



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΜΕ ΤΙΤΛΟ:

«Μελέτη του φαινομένου “flavor scalping” επιλεγμένων
ενώσεων αρώματος του οίνου από τα υλικά LDPE και
EVA»

ΘΑΝΑΣΗ ΒΑΣΙΛΙΚΗ
Χημικός

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ ΜΠΑΔΕΚΑ

Ιωάννινα, 2018

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	4
Περίληψη.....	5
Abstract	6
Συντομογραφίες.....	7
1 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	8
1.1 Πρόλογος.....	8
1.2 Οίνος.....	9
1.3 Ενώσεις αρώματος.....	9
1.3.1 Αλκοόλες.....	11
1.3.2 Εστέρες.....	16
1.3.3 Τερπενικές ενώσεις.....	22
1.4 Συσκευασία οίνου.....	26
1.4.1 Γυαλί.....	29
1.4.2 Φιάλες PET.....	31
1.4.3 Περιέκτες τύπου Tetra Pack	32
1.4.4 Συσκευασία τύπου “Bag-in-box”	34
1.5 Αλληλεπίδραση πλαστικής συσκευασίας/τροφίμου.....	36
1.5.1 Το φαινόμενο “flavor scalping”	40
1.6 Τεχνικές παραλαβής ενώσεων αρώματος.....	53
1.6.1 Τεχνικές δειγματοληψίας υπερκείμενης αέριας φάσης	54
1.7 Τεχνικές προσδιορισμού πτητικών ενώσεων	62
1.7.1 Αέρια χρωματογραφία/φασματομετρία μάζας	62
1.8 Ταυτοποίηση δομής πολυμερικού υλικού	64
1.8.1 Υπέρυθρη φασματοσκοπία IR.....	64
1.8.2 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC).....	65
1.9 Σκοπός της εργασίας	67
2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	68
2.1 Υλικά-Αντιδραστήρια	68
2.2 Συσκευές-όργανα.....	68
2.3 Μέθοδοι.....	69
2.3.1 Παρασκευή διαλυμάτων εργασίας των ενώσεων αρώματος.....	69
2.3.2 Παρασκευή διαλύματος μοντέλου οίνου.....	70
2.3.3 Παρασκευή δειγμάτων	70
2.3.4 Επιλογή των κατάλληλων συνθηκών ανάλυσης για τη μέθοδο SPME	71

2.3.5	Προσδιορισμός των ενώσεων αρώματος με τη μέθοδο SPME-GC/MS	76
2.4	Έλεγχος των πολυμερικών υλικών	77
2.4.1	Ταυτοποίηση της δομής των πολυμερικών υλικών	77
2.4.2	Μέτρηση του πάχους των υλικών	80
2.5	Στατιστική ανάλυση	80
3	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	81
3.1	Έλεγχος γραμμικότητας	81
3.2	Έλεγχος επαναληψιμότητας της μεθόδου	82
3.3	Μελέτη της ρόφησης των 7 ενώσεων αρώματος σε σχέση με το χρόνο για τα πολυμερή LDPE και EVA αντίστοιχα	85
3.3.1	Μελέτη της ρόφησης του οξικού αιθυλεστέρα από το LDPE.....	85
3.3.2	Μελέτη της ρόφησης της ισοαμυλικής αλκοόλης από το LDPE	87
3.3.3	Μελέτη της ρόφησης του εξανικού αιθυλεστέρα από το LDPE	90
3.3.4	Μελέτη της ρόφησης του οκτανικού αιθυλεστέρα από το LDPE	93
3.3.5	Μελέτη της ρόφησης της α-τερπινεόλης από το LDPE	96
3.3.6	Μελέτη της ρόφησης του οξικού φαινυλαιθυλεστέρα από το LDPE.....	99
3.3.7	Μελέτη της ρόφησης του δεκανικού αιθυλεστέρα από το LDPE	102
3.3.8	Μελέτη της ρόφησης του οξικού αιθυλεστέρα από το EVA.....	104
3.3.9	Μελέτη της ρόφησης της ισοαμυλικής αλκοόλης από το EVA	106
3.3.10	Μελέτη της ρόφησης της εξανικός αιθυλεστέρας από το EVA	109
3.3.11	Μελέτη της ρόφησης του οκτανικού αιθυλεστέρα από το EVA.....	111
3.3.12	Μελέτη της ρόφησης της α-τερπινεόλης από το EVA	114
3.3.13	Μελέτη της ρόφησης του οξικού φαινυλαιθυλεστέρα από το EVA.....	116
3.3.14	Μελέτη της ρόφησης του δεκανικού αιθυλεστέρα από το EVA.....	119
3.4	Σύγκριση της ρόφησης του οξικού αιθυλεστέρα σε μοντέλο οίνου στα δυο διαφορετικά πλαστικά υλικά συσκευασίας.....	121
3.5	Σύγκριση της ρόφησης της ισοαμυλικής αλκοόλης σε μοντέλο οίνου στα δυο διαφορετικά πλαστικά υλικά συσκευασίας	125
3.6	Σύγκριση της ρόφησης του εξανικού αιθυλεστέρα σε μοντέλο οίνου από δυο διαφορετικά πλαστικά υλικά συσκευασίας	128
3.7	Σύγκριση της ρόφησης του οκτανικού αιθυλεστέρα σε μοντέλο οίνου στα δυο διαφορετικά πλαστικά υλικά συσκευασίας	131
3.8	Σύγκριση της ρόφησης της α-τερπινεόλης σε μοντέλο οίνου στα διαφορετικά πλαστικά υλικά συσκευασίας.....	134
3.9	Σύγκριση της ρόφησης του οξικού φαινυλαιθυλεστέρα σε μοντέλο οίνου στα δυο διαφορετικά πλαστικά υλικά συσκευασίας	137

3.10	Σύγκριση της ρόφησης του δεκανικού αιθυλεστέρα σε μοντέλο οίνου στα δυο διαφορετικά πλαστικά υλικά συσκευασίας	140
3.11	Σύγκριση της ρόφησης 7 ενώσεων αρώματος μεταξύ τους από το πλαστικό υλικό συσκευασίας LDPE	144
3.12	Σύγκριση της ρόφησης 7 ενώσεων αρώματος μεταξύ τους από το πλαστικό υλικό συσκευασίας EVA.....	148
4	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	151
	Μελλοντικοί στόχοι.....	153
5	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	154

Ευχαριστίες

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων του Τμήματος Χημείας της Σχολής Θετικών Επιστημών.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου:

- Στην επιβλέπουσα επίκουρο καθηγήτρια κ. Αναστασία Μπαδέκα για την ευκαιρία που μου έδωσε να πραγματοποιήσω την εργασία αυτή, για την εμπιστοσύνη της στις ικανότητες μου, καθώς και για την αμέριστη βοήθεια της κατά την εκπόνηση και συγγραφή της.
- Στα μέλη της τριμελούς επιτροπής, καθηγητή κ. Μιχαήλ Κοντομηνά και επίκουρο καθηγητή κ. Γεώργιο Παπαγεωργίου για την πολύτιμη βοήθεια και συμβολή τους στην ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής.
- Στην υποψήφια διδάκτορα Ιωάννα Κοσμά για τις πολύτιμες συμβουλές της και παρατηρήσεις της τόσο κατά τη διεξαγωγή όσο και κατά τη συγγραφή της διατριβής.
- Σε όλη την επιστημονική ομάδα του εργαστηρίου για την άψογη συνεργασία μας κατά την πραγματοποίηση του πειραματικού μέρους.
- Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την οικογένειά μου και τους φίλους μου Αλεξάνδρα Βακιρτζή, Μαρία-Ελένη Ευαγγελάκη και Νίκο Γελέκη για τη ψυχολογική υποστήριξη, συμπαράσταση και κατανόηση που μου έδειξαν καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Ιωάννινα, Μάρτιος 2018

Περίληψη

Η παρούσα εργασία μελετά το φαινόμενο του “flavor scalping” 7 ενώσεων αρώματος του οίνου από δυο πολυμερικά υλικά. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκε ένα μοντελοποιημένο σύστημα μελέτης, το οποίο προσομοιάζει τον οίνο, ο οποίος συσκευάζεται σε “bag-in-box”.

Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε η ρόφηση του οξικού αιθυλεστέρα, της ισοαμυλικής αλκοόλης, του εξανικού αιθυλεστέρα, του οκτανικού αιθυλεστέρα, της α-τερπινεόλης, του οξικού φαινυλαιθυλεστέρα και του δεκανικού αιθυλεστέρα από το LDPE και το EVA.

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των ενώσεων αυτών, τόσο στο διάλυμα του μοντέλου οίνου, όσο και στο πλαστικό υλικό συσκευασίας εφαρμόσθηκε η μέθοδος μικροεκχύλισης στερεάς φάσης υπερκείμενου χώρου (HS-SPME) σε συνδυασμό με αέρια χρωματογραφία-φασματομετρία μάζας (gas chromatography/mass spectrometry-GC/MS).

Επίσης, πραγματοποιήθηκε στατιστικός έλεγχος για τη σύγκριση των δύο πολυμερικών υλικών μεταξύ τους, με σκοπό να διαπιστωθεί πιο εμφανίζει τη μεγαλύτερη αλληλεπίδραση με τις 7 ενώσεις αρώματος. Ωστόσο, οι εν λόγω ενώσεις συγκρίθηκαν και μεταξύ τους ως προς την τάση τους να εμφανίζουν εντονότερα το φαινόμενο.

Κατά την σύγκριση των δυο υλικών συσκευασίας μεταξύ τους προέκυψε ότι και τα δυο υλικά έχουν την τάση να εμφανίζουν το φαινόμενο του “flavor scalping”, με το LDPE να αποτελεί το υλικό με την μεγαλύτερη τάση ρόφησης ενώσεων αρώματος.

Οι ενώσεις που φάνηκαν να επηρεάζονται περισσότερο από το φαινόμενο ήταν οι εστέρες μεγάλης ανθρακικής αλυσίδας, δεκανικός, οκτανικός και εξανικός αιθυλεστέρας, ακολουθούμενοι από τον οξικό φαινυλαιθυλεστέρα και την α-τερπινεόλη. Ο οξικός αιθυλεστέρας, ήταν ο εστέρας με τη μικρότερη αλληλεπίδραση με το πλαστικό υλικό συσκευασίας, ενώ η ισοαμυλική αλκοόλη εμφάνισε σχεδόν μηδενική αλληλεπίδραση.

Abstract

The present study focuses on the flavor scalping of 7 wine aroma compounds from two polymeric materials. For this purpose, a model system was used to simulate wine packaged in "bag-in-box" type container.

Specifically, the sorption of ethyl acetate, isoamyl alcohol, ethyl hexanoate, ethyl octanoate, α -terpineol, phenethyl acetate and ethyl decanoate from LDPE and EVA has been studied.

For this purpose, a Headspace-Solid Phase Microextraction technique (HS-SPME) was used in combination with gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) in order to quantify both the aroma compounds in model wine as well as those derived from the plastic material.

Moreover, a statistical comparison of the two polymeric materials was carried out to determine which of the two plastics interacts more intensely with the aroma compounds. However, these compounds were also compared statistically to each other in terms of their tendency for flavor scalping.

When comparing the two packaging materials to each other, it was shown that both materials tend to exhibit flavor scalping, with LDPE being the most susceptible material towards this phenomenon.

The compounds exhibiting more intense flavor scalping were the large carbon chain esters, decanoic, octanoic and hexanoic ethyl esters, followed by phenethyl acetate and α -terpineol. Ethyl acetate was the ester with the smallest scalping, while isoamyl alcohol showed negligible scalping.

Συντομογραφίες

BOPLA: διαξονικά προσανατολισμένο πολυγαλακτικό οξύ

CAR: πορώδες υλικό από άνθρακα Carboxen

DVB: διβινυλοβενζόλιο

EVA: οξικός αιθυλενοβινυλεστέρας

EVOH: αιθυλενο βινυλική αλκοόλη

FT-IR: υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier

GC/MS: αέρια χρωματογραφία/φασματομετρία μάζας

HDPE: υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο

GHG: αέρια του θερμοκηπίου

LDPE: χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο

LLDPE: γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας

MDPE: μέσης πυκνότητας πολυαιθυλένιο

OTR: ρυθμός μεταφοράς οξυγόνου

PC: πολυανθρακικά

PDMS: πολυδιμέθυλο σιλοξάνιο

PE: πολυαιθυλένιο

PEN: πολυ (2,6-ναφθαλικό αιθυλένιο)

PET: πολυαιθυλενοτερεφθαλικός εστέρας

PHB: πολυϋδροξυ βουτυλεστέρας

PLA: πολυγαλακτικό οξύ

PP: πολυπροπυλένιο

PS: πολυστυρόλιο

PVC: πολυβινυλοχλωρίδιο

P (VC/VDC): συμπολυμερές βινυλοχλωριδίου/ βινυλιδενοχλωριδίου

RSD: σχετική τυπική απόκλιση

SD: τυπική απόκλιση

SPME: μικροεκχύλιση στερεής φάσης

TDN: 1,1,6-τριμέθυλο-1,2-διωδρο-ναφθαλίνιο

1 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Πρόλογος

Σήμερα, οι περισσότερες βιομηχανίες τροφίμων, συμπεριλαμβανομένης και της βιομηχανίας του οίνου, έχουν στρέψει το ενδιαφέρον τους προς μια συσκευασία περισσότερο φιλική προς το περιβάλλον, όσο το δυνατόν πιο οικονομική και ταυτόχρονα ικανή να επιτελέσει το ρόλο της, διατηρώντας τη ποιότητα και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του τροφίμου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η αύξηση της χρήσης της συσκευασίας τύπου “bag-in-box” από την παγκόσμια βιομηχανία οίνου.

Οι οίνοι που συσκευάζονται με αυτό τον τρόπο είναι συνήθως επιτραπέζιοι και η κατανάλωση τους κρίνεται απαραίτητο να γίνει εντός 3 μηνών. Μετά το πέρας αυτής της χρονικής περιόδου, η υποβάθμιση του προϊόντος είναι τόσο έντονη που συχνά απορρίπτεται από τον καταναλωτή. Η χρήση της συσκευασίας τύπου “bag-in-box” περιλαμβάνει την άμεση επαφή του οίνου με μια πλαστική μεμβράνη. Η αλληλεπίδραση των ενώσεων αρώματος του οίνου με τη μεμβράνη αυτή με αποτέλεσμα την απώλεια των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών και την ποιοτική του υποβάθμιση, βρίσκεται σήμερα υπό μελέτη.

Το φαινόμενο “flavor scalping” είναι ένας όρος που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία συσκευασίας, για να περιγράψει την απώλεια της ποιότητας ενός συσκευασμένου τροφίμου λόγω ρόφησης διαφόρων πτητικών ενώσεων του τροφίμου από τη συσκευασία. Συνεπώς, η μελέτη του φαινομένου αυτού, εμφανίζει ιδιαίτερο επιστημονικό αλλά και εμπορικό ενδιαφέρον, με στόχο τη βελτιστοποίηση της συσκευασίας τύπου “bag-in-box”.

1.2 Οίνος

Σύμφωνα με την ελληνική νομοθεσία:

Οίνος καλείται το ποτό που προέρχεται αποκλειστικά από ολική ή μερική αλκοολική ζύμωση νωπών σταφυλιών ή γλεύκους εκ νωπών σταφυλιών (Νόμος 396/76 ΦΕΚ 198/Α/31-7-1976). Ο ίδιος ορισμός με κάποιες διευκρινήσεις δίνεται στην νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης: *Οίνος* ή *κρασί* καλείται το προϊόν που παράγεται αποκλειστικά με αλκοολική ζύμωση, ολική ή μερική, νωπών σταφυλιών, σπασμένων ή όχι, ή γλεύκους σταφυλιών (Κανονισμός (Ε.Ο.Κ.) 822/87, Παράρτημα Ι. Επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων L 84/27-3-1987).

Ο οίνος από φυσικοχημική άποψη είναι ένα υδροαλκοολικό διάλυμα οργανικών συστατικών, ένα μέρος των οποίων βρίσκεται σε μορφή αλάτων.

Τα συστατικά του οίνου μπορούν να διακριθούν σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

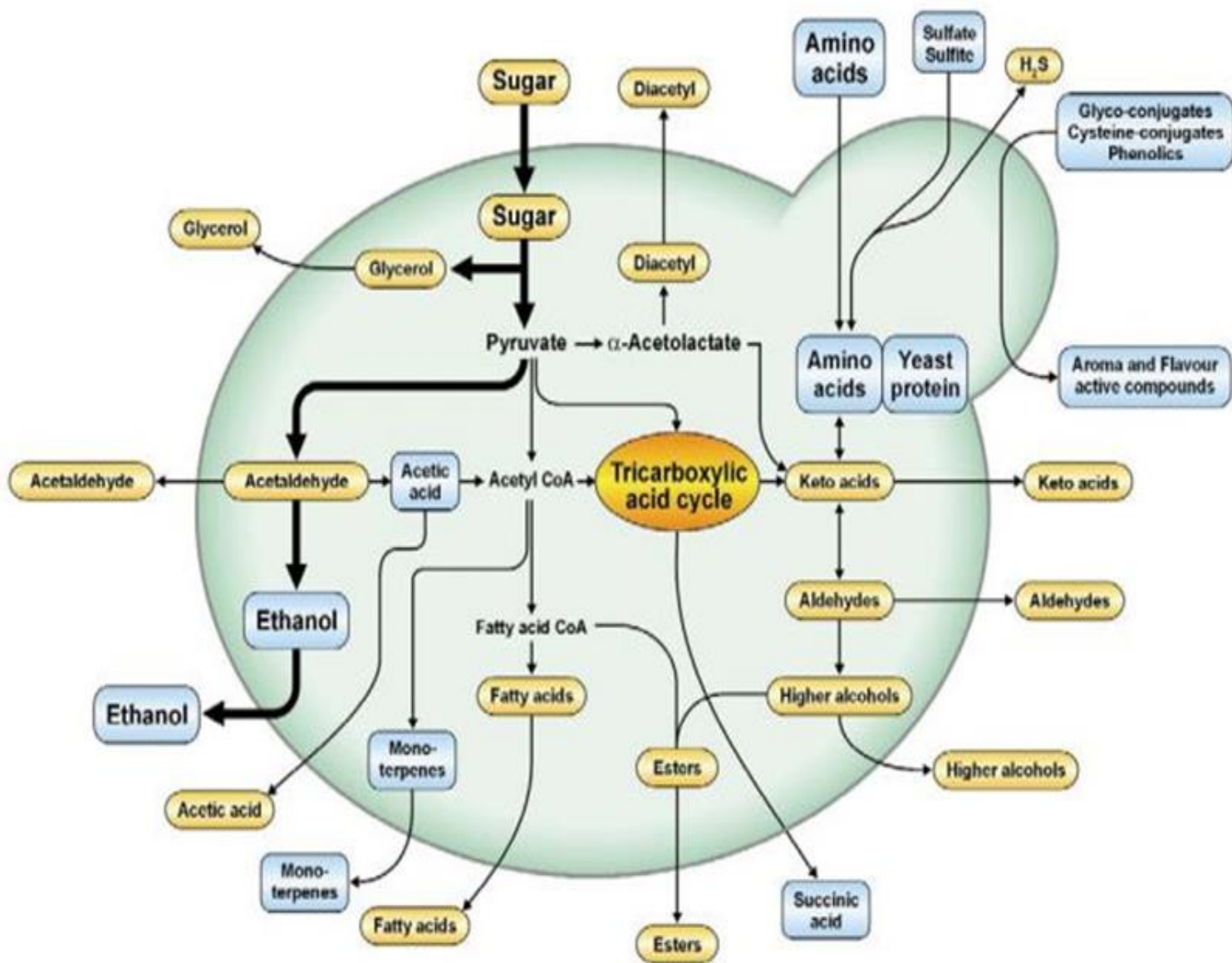
- Το νερό
- Τα οργανικά συστατικά: οργανικά οξέα, αλκοόλες, αρωματικές ενώσεις, σάκχαρα -πολυσακχαρίτες, φαινολικές ενώσεις, αζωτούχες ενώσεις, ένζυμα, βιταμίνες
- Τα ανόργανα συστατικά: ανιόντα και κατιόντα (Σουφλερός, 2012).

1.3 Ενώσεις αρώματος

Το άρωμα ενός οίνου διακρίνεται σε τρεις κατηγορίες, στο πρωτογενές, που προέρχεται από ενώσεις αρώματος του σταφυλιού, στο δευτερογενές, που εμφανίζεται κατά τη διάρκεια της ζύμωσης ταυτόχρονα με τη μετατροπή των σακχάρων του γλεύκους σε αιθανόλη και τη δημιουργία ενός πλήθους αρωματικών ενώσεων και στο τριτογενές άρωμα ή μπουκέτο που αναπτύσσεται αργότερα κατά την ωρίμανση και τη παλαίωση του οίνου (Τσακίρης, 1998).

Οι ενώσεις αυτές επειδή περιέχονται στους οίνους σε πολύ μικρές ποσότητες, εμφανίζουν αρκετές δυσκολίες στη μελέτη τους, με τις διαθέσιμες αναλυτικές μεθόδους.

Είναι γνωστό σήμερα πως το άρωμα και το μπουκέτο των οίνων οφείλονται, κυρίως, στις ανώτερες αλκοόλες και στους εστέρες με τη συμμετοχή και άλλων ενώσεων, όπως είναι οι αλδεΐδες, οι κετόνες, τα τερπένια κ.α.



Εικόνα1: Σχηματική παρουσίαση της παραγωγής και σύνθεσης των αρωματικών-ενεργά ενώσεων από σάκχαρο, αμινοξέα και το μεταβολισμό του θείου από τις ζύμες

Άλλοι ερευνητές διακρίνουν το άρωμα του τελικού προϊόντος σε δύο κατηγορίες ενώσεων αρώματος, σε εκείνες που συνιστούν το άρωμα στους νέους οίνους και σε εκείνες που συνιστούν το μπουκέτο ή ανθοσμία στους παλαιωμένους. Το άρωμα του νέου οίνου συντίθεται από το άρωμα του σταφυλιού, που αποτελεί ιδιαίτερο χαρακτηριστικό για κάθε ποικιλία, και από το άρωμα της ζύμωσης, που είναι χαρακτηριστικό των ζυμών και των συνθηκών ζύμωσης. Η ανάπτυξη του μπουκέτου κατά την παλαίωση του οίνου προκύπτει από τον μετασχηματισμό των συστατικών του αρώματος των νέων οίνων. Στην οξειδωτική παλαίωση, κατά τη διάρκεια παραμονής του οίνου σε δρύινο βαρέλι πραγματοποιούνται οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις καθώς το οξυγόνο εισέρχεται στο βαρέλι από τους πόρους του ξύλου. Στην αναγωγική παλαίωση, τα αρώματα αναπτύσσονται κατά την παραμονή του κρασιού στη φιάλη (Σουφλερός, 2012).

1.3.1 Αλκοόλες

Οι αλκοόλες είναι οργανικές ενώσεις με μία ή περισσότερες υδροξυλομάδες. Οι φαινόλες είναι αλκοόλες που διαθέτουν στον εξαμελή δακτύλιό τους μία ή περισσότερες υδροξυλομάδες (Jackson, 2000).

