιηθεί για τη συσκευασία υγρών τροφίμων θα πρέπει να απαλλαγεί από τα κατάλοιπα μονομερούς βινυλοχλωριδίου. Αιτία αποτελεί η παρατήρηση σύμφωνα με την οποία, όταν οι συγκεντρώσεις του βινυλοχλωριδίου στο πλαστικό είναι πολύ μικρές, η πιθανότητα μεταφοράς του στο τρόφιμο περιορίζεται σημαντικά. Επίσης, η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της κινητικής ενέργειας του μονομερούς, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η πιθανότητα εκρόφησης του μονομερούς βινυλοχλωριδίου από το πολυμερές. Συνεπώς, προτείνεται η αποθήκευση των συσκευασμένων σε πλαστικές συσκευασίες τροφίμων σε χαμηλές θερμοκρασίες, ώστε να αποφευχθεί το φαινόμενο μεταφοράς του βινυλοχλωριδίου από την πλαστική συσκευασία στα υγρά τρόφιμα. Οι παραπάνω προτάσεις έχουν σημασία, όταν τα συσκευασμένα τρόφιμα είναι σχετικά καλοί διαλύτες για το μονομερές βινυλοχλωρίδιο, οπότε ευνοείται η εκρόφηση αυτού από το πλαστικό στο τρόφιμο (π.χ. ελαϊκή φάση έναντι υδατικής φάσης).

Βιβλιογραφία

- Achilias, D.S., Roupakias, C., Megalokonomos, P., Lappas, A.A., and Antonakou, E.V., 2007. Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP), *Journal of Hazardous Materials*, 149(3), 536-542.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry, United States Public Health Service (ATSDR), 2006. *Toxicological profile for Vinyl Chloride, Chapter 1*, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp20-cl.pdf>
- Al-Malack, M.H., Sheikheldin, S.Y., Fayad, N.M. and Khaja, N., 1999. Effect of Water Quality Parameters on the Migration of Vinyl Chloride Monomer from Unplasticized PVC Pipes, *Water, Air, & Soil Pollution*, 120(1-2), 195-208.
- Arendt, W.D. and Joshi, M., 2008. *Specialty Plasticizers*. In: Grossman, J.F., 2008, *Handbook of Vinyl Formulating*, 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., σελ. 239-286.
- Benfenati, E., Natangelo, M., Davoli, E. and Fanelli, R., 1991. Migration of vinyl chloride into PVC-bottled drinking-water assessed by gas chromatography-mass spectrometry, *Food and Chemical Toxicology*, 29(2), 131-134.
- Berens, A.R., Crider, L.B., Tomanek, C.J. and Whitney, J.M., 1975. Analysis for vinyl chloride in PVC powders by head-space gas chromatography, *Journal of Applied Polymer Science*, 19(12), 3169-3172.
- British Plastics Federation (BPF), 2011. *Identifying plastics: Marking Systems for Plastic Products*, http://www.bpf.co.uk/sustainability/plastics_recycling.aspx
- Brody, A.L., Bugusu, B., Han, J.H., Sand, C.K. and Mchugh, T.H., 2008. Innovative Food Packaging Solutions, *Journal of Food Science*, 73(8), 107-116.
- Brown, H. and Williams, J., 2003. *Packaged product quality and shelf life*. In: Coles, R., McDowell, D. and Kirwan, M.J., editors. *Food packaging technology*. Blackwell Publishing, CRC Press, σελ. 65-94.
- Burgess, R.H., 2005. Suspension Polymerisation of Vinyl Chloride. In: Burgess, R.H., 2005, *Manufacture and Processing of PVC*, Elsevier Applied Science Publishers Ltd, σελ. 1-27.
- Castle, 2007. *Chemical migration into food: an overview*. In: Barnes, K.A., Sinclair, C.R., and Watson, D.H., editors. *Chemical migration and food contact materials*. Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, σελ. 1-14.
- Chan, R.K.S., Anselmo, K.J., Reynolds, C.E. and Worman, C.H., 1978. Diffusion of vinyl chloride from PVC packaging material into food simulating solvents, *Polymer Engineering and Science*, 18(7), 601-606.
- Charvet, R., Cun, C. and Leroy, P., 2000. Vinyl chloride analysis with Solid Phase Microextraction (SPME)/GC/MS applied to analysis in materials and aqueous samples, *Analisis*, 28, 980-987.
- Cohan, G.F., 1975. Industrial Preparation of Poly(vinyl Chloride), *Environmental Health Perspectives*, 11, 53-57.