Η αιθυλική αλκοόλη είναι το κύριο προϊόν του μεταβολισμού των σακχάρων από τη ζύμωση. Η αιθανόλη είναι μετά το νερό το σημαντικότερο συστατικό του οίνου και αποτελεί το 10-16% v/v (Σουφλερός, 2012).

Η ύπαρξη της αιθανόλης στον οίνο είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς σχετίζεται με τη σταθερότητα, την παλαίωση και τα οργανοληπτικά του χαρακτηριστικά. Η αιθανόλη δρα ως διαλύτης χρωστικών και τανινών κατά τη διάρκεια της ερυθρής οινοποίησης. Επίσης η αιθανόλη επηρεάζει το είδος και την ποσότητα των ενώσεων αρώματος που παράγονται, καθώς επηρεάζει τη μεταβολική δραστηριότητα των ζυμών και δρα ως βασικό αντιδρών στην παραγωγή πτητικών ενώσεων (Jackson, 2000).

Η δράση της αιθανόλης ως διαλύτης πτητικών ενώσεων, μειώνει την απελευθέρωση αρωματικών ενώσεων κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης. Ωστόσο σε χαμηλές συγκεντρώσεις της τάξης 0,5-0,75% v/v, η αιθανόλη ενισχύει την απελευθέρωση ορισμένων αρωματικών ενώσεων. Επίσης αντιδρά με οργανικά οξέα και παράγει εστέρες, ενώ ταυτόχρονα επηρεάζει και την σταθερότητά τους στον οίνο, οδηγώντας στην τελικό προφίλ αρώματος του οίνου (Jackson, 2000).

Η αιθανόλη και η μεθανόλη ανήκουν στις απλές μονοαλκοόλες.

Οι ανώτερες μονοαλκοόλες προέρχονται από σάκχαρα και αμινοξέα. Είναι δευτερεύοντα προϊόντα της αλκοολικής ζύμωσης με εξαίρεση την εξανόλη. Οι κυριότερες είναι: προπανόλη, ισοπροπανόλη, βουτανόλη, ισοβουτανόλη, 3-μεθυλοβουτανόλη (ισοαμυλική αλκοόλη), 2-μεθυλοβουτανόλη και 2-φαινυλοαιθανόλη.

Στις πολυαλκοόλες ανήκουν: γλυκερόλη, 2,3-βουτανεδιόλη, μανιτόλη, σορβιτόλη και η ινοσιτόλη (Σουφλερός, 2012).

Η μεθανόλη απαντάται στα κρασιά σε πολύ χαμηλά επίπεδα (38-200 mg/l), αλλά υπάρχει σε πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις κατά τη ζύμωση των υπολειμμάτων της οινοποίησης (βόστρυγες, φλοιοί, γίγαρτα), λόγω υδρόλυσης των πηκτινών (Σουφλερός, 2012).

Η μεθανόλη δεν επηρεάζει άμεσα το οργανοληπτικό προφίλ του οίνου, καθώς είναι ελάχιστοι οι εστέρες που σχετίζονται με αυτή. Η ύπαρξή της στον οίνο σχετίζεται με την ενζυματική αποικοδόμηση των πηκτινών (Jackson, 2000).

Οι ανώτερες αλκοόλες περιέχονται στους οίνους σε ποσότητες που κυμαίνονται από 150-500 mg/l και ασκούν, από μόνες τους ή κυρίως σε συνδυασμό με τους εστέρες, σημαντική επίδραση στη διαμόρφωση του μπουκέτου των οίνων (Σουφλερός, 2012).

Οι ανώτερες αλκοόλες είναι λιγότερο πτητικές από την αιθυλική αλκοόλη, με αποτέλεσμα κατά την απόσταξη του οίνου να περνούν στο απόσταγμα μετά από αυτή. Είναι συστατικά ελαφρώς τοξικά και αποτελούν τα λεγόμενα ζυμέλαια σε ποσοστό 99% (Σουφλερός, 2012).

Ο σχηματισμός των ανώτερων αλκοολών εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως είναι η σύσταση του γλεύκους, οι συνθήκες αερισμού αυτού κατά τη ζύμωση, το είδος των ζυμών, οι συνθήκες ζύμωσης (θερμοκρασία, pH) κ.λπ. (Belitz, et al., 2011).

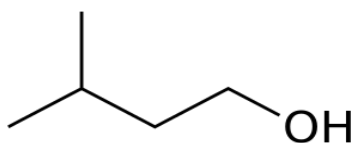
Πρόσφατες μελέτες έχουν διαπιστώσει, ότι η έλλειψη φωσφορικού αμμωνίου, προκαλεί αύξηση στις παραγόμενες ποσότητες ανώτερων αλκοολών. Άλλοι σημαντικοί παράγοντες που ευνοούν την ανάπτυξη των ανώτερων αλκοολών, είναι ο αερισμός του γλεύκους κατά τη ζύμωση, το γένος και το είδος των ζυμομυκήτων και το ποσοστό αιθυλικής αλκοόλης.

Ο σχηματισμός των ανώτερων αλκοολών είναι, σε γενικές γραμμές ανάλογος προς τον παραγόμενο αλκοολομετρικό τίτλο (Σουφλερός, 2012). Ωστόσο το τεχνολογικό ενδιαφέρον των ανώτερων αλκοολών συνίσταται κυρίως στη συμμετοχή τους στη σύνθεση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των οίνων. Όταν οι ενώσεις αυτές περιέχονται σε

μικρές ποσότητες, ασκούν ευνοϊκή επίδραση στο άρωμα των οίνων σε συγκεντρώσεις μέχρι 500-600 mg/l (Σουφλερός, 2012). Ανάμεσα στις ανώτερες αλκοόλες, η προπανόλη δεν φαίνεται να ασκεί μεγάλη επίδραση στο άρωμα των οίνων, καθώς διαθέτει ουδέτερη οσμή. Η 1-εξανόλη δίνει στους οίνους χορτώδη οσμή και γεύση. Η φαινυλο-2-αιθανόλη έχει ευχάριστη οσμή τριαντάφυλλου, αποτελώντας ευνοϊκό στοιχείο για το άρωμα των οίνων σε συγκεντρώσεις των 150 mg/l. Η 2,3-βουτανολιόλη (0,7 g/l) προέρχεται από το διακετύλιο και δίνει σώμα στο κρασί, ενώ η γλυκερόλη (6-10 g/l) προέρχεται από τα σάκχαρα και συμπληρώνει τη γεύση του. Η σορβιτόλη βρίσκεται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, ενώ η μαννιτόλη (35 g/l) θεωρείται ανεπιθύμητο προϊόν αλλοίωσης από μικροοργανισμούς σε μη υγιή κρασιά (Belitz, et al., 2011).

1.3.1.1 Ισοαμυλική αλκοόλη

Η 3-μεθυλο-βουτανόλη (ισοαμυλική αλκοόλη, ισοπεντανόλη) είναι ένα από τα ισομερή της αμυλικής αλκοόλης. Είναι η κύρια ανώτερη αλκοόλη στα αλκοολούχα ποτά που λαμβάνεται από τη ζύμωση του αμύλου και είναι παρούσα στον οίνο σε διάφορες συγκεντρώσεις. Είναι ένα άχρωμο έως υποκίτρινο διαυγές υγρό και είναι υπεύθυνο για αρώματα που θυμίζουν βύνη, μπανάνα, ούισκι, κονιάκ, λάδι, μελάσα, πετρέλαιο, φρούτα.



Εικόνα 2: Δομή Ισοαμυλικής Αλκοόλης

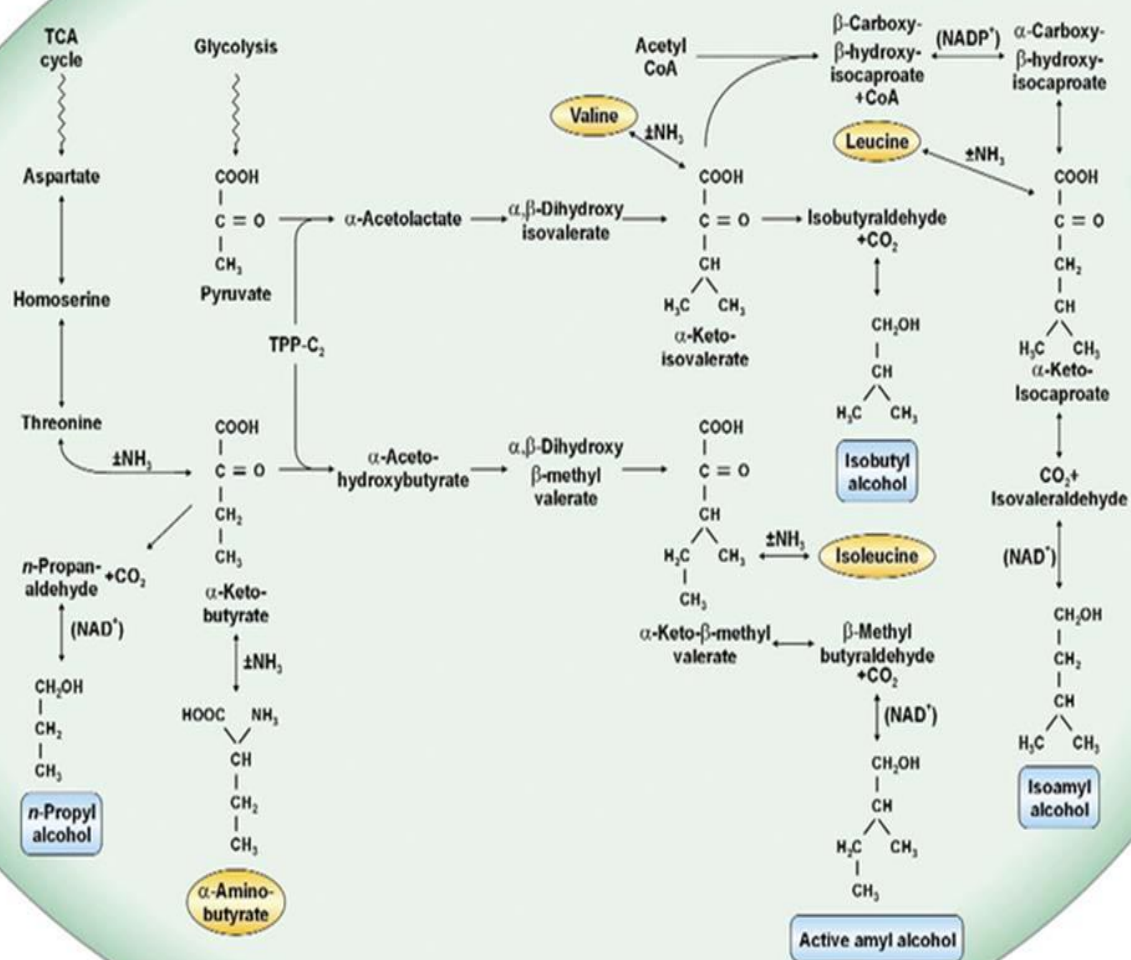
Η ισοαμυλική αλκοόλη ανήκει στις ανώτερες αλκοόλες διακλαδισμένης αλυσίδας και συντίθεται στο κύτταρο του ζυμομύκητα μέσω του μονοπατιού Ehrlich, το οποίο περιλαμβάνει την αποικοδόμηση των αμινοξέων διακλαδισμένης αλυσίδας, λευκίνη, ισολευκίνη και βαλίνη. Η πρόσδεση των αμινοξέων διακλαδισμένης αλυσίδας από τον *Saccharomyces cerevisiae*, πραγματοποιείται από τουλάχιστον τρεις τρανφεράσες. Το πρώτο στάδιο στη σύνθεση των ανώτερων αλκοολών περιλαμβάνει τη σύνθεση α-κετο οξέων, τα οποία σχηματίζονται είτε μέσω της καταβολικής οδού (Ehrlich), είτε μέσω της αναβολικής οδού που περιλαμβάνει τη σύνθεση των αμινοξέων διακλαδισμένης αλυσίδας μέσω της βιοσύνθεσής τους από γλυκόζη. Το πρώτο στάδιο στον καταβολισμό των

αμινοξέων διακλαδισμένης αλυσίδας, είναι η τρανσαμίνωση για να σχηματιστεί το αντίστοιχο α-κετο οξύ. Αυτή η αντίδραση καταλύεται στο εσωτερικό των από τις αμινοτρανσφεράσες αμινοξέων που κωδικοποιούνται από τα γονίδια BAT1 και BAT2. Σε μελέτες έχει διαπιστωθεί ότι οίνοι και αποστάγματα που παρασκευάζονται από στελέχη που υπερεκφράζουν το γονίδιο BAT1, οδηγούν σε αύξηση της συγκέντρωσης της ισοαμυλικής αλκοόλης και σε μικρότερο βαθμό του αντίστοιχου οξικού εστέρα της (Hazelwood, et al., 2008).

Εναλλακτικά, με βάση την αναβολική οδό, πραγματοποιείται η σύνθεση των κετο-οξέων από πυροσταφυλικό οξύ και ακετυλο-CoA μέσω του κύκλου των τρικαρβοξυλικών οξέων (TCA) (Lopez, et al., 2003).

Η παραγωγή της ισοαμυλικής αλκοόλης μπορεί να έχει τόσο θετικές όσο και αρνητικές επιπτώσεις στο άρωμα και τη γεύση του κρασιού. Υπερβολικές συγκεντρώσεις της μπορεί να οδηγήσουν σε ένα έντονο άρωμα και πικάντικη γεύση, ενώ σε βέλτιστα επίπεδα προσδίδει στον οίνο ένα φρουτώδη χαρακτήρα. Έχει αναφερθεί ότι, οι συγκεντρώσεις κάτω από 300 mg/l, προσθέτουν ένα επιθυμητό επίπεδο πολυπλοκότητας στον οίνο, ενώ οι συγκεντρώσεις που υπερβαίνουν τα 400 mg/l, μπορεί να έχουν αρνητικές επιδράσεις (Σουφλερός, 2012). Η χρήση διαφορετικών στελεχών ζυμών κατά τη διάρκεια της ζύμωσης, συμβάλλει σημαντικά σε μεταβολές στο τριτογενές άρωμα του οίνου και στη συγκέντρωση της ισοαμυλικής αλκοόλης στον οίνο. Συγκεκριμένα μελέτες έχουν δείξει, πως η ζύμη *NonSaccharomyces* οδηγεί στην παραγωγή αυξημένων επιπέδων ισοαμυλικής αλκοόλης. Επιπλέον, η συγκέντρωση αιθανόλης, η συγκέντρωση των αμινοξέων στο γλεύκος, η θερμοκρασία ζύμωσης, το pH, η σύσταση του γλεύκους σταφυλιών, ο αερισμός, το επίπεδο των στερεών υπολειμμάτων, η ποικιλία σταφυλιού, η κατάσταση ωριμότητας του σταφυλιού και ο χρόνος επαφής του γλεύκους με τα στέμφυλα, επηρεάζουν τη συγκέντρωση της αλκοόλης αυτής στο τελικό προϊόν (Swiegers, et al., 2005).

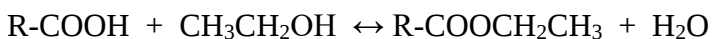
Formation of higher alcohols



Εικόνα 3: Σχηματική αναπαράσταση της βιοσύνθεσης των ανώτερων αλκοολών στη ζύμωση του οίνου

1.3.2 Εστέρες

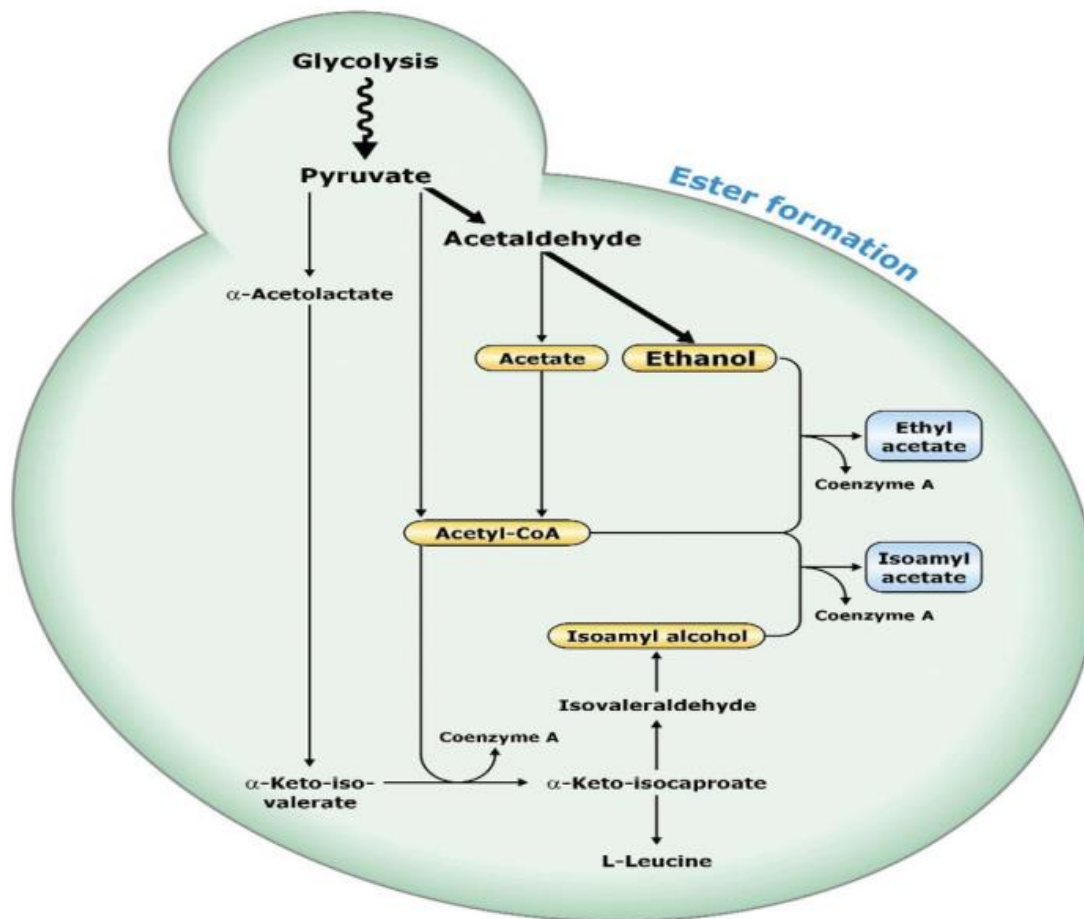
Στον οίνο τα ελεύθερα οργανικά οξέα αντιδρούν με την αιθυλική αλκοόλη και σχηματίζουν εστέρες, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Οι εστέρες των οίνων σχηματίζονται είτε δια της χημικής οδού, κατά τη διάρκεια της παλαίωσης αυτών, είτε δια της ενζυματικής οδού, κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης. Η περιεκτικότητα των εστέρων αυξάνει σημαντικά με το πέρασμα του χρόνου. Οι νέοι οίνοι περιέχουν 2-3 mg/l ενώ οι παλαιωμένοι 9-10 mg/l (Σουφλερός, 2012).

Το τεχνολογικό ενδιαφέρον που παρουσιάζουν οι εστέρες, οφείλεται στον οργανοληπτικό τους χαρακτήρα. Με εξαίρεση τον οξικό αιθυλεστέρα, που χαρακτηρίζεται από δυσάρεστη οσμή, οι περισσότεροι εστέρες με μεγαλύτερο μοριακό βάρος, έχουν άρωμα λουλουδιών ή φρούτων και εμφανίζουν σημαντική επίδραση στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του οίνου. Από τους πολυάριθμους εστέρες του οίνου, ο οξικός αιθυλεστέρας εμφανίζεται συχνά στο μεγαλύτερο ποσοστό, αντιπροσωπεύοντας από μόνος του το 80% του συνόλου της συγκέντρωσης των πτητικών εστέρων. Ο εστέρας αυτός διαθέτει σχετικά υψηλό κατώφλι οσμής (180 mg/l) και η παρουσία του στους οίνους έχει αδιαμφισβήτητα δυσμενή επίδραση, προσδίδοντας τη χαρακτηριστική ξινή γεύση. Ο γαλακτικός και προπανικός αιθυλεστέρας δε φαίνεται να παίζουν κάποιο ρόλο στη διαμόρφωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών, καθώς διαθέτουν ουδέτερη οσμή. Αντίθετα ο οξικός 2-μεθυλοπροπυλεστέρας, ο οξικός 3-μεθυλοβουτυλεστέρας, ο οξικός 2-φαινυλαιθυλεστέρας και οι αιθυλεστέρες των λιπαρών οξέων με ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα και ειδικότερα με 6, 8, 10 και 12 άτομα άνθρακα, αποτελούν σημαντικά συστατικά του αρώματος των οίνων (Σουφλερός, 2012).

Ο σχηματισμός των εστέρων κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης ποικίλει χρονικά. Το 90% της τελικής συγκέντρωσης του οξικού αιθυλεστέρα παράγεται προς το τέλος της αλκοολικής ζύμωσης, ενώ ο εξανικός αιθυλεστέρας αρχίζει να σχηματίζεται από την αρχή της ζύμωσης, με την συγκέντρωσή του να φτάνει σε ένα μέγιστο και προς το τέλος της ζύμωσης να μειώνεται πάλι. Ανάλογος είναι και ο σχηματισμός του 3-μεθυλοβουτυλεστέρα (Σουφλερός, 2012).



Εικόνα 4: Σχηματική αναπαράσταση του σχηματισμού του οξικού αιθυλεστέρα και του ισοαμυλικού αιθυλεστέρα

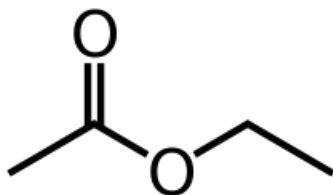
Διάφοροι παράγοντες όπως το γένος και το είδος των ζυμών, η θερμοκρασία της ζύμωσης, το pH, ο αερισμός του υποστρώματος και η τεχνική της οινοποίησης επιδρούν στο σχηματισμό των ανώτερων εστέρων (Σουφλερός, 2012).

Έχει υπολογιστεί ότι ο οξικός 3-μεθυλο βουτυλεστέρας και ο οξικός 2-φαινυλ αιθυλεστέρας, καθώς και ο εξανικός αιθυλεστέρας, ελευθερώνονται σχεδόν στο σύνολό τους από τα κύτταρα των ζυμών. Αντίθετα οι αιθυλεστέρες των λιπαρών οξέων με 8, 10, 12 άτομα άνθρακα κατακρατούνται κατά 40%, 90% και 100% αντίστοιχα από τα κύτταρα των ζυμών, γεγονός που δικαιολογεί τις μικρότερες περιεκτικότητες των εστέρων αυτών στον οίνο (Σουφλερός, 2012).

Όσον αφορά την επίδραση της θερμοκρασίας στη ζύμωση, παρατηρείται σχηματισμός μεγαλύτερων ποσοτήτων εστέρων σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Ανάλογη με τη θερμοκρασία είναι και η επίδραση της οξύτητας στη σύνθεση των εστέρων. Ο εμπλουτισμός του γλεύκους με οξυγόνο έχει δυσμενή επίδραση στο σχηματισμό εστέρων, με εξαίρεση τις ζύμες οξειδωτικού τύπου (Σουφλερός, 2012).

1.3.2.1 Οξικός αιθυλεστέρας

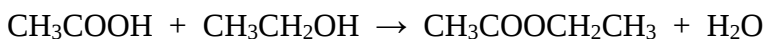
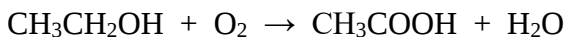
Ο οξικός αιθυλεστέρας είναι ένα άχρωμο υγρό με μια χαρακτηριστική γλυκιά μυρωδιά παρόμοια με αχλάδι. Είναι επίσης υπεύθυνη για αρώματα που θυμίζουν μήλο, μπανάνα, βατόμουρο, φράουλα, ανανά, βάλσαμο, γλυκάνισο, χορτάρι.



Εικόνα 5: Δομή οξικού αιθυλεστέρα

Ο οξικός αιθυλεστέρας παράγεται στους οίνους με δυο διεργασίες, είτε με την εστεροποίηση του οξικού οξέος και της αιθυλικής αλκοόλης, είτε με την σύνθεσή του από μικροοργανισμούς. Η πρώτη πραγματοποιείται κατά το στάδιο της παλαίωσης των οίνων και εξελίσσεται με ιδιαίτερα αργό ρυθμό, ενώ η δεύτερη κατά το στάδιο της αλκοολικής ζύμωσης. Βιολογικά ο οξικός αιθυλεστέρας παράγεται, είτε από ζύμες, είτε από βακτήρια. Κάθε αλκοολική ζύμωση περιλαμβάνει την παραγωγή οξικού αιθυλεστέρα σε ποσοστό περίπου 50 mg/l. Υπάρχουν όμως συγκεκριμένα γένη ζυμών, όπως οι *Kloeckera*, *Hanseniaspora* και *Saccharomycodes*, που παράγουν μεγαλύτερες ποσότητες οξικού αιθυλεστέρα, με αποτέλεσμα την εμφάνιση δυσάρεστης οσμής και την υποβάθμιση της ποιότητας του οίνου (Belitz, et al., 2011).

Η παραγωγή οξικού αιθυλεστέρα από οξικά βακτήρια, στηρίζεται στην οξείδωση της αλκοόλης σε οξικό οξύ, ακολουθούμενη από την εστεροποίηση του οξέος και της αιθανόλης προς οξικό αιθυλεστέρα σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Με τον τρόπο αυτό μια παραγωγή οξικού αιθυλεστέρα της τάξης των 50 mg/l, είναι αναπόφευκτη για τους ερυθρούς οίνους, που φυλάσσονται σε βαρέλια για παλαίωση. Η είσοδος του οξυγόνου από το πώμα και η παρουσία γαλακτικών και οξικών βακτηρίων στο εσωτερικό του ξύλου του βαρελιού, ευνοούν το σχηματισμό του εστέρα αυτού. Περιεκτικότητες σε οξικό αιθυλεστέρα μέχρι και 100 mg/l, θεωρούνται πως έχουν ευεργετική επίδραση στο τελικό προϊόν (Σουφλερός, 2012).

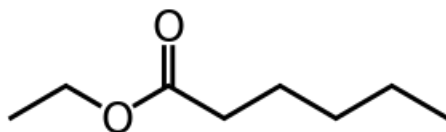
Οι ιδιαίτεροι χαρακτήρες του οξικού αιθυλεστέρα γίνονται αντιληπτοί, όταν αυτός περιέχεται σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες ή ίσες των 180 mg/l. Αλλά ακόμα και σε μικρότερες συγκεντρώσεις, ακόμα και αν δεν γίνεται οργανοληπτικά αισθητός ο οξικός αιθυλεστέρας, συμμετέχει στο μπουκέτο των οίνων. Στους ερυθρούς οίνους δίνει μια καυστική γεύση και κάνει πιο έντονα τα χαρακτηριστικά της στυφής γεύσης και της τραχύτητας (Σουφλερός, 2012).

Ο σχηματισμός του ευνοείται κατά τη διάρκεια της παλαίωσης, σε χαμηλές θερμοκρασίες ζύμωσης, σε pH ίσο με 4,5, παρουσία οξυγόνου και σε συνθήκες μειωμένης καθαριότητας στους χώρους του οινοποιείου. Ενώ αντίθετα, η προσθήκη SO₂ πριν από το ξεκίνημα της ζύμωσης και η χρήση της τεχνικής της θερμοοινοποίησης, οδηγεί σε μείωση της παραγωγής του οξικού αιθυλεστέρα (Σουφλερός, 2012).

1.3.2.2 Εστέρες λιπαρών οξέων C₆, C₈, C₁₀

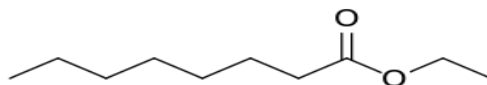
Στην κατηγορία αυτή ανήκει ο εξανικός, ο οκτανικός και ο δεκανικός αιθυλεστέρας.

Ο εξανικός αιθυλεστέρας είναι ένα άχρωμο διαυγές υγρό. Είναι υπεύθυνο για λουλουδένια και φρουτώδη αρώματα, που θυμίζουν εκείνα του ανανά, του βατόμουρου, του μήλου και της φράουλας.



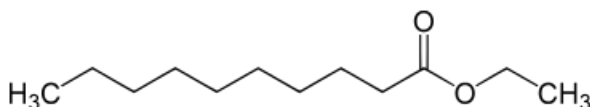
Εικόνα 6: Δομή εξανικού αιθυλεστέρα

Ο οκτανικός αιθυλεστέρας είναι ένα άχρωμο διαυγές υγρό. Συνήθως προσδίδει στον οίνο ευχάριστα, γλυκά αρώματα που θυμίζουν βερίκοκο, μπανάνα, μπράντυ, λίπος, αχλάδι, κερί.



Εικόνα7: Δομή οκτανικού αιθυλεστέρα

Ο δεκανικός αιθυλεστέρας είναι ένα άχρωμο διαυγές υγρό που προσδίδει στον οίνο αρώματα, τα οποία προσομοιάζουν το μήλο, το αχλάδι, το σταφύλι, το μπράντυ, το κερί και το λίπος.



Εικόνα 8: Δομή δεκανικού αιθυλεστέρα

Οι αιθυλεστέρες των λιπαρών οξέων, παράγονται ενζυματικώς κατά τη ζύμωση και από αιθανόλυση του ακετυλο-CoA που σχηματίζεται κατά τη σύνθεση των λιπαρών οξέων ή κατά την αποικοδόμηση. Η συγκέντρωσή τους εξαρτάται από τους εξής παράγοντες: Το στέλεχος ζύμης, τη θερμοκρασία ζύμωσης, το βαθμό αερισμού και την περιεκτικότητα σε σάκχαρα (Bao & Zhenwen, 2010).

Ο εξανικός, ο οκτανικός και ο δεκανικός αιθυλεστέρας παράγονται στον οίνο με τον ίδιο τρόπο. Ωστόσο η διεργασία αυτή, οδηγεί στην παραγωγή διαφορετικών ποσοτήτων των εν λόγω εστέρων, ανάλογα με τον τύπο του οίνου. Η παραγωγή των αιθυλεστέρων των λιπαρών οξέων συμπίπτει με την έναρξη της εκθετικής φάσης της ζύμωσης (Vianna & Ebele, 2001).

Η μέγιστη παραγωγή λαμβάνει χώρα στο μέσο περίπου της λογαριθμικής φάσης στην καμπύλη ζύμωσης (6 ημέρες ζύμωσης). Οι συγκεντρώσεις τους στη συνέχεια μειώνονται γρήγορα μέχρι το τέλος της ζύμωσης. Οι συγκεντρώσεις του εξανικού και του οκτανικού αιθυλεστέρα, δείχνουν αρχικά μια μικρή αύξηση, πριν ακολουθήσουν και πάλι πτωτική πορεία. Ο δεκανικός αιθυλεστέρας είναι τυπικά παρών σε χαμηλότερα επίπεδα, σε

σύγκριση με τον οκτανικό ή τον εξανικό. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι ο δεκανικός αιθυλεστέρας, είναι ο εστέρας που είναι πιο δύσκολο να μεταφερθεί από το κύτταρο του ζυμομύκητα στο τελικό προϊόν (Swiegers, et al., 2005).

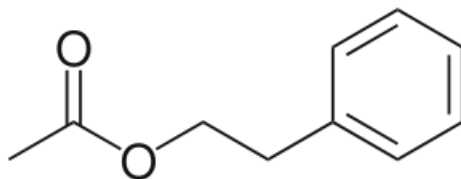
Η συνθήκη του εξανικού αιθυλεστέρα είναι γνωστό ότι αναστέλλεται από υψηλά επίπεδα αιθανόλης, με αντίστοιχη να είναι και η δράση παρόμοιων ενζύμων, υπεύθυνων για τη σύνθεση του οκτανικού και του δεκανικού αιθυλεστέρα (Swiegers, et al., 2005).

Η παραγωγή των αιθυλεστέρων των λιπαρών οξέων από τις ζύμες κατά τη ζύμωση, μπορεί να έχει σημαντική επίδραση στο φρουτώδες αρωματικό υπόβαθρο του οίνου.

Έχει αποδειχθεί ότι το χαρακτηριστικό άρωμα των οίνων “Chardonnay”, στηρίζεται στο υψηλό περιεχόμενο των αιθυλεστέρων που περιέχει, όπως ο εξανικός, ο οκτανικός και ο δεκανικός αιθυλεστέρας. Παρόλα αυτά, σε οίνους “Riesling” το αντίστοιχο περιεχόμενο των συγκεκριμένων αιθυλεστέρων, φαίνεται να συμβάλει ελάχιστα στο τελικό τους άρωμα. Οι συγκεντρώσεις των εστέρων αυτών διαφέρουν μεταξύ τους ανάλογα με τους τύπους οίνου, καθώς φαίνεται να υπάρχει συνεργιστική δράση μεταξύ των ποικιλιών των σταφυλιών και του μεταβολισμού των ζυμών για τη δημιουργία της χαρακτηριστικού προφίλ αρωμάτων στο τελικό προϊόν (Swiegers, et al., 2005).

1.3.2.3 Οξικός φαινυλαιθυλεστέρας

Ο οξικός φαινυλαιθυλεστέρας είναι ένα άχρωμο υγρό που σχηματίζεται όταν η ομάδα ακετυλίου της ακετυλο-CoA, μεταφέρεται στην 2-φαινυλαιθανόλη από την ακετυλοτρανσφεράση. Αυτή η αντίδραση αναγεννά τα επίπεδα του CoA στο κύτταρο και επιτρέπει την απομάκρυνση της 2-φαινυλαιθανόλης (ένα υποπροϊόν του μεταβολισμού της φαινυλαλανίνης) από το κύτταρο ως οξικός φαινυλαιθυλεστέρας.



Εικόνα 9: Δομή φαινυλαιθυλεστέρα

Στην οινοποιία, η παραγωγή του οξικού φαινυλαιθυλεστέρα από κύτταρα ζύμης είναι υπεύθυνη για ένα φρουτώδες, λουλουδένιο άρωμα που θυμίζει τα αρώματα του τριαντάφυλλου, του μελιού, του καπνού, του κακάο και του βάλσαμου.

1.3.3 Τερπενικές ενώσεις

Οι τερπενικές ενώσεις είναι μια ιδιαίτερα σημαντική κατηγορία ενώσεων αρώματος χαρακτηριστικών σε πολλά άνθη, φρούτα, καρπούς, φύλλα και ρίζες. Οι τερπενικές ενώσεις είναι υπεύθυνες για το φρουτώδες άρωμα πολλών οίνων. Στην κατηγορία των τερπενικών ενώσεων ανήκουν οι τερπενικές ενώσεις ή τερπένια, χαρακτηριστικά του πρωτεύοντος αρώματος ορισμένων ποικιλιών με έντονο άρωμα (Jackson, 2000).

Είναι ενώσεις με 10 άτομα άνθρακα και βρίσκονται στη φύση, κυρίως ως συστατικά των αιθερίων ελαίων. Τα τερπένια μπορεί να περιέχουν μια ποικιλία λειτουργικών ομάδων, όπως υδροξυλομάδες, κετονομάδες κ.α. (Jackson, 2000).

Τα τερπένια είναι ενώσεις που προέρχονται κυρίως από τα σταφύλια και βρίσκονται σε αυτά σε τρεις μορφές. Κυρίως εμφανίζονται ως ελεύθερες αλκοόλες ή οξείδια αλκοολών. Σε αυτή τη μορφή είναι πτητικές ενώσεις και συνεισφέρουν στο άρωμα του οίνου που προκύπτει. Η άλλη μορφή των τερπενίων που υπάρχει στα σταφύλια είναι σε σύνδεση με γλυκοζίτες ή στη μορφή διολών και τριολών. Καμία από αυτές τις μορφές δεν είναι αρωματική. Για το λόγο αυτό υπάρχει αυξημένο ενδιαφέρον απελευθέρωσης των μονοτερπενίων από τη σύνδεση με τους γλυκοζίτες με την χρήση εξωτερικών ενζύμων (Jackson, 2000).

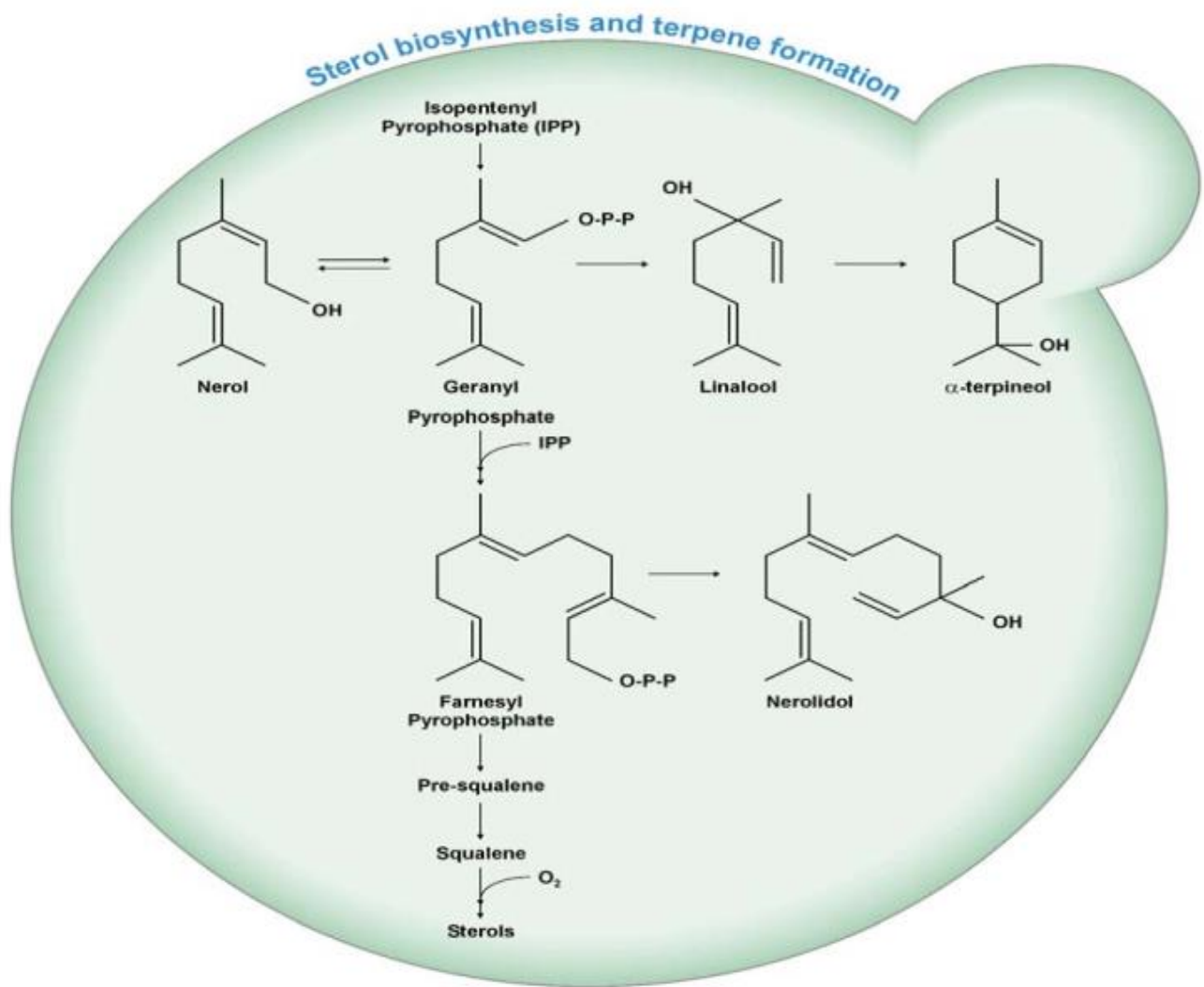
Η γεωγραφική προέλευση φαίνεται να μην επηρεάζει την παρουσία των τερπενίων στον οίνο, ενώ οι ποικιλίες που οφείλουν τον έντονο οργανοληπτικό τους χαρακτήρα στα τερπένια, είναι το Μοσχάτο και το Riesling. Για παράδειγμα, πολλά τερπένια όπως, η ορτιενόλη, η κιτρονελλόλη, η τερπινεόλη-4, η σολανόνη, η σαφρόλη, η φαρνεσόλη, το λιμονένιο κλπ., συναντώνται στην ποικιλία του μοσχάτου. Κατά τη διάρκεια της παλαίωσης η συγκέντρωση των τερπενίων στον οίνο μεταβάλλεται, είτε λόγω διάσπασης γλυκοζιτικών δεσμών και απελευθέρωσης μονοτερπενίων, είτε λόγω οξειδώσεων και άλλων μεταβολών (Jackson, 2000).

Οι περισσότερες αλκοόλες μονοτερπενίων μετατρέπονται σε οξείδια, τα οποία θεωρούνται ενώσεις με 10 φορές εντονότερο οργανοληπτικό χαρακτήρα. Για παράδειγμα η λιναλοόλη

μετατρέπεται στα τέσσερα οξείδιά της (cis και trans furanoid linalool oxide, cis και trans pyranoid linalool oxide), των οποίων επίσης το άρωμα είναι πιο δυνατό και προσομοιάζει τις νότες τις λεβάντας (Berger, 2007).

Η γερανιόλη και η νερόλη μετατρέπονται εύκολα σε α-τερπινεόλη, η οποία είναι ένωση με ηπιότερο οργανοληπτικό χαρακτήρα. Τα κυριότερα από τα τερπένια που συναντώνται στα σταφύλια (κυρίως στο φλοιό των ραγών και λίγο στη σάρκα) και επομένως και στους οίνους, είναι οι τερπενικές αλκοόλες: λιναλοόλη, νερόλη, γερανιόλη, α-τερπινεόλη και 4 οξείδια της λιναλοόλης. Από άποψη οργανοληπτική, οι πιο ενδιαφέρουσες είναι η λιναλοόλη και η γερανιόλη (Σουφλερός, 2012).

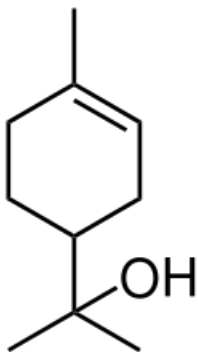
Τα μονοτερπένια αυξάνονται κατά την παλαίωση του οίνου σε ανοξειδωτες δεξαμενές, ενώ κατά την αποθήκευση του οίνου σε δρύινα βαρέλια εκχυλίζεται η κουερσο-λακτόνη. Από τη μια μεριά, οι τερπενικοί γλυκοζίτες υδρολύονται από γλυκοσιδάσες του γλεύκους και από την άλλη, η μη ενζυμική υδρόλυση αυτών των ενώσεων προάγεται με θερμική επεξεργασία του γλεύκους και σε χαμηλό pH. Επιπρόσθετα, σχηματίζεται, με αντιδράσεις κυκλοποίησης και αφυδάτωσης δι- και πολυ- υδροξυλιωμένων μονοτερπενίων, μια μεγάλη ποικιλία αρωματικά ενεργών μονοτερπενίων. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η ένωση 1,1,6-τριμέθυλο-1,2-διυδρο-ναφθαλίνιο (TDN), η οποία προσδίδει στους οίνους ανεπιθύμητη οσμή κηροζίνης/πετρελαίου. Τέλος οι μεθοξυ-πυραζίνες αποτελούν χαρακτηριστικό των οίνων “Sauvignon”, είναι ιδιαίτερα ενεργές και προσδίδουν μια αρωματική νότα πάπρικας (Belitz, et al., 2011).



Εικόνα10: Σχηματική αναπαράσταση της βιοσύνθεσης των στερολών και των τερπενίων στον οίνο

1.3.3.1 α-τερπινεόλη

Η α-τερπινεόλη είναι ένα άχρωμο παχύρευστο υγρό το οποίο διαθέτει άρωμα που προσομοιάζει εκείνο του ξύλου, του πεύκου ή των εσπεριδοειδών.



Εικόνα 11: Δομή τερπινεόλης

Η συγκέντρωση της α-τερπινεόλης μπορεί αρχικά να αυξάνεται κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης του οίνου σε φιάλη, αλλά μετά από χρονικό διάστημα 2-3 χρόνων η συγκέντρωσή της ακολουθεί πτωτική πορεία, καθώς μετατρέπεται κυρίως σε ένυδρη τερπίνη. Ίχνη α-τερπινεόλης εξακολουθούν να είναι ανιχνεύσιμα σε παλαιωμένους οίνους. Η α-τερπινεόλη θεωρείται ωστόσο ιδιαίτερα σημαντική ένωση για την γεύση του οίνου και άλλων αλκοολούχων ποτών ακόμη και σε μικρές συγκεντρώσεις (Segar, et al., 2003). Οι τερπενικές αλκοόλες, όπως η λιναλοόλη, η νερόλη, η γερανιόλη είναι πτητικές ενώσεις που συναντώνται κυρίως σε ιδιαίτερα αρωματικές ποικιλίες όπως είναι το Μοσχάτο, το “Riesling”, το “Viognier”, το “Loureiro”, το “Gewürztraminer” και το “Chardonnay”, συνεισφέροντας σημαντικά στο έντονο φρουτώδες άρωμά τους. Η αποθήκευση του οίνου σε φιάλη, μπορεί να οδηγήσει σε φυσικές αλλαγές στις περιεχόμενες σε αυτόν ενώσεις, με αποτέλεσμα την μετατροπή τους στα αντίστοιχα οξείδιά τους. Η α-τερπινεόλη αυξάνεται συνεχώς κατά την παλαίωση του οίνου, αποτελώντας την πιο σημαντική ποσοτικά τερπενική αλκοόλη σε υψηλές θερμοκρασίες αποθήκευσης. Η α-τερπινεόλη πιθανόν να προέρχεται από την αλληλομετατροπή τερπενίων, όπως η λιναλοόλη και η νερόλη ακολουθούμενη από κυκλοποίηση με όξινο καταλύτη (Bortiga, et al., 2013). Η α-τερπινεόλη ανήκει στα οξείδια των μονοτερπενίων και έχει χαμηλό κατώφλι αντίληψης. Παράγεται κατά την οξείδωση του οίνου στη διάρκεια αποθήκευσης και

παλαιώσής του. Ωστόσο, υψηλές συγκεντρώσεις της πολλές φορές οδηγούν στην απώλεια του τυπικού αρώματος φρούτων και λουλουδιών. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται κυρίως κατά την οξείδωση του οίνου κατά τη διάρκεια της παλαιώσής του, αλλά και σε μικρότερη κλίμακα κατά τη διάρκεια μιας φυσιολογικής αποθήκευσης (Seeger, et al., 2003).