- Coles, 2003. *Introduction*. In: Coles, R., McDowell, D. and Kirwan, M.J., editors. Food packaging technology. Blackwell Publishing, CRC Press. σελ. 1-31.
- Demertzis, P., Kontominas, M.G. and Voudouris, E.K., 1985. Gas chromatographic study of sorption of vinylchloride by unplasticized polyvinylchloride : Effect of concentration, temperature and polymer particle size, *Journal of Food Technology*, 20,419-428.
- Demertzis, P.G. and Kontominas, M.G., 1986. Interaction of vinyl chloride with poly(vinyl chloride) by inverse gas chromatography: effect of monomer concentration, plasticizer content and temperature, *Z Lebensm Unters Forsch*, 183(2), 123-127.
- DOW Chemical Company, 2007. *Product Safety Assessment: Vinyl Chloride Monomer*, <http://www.dow.com/productsafety/finder/vcm.htm>
- Dynalabcorp, 2011. Plastic Properties of Polyvinylchloride (PVC), http://www.dynalabcorp.com/technical_info_pvc.asp
- Ebner, M., 2008. *The market research company Ceresana Research has completed a new study on the global market for Polyvinyl Chloride (PVC)*, <http://www.newswiretoday.com/news/42864/>
- Ettre, L.S., 2003. *M.S. Tswett and the Invention of Chromatography*, LC-GC Europe, September 2003.
- FAO, n.d. *Packaging*, <http://www.fao.org/Wairdocs/X5434E/x5434e0g.htm>
- Fayad, N.M., et al., 1997. Migration of vinyl chloride monomer (VCM) and additives into PVC bottled drinking water. *Journal of Environmental Science and Health Part A, Environmental Science and Engineering*, 32, 1065–1083.
- Godwin, A.D. and Krauskopf, L.G., 2008. *Monomeric Plasticizers*. In: Grossman, J.F., 2008, *Handbook of Vinyl Formulating*, 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., σελ. 173-238.
- Grossman, J.F., 2008. *Lubricants and Related Additives*. In: Grossman, J.F., 2008, *Handbook of Vinyl Formulating*, 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., σελ. 327-370.
- Gunzler, H. and Williams, A., 2001. *Handbook of Analytical Techniques*, WILEY-VCH Verlag GmbH.
- ICIS, 2011a. *Vinyl Chloride Monomer (VCM) Production and Manufacturing Process*, <http://www.icis.com/v2/chemicals/9076569/vinyl-chloride/process.html>
- ICIS, 2011b. *Polyvinyl Chloride (PVC) Uses and Market Data*, <http://www.icis.com/V2/chemicals/9074323/polyvinyl-chloride/uses.html>
- Jenkin, N., 2009. *Developments in Glass Packaging*, Glass Action 09, http://www.wrap.org.uk/downloads/Nicola_Jenkin.8978a7e3.7625.pdf
- Jordakova, I., Dobias, J., Voldrich, M. and Poustka, J., 2003. Determination of Vinyl Chloride Monomer in Food Contact Materials by Solid Phase Microextraction Coupled with Gas Chromatography/Mass Spectrometry, *Czech J. Food Sci.*, 21(1), 13-17.

- Kirwan, M.J. and Strawbridge, J.W., 2003. *Plastics in food packaging*. In: Coles, R., McDowell, D. and Kirwan, M.J., editors. Food packaging technology. Blackwell Publishing, CRC Press. σελ. 174–240.
- Kirwan, M.J., 2003. *Paper and paperboard packaging*. In: Coles, R., McDowell, D. and Kirwan, M.J., editors. Food packaging technology. Blackwell Publishing, CRC Press. σελ. 241–281.
- Kroushl, P., 2008. *Resin Selection for PVC Applications*. In: Grossman, J.F., 2008, Handbook of Vinyl Formulating, 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., σελ. 13-56.
- Kunaver, M., Zadnik, J., Planinsek, O. Srcicb, S., 2004. Inverse Gas Chromatography – A Different Approach to Characterization of Solids and Liquids, Review, *Acta Chim. Slov.*, 51, 373–394.
- Linssen, J.P.H., Van Willige, R.W.G. and Dekker, M., 2003. *Packaging-flavour interactions*. In: Ahvenainen, R. Novel food packaging techniques, Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC
- Marsh, K. & Bugusu, B., 2007. Food Packaging: Roles, Materials, and Environmental Issues, *Journal of Food Science*, 72(3), 39-55.
- McMurry, J., 1999. *Οργανική Χημεία*, Τόμος II, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 1999.
- McNair, H.M. and Miller, J.M., 2009. *Basic Gas Chromatography*, 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc.
- Morbidity and Mortality Weekly Report (MMWR), 1997. *Epidemiologic Notes and Reports Angiosarcoma of the Liver Among Polyvinyl Chloride Workers – Kentucky*, <http://www.cdc.gov/mmwr/preview/mmwrhtml/00046136.htm>
- Muller, A., 2003. *Coloring of plastics: Fundamentals, colorants and preparations*, Carl Hanser Verlag, Munich.
- OECD SIDS, 2001. *Vinyl Chloride CAS N°: 75-01-4*.
- Ohno, H., Mutsuga, M., Kawamura, Y., Suzuki, M. and Aoyama, T., 2005. Headspace GC/MS analysis of residual vinyl chloride and vinylidene chloride in polyvinyl chloride and polyvinylidene chloride products, *Journal of the Food Hygienic Society of Japan*, 46(1), 8-12.
- Page, B., Edwards, M. and May, N., 2003. *Metal cans*. In: Coles, R., McDowell, D. and Kirwan, M.J., editors. Food packaging technology. Blackwell Publishing, CRC Press. σελ. 121–151.
- Pearson, R.B., 1982. PVC as a food packaging material, *Food Chemistry*, 8(2), 85-96.
- Piringer, O., 2007. *Mathematical modelling of chemical migration from food contact materials*. In: Barnes, K.A., Sinclair, C.R., and Watson, D.H., editors. Chemical migration and food contact materials. Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, σελ. 180-202.
- PVC, 2011. *The history of PVC*, <http://www.pvc.org/en/p/history>
- Sobeih, K.L., Baron, M. and Gonzalez-Rodriguez, J., 2008. Recent trends and developments in pyrolysis-gas chromatography, Review, *Journal of Chromatography A* 1186, 51-66.