1.4 Συσκευασία οίνου

Όταν επιλέγεται ένα σύστημα συσκευασίας για ένα τρόφιμο, θα πρέπει να μελετηθεί ένας μεγάλος αριθμός κριτηρίων,. Αυτά τα κριτήρια περιλαμβάνουν:

- ✓ Την σταθερότητα του τροφίμου σε σχέση με την πιθανότητα να υποβαθμιστεί η ποιότητά του από χημικές, βιοχημικές και μικροβιολογικές αντιδράσεις. Οι ρυθμοί αυτών των αντιδράσεων εξαρτώνται από εσωτερικούς (από τη σύσταση) και από εξωτερικούς (περιβαλλοντικούς) παράγοντες
- ✓ Τις περιβαλλοντικές συνθήκες, στις οποίες θα εκτεθεί το τρόφιμο κατά την διανομή και αποθήκευση. Η θερμοκρασία, το φως και η υγρασία του περιβάλλοντος είναι οι πιο σημαντικοί περιβαλλοντικοί παράγοντες και καθορίζουν τις ιδιότητες φραγμού που απαιτούνται από τη συσκευασία.
- ✓ Τη συμβατότητα της συσκευασίας σε σχέση με τη μέθοδο συντήρησης που έχει επιλεγεί. π.χ., εάν το τρόφιμο πρόκειται να επεξεργαστεί θερμικά, τότε η συσκευασία, προφανώς, πρέπει να ανθίσταται στη θερμική επεξεργασία. Αντίστοιχα, εάν το τρόφιμο πρόκειται να αποθηκευτεί μετά τη συσκευασία σε συνθήκες κατάψυξης, τότε η συσκευασία θα πρέπει να είναι σταθερή σε αυτές τις θερμοκρασίες.
- ✓ Τη φύση και τη σύσταση του συγκεκριμένου υλικού συσκευασίας και τη δυναμική του, όσον αφορά την ασφάλεια και ποιότητα του συσκευασμένου τροφίμου, ως συνέπεια της μεταφοράς των συστατικών από το υλικό συσκευασίας στο τρόφιμο (Robertson, 1993).

Η συσκευασία που έρχεται σε άμεση επαφή με το τρόφιμο, δεν πρέπει να αλλοιώνει την οσμή, τη γεύση, το χρώμα ή να μεταφέρει στο τρόφιμο ουσίες που, είτε αλλοιώνουν τα οργανοληπτικά του χαρακτηριστικά, είτε βλάπτουν την υγεία του καταναλωτή (Δεμερτζής-Κοντομηνάς, 2012).

Όσον αφορά την πιθανή αλληλεπίδραση συσκευασίας/τροφίμου, διάφοροι εθνικοί αλλά και διεθνείς οργανισμοί και νομοθεσίες, καθορίζουν την καταλληλότητα των υλικών συσκευασίας για κάθε κατηγορία τροφίμου, αφ'ετέρου ελέγχουν τις φυσικοχημικές, χημικές και μηχανικές ιδιότητες των υλικών συσκευασίας, προκειμένου να διαπιστωθεί, αν τα τελευταία πληρούν τις απαραίτητες προδιαγραφές (Δεμερτζής-Κοντομηνάς, 2012). Τέλος βασική προϋπόθεση της συσκευασίας αποτελεί το χαμηλό κόστος, με τη συσκευασία να πρέπει να πληροί όλους τους παραπάνω όρους χωρίς ωστόσο να επιβαρύνει την τιμή κόστους τόσο για την βιομηχανία, όσο και για τον καταναλωτή (Δεμερτζής-Κοντομηνάς, 2012).

Χιλιάδες χρόνια πριν από την άνοδο της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας, οινοποιοί στη Μεσοποταμία και την Αίγυπτο αποθήκευαν τον οίνο σε πήλινα δοχεία, τους ονομαζόμενους αμφορείς (Thompson, 2010).

Το 250 π.Χ., στην περίοδο της Βαβυλωνιακής Αυτοκρατορίας η κατασκευή του γυαλιού έγινε πιο εύκολη και λιγότερο δαπανηρή. Κατά την άνοδο της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας τα προϊόντα από γυαλί έγιναν πιο προσιτά για τους κοινούς ανθρώπους. Γρήγορα διαπιστώθηκε ότι το γυαλί ήταν ένας καλός τρόπος για την αποθήκευση οίνου, επειδή το γυαλί δεν είχε καμία επίδραση στη γεύση του και ο αγοραστής μπορούσε εύκολα να δει τον τύπο του οίνου που ήταν αποθηκευμένο στο μπουκάλι (Thompson, 2010).

Από την ανάπτυξη της κατασκευής γυάλινων φιαλών κατά τη διάρκεια της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας μέχρι τον 19ο αιώνα, η κατασκευή των γυάλινων φιαλών πραγματοποιούνταν σε μια ποικιλία μεγεθών μεταξύ 700-800 mL. Λόγω της διαφοράς στο μέγεθος της φιάλης, οι καταναλωτές ποτέ δεν ήξεραν την πραγματική ποσότητα οίνου που αγόραζαν. Κατά την αγορά οίνου οι καταναλωτές συχνά έφεραν τα δικά τους δοχεία μαζί τους κι έτσι ήταν σίγουροι για την ποσότητα που αγόραζαν. Στα μέσα του 19ου αιώνα, η ανάπτυξη της τεχνολογίας οδήγησε στη μαζική παραγωγή γυαλιού (Thompson, 2010).

Η Ημι-αυτοματοποίηση στην παραγωγή της γυάλινης φιάλης αναπτύχθηκε το 1887 από την Εταιρεία Ashley στο Castleford, Yorkshire του Ηνωμένου Βασιλείου επιτρέποντας την παραγωγή πάνω από 200 γυάλινων φιαλών την ώρα. Η παραγωγή γυαλιού έγινε πλήρως αυτοματοποιημένη 16 χρόνια αργότερα, χρησιμοποιώντας μια διαδικασία που αναπτύχθηκε από τον Αμερικανό μηχανικό Michael Owens (Thompson, 2010).

Αν και το σχήμα της φιάλης δεν επηρεάζει τη γεύση του κρασιού, το γυάλινο μπουκάλι που επιλέγεται για την εμφιάλωση συχνά παραπέμπει στον τόπο προέλευσης του κρασιού, αντανakλώντας ένα σημαντικό μέρος της παράδοσης και της ιστορίας του. Παρόλο που υπάρχουν συνεχείς εξελίξεις στην επιλογή φιάλης, οι περισσότεροι οινοπαραγωγοί προτιμούν σταθερά τρία είδη, τα οποία έχει καθιερώσει η μακρά οινοποιητική παράδοση κάποιων περιόχμων αμπελουργικών περιοχών:

- 1) τη φιάλη του Μπορντό (Bordeaux bottle)
- 2) τη φιάλη Βουργουνδίας (Burgundy bottle)
- 3) τη φιάλη Γερμανίας ή Αλσατίας (Mosel/Alsace bottle)
- 4) τη φιάλη αφρωδών οίνων και σαμπάνιας

Η φιάλη Μπορντό είναι ίσως ο πιο κοινός τύπος φιάλης κρασιού στην παγκόσμια αγορά. Το συγκεκριμένο στυλ γυάλινου μπουκαλιού έγινε δημοφιλές από την περιοχή Μπορντό της Γαλλίας, όπου χρησιμοποιείται για την εμφιάλωση κρασιών που παράγονται από τις ερυθρές ποικιλίες “Cabernet Sauvignon”, “Cabernet Franc” και “Merlot”. Με ίσιες, παράλληλες γραμμές, κοντό λαιμό και ψηλούς ώμους, η φιάλη αυτή χρησιμοποιείται και για τα γλυκά κρασιά του Μπορντό, όπως “Sémillon”, “Sauvignon Blanc” και “Muscadelle”. Το γυαλί είναι σκούρο πράσινο για τα ερυθρά κρασιά, ανοιχτό πράσινο ή διαφανές (flint) για τα λευκά και διαφανές για τους ροζέ οίνους. Η φιάλη Βουργουνδίας χαρακτηρίζεται από μία πιο πλατιά στη βάση, μακρύτερο λαιμό σε σχέση μ’ αυτή του Μπορντό και ήπια κλίση στους ωμούς που σβήνουν ομαλά καθώς ανεβαίνουν προς τα πάνω. Το ξεχωριστό γυάλινο μπουκάλι με τους λιγότερο σχηματισμένους ωμούς συνήθως φιλοξένει κρασιά από τις ποικιλίες “Pinot Noir”, “Chardonnay”, “Syrah” και “Grenache”. Τα περισσότερα λευκά κρασιά που παλαιώνουν σε δρύινα βαρέλια, εμφιαλώνονται σε γυάλινες φιάλες Βουργουνδίας. Τόσο για τα ερυθρά όσο και για τα λευκά κρασιά επιλέγεται σκουρόχρωμο πράσινο γυαλί. Η φιάλη Αλσατίας συνήθως έχει ανοιχτό πράσινο χρώμα και παραδοσιακά φιλοξένει κρασιά από το Mosel (Γερμανία) και την Αλσατία (Γαλλία). Αν και δημιουργήθηκε για την εμφιάλωση της ποικιλίας Riesling, σήμερα η φιάλη Αλσατίας συναντάται και σε κρασιά από παρόμοιες ποικιλίες όπως “Gewurztraminer” και “Müller-Thurgau”. Ο τύπος του κρασιού μπορεί να ποικίλει από ξηρό έως γλυκό ή και αφρώδες, ενώ ορισμένοι νεωτεριστές οινοπαραγωγοί προτιμούν να χρησιμοποιούν την φιάλη αυτή μόνο για γλυκά κρασι. Τέλος η φιάλη αφρωδών οίνων έχει

ιδιαίτερα μακρύ λαιμό και τοιχώματα πιο χοντρά για να αντέχει τις υψηλές πιέσεις που δημιουργεί το παραγόμενο CO₂ (Σουφλερός, 2012).

Η αύξηση του αερίων του θερμοκηπίου έχει συνδεθεί με πολλές βιομηχανίες, συμπεριλαμβανομένης και της βιομηχανίας κρασιού. Το 2001 συνολικά 6.300.000 τόνοι αερίων του θερμοκηπίου απελευθερώθηκαν στην ατμόσφαιρα, εκ των οποίων οι 5.340.000 παράγονται από τη βιομηχανία του οίνου. Σύμφωνα με μελέτες, το ποσό που εκπέμπεται από τη βιομηχανία του οίνου ήταν ίσο περίπου με αυτό που εκπέμπεται από 1 εκατομμύριο επιβατικά αυτοκίνητα που λειτουργούν με ορυκτά καύσιμα για ένα έτος (Colman & Paster, 2007).

Όλα τα παραπάνω έχουν οδηγήσει στην ανάγκη αναθεώρησης της συσκευασίας του οίνου και στην χρήση υλικών συσκευασίας φιλικών στο περιβάλλον αλλά ταυτόχρονα ικανών να διατηρήσουν την ποιότητά του και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του ανεπηρέαστα.

1.4.1 Γυαλί

Η πιο κοινά χρησιμοποιούμενη μορφή συσκευασίας του οίνου είναι η γυάλινη φιάλη, η οποία πωματίζεται με φελλό. Ο φελλός είναι ένα υλικό το οποίο προέρχεται από τον εξωτερικό φλοιό της δρυός και είναι συνήθως ελαστικό, ελαφρύ και σκληρό. Συνήθως χρησιμοποιούνται σκουρόχρωμες γυάλινες φιάλες για μεγαλύτερη προστασία του οίνου από το φως και φυλάσσονται σε οριζόντια θέση για να παραμένει ο φελλός νωπός και να αποτρέπει την είσοδο του οξυγόνου. Επιπρόσθετα, πάνω από το φελλό χρησιμοποιείται ένα επιπλέον λεπτό προστατευτικό επίστρωμα. Το επίστρωμα αυτό είναι κατασκευασμένο είτε από κασσίτερο, είτε από PVC, είτε από αλουμίνιο και χρησιμοποιείται για να προστατεύσει το φελλό από την ανάπτυξη μούχλας και την είσοδο ανεπιθύμητων εντόμων (Robertson, 1993).

Το γυαλί παράγεται από τήξη από διοξειδίου του πυριτίου (69-75%), ανθρακικού ασβεστίου (9-13%) και ανθρακικού νατρίου (14-17%). Ακολουθεί κόψιμο του ρευστοποιημένου γυαλιού με ειδικά μαχαίρια και τροφοδοσία σε ειδικά καλούπια για μορφοποίηση. Τέλος οι μορφοποιημένες φιάλες διέρχονται μέσω ειδικών θαλάμων πυράκτωσης για αύξηση της αντοχής τους (Κοντομηνάς-Ρηγανάκος, 2012).

Γενικά τα πλεονεκτήματα του γυαλιού είναι η χημική του αδράνεια, η εξαιρετική εμφάνισή του και η διαφάνειά του, που επιτρέπει τον έλεγχο της ποιότητας περιεχομένου ανά πάσα στιγμή (Κοντομηνάς-Ρηγανάκος, 2012).

Παραδοσιακά οι γυάλινες φιάλες χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση του οίνου, εξυπηρετώντας και άλλη μια σημαντική λειτουργία, καθώς συνεισφέρουν στην παλαίωση του οίνου. Οι γυάλινες φιάλες προστατεύουν την ποιότητα του οίνου, μειώνοντας τη μεταφορά οξυγόνου μέσα στο δοχείο. Το γυαλί παραμένει το κυρίαρχο υλικό συσκευασίας για τον οίνο, παρόλα τα μειονεκτήματα που σχετίζονται με το βάρος το υψηλό κόστος και την ευθραυστότητά του, καθώς οι υπόλοιπες συσκευασίες αδυνατούν να διατηρήσουν τα αρώματα του οίνου ακέραια για μεγάλα χρονικά διαστήματα (Thompson, 2010).

Επίσης, παρά το γεγονός πως το γυαλί είναι ανακυκλώσιμο, στην πραγματικότητα είναι πιο οικονομικό για τα οινοποιεία να χρησιμοποιούν παρθένο γυαλί, λόγω του υψηλού κόστους μεταφοράς των χρησιμοποιημένων ή ανακυκλωμένων φιαλών (Thompson, 2010).

1.4.1.1 Γυάλινες φιάλες με χαμηλό βάρος

Με βάση τη γενικότερη ζήτηση της αγοράς για μια συσκευασία οίνου πιο φιλική προς το περιβάλλον και πιο οικονομική, οι κατασκευαστές γυαλιού έχουν αρχίσει να μειώνουν το βάρος των γυάλινων φιαλών. Παρά το γεγονός ότι το πάχος της φιάλης έχει μειωθεί, δεν έχει χάσει την αισθητική της και είναι αποδεκτή από το καταναλωτικό κοινό.

Η μείωση του βάρους πραγματοποιείται στη βιομηχανία με μια νέα τεχνική που ονομάζεται “Light weighting” και επιτρέπει να μειωθεί η συνολική ποσότητα γυαλιού που απαιτείται για την κατασκευή ενός μπουκαλιού. Στην τεχνική αυτή πραγματοποιείται μείωση του πάχους τοιχώματος και απομάκρυνση της κοιλότητας που κανονικά βρίσκεται στο κάτω μέρος της φιάλης. Με την εφαρμογή αυτής της τεχνικής, οι κατασκευαστές πραγματοποιούν μείωση του βάρους της φιάλης κατά 14-16%. Το γεγονός αυτό συνεπάγεται μια μείωση των πρώτων υλών (άμμου και ανθρακικού νατρίου) που τελικά οδηγεί σε συνολική εξοικονόμηση κόστους κατά 10% (Thompson, 2010).

Επίσης οι κατασκευαστές γυαλιού χρησιμοποιούν μία μεγαλύτερη αναλογία ανακυκλωμένου γυαλιού στο τελικό προϊόν, γνωστή ως υαλόθραυσμα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η σειρά φιαλών με την εμπορική ονομασία “EcoSeries”, που παράγεται από την “Saint-Gobain”. Τα δοχεία αυτά αποτελούνται από τρεις τύπους

φιαλών των 750 mL. Ο πρώτος τύπος φιάλης είναι ο ελαφρύτερος από τους τρεις, ζυγίζει 297,7 g, δεν διαθέτει κοιλότητα στο κάτω μέρος και διατίθεται για συσκευασία ερυθρού οίνου. Ο δεύτερος τύπος ζυγίζει 396,9 g και διαθέτει μια κοιλότητα μεσαίου μεγέθους, και ακολουθείται από τον τρίτο τύπο που ζυγίζει 467,8 g και διαθέτει μια πλήρη κοιλότητα στο κάτω μέρος της φιάλης (Thompson, 2010).

Το 2009, ένα οινοποιείο με έδρα το Hopland της Καλιφόρνια αποφάσισε να συσκευάσει 23 εκατομμύρια φιάλες οίνου “EcoSeries”. Με την μετάβαση στο ελαφρύ γυαλί, οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου (GHG) μειώθηκαν κατά 14% στην συγκεκριμένη περιοχή των ΗΠΑ. Αξίζει να σημειωθεί πως η μείωση αυτή ισοδυναμεί με τη φύτευση 70.000 δέντρων (Thompson, 2010).



Εικόνα12: Παραδείγματα φιαλών "Ecoseries"

1.4.2 Φιάλες PET

Ο πλέον αντιπροσωπευτικός τύπος πολυεστέρα που χρησιμοποιείται στη συσκευασία του οίνου είναι ο πολυ (αιθυλενοτερεφθαλικός) εστέρας που παρασκευάζεται από τη συμπύκνωση της αιθυλενογλυκόλης με τερεφθαλικό οξύ. Στην συσκευασία του οίνου βρίσκουν εφαρμογή υπό ημι-εύκαμπτη μορφή (Κοντομηνάς-Ρηγανάκος, 2012).

Τα κυριότερα πλεονεκτήματά τους είναι η μηχανική αντοχή, το μικρό βάρος, η σχετικά μικρή διαπερατότητα σε υδρατμούς και αέρια, η ελαστικότητα, η σταθερότητα τους έναντι χαμηλών και υψηλών θερμοκρασιών, η αντοχή έναντι οργανικών διαλυτών και η εύκολη εκτύπωσή τους (Κοντομηνάς-Ρηγανάκος, 2012).

Η “Constar International Inc”, ένας από τους κορυφαίους παραγωγούς πλαστικών φιαλών πολυτερεφθαλικού αιθυλεστέρα (PET), ανέπτυξε μια νέα τεχνολογία παραγωγής φιαλών PET με την ονομασία “MonOxbar™”.

Η τεχνική MonOxbar™ ενσωματώνει στο πλαστικό PET ένα σύστημα σάρωσης οξυγόνου που προστατεύει ευαίσθητες στο οξυγόνο ενώσεις που περιέχονται στον οίνο. Με αυτό τον τρόπο προστατεύει τον οίνο κατά τη διάρκεια της παρατεταμένης αποθήκευσης ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίας κατά τη διανομή. Οι πλαστικές φιαλών PET MonOxbar είναι σε θέση να προστατεύσουν τον οίνο από τη μεταφορά του οξυγόνου μέσω πλευρικών τοιχωμάτων των δοχείων. Η συσκευασία αυτή είναι άθραυστη, προσφέρει μεγαλύτερη ευελιξία στο σχεδιασμό και είναι ελαφρύτερη από ένα παραδοσιακό γυάλινο μπουκάλι (Colman & Paster, 2007).

Παρόλα τα πλεονεκτήματά του, ο τύπος αυτός συσκευασίας δεν παρέχει την ίδια προστασία με εκείνη της γυάλινης συσκευασίας, καθώς ο αέρας είναι ακόμα σε θέση να περάσει μέσα από το στρώμα PET και να προκαλέσει οξείδωση του οίνου. Έχει αποδειχθεί πως κατά τη διάρκεια της κατασκευής των φιαλών PET παράγονται μόλις 53,87 g CO₂ σε σύγκριση με 329,12 g για ένα παραδοσιακό γυάλινο μπουκάλι. Η παραγωγή των πλαστικών φιαλών των 750 ml PET MonOxbar™, παράγει 50% λιγότερα αέρια του θερμοκηπίου, σε σχέση με τις γυάλινες φιάλες (Colman & Paster, 2007).



Εικόνα 13: Παραδείγματα φιαλών PET

1.4.3 Περιέκτες τύπου Tetra Pack

Η συσκευασία τύπου Tetra Pack, κυκλοφόρησε το 1952 και πήρε το όνομά της από το τετράεδρο σχήμα της. Κατασκευάζεται από 73% χαρτόνι, 22% πλαστικό και για τις

ασηπτικές συσκευασίες 5% φύλλο αλουμινίου. Το πλαστικό που συνήθως χρησιμοποιείται είναι το πολυαιθυλένιο, το οποίο τοποθετείται σε στρώσεις και από τις δύο πλευρές του χαρτονιού για να προστατεύει τη συσκευασία από την εξωτερική και εσωτερική υγρασία. Αναλυτικότερα αυτός ο τύπος συσκευασίας περιλαμβάνει (από έξω προς τα μέσα) <https://www.tetrapak.com/packaging/materials> :

- 1) Ένα φύλλο πολυαιθυλενίου (για την προστασία από την υγρασία)
- 2) Ένα φύλλο κατεργασμένου χαρτιού (για να προσδώσει σκληρότητα, σταθερότητα, αντοχή και ομαλότητα στην επιφάνεια εκτύπωσης)
- 3) Ένα στρώμα πολυαιθυλενίου (ως συγκολλητική ουσία)
- 4) Ένα φύλλο αλουμινίου (ως φραγμός έναντι στα αέρια και το φως)
- 5) Δύο φύλλα πολυαιθυλενίου (για τη θερμική συγκόλληση)

Οι χάρτινες συσκευασίες που έχουν σχεδιαστεί για μεγάλη διάρκεια ζωής ή για όξινο περιεχόμενο, όπως αυτές του οίνου, περιλαμβάνουν και στρώσεις αλουμινίου. Αυτή η στρώση προσφέρει πρόσθετη προστασία του περιεχομένου από το οξυγόνο, τα διάφορα βακτήρια, τις οσμές και το φως (Αρβανιτογιάννης, 2011).

Μερικά οινοποιεία έχουν αρχίσει να συσκευάζουν τα κρασιά τους σε ασηπτικές συσκευασίες τύπου Tetra Pak. Οι Tetra Pak περιέκτες προσφέρουν αρκετά πλεονεκτήματα έναντι των παραδοσιακών γυάλινων φιαλών. Ενώ και τα δύο είδη περιεκτών είναι ανακυκλώσιμα, τα περισσότερα γυάλινα μπουκάλια που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία του οίνου προέρχονται από παρθένο γυαλί.

Επίσης η συσκευασία αυτή έχει ιδιαίτερα χαμηλό βάρος, καθώς χρησιμοποιούνται υλικά συσκευασίας από χαρτί που ζυγίζουν περίπου 40 g, σε σύγκριση με τις γυάλινες φιάλες που ζυγίζουν 500-750 g. Γενικά η χρήση των δοχείων Tetra Pak, στηρίζεται στα εξής πλεονεκτήματα που αφορούν το περιβάλλον: χρήση 92% λιγότερου υλικού συσκευασίας από ότι στα γυάλινα μπουκάλια, 54% λιγότερη κατανάλωση ενέργειας κατά τη διάρκεια του κύκλου ζωής του δοχείου, 80% λιγότερα αέρια του θερμοκηπίου, 60% μικρότερος όγκος στερεών αποβλήτων και ευκολότερη μεταφορά και αποθήκευση (Thompson, 2010).

Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η χρήση της συσκευασίας “Tetra Prisma” από την γαλλική εταιρεία “French Rabbit”, η οποία χρησιμοποιείται από τα οινοποιεία για τη

συσκευασία επιτραπέζιων οίνων, καθώς αυτοί δεν απαιτούν μακροπρόθεσμη αποθήκευση ή παλαίωση (Thompson, 2010).



Εικόνα 14 : Παραδείγματα της συσκευασίας τύπου Tetra-Pack

1.4.4 Συσκευασία τύπου “Bag-in-box”

Η συσκευασία τύπου “bag-in-box”, χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά στη συσκευασία του οίνου τη δεκαετία του 1960, για τη συσκευασία επιτραπέζιων οίνων λόγω του χαμηλού της κόστους. Αυτός ο τύπος συσκευασίας αποτελείται από ένα ή περισσότερα στρώματα εύκαμπτων μεμβρανών υψηλής στεγανότητας σχηματίζοντας ένα πλαστικό ασκό, ο οποίος περικλείεται από χάρτινο κουτί (Robertson, 1993).

Αρχικά το σύστημα συσκευασίας περιλάμβανε ένα συμπολυμερές P(VC/VdC) λαμιναρισμένο με nylon/LDPE, τοποθετημένο μέσα σε σκληρό χάρτινο κουτί. Σήμερα το P(VC/VdC) έχει αντικατασταθεί από εσωτερικό στρώμα LDPE ή EVA, το οποίο περικλείεται, χωρίς να συγκολλάται από ένα μεταλλοποιημένο στρώμα PET. Το βασικό πρόβλημα στη συγκεκριμένη συσκευασία οίνου είναι η είσοδος του οξυγόνου και η απώλεια του αρώματος του οίνου μετά από σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα (Robertson, 1993). Το οξυγόνο σε αυτό το είδος συσκευασίας μπορεί να εισέλθει στο τρόφιμο με τρεις τρόπους:

- 1) Μέσω της μεμβράνης του ασκού
- 2) Μέσω της βαλβίδας γεμίσματος
- 3) Μέσω ρωγμών ανάμεσα στη βαλβίδα και τον ασκό (Robertson, 1993).

Το πολυαιθυλένιο είναι ένα πολυμερές απλής δομής που παρασκευάζεται με πολυμερισμό του αιθυλενίου. Ανάλογα με τον τρόπο πολυμερισμού του διακρίνεται σε:

- ✓ πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE), το οποίο διαθέτει ευθεία αλυσίδα
- ✓ πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE) με διακλαδισμένη αλυσίδα
- ✓ γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LLDPE), το οποίο περιέχει πολλές μικρές πλευρικές αλυσίδες (Δεμερτζής-Κοντομηνάς, 2012).

Η γραμμικότητα στο μακρομόριο παρέχει αντοχή, ενώ οι διακλαδώσεις σκληρότητα. Τα πλεονεκτήματά του LLDPE έναντι του LDPE είναι η βελτιωμένη αντοχή σε χημικά αντιδραστήρια, καλύτερη αντοχή στο όριο θραύσης και μεγαλύτερο % ποσοστό επιμήκυνσης στο όριο θραύσης. Έχει αντικαταστήσει σε πολλές εφαρμογές το LDPE και το HDPE (Δεμερτζής-Κοντομηνάς, 2012).

Ο αιθυλενο-οξικός βινυλεστέρας (EVA) είναι ένα συμπολυμερές του αιθυλενίου και του οξικού βινυλεστέρα. Όταν περιέχει ένα ποσοστό οξικού βινυλεστέρα 3-12% έχει παρόμοια ευκαμπτότητα με το PVC. Είναι ελαστικό σε χαμηλές θερμοκρασίες. Το πλεονέκτημά του σε σχέση με το LDPE είναι, η χαμηλότερη θερμοκρασία θερμοσυγκόλλησης, οι καλύτερες ιδιότητες φραγμού και η εξαιρετική αντοχή. Χρησιμοποιείται με τη μορφή εύκαμπτων συρρικνούμενων μεμβρανών και τείνει να αντικαταστήσει το PVC για την περιτύλιξη των τροφίμων, καθώς δεν περιέχει πλαστικοποιητές. Επίσης χρησιμοποιείται στην κατασκευή πολυστρωματικών υλικών με τη μέθοδο της συνεξώθησης (Pardos, 2004).

Η συσκευασία αυτή προσφέρει τόσο στον διανομέα, όσο και στον καταναλωτή πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με ένα γυάλινο μπουκάλι. Τα πλεονεκτήματα αυτά περιλαμβάνουν εύκολη αποθήκευση και διανομή του προϊόντος, οικονομικά πιο αποδοτική συσκευασία, εύκολο άνοιγμα και μετάγγιση του περιεχομένου, ικανοποιητική προστασία από την ηλιακή ακτινοβολία, μικρότερο βάρος και μεγαλύτερο μέγεθος. Οι συσκευασίες αυτές διατίθενται σε διάφορα μεγέθη των 1,5 L, 3 L και το 5 L, τα οποία είναι ισοδύναμα με δύο, τέσσερις και δέκα φορές του μεγέθους της γυάλινης φιάλης των 750 ml. Μια συσκευασία “bag in box” των 4-6 L ζυγίζει 40% λιγότερο από ό, τι ένα παραδοσιακό γυάλινο μπουκάλι. Αυτό δεν σημαίνει, ωστόσο, η συσκευασία θα οδηγήσει σε λιγότερες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα κατά την αποικοδόμησής της. Αν και ο σχεδιασμός της συσκευασίας παρέχει στους καταναλωτές ένα ελαφρύτερο προϊόν, ο εσωτερικός ασκός που περιέχει τον οίνο μπορεί να προκαλέσει σε αυτόν μια πληθώρα ανεπιθύμητων μεταβολών με την πάροδο του χρόνου, ακόμα και αν αυτή δεν ανοιχθεί (Fu, et al., 2009).

Ερευνητές έχουν μελετήσει τις παραμέτρους ποιότητας οίνων που έχουν αποθηκευτεί σε συσκευασία “bag-in-box”. Προσδιορίστηκε ότι η συνολική ποιότητα του κρασιού, επηρεάζεται σημαντικά από το ρυθμό μεταφοράς οξυγόνου (OTR) της συσκευασίας. Το χρώμα, το ελεύθερο και το ολικό διοξείδιο του θείου, το σύνολο των αλδεϋδών και το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο συσχετίζονται με μία αύξηση του OTR. Ο χρόνος και η θερμοκρασία έχουν σημαντική επίδραση στην ανάπτυξη του χρώματος και την εξάντληση του SO₂ κατά την αποθήκευση. Σε σύγκριση με τους οίνους που αποθηκεύονται σε παραδοσιακό γυάλινο μπουκάλι, οίνοι που αποθηκεύονται σε συσκευασίες “bag-in-box” για πάνω από ένα έτος οδηγούνται ουσιαστικά σε ποιοτική υποβάθμιση (Fu, et al., 2009), (Revi, et al., 2013).

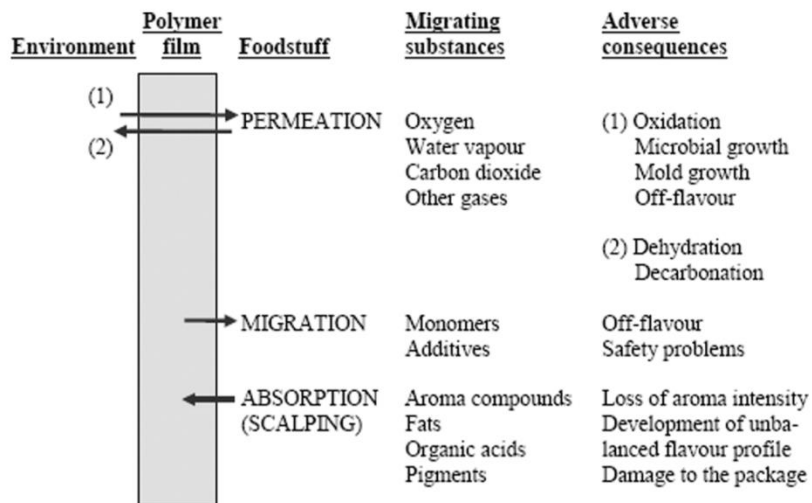


Εικόνα 15: Παράδειγμα συσκευασίας οίνου bag-in-box

1.5 Αλληλεπίδραση πλαστικής συσκευασίας/τροφίμου

Οι αλληλεπιδράσεις τροφίμου-συσκευασίας περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων μεταφορά αερίων, ατμών, νερού και άλλων ενώσεων χαμηλού μοριακού βάρους με τους εξής τρόπους:

- ✓ Από το τρόφιμο μέσω της συσκευασίας στο περιβάλλον (permeation)
- ✓ Από το περιβάλλον μέσω της συσκευασίας στο τρόφιμο (permeation)
- ✓ Από το τρόφιμο στη συσκευασία (scalping)
- ✓ Από τη συσκευασία στο τρόφιμο (migration) (Αρβανιτογιάννης, 2011).



Εικόνα 16: Πιθανές αλληλεπιδράσεις μεταξύ τροφίμου και πολυμερικού υλικού και οι πιθανές αντίστροφες συνέπειες.

Το φαινόμενο της περατότητας (egress-ingress permeation)

Η μεταφορά αερίων και υγρών μέσω μεμβρανών πολυμερούς (πλαστικές μεμβράνες) προκαλείται είτε από μία μεταβολή της πίεσης ή της θερμοκρασίας, είτε από την εφαρμογή ενός εξωτερικού πεδίου δύναμης και / ή μια μεταβολή της συγκέντρωσης. Η διείσδυση αερίων μέσω μεμβρανών πολυμερούς περιγράφεται συνήθως με όρους ενός μηχανισμού «διάλυσης-διάχυσης» (McKeen, 2017).

Αποτελείται από τα ακόλουθα βήματα: (1) διάλυση (απορρόφηση) μικρών μορίων στη μεμβράνη στην πλευρά του υψηλότερου δυναμικού (πίεση, συγκέντρωση κλπ.). (2) μοριακή διάχυση των μορίων εντός και μέσω της μεμβράνης, και (3) απελευθέρωση (εκρόφηση) των διαχυμένων μορίων από το διάλυμα στην αντίθετη πλευρά στην υγρή ή αέρια φάση στην πλευρά του χαμηλότερου δυναμικού. Ο όρος διαπερατότητα περιγράφει τη συνολική μεταφορά μάζας αερίου ή υγρού διείσδυσης διαμέσου της μεμβράνης, ενώ ο όρος διάχυση περιγράφει την κίνηση των μορίων διείσδυσης εντός του όγκου του πολυμερούς. Συνήθως, η μοριακή διάχυση μέσω της πολυμερούς μεμβράνης είναι το βραδύτερο και επομένως το βήμα προσδιορισμού της ταχύτητας στη διαδικασία διαπέρασης (McKeen, 2017).

Τόσο η διείσδυση του αερίου όσο και η διάχυσή του μέσω του πολυμερούς είναι συχνά πολύπλοκη διαδικασία, ειδικά όταν υπάρχουν πλαστικοποιητές και άλλα πρόσθετα που μπορεί να μεταναστεύσουν στη διεπιφάνεια τροφίμου-πολυμερούς. Ο συντελεστής

διάχυσης είναι επίσης συνάρτηση του χρόνου και της έκθεσης (διάχυση που δεν υπακούει το νόμο του Fick) (McKeen, 2017).

Όσον αφορά το φαινόμενο της διαπέρασης τα αποτελέσματα της αλληλεπίδρασης τροφίμου περιβάλλοντος είναι συνήθως εύκολα αντιληπτά, αφού συνοδεύονται από σαφείς μεταβολές στις οργανοληπτικές ιδιότητες του τροφίμου, π.χ. τάγγισμα μιας λιπαρής ύλης, αλλοίωση ενός αφυδατωμένου τροφίμου ή απώλεια διοξειδίου του άνθρακα/αρωματικών συστατικών από ένα αεριούχο ποτό ή χυμό, όταν ο περιέκτης χαρακτηρίζεται από υψηλή διαπερατότητα στο οξυγόνο, στην υγρασία και στο διοξείδιο του άνθρακα, αντίστοιχα. Επίσης άλλα ανεπιθύμητα αποτελέσματα στην δεύτερη περίπτωση είναι η διείδυση οξυγόνου και υδρατμών, η επίδραση του φωτός και η διείδυση ανεπιθύμητων ή τοξικών ενώσεων (Αρβανιτογιάννης, 2011).

Το φαινόμενο της ρόφησης ενώσεων από το τρόφιμο στη συσκευασία (scalping)

Η συγκεκριμένη αλληλεπίδραση του τροφίμου με το πολυμερικό υλικό συσκευασίας διακρίνεται σε δυο περιπτώσεις. Πρώτον, το συσκευασμένο τρόφιμο που εκτίθεται σε ανεπιθύμητες πτητικές οσμές κατά την αποθήκευση ή τη μεταφορά ενδέχεται να αποκτήσει την ανεπιθύμητη αυτή οσμή. Ο δεύτερος τύπος προβλήματος μπορεί να συμβεί όταν οι επιθυμητές ενώσεις αρώματος που σχετίζονται με ένα συγκεκριμένο τρόφιμο (π.χ.οίνος) μειώνονται λόγω ρόφησης στη συσκευασία του τροφίμου (Hotchkiss, 1988).

Ο όρος ρόφηση χρησιμοποιείται γενικά για να περιγράψει την είσοδο και τη διάχυση των μορίων μέσα στη μήτρα του πολυμερούς και περιλαμβάνει τα φαινόμενα τόσο της προσρόφησης όσο και της απορρόφησης.

Διάφορα είδη ρόφησης έχουν παρατηρηθεί με τα τρία πιο σημαντικά να υπακούουν στους νόμους του Henry, του Langmuir και σε ένα συνδυασμό και των δύο νόμων (Robertson, 1993).

Οι παραπάνω νόμοι διέπονται αποτελούνται από μια σειρά περίπλοκων μαθηματικών σχέσεων που έχουν χρησιμοποιηθεί για την μελέτη των παραπάνω φαινομένων.

Το πρόβλημα του “scalping” που περιγράφεται από τους παραπάνω νόμους καθίσταται πιο σύνθετο διότι αφενός υπάρχουν απώλειες συστατικών εκ μέρους του τροφίμου με αποτέλεσμα πιθανή αλλοίωση των οργανοληπτικών ιδιοτήτων και αφετέρου τα συστατικά αυτά μπορεί να λειτουργήσουν υποβαθμιστικά για το ίδιο το πλαστικό. Ωστόσο στα

επιθυμητά αποτελέσματα ανάλογων αλληλεπιδράσεων μπορεί να συμπεριληφθούν η ρόφηση ανεπιθύμητων ενώσεων και οξυγόνου εντός της συσκευασίας (Αρβανιτογιάννης, 2011).

Το φαινόμενο της μετανάστευσης από τη συσκευασία στο τρόφιμο

Στην ορολογία της συσκευασίας τροφίμων, ο όρος «μεταφορά» ή «μετανάστευση» χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη μεταφορά των ενώσεων από το υλικό συσκευασίας στο τρόφιμο. Οι ενώσεις οι οποίες μεταφέρονται στο τρόφιμο ως αποτέλεσμα της επαφής ή της αλληλεπίδρασης μεταξύ του τροφίμου και του υλικού συσκευασίας αναφέρονται ως μεταφερόμενες ενώσεις (migrants) (Robertson, 1993).

Όμως, πρέπει να σημειωθεί ότι η μεταφορά είναι πορεία δύο δρόμων, εφόσον και τα συστατικά των τροφίμων μπορούν να μεταφερθούν στο υλικό συσκευασίας. Επιπλέον, ενώσεις που είναι παρούσες στο περιβάλλον που περιβάλλει το συσκευασμένο τρόφιμο μπορούν να απορροφηθούν από τη συσκευασία και να μεταφερθούν μέσω αυτής στο τρόφιμο. Π.χ. αρώματα από σαπούνια μπορούν να προσληφθούν κυρίως από τα λιπαρά τρόφιμα υπό συγκεκριμένες συνθήκες αποθήκευσης. Το γεγονός αυτό εξαρτάται, μεταξύ άλλων παραγόντων, από τη φύση των υλικών συσκευασίας που χρησιμοποιούνται για το σαπούνι και το τρόφιμο καθώς και από την εγγύτητα των δύο προϊόντων και το χρόνο έκθεσης (Robertson, 1993).

Είναι σημαντικό να γίνει διαχωρισμός μεταξύ ολικής μεταφοράς και ειδικής μεταφοράς. Η ολική μεταφορά είναι το άθροισμα όλων, συνήθως αγνώστων, των ευκίνητων συστατικών συσκευασίας που ελευθερώνονται ανά μονάδα επιφάνειας του υλικού συσκευασίας κάτω από ορισμένες συνθήκες. Η ειδική μεταφορά σχετίζεται με μία μόνο συγκεκριμένη ένωση. Η ολική μεταφορά είναι ένα μέτρο όλων των ενώσεων που μεταφέρονται στο τρόφιμο είτε έχουν τοξικολογική ενδιαφέρον είτε όχι, και περιλαμβάνουν ενώσεις που μπορεί να είναι ακίνδυνες ή επικίνδυνες για την υγεία του καταναλωτή (Robertson, 1993).

Η μεταφορά ενώσεων από το υλικό συσκευασίας στο τρόφιμο είναι ένα πολύπλοκο φαινόμενο που περιγράφεται από εξισώσεις που αφορούν τη διάχυση. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι η διάχυση στα υγρά είναι περίπου ένα εκατομμύριο φορές πιο αργή από ότι

στα αέρια και η διάχυση στα στερεά περίπου ένα εκατομμύριο φορές πιο αργή από ότι στα υγρά (Robertson, 1993).

Παρόλο που η μεταφορά των ενώσεων από το υλικό συσκευασίας στα τρόφιμα είναι αναμφίβολα μία πολύπλοκη πορεία, η διάχυση, που είναι αποτέλεσμα της τυχαίας φυσικής μοριακής κίνησης η οποία λαμβάνει χώρα χωρίς τη βοήθεια εξωτερικών δυνάμεων όπως ανατάραξη, ανάδευση ή ακόμη παρουσία ρευμάτων σε υγρά, θεωρείται ότι είναι ο κύριος μηχανισμός ελέγχου του φαινομένου (Robertson, 1993).

Το φαινόμενο της μετανάστευσης στηρίζεται στη μεταφορά προσθέτων ολιγομερών και χαμηλού μοριακού βάρους ενώσεων από το υλικό συσκευασίας και πραγματοποιείται κάτω από κατάλληλες συνθήκες (π.χ. υψηλή θερμοκρασία, επίδραση διαλύτη) στο τρόφιμο. Τα προβλήματα που προκύπτουν σχετίζονται με θέματα ασφάλειας τροφίμων και αλλοίωσης των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών τους (Αρβανιτογιάννης, 2011).

1.5.1 Το φαινόμενο “flavor scalping”

Το φαινόμενο “flavor scalping” είναι ένας όρος που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία συσκευασίας για να περιγράψει την απώλεια της ποιότητας ενός συσκευασμένου τροφίμου που οφείλεται είτε στην απορρόφηση από τη συσκευασία διαφόρων πτητικών ενώσεων του τροφίμου (Gremli, 1996), (Willige, 2002).

Στην σύγχρονη βιομηχανία, η δυσκολία να εμποδιστούν οι ανεπιθύμητες συνέπειες του φαινομένου παραμένει το μελανό σημείο για πολλούς κατασκευαστές. Το πολυαιθυλένιο (PE) και συμπολυμερές αιθυλενο-οξικού βινυλεστέρα (EVA), που αποτελούν τα πιο κοινά χρησιμοποιούμενα πλαστικά στη τύπου “bag-in-box” και “Tetra-Pak” είναι από τα πλέον ευαίσθητα υλικά στο φαινόμενο αυτό (scalpers) (Gremli, 1996).

Τα κυριότερα εμπορικά πλαστικά για τη συσκευασία τροφίμων περιλαμβάνουν τα απλά ομοπολυμερή ή συμπολυμερή όπως χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (LDPE), μέσης πυκνότητας πολυαιθυλένιο (MDPE), υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (HDPE), πολυπροπυλένιο (PP), πολυαιθυλενο τереφθαλικός εστέρας (PET), φύλλο αλουμινίου Surllyn (παράγωγο του PE), αιθυλένο βινυλική αλκοόλη (EVOH) και άλλα. Μεταξύ αυτών το PE και το PP χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον στο σχεδιασμό συσκευασιών. Προτιμώνται για την επαφή με το προϊόν τόσο ως μονοστρωματικά, όσο και ως λαμιναρισμένα εξαιτίας της καλής αντίστασής του στο νερό και της χημικής αδράνειάς

τους. Ωστόσο η πολυολεφινική φύση τους και η υψηλή λιποφιλικότητά τους, επιτρέπει την κατακράτηση μεγάλων ποσοτήτων μη πολικών ενώσεων, όπως οι περισσότερες από τις ενώσεις αρώματος του οίνου, με αποτέλεσμα την απώλεια του περιεχόμενου αρώματος τους (Risch & Hotchkiss, 1991).

Επιπλέον, για να παρατηρηθεί το φαινόμενο αυτό δεν απαιτείται άμεση επαφή του τροφίμου με το πλαστικό υλικό συσκευασίας, καθώς οι ενώσεις αρώματος είναι αρκετά πτητικές για να μεταφερθούν από τον υπερκείμενο χώρο και να προσροφηθούν στο πλαστικό (Risch & Hotchkiss, 1991).