- Tangram Technology Ltd. 2005. *Polymer Data File: Polyvinyl Chloride – PVC*, <http://www.tangram.co.uk/TI-Polymer-PVC.html>
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA), 2011. *Plastics*, <http://www.epa.gov/osw/conserve/materials/plastics.htm>
- Wampler, T.P., 2007. *Applied Pyrolysis Handbook*, 2nd edition, CRC Press.
- Wiebking, H., 1998. *Fillers in PVC: A Review of the basics*.
- Wikipedia, 2011. *Polyvinyl chloride*, http://en.wikipedia.org/wiki/Polyvinyl_chloride
- World Health Organization (WHO), 1997. *Flame Retardants: A General Introduction*, <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc192.htm>
- Βολιώτης, Σ., 1980. *Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση*, Εκδόσεις Γ.Α. Πνευματικός.
- Γαβριήλ, Δ., 1999. *Αεριοχρωματογραφική μελέτη της αλληλεπίδρασης ουσιών με υγρές και στερεές επιφάνειες*, Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πάτρας.
- Δεμερτζής, Π., 1984. *Θερμοδυναμική μελέτη της προσρόφησης του βινυλοχλωριδίου σε μη πλαστικοποιημένο πολυβινυλοχλωρίδιο σε πρότυπα συστήματα τροφίμων με τις μεθόδους της κλασσικής κατανομής και της αναστροφής αέριας χρωματογραφίας*, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
- Κανονισμός (ΕΕ) αριθ. 10/2011 της Επιτροπής της 14^{ης} Ιανουαρίου 2011 για τα πλαστικά υλικά και αντικείμενα που προορίζονται να έρθουν σε επαφή με τρόφιμα.
- Κανονισμός (ΕΚ) Αρ. 1935/2004 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 27^{ης} Οκτωβρίου 2004 σχετικά με τα υλικά και αντικείμενα που προορίζονται να έρθουν σε επαφή με τρόφιμα και με την κατάργηση των οδηγιών 80/590/ΕΟΚ και 89/109/ΕΟΚ.
- Οδηγία 2002/72/ΕΚ της Επιτροπής, της 6^{ης} Αυγούστου 2002 σχετικά με τα πλαστικά υλικά και αντικείμενα που προορίζονται να έρθουν σε επαφή με τρόφιμα
- Οδηγία 78/142/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 30ής Ιανουαρίου 1978 περί προσεγγίσεως των νομοθεσιών των κρατών μελών σχετικά με τα υλικά και τα αντικείμενα που περιέχουν μονομερές βινυλοχλωρίδιο και προορίζονται να έλθουν σε επαφή με τρόφιμα
- Οδηγία 94/62/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 20^{ης} Δεκεμβρίου 1994 για τις συσκευασίες και τα απορρίμματα συσκευασίας
- Τερζίδου, Α., 2011. *Διερεύνηση των παραγόντων συσκευασίας τροφίμων, που επηρεάζουν την αγοραστική απόφαση των καταναλωτών*, Μεταπτυχιακή Εργασία, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Τυρπένος, Α.Ε., n.d. *Επισήμανση και συσκευασία τροφίμων*, ΕΘΙΑΓΕ, www.nagref.gr/journals/ethg/images/26/ethg26p7-11.pdf
- Χατζηγιάννου, Θ.Π. και Κουπάρης, Μ.Α., 1997. *Ενόργανη Ανάλυση*, 2^η έκδοση, Πανεπιστήμιο Αθηνών.