1.5.1.1 Παράγοντες που επηρεάζουν το “flavor scalping”

Η ρόφηση των ενώσεων αρώματος εξαρτάται τόσο από τις ιδιότητες του πολυμερικού υλικού, όσο και από τις ιδιότητες των ίδιων των ενώσεων αρώματος, καθώς επίσης και από τις εξωτερικές συνθήκες. Από τη μια μεριά, η χημική σύνθεση, η ακαμψία της αλυσίδας, η μορφολογία, η πολικότητα και η κρυσταλλικότητα του μακρομορίου του πολυμερούς μπορεί να επηρεάσουν την ρόφηση των ενώσεων αρώματος και από την άλλη στον ίδιο περίπου βαθμό η ρόφηση επηρεάζεται και από τη χημική σύνθεση, τη συγκέντρωση, και την πολικότητα των ίδιων των ενώσεων αρώματος, καθώς επίσης και από μια πληθώρα εξωτερικών παραγόντων (Nielsen, et al., 1992).

Οι εξωτερικοί παράγοντες όπως, η διάρκεια της αποθήκευσης του τροφίμου, η σχετική υγρασία, η θερμοκρασία, και η παρουσία άλλων συστατικών τροφίμων μπορούν επίσης να επηρεάσουν τη διαλυτότητα των ενώσεων αρώματος σε ένα πολυμερές. Μερικοί από τους σημαντικότερους παράγοντες που επηρεάζουν το φαινόμενο του “flavor scalping” περιγράφονται λεπτομερώς.

1.5.1.1.1 Επίδραση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των ενώσεων αρώματος

1) Το μήκος της αλυσίδας άνθρακα ή το σημείο ζέσης της ένωσης αρώματος :

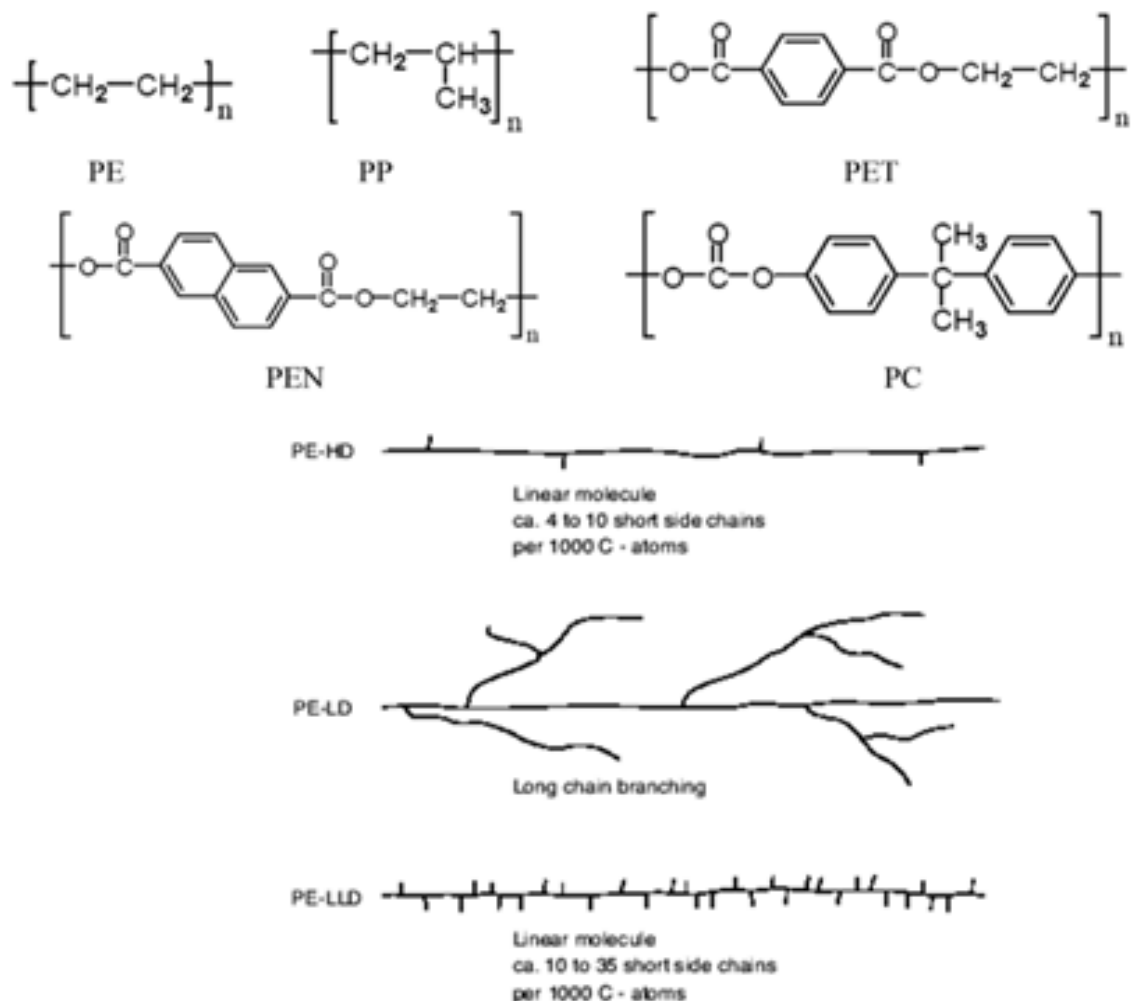
Η επίδραση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας ή του σημείου ζέσης των πτητικών ενώσεων στο φαινόμενο της ρόφησης έχει μελετηθεί σε μια σειρά ενώσεων, όπως οι υδρογονάνθρακες, οι εστέρες, οι αλδεΐδες, οι αλκοόλες και οι βενζοϊκοί εστέρες. Οι Shimoda et al. (1988) παρατήρησαν τριπλασιασμό των συντελεστών διαπερατότητας και διαλυτότητας πτητικών ενώσεων που ανήκουν στην ίδια ομόλογη σειρά, με κάθε

προσθήκη μιας ομάδας μεθυλενίου στην ανθρακική αλυσίδα της αντίστοιχης ένωσης με αριθμό ατόμων άνθρακα μικρότερου του 10. Ωστόσο στις ενώσεις που διαθέτουν 11 ή περισσότερα άτομα άνθρακα στην ανθρακική τους αλυσίδα, παρατηρήθηκε μικρότερη αύξηση ή και μείωση (αλδεΐδες) στους αντίστοιχους συντελεστές διαπερατότητας και διαλυτότητας. Συνεπώς το φαινόμενο της ρόφησης φαίνεται να είναι άμεσα συνδεδεμένο με το φαινόμενο της περατότητας ($P=D \cdot S$, όπου P =συντελεστής διαπερατότητας, D =συντελεστής διάχυσης και S =συντελεστής διαλυτότητας) (Shimoda, et al., 1988).

Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν σε άλλη μελέτη, όπου πραγματοποιήθηκε μελέτη της ρόφησης αλκυλεστέρων (C_5-C_{10}), μεθυλ κετονών (C_7-C_{10}), αλδεϋδών (C_7-C_{10}) και ενώσεων θείου. Οι ενώσεις με 8 ή περισσότερα άτομα άνθρακα φάνηκε να ροφώνται από την πλαστική συσκευασία HDPE, ενώ άλλες ενώσεις με λιγότερα άτομα άνθρακα παρέμειναν στο τρόφιμο και δεν ροφήθηκαν από τη συσκευασία. Στην ίδια μελέτη ενώσεις με υψηλά διακλαδισμένη αλυσίδα φάνηκε να ροφήθηκαν περισσότερο σε σχέση με ενώσεις που διαθέτουν γραμμική ανθρακική αλυσίδα (Linssen & Roozen, 1994), (Linssen, et al., 1991).

Ωστόσο οι Pieper & Petersen (1995) παρατήρησαν πως ακόμα και ενώσεις που διαθέτουν μακριά ανθρακική αλυσίδα είναι δυνατόν να εμφανίσουν το φαινόμενο της ρόφησης από την πλαστική συσκευασία. Συγκεκριμένα μελέτησαν τον σχηματισμό και την ταυτόχρονη απορρόφηση από LDPE 6 ελεύθερων λιπαρών οξέων του πορτοκαλοχυμού (Pieper & Petersen, 1995).

Το μήκος της αλυσίδας άνθρακα είναι στενά συνδεδεμένο με το σημείο ζέσεως ενός μορίου, και αρκετοί ερευνητές έχουν δείξει σχέση μεταξύ διαλυτότητας και σημείων ζέσεως. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε γραμμική σχέση μεταξύ του λογαρίθμου του συντελεστή διαλυτότητας του συμπολυμερούς του βινυλιδενοχλωριδίου (P-VDC) και των σημείων ζέσεως εστέρων, αλκανίων και κετονών (Strandburg, et al., 1991), (Strandburg, et al., 1990).



Εικόνα 17: Μοριακές Δομές Πολυμερών

2) Επίδραση των λειτουργικών ομάδων και της πολικότητας των ενώσεων αρώματος:
Σύμφωνα με μελέτες η επίδραση των λειτουργικών ομάδων στους συντελεστές κατανομής των ενώσεων αρώματος μεταξύ του πλαστικού και του διαλύματος είναι ισχυρότερη στην υδατική φάση λόγω στενότερων αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων. Αντίθετα, στην αέρια φάση ισχυρότερη είναι η επίδραση του μοριακού βάρους και του σημείου ζέσεως. Συγκρίνοντας δυο διαφορετικής πολικότητας τερπενικές ενώσεις, την καρβόνη και το λιμονένιο, βρέθηκε πως το λεμονένιο ως λιγότερο πολικό ροφήθηκε περισσότερο από LDPE και πιο γρήγορα σε σχέση με την καρβόνη. (Shimoda, et al., 1988).

Οι Halek & Luttmann (1991) μελετώντας τη ρόφηση των ενώσεων αρώματος του λιμονενίου σε πολυολεφίνες, παρατήρησαν πως τα τερπένια (C_{10}), ακολουθούμενα από τα σесκιτερπένια (C_{15}) ήταν οι ενώσεις με τη μεγαλύτερη τάση για ρόφηση. Αντίστοιχα παρατηρήθηκε μεγαλύτερη ρόφηση εστέρων και αλδεϋδών σε σχέση με τις αλκοόλες λόγω διαφοράς πολικότητας. Για τους ίδιους λόγους, οι κορεσμένες αλδεϋδες ροφώνται σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με αυτές που διαθέτουν διπλούς δεσμούς (Charara, et al., 1992).

Άλλοι ερευνητές που μελέτησαν την ρόφηση των ενώσεων αρώματος του πορτοκαλοχυμού παρατήρησαν πως οι υδρογονάνθρακες έδειξαν τη μεγαλύτερη τάση για ρόφηση σε LDPE, ακολουθούμενοι από τις κετόνες, τις αλδεϋδες και τέλος τις αλκοόλες (Linssen & Roozen, 1994), (Linssen, et al., 1991), (Nielsen, et al., 1992). Ίδια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και στην μελέτη της ρόφησης των ενώσεων αρώματος του χυμού μήλου σε LDPE, LLDPE, PP, PA και PET (Nielsen, et al., 1992).

1.5.1.1.2 Επίδραση της παρουσίας άλλων ενώσεων που δρουν συνεργιστικά

Μελέτες έδειξαν πως η ρόφηση του λιμονενίου σε LDPE ήταν μεγαλύτερη σε πραγματικό δείγμα πορτοκαλοχυμού σε σχέση με μοντέλο διάλυμα, εξαιτίας της παρουσίας και άλλων συστατικών στον χυμό, όπως η ύπαρξη αιρούμενων στερεών σωματιδίων που οδηγεί στην αύξηση της διαλυτότητας του λιμονενίου στην υδατική φάση. Το λιμονένιο είναι περισσότερο διαλυτό στον πολτό (πούλπα) του χυμού από ότι στο PE και στο νερό. Η ρόφηση του λιμονενίου ήταν μικρότερη παρουσία και άλλων ενώσεων, πιθανώς εξαιτίας της αύξησης του ανταγωνισμού των μορίων για να καταλάβουν τις διαθέσιμες θέσεις ρόφησης στην επιφάνεια του πολυμερούς (Sizer, et al., 1988), (Mannheim, et al., 1985), (Maeda, et al., 1984). Παρόμοιες μελέτες έδειξαν ποσοστό ρόφησης του λιμονενίου ίσο με 63-75% σε μοντέλο διάλυμα ενώ αντίστοιχα πειράματα σε πραγματικό δείγμα παρατήρησαν ρόφηση του λιμονενίου που αγγίζει μόλις το 36% κάτω από παρόμοιες συνθήκες (Charara, et al., 1992), (Letinski & Halek, 1992).

Αντίστοιχα πειράματα μελέτης της ρόφησης σε μίγμα καρβόνης-λιμονενίου έδειξαν πως η ρόφηση του λιμονενίου σε PP ήταν μεγαλύτερη όταν αυτό εκτέθηκε μόνο του σε επαφή με PP σε σχέση με την έκθεση σε μίγμα (Letinski & Halek, 1992).

Αντίθετα άλλοι ερευνητές δεν παρατήρησαν καμία αλληλεπίδραση σε σχέση με τη ρόφησή τους μεταξύ λιμονενίου, οξικού αιθυλεστέρα, εξανάλης και α-τερπινεόλης (Baner, et al., 1986).

1.5.1.1.3 Επίδραση της δομής του πολυμερούς

Τα πολυμερικά υλικά διατίθενται σε μια μεγάλη ποικιλία δομών και ιδιοτήτων που εξαρτώνται από τη χημική τους δομή, τον τρόπο παρασκευής τους και τις συνθήκες επεξεργασίας. Υπάρχει μια σειρά δομικών ιδιοτήτων των πολυμερών που επηρεάζει τη ρόφηση όπως:

- 1) Ο ελεύθερος όγκος του πολυμερούς: Ο ελεύθερος όγκος του πολυμερούς είναι το μοριακό «κενό», το οποίο είναι παγιδευμένο στη στερεή φάση. Το διερχόμενο μόριο της ένωσης βρίσκει ένα εύκολο «μονοπάτι» μέσω αυτών των κενών ελεύθερου όγκου. Γενικά, ένα πολυμερές με φτωχή συμμετρία στη δομή και ογκώδεις πλευρικές αλυσίδες θα διαθέτει αυξημένα ποσοστά ελεύθερου όγκου και συνεπώς αυξημένες πιθανότητες να εμφανίσει το φαινόμενο «flavor scalping» (Takeuchi & Okamura, 1976).
- 2) Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του πολυμερικού υλικού: Ο ρυθμός ρόφησης σε ένα ποσοστό εξαρτάται από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) του πολυμερικού υλικού, η οποία καθορίζει την ευκαμψία του πολυμερικού μορίου. Κάτω από την T_g , το μόριο του πολυμερούς γίνεται άκαμπτο (υαλώδης κατάσταση) και η δυνατότητα του μορίου της ένωσης αρώματος να βρει ένα επαρκές κενό είναι ιδιαίτερα περιορισμένη. Πάνω από την T_g , το μόριο του πολυμερούς είναι πολύ εύκαμπτο (ελαστική κατάσταση) γεγονός που δίνει περισσότερες πιθανότητες στο μόριο της ένωσης αρώματος να βρει κάποιο διαθέσιμο κενό (Giacin & Hernandez, 1997). Ελαστικά πολυμερή όπως το πολυαιθυλένιο και το πολυπροπυλένιο, τα οποία έχουν θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης με τιμή κάτω από εκείνη της θερμοκρασίας περιβάλλοντος εμφανίζουν αυξημένη ρόφηση. Άκαμπτα πολυμερή τα οποία έχουν υψηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης εμφανίζουν γενικά χαμηλή τάση για ρόφηση (Miller & Krochta, 1997). Τα πολυμερή όπως το PET, το PC και το PEN έχουν θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης πάνω από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Σε

θερμοκρασία περιβάλλοντος, αυτά τα υαλώδη πολυμερή διαθέτουν άκαμπτες αλυσίδες και συνεπώς δεν εμφανίζουν συνήθως το φαινόμενο της ρόφησης (Brody, 2002)

- 3) Η κρυσταλλικότητα του πολυμερούς: Τα μορφολογικά χαρακτηριστικά, τα οποία επηρεάζουν την ρόφηση των ενώσεων αρώματος στα πολυμερικά υλικά, συμπεριλαμβάνουν τη δομική κανονικότητα ή την συμμετρία αλυσίδας που οδηγεί σε τρισδιάστατη κρυσταλλική δομή. Όσο περισσότερο κρυσταλλική είναι η δομή του πολυμερούς, τόσο λιγότερο είναι πιθανό να εμφανιστεί το φαινόμενο του «flavor scalping» (Brody, 2002). Κρυσταλλικές περιοχές μπορεί να οδηγήσουν σε μείωση της ρόφησης ή να δράσουν ως φραγμοί της διάχυσης των ενώσεων αρώματος στο πολυμερές. Επίσης μπορούν να δράσουν προστατευτικά έναντι του φαινομένου της διόγκωσης του πολυμερικού υλικού. Έτσι η ρόφηση μιας συγκεκριμένης ένωσης σε ένα πολυμερικό υλικό, συχνά σχετίζεται με το ποσοστό των άμορφων περιοχών του πολυμερούς. Το πολυπροπυλένιο για παράδειγμα είναι ένα κρυσταλλικό πολυμερές, το οποίο διατίθεται σε διάφορα ποσοστά κρυσταλλικότητας (Charara, et al., 1992). Επίσης, η απορρόφηση του λιμονενίου και του μυρσενίου από το PC έχει αποδειχθεί να είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή του PET, παρόλο που η θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως Tg του PC είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή του PET ή του PEN. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στη έλλειψη κρυσταλλικών περιοχών στο PC (Nielsen, 1994).
- 4) Η πολικότητα του πολυμερούς: Κάθε πολυμερικό υλικό εμφανίζει διαφορετική πολικότητα, οπότε διαφοροποιείται και η συγγένειά του ως προς τις διάφορες ενώσεις αρώματος. Γενικά οι ενώσεις αρώματος φαίνεται να εμφανίζουν μεγαλύτερη τάση για την εμφάνιση του «flavor scalping» σε επαφή με πολυμερικά υλικά με παρόμοια πολικότητα (Gallo, et al., 1999). Οι πολυολεφίνες είναι υψηλά λιπόφιλα μόρια και είναι ασύμβατες για συσκευασία μη πολικών ενώσεων (Hernandez, et al., 2001). Ωστόσο, οι πολυεστέρες είναι πιο πολικοί από τις πολυολεφίνες και συνεπώς αποτελούν καταλληλότερη συσκευασία για μη πολικά συστατικά (Baner, 2000). Αντίστοιχα η ρόφηση του λιμονενίου και του μυρσενίου σε LDPE και PP είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τη δεκανάλη, τον εξανικό

αιθυλεστέρα, τη νονανόνη, την καρβόνη, τη λιναλόλη, την οκτανόλη και την εξανάλη (Willige, 2002).

- 5) Η πυκνότητα του πολυμερούς: Το ποσοστό των ενώσεων αρώματος που υφίσταται ρόφηση στο πολυμερές έχει αποδειχθεί ότι μειώνεται με αύξηση της πυκνότητας του πολυμερούς. Το ποσοστό ρόφησης για το λιμονένιο μειώθηκε από 75% σε 63% και αυτό της καρβόνης μειώθηκε από 17% σε 10%, όταν η πυκνότητα του πολυπροπυλενίου αυξάνεται από 0.8830 g/cm³ σε 0.9213 g/cm³ αντίστοιχα (Gremli, 1996).
- 6) Ο προσανατολισμός και ο εφελκυσμός του πολυμερούς: Τα πολυμερή τα οποία υφίστανται τέτοιου είδους επεξεργασίες αποκτούν διαφορετικές μηχανικές ιδιότητες που επηρεάζουν τη ρόφηση. Αυξάνουν την κρυσταλλικότητα των ημικρυσταλλικών πολυμερών όπως το PE, PP, PET και συνεπώς η πιθανότητα ρόφησης μειώνεται.

1.5.1.1.4 Επίδραση εξωτερικών παραγόντων

1.5.1.1.4.1 Θερμοκρασία

Η πιο έντονη εμφάνιση του φαινομένου “flavor scalping” σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες παρατηρείται εξαιτίας της αύξησης στην κινητικότητα των μορίων των ενώσεων αρώματος (Brody, 2002).

Σε αντίθεση με τα αποτελέσματα που παρατηρήθηκαν στην αέρια φάση, στη μελέτη της ρόφησης των ενώσεων αρώματος του πορτοκαλοχυμού, παρατηρήθηκε αύξηση της ρόφησης του λιμονενίου με αύξηση της θερμοκρασίας (Paik, 1995), (Baner, et al., 1991). Σε παρόμοια μελέτη, ερευνητές παρατήρησαν τριπλασιασμό της ρόφησης, όταν η θερμοκρασία αυξήθηκε από 4°C στους 25°C (Nielsen, 1994). Άλλοι ερευνητές παρατήρησαν πως ένα ποσοστό ρόφησης της τάξης του 30-50% παρατηρήθηκε στους 25°C μετά από 3 εβδομάδες, ενώ σε θερμοκρασία 35°C το ίδιο ποσοστό ρόφησης παρατηρήθηκε μόλις σε 6 ώρες (Mannheim & Passy, 1987). Τέλος σε μια άλλη μελέτη, παρατηρήθηκε μεγαλύτερη ρόφηση αλδεϋδών, εστέρων και αλκοολών σε LDPE σε θερμοκρασία 75°C, από ότι σε θερμοκρασία 5°C (Nielsen, et al., 1992).

1.5.1.1.4.2 Σχετική υγρασία

Η παρουσία υδρατμών συχνά επιταχύνει τη διάχυση των αερίων και των ατμών στα πολυμερικά υλικά με αυξημένη συγγένεια με το νερό. Το νερό διαχέεται μέσα στη πλαστική μεμβράνη δρώντας ως πλαστικοποιητής και με το άνοιγμα της πολυμερικής δομής διευκολύνει την διέλευση άλλων μορίων (Landois & Hotchkiss, 1988). Η διαλυτότητα του προπανικού αιθυλεστέρα στην πολυβινυλική αλκοόλη έχει αποδειχθεί ότι μειώνεται με αύξηση της σχετικής υγρασίας. Αυτό οφείλεται στον ανταγωνισμό των μορίων του προπιονικού αιθυλεστέρα και του νερού για τις διαθέσιμες θέσεις ρόφησης (Landois & Hotchkiss, 1988). Μελέτες έδειξαν πως κάτω από συνθήκες υψηλής σχετικής υγρασίας, παρατηρήθηκε μείωση της ρόφησης του λιμονενίου σε EVOH (Delassus, et al., 1988). Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και για την ρόφηση της 1-οκτεν-3-όλης σε υδρόφιλα πολυμερή (Debeaufort, et al., 1995).

1.5.1.1.4.3 Το pH

Το pH επιδρά στην πολικότητα των ενώσεων αρώματος και συνεπώς μπορεί να επηρεάσει κατά αυτόν τον τρόπο τη ρόφηση των ενώσεων αρώματος. Το pH έχει αποδειχθεί πως μπορεί να επηρεάσει την ρόφηση της 2-εξανάλης σε πολυαιθυλένιο αυξάνοντάς την κατά 40 φορές για τιμές pH μεταξύ 3-5. Μειώνοντας το pH σε τιμή 3, αυξάνεται η ρόφηση των αλκοολών σε LDPE. Επίσης η ρόφηση του λιμονενίου σε LDPE φαίνεται να είναι 1,3 φορές μεγαλύτερη σε pH 5.2 από ότι σε pH 2.6 (Leufven & Hermansson, 1994). Αντιθέτως άλλοι ερευνητές δεν παρατήρησαν σημαντική επίδραση του pH στο φαινόμενο του “flavor scalping” (Nielsen, et al., 1992).

Σε άλλη έρευνα, μελετήθηκε η αλληλεπίδραση ενώσεων αρώματος όπως η trans-2-εξανάλη, η 2-επτανόνη, η 6-μεθυλο-5-επτεν-2-όνη και το λιμονένιο με πλαστικά υλικά συσκευασίας όπως ο πολυεστέρας, το πολυαιθυλένιο και η αιθυλένο βινυλική αλκοόλη σε σχέση με το pH. Το ποσό των ενώσεων αρώματος που ροφάται σε διαφορετικά πολυμερή σε όλες τις τιμές pH μειώνεται με την ακόλουθη σειρά: EVOH > PE > PET. Μεταξύ αυτών των πολυμερών, η ρόφηση των ενώσεων αρώματος επηρεάζεται λιγότερο στον πολυεστέρα από ότι στα άλλα δυο πολυμερή. Συγκεκριμένα, το πολυαιθυλένιο φαίνεται να συγκρατεί μεγαλύτερα ποσοστά ενώσεων σε pH 4 από ότι σε pH 7. Για την αιθυλένο βινυλική αλκοόλη EVOH, παρατηρήθηκε αύξηση της ρόφησης με αύξηση του pH. Το pH

φαίνεται να έχει μια άμεση σχέση με την πολικότητα, την διαλυτότητα και τη δομή των μορίων και συνεπώς επηρεάζει τη ρόφηση των ενώσεων αρώματος στα πολυμερικά υλικά (Leufven & Hermansson, 1994).

1.5.1.1.5 Σύσταση του τροφίμου

Τα συστατικά του τροφίμου παίζουν ένα ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στη ρόφηση των ενώσεων αρώματος του τροφίμου. Τα πτητικά συστατικά του τροφίμου μπορεί να διαλυθούν, να απορροφηθούν, να συνδεθούν ή να παγιδευτούν από άλλα συστατικά του τροφίμου. Η σημασία αυτών των μηχανισμών ποικίλει ανάλογα με τις χημικές ιδιότητες του μορίου των ενώσεων αρώματος (μέγεθος μορίου, σχήμα, πτητικότητα και λειτουργικές ομάδες) και τις χημικές και φυσικές ιδιότητες των συστατικών των τροφίμων (Willige, et al., 2000).

Γενικά η ύπαρξη πρωτεϊνών, υδατανθράκων και λιπιδίων μεταβάλλει τη συγκέντρωση των πτητικών ενώσεων και επηρεάζει τη ρόφησή τους από τη συσκευασία. Ερευνητές έχουν μελετήσει την απορρόφηση ενώσεων αρώματος από το γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας σε μοντέλα συστήματα που αντιπροσωπεύουν τη σύσταση της μήτρας του δείγματος. Η έκταση της απορρόφησης των ενώσεων αρώματος από το γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας επηρεάζεται από τα συστατικά του τροφίμου με την ακόλουθη σειρά: λίπη και έλαια > πολυσακχαρίτες και πρωτεΐνες > δισακχαρίτες (Willige, et al., 2000).

Εξαιτίας του λιποφιλικού χαρακτήρα πολλών ενώσεων αρώματος, τα τρόφιμα με υψηλό ποσοστό λιπών και ελαίων τείνουν να χάνουν λιγότερο ποσοστό του αρωματικού τους προφίλ μετά από την αλληλεπίδρασή τους με τη συσκευασία από ότι άλλα τρόφιμα που περιέχουν καθόλου ή μικρή ποσότητα αντίστοιχων συστατικών. Η παρουσία μιας σχετικά μικρής ποσότητας ελαίου (50 g/L) έχει δείξει πως μειώνει την απορρόφηση των ενώσεων αρώματος αποτελεσματικά. Επίσης οι πρωτεΐνες και κυρίως η β-γαλακταλβουλίνη και η καζεΐνη είναι ικανές να δεσμεύσουν ενώσεις αρώματος με αποτέλεσμα τη μείωση της απορρόφησης των ενώσεων αρώματος από τη συσκευασία. Οι πολυσακχαρίτες, όπως η πηκτίνη και η καρβοξυμέθυλο κυτταρίνη αυξάνουν το ιξώδες και συνεπώς μειώνουν την απορρόφηση. Οι δισακχαρίτες λακτόζη και σακχαρόζη τείνουν να οδηγούν σε αύξηση της απορρόφησης των ενώσεων αρώματος, πιθανώς λόγω συμμετοχής τους στο φαινόμενο της

εξαλάτωσης (salting out effect). Κατά το φαινόμενο αυτό παρατηρείται δέσμευση μορίων νερού στο διάλυμα του τροφίμου, μειώνοντας έτσι τα διαθέσιμα μόρια νερού στην μήτρα του δείγματος. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των πτητικών ενώσεων αρώματος στον υπερκείμενο χώρο (Willige, et al., 2000).

Η επιλεκτική ρόφηση ενώσεων από πλαστικά υλικά συσκευασίας είναι το μεγαλύτερο πρόβλημα για τρόφιμα που συσκευάζονται σε πολυαιθυλένιο, το οποίο έχει υψηλή συγγένεια για μη πολικές ενώσεις. Με τη μείωση της πολικότητας του τροφικού αιωρήματος μειώνεται ο συντελεστής κατανομής με αποτέλεσμα την αύξηση της κατακράτησης πτητικών ενώσεων (Willige, et al., 2000).

Άλλη μελέτη πραγματοποιήθηκε για να διερευνηθεί αν τα έλαια ή τα σάκχαρα που περιέχονται σε ένα τρόφιμο μπορούν να επηρεάσουν τη μείωση του φαινομένου “flavor scalping”. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως η παρουσία των σακχάρων στο δείγμα δεν είχε κάποια εμφανή επίδραση σε αντίθεση με την παρουσία των ελαίων. Μάλιστα ακόμα και η προσθήκη μικρής ποσότητας ελαίου της τάξεως του 0,1%, οδηγεί σε σημαντική μείωση της απορρόφησης ενώσεων αρώματος από PE (Durr, et al., 1981).

Άλλοι ερευνητές παρατήρησαν απώλεια του λιμονενίου της τάξεως του 50% μετά από αποθήκευση πορτοκαλοχυμού για 2 εβδομάδες σε LDPE. Η ρόφηση του λιμονενίου από το LDPE σε μοντέλα διαλύματα ήταν μεγαλύτερη από ότι στο πραγματικό δείγμα πορτοκαλοχυμού. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη των υπόλοιπων συστατικών στο τρόφιμο. Συνεπώς η προσθήκη συστατικών που συγκρατούν τις ενώσεις αρώματος του τροφίμου θα μπορούσε να οδηγήσει σε μείωση της εμφάνισης του φαινομένου (Durr, et al., 1981).

1.5.1.2 Τρόποι μείωσης του φαινομένου “flavor scalping”

Η χρήση των πολυμερικών υλικών συσκευασίας σε μεγάλο ποσοστό από τη σύγχρονη βιομηχανία αυξάνει την ανάγκη για εύρεση λύσεων, που θα μειώσουν την εμφάνιση του φαινομένου αυτού, με αποτέλεσμα και την αύξηση του προσδοκώμενου χρόνου ζωής της συσκευασίας.

1.5.1.2.1 Ενθυλάκωση Αρωμάτων

Στην αγορά διατίθεται μια σειρά μηχανισμών προστασίας σχεδιασμένοι να συγκρατούν τις ενώσεις αρώματος του τροφίμου και να τις απελευθερώνουν όταν αυτό κρίνεται απαραίτητο. Η ανάπτυξη των μηχανισμών αυτών έχει κάνει δυνατή την ενθυλάκωση υδρόφοβων και υδρόφιλων ενώσεων, οι οποίες είναι διαθέσιμες σε ένα μεγάλο εύρος μεγέθους σωματιδίων, σχήματος και διαλυτότητας. Οι ενώσεις αρώματος υπόκεινται σε μια τέτοια διαδικασία για να αποφευχθεί τυχόν αλληλεπίδρασή τους με τα συστατικά του υπό συσκευασία τροφίμου, αλλά και το υλικό συσκευασίας. Η βιομηχανία έχει αναπτύξει τεχνολογίες μικρο- και μακρο- ενθυλάκωσης, χρησιμοποιώντας μια σειρά επιστρώσεων όπως: πολυμερή, κηρούς, λίπη, άμυλο, υδρογονομένα έλαια, πρωτεΐνες, μαλτοδεξτρίνες, μονο- και δι- γλυκερίδια, αραβικό κόμι, ζελατίνη και κυτταρίνη (Gallo, et al., 1999).

1.5.1.2.2 Ακτινοβολία δέσμης ηλεκτρονίων

Η ακτινοβολία του συμπολυμερούς του πολύ (αιθυλενο-οξικού βινυλεστέρα) έχει αποδειχθεί πως οδηγεί σε μείωση της ρόφησης ενώσεων αρώματος, όπως υδρογονάνθρακες και ενώσεις χαμηλής πολικότητας. Αυτό το αποτέλεσμα οφείλεται σε αντιδράσεις ριζών, οδηγώντας σε αλλαγές των δομικών χαρακτηριστικών κυρίως με τη δημιουργία σταυροδεσμών στη μήτρα του πολυμερούς που παρεμποδίζουν την προσρόφηση (Matsui, et al., 1990).

1.5.1.2.3 Επιλεκτικό “flavor scalping”

Κάποιοι ερευνητές έχουν μελετήσει την πιθανότητα το επιλεκτικό “flavor scalping” να οδηγεί σε βελτίωση του αρωματικού προφίλ σε ορισμένες περιπτώσεις τροφίμων. Μίγματα πολυμερών σε συνδυασμό με ένα παράγοντα που έχει συγγένεια ως προς

συγκεκριμένες ενώσεις, μπορούν να χρησιμοποιηθούν προληπτικά για την αφαίρεση ανεπιθύμητων ενώσεων αρώματος από το περιβάλλον της συσκευασίας (Del Nobile, et al., 2002).

Η πιθανότητα παγίδευσης των προϊόντων αποικοδόμησης με χρήση διαφόρων προσθέτων και αντιοξειδωτικών, αποτρέπει τη μεταφορά προϊόντων αποικοδόμησης στην επιφάνεια του υλικού συσκευασίας που έρχεται σε επαφή με το τρόφιμο.

Η μετανάστευση ενώσεων χαμηλού μοριακού βάρους που σχηματίζονται κατά τον πολυμερισμό και κατά τη διάρκεια διαφόρων διαδικασιών παραγωγής των υλικών συσκευασίας, θεωρείται σημαντικό πρόβλημα για τη βιομηχανία. Για παράδειγμα, κατά τη θερμική αποικοδόμηση του πολυεστέρα PET σχηματίζεται ακεταλδεΰδη. Σε σχετική μελέτη ενώσεις όπως η γ-σορβιτόλη, το nylon MXD6 και η α-κυκλοδεξτρίνη αναμίχθηκαν με PET και υπέστησαν θερμική συμπίεση ως προς σχηματισμό πολυμερικών μεμβρανών. Το συνολικό ποσοστό αλδευδών που ροφήθηκαν από τα πολυμερικά φιλμ ήταν 2 με 10 φορές υψηλότερο για τα φιλμ που περιείχαν αλδευδικούς παράγοντες σε σχέση με εκείνα στα οποία δεν προηγήθηκε καμία ανάμιξη. Αυτού του είδους επιλεκτικής ρόφησης χρησιμοποιείται για χαμηλού μοριακού βάρους ενώσεις (Anderson & Forsgren, 2005).

Η συσκευασία που απορροφά τις οσμές μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με βασικά πολυμερή όπως, τον πολυεστέρα PET, το LDPE και το PP για τη μείωση των ανεπιθύμητων οσμών κατά τη διάρκεια μιας μακράς αποθήκευσης. Οι οσμές αυτές προέρχονται από την παραγωγή αλδευδών και κετονών ως αποτέλεσμα οξείδωσης ελαίων και λιπών (Anderson & Forsgren, 2005).

Οι κετόνες και οι αλδεύδες λόγω των καρβονυλικών ομάδων που διαθέτουν μπορούν να αντιδρούν με τις αμίνες. Συνεπώς η χρήση των πολυμερικών αμινών στη συσκευασία για την απομάκρυνση πτητικών ενώσεων από το υπό συσκευασία τρόφιμο μπορεί να είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος για την αποφυγή ανεπιθύμητων οσμών (Perchonok, 2003).

1.6 Τεχνικές παραλαβής ενώσεων αρώματος

Η διαμόρφωση του τελικού αρώματος του οίνου, όπως ήδη αναφέρθηκε, οφείλεται στη συνύπαρξη μεγάλου αριθμού πτητικών ενώσεων αρώματος. Η μελέτη των ενώσεων αυτών κρίνεται απαραίτητη και χρήσιμη προκειμένου να βελτιωθεί η ποιότητα των παραγόμενων οίνων και να αποφευχθούν διάφορα φαινόμενα απώλειάς τους κατά την διάρκεια της αποθήκευσής τους.

Ωστόσο, η μελέτη των οσμηρών πτητικών ενώσεων που συγκροτούν το τελικό άρωμα του οίνου προϋποθέτει και την προηγούμενη παραλαβή τους από αυτόν. Η παραλαβή πρέπει να γίνεται υπό συνθήκες που να αποκλείουν την τυχόν αποικοδόμηση των λιγότερο σταθερών ενώσεων, τη δέσμευσή τους από μη πτητικά συστατικά, καθώς και οποιαδήποτε άλλη ποιοτική ή ποσοτική μεταβολή τους (Bonino, et al., 2003).

Οι τεχνικές που εφαρμόζονται για την παραλαβή των οσμηρών πτητικών ενώσεων των οίνων είναι:

- ✓ Εκχύλιση υγρού – υγρού (liquid – liquid extraction) □
- ✓ Εκχύλιση υγρού – υγρού με υπερήχους (liquid–liquid extraction with ultrasound)
- ✓ Ταυτόχρονη απόσταξη και εκχύλιση (simultaneous distillation – extraction)
- ✓ Υπερκρίσιμη εκχύλιση υγρού (supercritical fluid extraction)
- ✓ Απόσταξη με υδρατμούς (vacuum distillation)
- ✓ Εκχύλιση με μικροκύματα (microwave extraction)
- ✓ Εκχύλιση με προσρόφιση σε μαγνητάκι ανάδευσης (stir bar sorptive extraction – SBSE)
- ✓ Τεχνικές δειγματοληψίας υπερκείμενης αέριας φάσης (headspace) □
- ✓ Μικροεκχύλιση στερεής φάσης (solid phase microextraction – SPME)

Από τις παραπάνω τεχνικές, οι τεχνικές δειγματοληψίας υπερκείμενης αέριας φάσης και η τεχνική της μικροεκχύλισης στερεής φάσης αποτελούν σήμερα τις πλέον χρησιμοποιούμενες για την παραλαβή των οσμηρών πτητικών ενώσεων που συγκροτούν το άρωμα των οίνων (Bonino, et al., 2003).

1.6.1 Τεχνικές δειγματοληψίας υπερκείμενης αέριας φάσης

Οι τεχνικές δειγματοληψίας υπερκείμενης φάσης που χρησιμοποιούνται για την παραλαβή των αρωματικών οσμηρών πτητικών ενώσεων από διάφορα τρόφιμα είναι:

α) η τεχνική της θερμικής εκρόφησης μετά από εκδίωξη και παγίδευση ή “purge and trap” ή “dynamic headspace sampling”

β) η τεχνική κατανομής στην υπερκείμενη αέρια φάση ή “static headspace sampling”

Η τεχνική της κατανομής στην υπερκείμενη αέρια φάση χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1958, ενώ η τεχνική “dynamic headspace” το 1970. Γενικά, οι τεχνικές αυτές εφαρμόζονται σε δείγματα τροφίμων με συστατικά που εμφανίζουν υψηλή τάση ατμών και μικρή διαλυτότητα. Στις τεχνικές δειγματοληψίας υπερκείμενης φάσης, τα πτητικά συστατικά των τροφίμων μεταφέρονται από το τρόφιμο στην υπερκείμενη αέρια φάση με αποτέλεσμα ο αεριοχρωματογραφικός διαχωρισμός τους να πραγματοποιείται χωρίς παρεμποδίσεις. Το κυριότερο πλεονέκτημα των τεχνικών αυτών είναι η αποφυγή της αραίωσης του πτητικού κλάσματος, αφού δε χρησιμοποιούνται μεγάλες ποσότητες διαλύτη, όπως στις κλασικές τεχνικές απόσταξης και εκχύλισης (Snow, 2002).

1.6.1.1 Τεχνική της θερμικής εκρόφησης μετά από εκδίωξη και παγίδευση ή “purge and trap”/“dynamic headspace sampling”

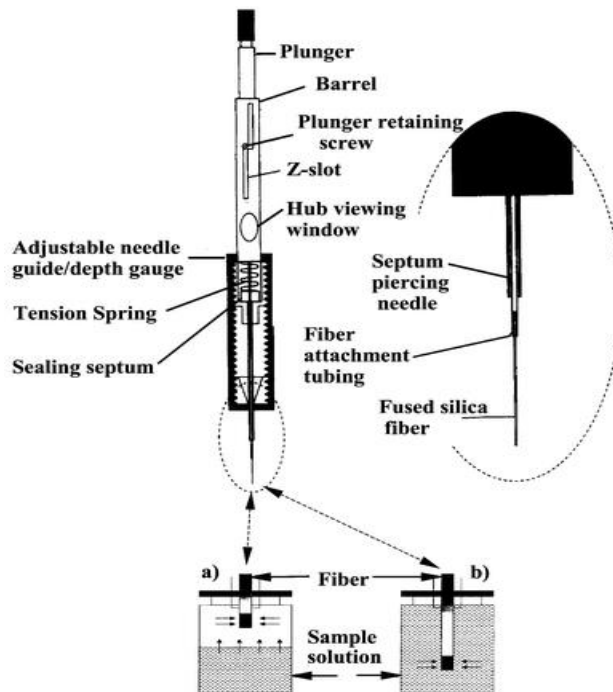
Η αρχή λειτουργίας της τεχνικής “dynamic headspace” βασίζεται στην εκδίωξη των πτητικών συστατικών από το δείγμα με τη βοήθεια αδρανούς αερίου. Το αδρανές αέριο διαβιβάζεται στο δείγμα και τα πτητικά συστατικά παγιδεύονται σε πολυμερικό υλικό (π.χ. Tenax) μέσω ειδικής παγίδας. Η ειδική παγίδα θερμαίνεται σε πολύ υψηλή θερμοκρασία, έτσι ώστε να είναι ικανή να εκροφήσει τα πτητικά συστατικά του δείγματος. Τα πτητικά συστατικά του δείγματος, μετά την εκρόφηση τους, προωθούνται αρχικά στη τριχοειδή στήλη με τη βοήθεια γραμμής μεταφοράς φέροντος αερίου και στη συνέχεια μέσω της διάταξης έγχυσης του αεριοχρωματογράφου. Η τεχνική “dynamic headspace” χαρακτηρίζεται πολύ ευαίσθητη και κατά την πραγματοποίησή της δεν απαιτείται η συγκέντρωση των πτητικών συστατικών του δείγματος να βρίσκεται σε ισορροπία με την αντίστοιχη συγκέντρωση των πτητικών συστατικών στην υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος. Ακόμη, η τεχνική αυτή παρουσιάζει το πλεονέκτημα ότι δεν απαιτεί θέρμανση του δείγματος και είναι ιδανική για ανίχνευση και προσδιορισμό ελάχιστα πτητικών

συστατικών αφού τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου είναι ιδιαίτερα χαμηλά (ppt). Έτσι η μέθοδος επιτρέπει την ανάλυση ενός εύρους ενώσεων με επαναληψιμότητα ιδιαίτερα υψηλή. Στα μειονεκτήματα της τεχνικής ανήκει το γεγονός ότι η εφαρμογή της απαιτεί τη χρήση ειδικής συσκευής ιδιαίτερου χειρισμού. Επιπλέον, είναι ιδιαίτερα χρονοβόρα, καθώς η ανίχνευση και ο προσδιορισμός των λιγότερο πτητικών συστατικών χρειάζεται αρκετές ώρες (Pillonel, et al., 2002).

1.6.1.2 Τεχνική μικροεκχύλισης δια στερεής φάσης

Το 1990 ο Pawliszyn και οι συνεργάτες του ανέπτυξαν μια νέα τεχνική για την παραλαβή των πτητικών συστατικών από ένα δείγμα. Η τεχνική αυτή ονομάστηκε τεχνική μικροεκχύλισης δια στερεής φάσης (Solid Phase Microextraction-SPME). Το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό αυτής της νέας τεχνικής είναι ότι επιτυγχάνει παραλαβή των πτητικών συστατικών του δείγματος με τη βοήθεια τριχοειδούς ίνας, χωρίς τη χρήση διαλύτη, γεγονός που υπερνικά πολλά μειονεκτήματα άλλων τεχνικών (Kataoka, et al., 2000), (Pawliszyn, 1999), (Pawliszyn, 1997), (Vas & Vekey, 2004).

Αποτελείται από μια κατάλληλη συσκευή δειγματοληψίας που μοιάζει με σύριγγα και η οποία περιλαμβάνει δυο τμήματα: το τμήμα συγκράτησης της ίνας και το τμήμα συναρμολόγησης αυτής (Kataoka, et al., 2000) (βλ. εικόνα 17).



Εικόνα 18: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης για την τεχνική *spme*

Η τεχνική SPME εφαρμόζεται με δύο διαφορετικούς τρόπους οι οποίοι διαφέρουν μόνο ως προς τη θέση στην οποία τοποθετείται η ίνα (μέσα στο δείγμα ή στην υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος). Η πρώτη περίπτωση εφαρμόζεται στις περιπτώσεις όπου το δείγμα είναι υγρό, ελεύθερο από υδρογονάνθρακες, πρωτεΐνες και λίπη και στόχος είναι η ποσοτική ανάλυση ενός συγκεκριμένου συστατικού. Η δεύτερη περίπτωση εφαρμόζεται σε κάθε τύπου δείγματα με μεγάλη επιτυχία (Vas & Vekey, 2004), (Pawliszyn, 1997), (Roberts, et al., 2000).

Η παραλαβή των πτητικών συστατικών από την υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος πλεονεκτεί έναντι της παραλαβής απευθείας από το δείγμα γιατί αποτρέπεται η προσρόφηση μη πτητικών συστατικών υψηλού μοριακού βάρους στην ίνα με συνέπεια να αυξάνεται η διάρκεια ζωής της επίστρωσης της ίνας.

Η τεχνική SPME τα τελευταία χρόνια έχει βρει πλήθος εφαρμογών σε διάφορα συστήματα τροφίμων όπως τα γαλακτοκομικά προϊόντα, ο καφές, ο οίνος, τα αρωματικά φυτά, το πόσιμο νερό, οι χυμοί και τα αλλαντικά. Η εφαρμογή της τεχνικής SPME στην ταυτοποίηση της σύστασής των τροφίμων σε πτητικά συστατικά, στην ταυτοποίηση των

πτητικών συστατικών που συνεισφέρουν στο άρωμα αυτών, καθώς και στον προσδιορισμό της περιεκτικότητάς τους σε ορισμένα πτητικά συστατικά (Bicchi, et al., 1997), (Bicchi, et al., 2000), (Jia, et al., 1998), (Kafkas, et al., 2006).

Η τεχνική SPME παρουσιάζει τα εξής πλεονεκτήματα:

- ✓ Χρησιμοποιεί πολύ μικρή ποσότητα δείγματος
- ✓ Δε χρησιμοποιείται διαλύτης
- ✓ Δεν απαιτεί προετοιμασία του δείγματος
- ✓ Χαρακτηρίζεται από υψηλή ευαισθησία
- ✓ Είναι εύκολη και γρήγορη
- ✓ Η παραλαβή των πτητικών συστατικών από το δείγμα και η προσυγκέντρωσή τους γίνονται ταυτόχρονα.

Από την άλλη μεριά τα μειονεκτήματα της τεχνικής εστιάζονται στις δυσκολίες για αυτοματοποίηση και στη μειωμένη αναπαραγωγιμότητα των αποτελεσμάτων, επειδή το κλάσμα των συστατικών που προσροφώνται στην κάθε ίνα επηρεάζεται από το είδος του προσροφητικού υλικού και από το συντελεστή κατανομής των συστατικών στο δείγμα ή στην υπερκείμενη αέρια φάση και στο προσροφητικό υλικό (Pawliszyn, 1999), (Pawliszyn, 1997), (Kolb & Ettre, 1997).

1.6.1.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την τεχνική SPME

1.6.1.3.1 Επίδραση της ίνας

Η επιλογή της καταλληλότερης ίνας κατά την εφαρμογή της τεχνικής SPME είναι ιδιαίτερης σημασίας αφού σε αυτή στηρίζεται η επιτυχία της μεθόδου και η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων. Η επιλογή της ίνας που θεωρείται κάθε φορά κατάλληλη για την εφαρμογή της τεχνικής SPME γίνεται με βάση (Pawliszyn, 1997), (Pawliszyn, 1999):

- α) Το μοριακό βάρος των πτητικών ενώσεων των οποίων επιδιώκεται η παραλαβή
- β) τη συγγένεια που εμφανίζουν τα πτητικά συστατικά του δείγματος λόγω της πολικότητάς τους, ως προς το προσροφητικό υλικό που φέρει η ίνα.

Τα προσροφητικά υλικά που φέρουν οι ίνες ταξινομούνται στα:

- α) καθαρά, υγρά πολυμερή όπως το πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο PDMS ή οι πολυακρυλικοί εστέρες

β) στα υγρά πολυμερή (PDMS, Carbowax) που έχουν εμποτιστεί σε στερεά πορώδη υλικά, όπως Carboxen, Divinylbenzene (DVB) ή μίγμα DVB – Carboxen (Pawliszyn, 1997), (Pawliszyn, 1999).

Το PDMS εμφανίζει υψηλή ευαισθησία έναντι των μη πολικών συστατικών, είναι εξαιρετικά υδρόφοβο, ενώ συγκρατεί ικανοποιητικά τα χαμηλής και μέσης πολικότητας συστατικά. Οι πολυακρυλικοί εστέρες, ως πιο πολικά υλικά, χρησιμοποιούνται κυρίως για τη συγκράτηση των πολικών συστατικών. Το PDMS συνδυάζεται πολλές φορές με διάφορα υλικά προκειμένου να αποκτήσει συγκεκριμένες ιδιότητες. Συνήθως συνδυάζεται με το Carboxen, το οποίο είναι ένα ανθρακικό μοριακό “κόσκινο” που έχει μακρο-, μεσο- και μικρο- πόρους, με συνέπεια ανάλογα με το μέγεθος να ελέγχεται το μέγεθος των σωματιδίων που εισχωρούν σε αυτό, ενώ συγχρόνως βελτιώνει τη συγκράτηση των μικρών μορίων στο PDMS. Το υλικό DVB, ως στερεό πολυμερές, έχει μεγαλύτερους πόρους από το Carboxen με αποτέλεσμα να χρησιμοποιείται για τη συγκράτηση των μεγαλύτερων και λιγότερο πτητικών μορίων. Ο συνδυασμός DVB/CAR/PDMS καθιστά δυνατή τη συγκράτηση όλων των μορίων ανεξαρτήτως μεγέθους. Αποτελείται από στρώμα PDMS/Carboxen που καλύπτεται από στρώμα PDMS/DVB. Τα μικρά μόρια, που έχουν μεγαλύτερο συντελεστή διάχυσης, προσεγγίζουν το εσωτερικό στρώμα ταχύτερα με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η συγκράτηση των μεγαλύτερων στο εξωτερικό στρώμα. Ο συνδυασμός Carbowax/DVB αποτελεί κατάλληλο υλικό για πιο πολικές ενώσεις (Pillonel, et al., 2002), (Kolb & Ettre, 1997).

Τέλος, για πολύ πτητικά συστατικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ίνες οι οποίες φέρουν παχύτερη επίστρωση, ενώ για τα ελάχιστα πτητικά συστατικά ίνες που φέρουν πιο λεπτή επίστρωση. Στην πρώτη περίπτωση είναι συχνά αναγκαίος μεγαλύτερος χρόνος για την επίτευξη ισορροπίας. Η ικανότητα της ίνας να συγκρατεί αποτελεσματικότερα τα πτητικά συστατικά είναι δυνατό να βελτιωθεί με τη μεταβολή διαφόρων παραγόντων (Pawliszyn, 1997), (Pawliszyn, 1999), (Pillonel, et al., 2002), (Kolb & Ettre, 1997).

1.6.1.3.2 Επίδραση χρόνου εξισορρόπησης και δειγματοληψίας

Η τεχνική της αεριοχρωματογραφικής ανάλυσης με τη μέθοδο SPME βασίζεται στην επίτευξη ισορροπίας ανάμεσα στη συγκέντρωση του αναλυόμενου συστατικού στο δείγμα και στην αντίστοιχη συγκέντρωση αυτού στην υπερκείμενη αέρια φάση. Για το λόγο αυτό

απαιτείται σωστή επιλογή του χρόνου εξισορρόπησης του δείγματος πριν τη δειγματοληψία (Jung & Ebeler, 1982), (Roberts, et al., 2000).

Η διάρκεια της δειγματοληψίας κατά την αεριοχρωματογραφική ανάλυση με την μέθοδο SPME καθορίζεται από το είδος του προσδιορισμού που επιθυμούμε να πραγματοποιήσουμε. Συγκεκριμένα, η ποσότητα των διαφόρων πτητικών ενώσεων που βρίσκονται στην υπερκείμενη αέρια φάση και τα οποία λαμβάνονται κατά την εφαρμογή της HS-SPME τεχνικής καθορίζονται από τους συντελεστές κατανομής αυτών μεταξύ του υπερκείμενου χώρου και του δείγματος, καθώς και από το συντελεστή κατανομής τους μεταξύ της ίνας και του υπερκείμενου χώρου. Αφού επιτευχθεί ισορροπία ανάμεσα στη συγκέντρωση της πτητικής ένωσης στην υπερκείμενη αέρια φάση και στο δείγμα η ίνα εισέρχεται στον υπερκείμενο χώρο για να γίνει δειγματοληψία. Ωστόσο, η εισαγωγή της ίνας στην υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος ενδέχεται να προκαλέσει διατάραξη της υπάρχουσας ισορροπίας εξαιτίας της προσρόφησης σε αυτήν μέρους των οσμηρών πτητικών ενώσεων της υπερκείμενης αέριας φάσης με συνέπεια το σύστημα να οδηγείται σε μια νέα ισορροπία. Η διάρκεια της δειγματοληψίας καθορίζει το βαθμό στον οποίο θα συμβεί αυτό. Έτσι, όταν ο στόχος εφαρμογής της SPME τεχνικής είναι ο προσδιορισμός όλης της ποσότητας των πτητικών οσμηρών ενώσεων που περιέχεται στο δείγμα, τότε η ίνα πρέπει να παραμείνει στην υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος μέχρι την επίτευξη σταθερής κατάστασης μεταξύ των τριών φάσεων. Στην περίπτωση αυτή ο χρόνος δειγματοληψίας θα είναι μεγάλος. Αντίθετα, ένας μικρός χρόνος δειγματοληψίας (≤ 1 min) αντικατοπτρίζει την «πραγματική συγκέντρωση των πτητικών οσμηρών ενώσεων στην υπερκείμενη αέρια φάση» (true headspace), διότι ελαχιστοποιείται το φαινόμενο της προσρόφησης στην ίνα περισσότερων πτητικών ενώσεων (οι οποίες προέρχονται από το εσωτερικό του δείγματος) (Jung & Ebeler, 1982), (Roberts, et al., 2000).

1.6.1.3.3 Επίδραση του όγκου δείγματος και του όγκου υπερκείμενης φάσης

Ο όγκος της υπερκείμενης αέριας φάσης επηρεάζει δραστικά την αποτελεσματικότητα της SPME και πρέπει πάντα να ελέγχεται κατά την βελτιστοποίηση της μεθόδου. Σύμφωνα με την ως τώρα βιβλιογραφία η μείωση του όγκου της υπερκείμενης αέριας φάσης συντομεύει τον χρόνο που απαιτείται για να επέλθει ισορροπία, με αποτέλεσμα την αύξηση της ευαισθησίας και της ακρίβειας της μεθόδου. Αυτό αφορά τις ενώσεις προς ανάλυση που

είναι ημιπτητικές, οι οποίες γενικά χαρακτηρίζονται από εκτεταμένους χρόνους αποκατάστασης της ισορροπίας. Εάν η ένωση τείνει να συγκεντρώνεται στην υπερκείμενη αέρια, (large headspace capacity) δηλ. πτητικές ενώσεις, η εκχύλιση πραγματοποιείται μόνο από την αέρια φάση και η ισορροπία επέρχεται πολύ γρήγορα οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι η εκχυλιζόμενη ποσότητα της ένωσης είναι αμελητέα σε σύγκριση με την συγκέντρωσή της στον υπερκείμενο χώρο με αποτέλεσμα να απαιτείται ελάχιστη αναπλήρωση από την υγρή φάση, άρα ο όγκος της υπερκείμενης φάσης δεν επηρεάζει την ευαισθησία της μεθόδου. Στην περίπτωση όπου η ένωση-στόχος τείνει να παρευρίσκεται στην υγρή φάση (small headspace capacity) στην αέρια φάση η συγκέντρωσή της είναι μικρή και όταν εισέλθει η ίνα αναταράσσεται και η ισορροπία καθυστερεί να αποκατασταθεί με αποτέλεσμα η εκχύλιση να πραγματοποιείται και από την υγρή φάση. Στην δεύτερη περίπτωση το μέγεθος του όγκου της υπερκείμενης φάσης καθορίζει την ευαισθησία της μεθόδου καθώς για μεγάλους όγκους παρατηρείται μείωση της εκχυλιζόμενης ποσότητας (Pawliszyn, 1997).

1.6.1.3.4 Επίδραση συνθηκών θερμοκρασίας και pH

Σημαντικό ρόλο στην εκχύλιση παίζει και η θερμοκρασία εκχύλισης καθώς και το pH του δείγματος. Η θερμοκρασία εκχύλισης έχει δύο αντιτιθέμενες επιπτώσεις στην τεχνική SPME. Αυξάνοντας τη θερμοκρασία ενισχύεται ο συντελεστής διάχυσης των συστατικών. Από την άλλη μεριά, καθώς η προσρόφηση είναι μια εξωθερμική διεργασία, αυξάνοντας τη θερμοκρασία μειώνεται ο συντελεστής κατανομής (distribution coefficient) των συστατικών (Alpendurada, 2000). Οι πολύ υψηλές θερμοκρασίες συνήθως επηρεάζουν δυσμενώς την προσρόφηση της αναλυόμενης ουσίας στην επίστρωση λόγω θερμοδυναμικών λόγων (μειωμένος συντελεστής κατανομής) και συνεπώς η αποδοτικότητα της εκχύλισης μειώνεται όταν η θερμοκρασία αυξάνεται. Σε σχετικές μελέτες, παρατηρήθηκε πως οι υψηλότερες θερμοκρασίες (55 °C και 62 °C) οδήγησαν στην ανίχνευση μικρότερου αριθμού πτητικών ενώσεων, ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ο αριθμός των ενώσεων ήταν μεγαλύτερος. Ωστόσο, η χαμηλότερη θερμοκρασία (28 °C) που δοκιμάστηκε παρουσίασε μικρότερο αριθμό ενώσεων, πράγμα που μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι η θερμοκρασία ήταν απλώς ανεπαρκής για την πτητικότητα των οργανικών ενώσεων (Setkova, et al., 2007).

Όσον αφορά το pH του δείγματος, αυτό είναι σημαντικό για ελαφρά όξινες ή βασικές ενώσεις π.χ. φαινόλες και αμίνες, γιατί δεν πρέπει να μετατραπούν στην ιοντική μορφή τους (Alpendurada, 2000).

1.6.1.3.5 Ανάδευση του διαλύματος και προσθήκη άλατος

Η αποδοτικότητα της τεχνικής ανάδευσης προσδιορίζει το χρόνο που απαιτείται για να επέλθει ισορροπία στα υδατικά δείγματα. Οι διαθέσιμες μέθοδοι ανάδευσης για την SPME είναι: η μαγνητική ανάδευση, η τεχνική στροβιλισμού (vortex technique), η μετακίνηση της ίνας και η ανάδευση με υπερήχους (sonication). Η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι η μαγνητική ανάδευση λόγω του ότι υπάρχει διαθέσιμη στα περισσότερα εργαστήρια (Alpendurada, 2000).

Η προσθήκη άλατος, συνήθως NaCl, αυξάνει την ιονική δύναμη του διαλύματος. Αυτό μετατρέπει τις πτητικές οργανικές ενώσεις σε λιγότερο διαλυτές (Alpendurada, 2000).

1.7 Τεχνικές προσδιορισμού πτητικών ενώσεων

Ο έλεγχος του αρώματος ενός τροφίμου και πιο συγκεκριμένα του οίνου έχει στόχο τόσο την διάκριση, όσο και την ταυτοποίηση όλων των πτητικών ενώσεων που είναι υπεύθυνες για το αρωματικό προφίλ του τελικού προϊόντος.

Αφού οι πτητικές ενώσεις που ενδιαφέρουν την εκάστοτε ανάλυση παραληφθούν με τις τεχνικές που αναφέρθηκαν παραπάνω, στόχος είναι η ταυτοποίηση και ο ποσοτικός προσδιορισμός τους, ανάλογα με τις ανάγκες του πειράματος. Για το σκοπό αυτό τα τελευταία χρόνια εφαρμόζεται η μέθοδος εκχύλισης στερεάς φάσης σε συνδυασμό με αέρια χρωματογραφία-φασματομετρία μάζας (gas chromatography/mass spectrometry-GC/MS).

1.7.1 Αέρια χρωματογραφία/φασματομετρία μάζας

Η αέρια χρωματογραφία (gas chromatography-GC) είναι μια ιδιαίτερη χρωματογραφική τεχνική με την οποία τα συστατικά ενός μίγματος διαχωρίζονται με τον συνδυασμό τριών διεργασιών, την κατανομή, την προσρόφηση και διαφορετική τιμή του σημείου ζέσεως των ως προς ανάλυση συστατικών στην αέρια φάση (Poole & Poole, 1991), (Grob, 1995). Στην αέρια χρωματογραφία το δείγμα θερμαίνεται ταχέως και εξατμίζεται στην είσοδο του συστήματος εισαγωγής. Στη συνέχεια ένα ρεύμα αερίου, όπως άζωτο, ήλιο ή αργό, μεταφέρει το δείγμα κατά μήκος της στήλης, η οποία περιέχει την στατική φάση (στερεή ή υγρή). Τα μόρια του μίγματος έχουν χαρακτηριστικό μέγεθος, συγγένεια με τη στατική φάση και συγκεκριμένο σημείο ζέσεως. Συνεπώς κατανέμονται μέσα στη στήλη με διαφορετικούς χρόνους. Κατά την έξοδο τους από τη στήλη οι ενώσεις ανιχνεύονται και εμφανίζονται ως κορυφές στον ηλεκτρονικό υπολογιστή (Grob, 1995), (Poole & Poole, 1991).

Ο χρόνος κατακράτησης μιας ένωσης (t_R) εκφράζει τη συγγένειά της ως προς τη στατική φάση. Όσο μεγαλύτερος ο χρόνος κατακράτησης, τόσο μεγαλύτερη είναι η συγγένεια της ένωσης προς τη στατική φάση. Η επιφάνεια της κορυφής χρωματογραφήματος είναι ανάλογη προς το ποσό της ένωσης που καταφράφεται.

Η ένωση που εισάγεται στο φασματόμετρο μάζας, με την εφαρμογή υψηλού κενού και κατάλληλης θερμοκρασίας μεταβαίνει στην αέρια φάση. Μια δέσμη ηλεκτρονίων με μεγάλη κινητική ενέργεια προσπίπτει πάνω στα μόρια της ένωσης που βρίσκονται με

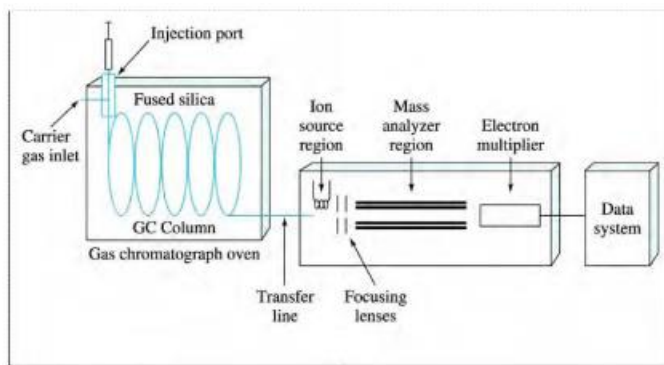
μορφή ατμού. Τα μόρια αποβάλλοντας ένα ηλεκτρόνιο μετατρέπονται αρχικά στην αντίστοιχη κατιονική ρίζα που ονομάζεται μοριακό ιόν. Το μοριακό ιόν διασπάται στην συνέχεια σε διάφορα θραύσματα που είναι κυρίως ουδέτερα μόρια, κατιόντα και ελεύθερες ρίζες. Αυτά τα πρωτογενή θραύσματα είναι ασταθή και δίνουν νέα θραύσματα (Grob, 1995), (Poole & Poole, 1991).

Στην συνέχεια με την εφαρμογή κατάλληλου ηλεκτρικού πεδίου στο χώρο των θραυσμάτων, τα μοριακά ιόντα και κατιόντα ευθυγραμμίζονται σε λεπτή δέσμη και επιταχύνονται. Τα επιταχυνόμενα ιόντα διέρχονται από ένα ισχυρό μαγνητικό πεδίο, οπότε με την επίδραση δυνάμεων κινούνται σε κυκλική τροχιά με ακτίνα που καθορίζεται από το λόγο m/z . Το ηλεκτρικό ρεύμα που παράγεται στον ανιχνευτή με διαφορετικό λόγο m/z ενισχύεται και καταγράφεται.

Ο τετραπολικός ανιχνευτής μάζας είναι μια συσκευή με την οποία οι ενώσεις μπορούν να διαχωριστούν σύμφωνα με τους λόγους τους m/z χωρίς την παρουσία μαγνητικού αναλυτή. Αποτελείται από τέσσερις μεταλλικές ράβδους, με διάμετρο 6 mm και μήκος 10 cm, τοποθετημένες παράλληλα έτσι ώστε η δέσμη των ιόντων να διέρχεται από το κέντρο της διάταξης. Διαγωνίως οι ράβδοι συνδέονται ηλεκτρικά μεταξύ τους. Το κάθε ζεύγος συνδέεται με τον αντίθετο πόλο μιας πηγής συνεχούς ρεύματος και με έναν ταλαντωτή στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων, ο οποίος εφαρμόζει ένα εναλλασσόμενο δυναμικό. Όταν τα ιόντα εισέλθουν στο σύστημα διαχωρισμού, ταλαντώνονται κατά μήκος του άξονα του τετραπόλου με μέγιστο εύρος μικρότερο της απόστασης μεταξύ των κυλίνδρων, εξαιτίας του εναλλασσόμενου δυναμικού. Για δεδομένες παραμέτρους δυναμικού εναλλασσόμενου και συνεχούς ρεύματος, γωνιακής ταχύτητας και εύρους πεδίου, μόνο τα ιόντα δεδομένης μάζας μπορούν να περάσουν το τετραπολικό φίλτρο μάζας. Όλα τα άλλα ιόντα, που έχουν διαφορετικούς λόγους m/z θα προσκρούσουν στις μεταλλικές ράβδους, οπότε χάνουν το φορτίο τους και απομακρύνονται πλέον ως μόρια.

Η αέρια χρωματογραφία-φασματομετρία μάζας (GC-MS) είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη τεχνική για ανάλυση με υψηλή ευαισθησία των πολύπλοκων μιγμάτων πτητικών και ημιπτητικών ενώσεων. Η τεχνική αυτή περιλαμβάνει το χρωματογραφικό διαχωρισμό των συστατικών του μίγματος και τη λήψη ενός φάσματος μαζών για κάθε συστατικό. Το φάσμα μάζας είναι το δακτυλικό αποτύπωμα κάθε ένωσης, το οποίο

καθιστά δυνατή την ταυτοποίηση κάθε συστατικού ενός μίγματος (Grob, 1995), (Poole & Poole, 1991).



Εικόνα 19: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης GC/MS

1.8 Ταυτοποίηση δομής πολυμερικού υλικού

1.8.1 Υπέρυθρη φασματοσκοπία IR

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία είναι μια από τις αποτελεσματικότερες τεχνικές ταυτοποίησης των οργανικών ενώσεων. Σχεδόν κάθε οργανική ή ανόργανη χημική ένωση, η οποία έχει ομοιοπολικούς δεσμούς απορροφά διάφορες συχνότητες της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στη φασματική περιοχή υπέρυθρου. Οι απορροφήσεις αυτές οφείλονται σε διεγέρσεις δόνησης ή παραμόρφωσης των δεσμών και σε περιστροφή του μορίου της ένωσης (Χατζηιωάννου & Κουπάρης, 2010).

Το φάσμα που προκύπτει είναι αρκετά πολύπλοκο και προσδιορίζεται από τη φύση, τον αριθμό και τις σχετικές θέσεις των ατόμων της ένωσης, δηλαδή από τη δομή του μορίου. Οποιαδήποτε αλλαγή δομικού στοιχείου της ένωσης συνεπάγεται αντίστοιχη αλλαγή στο φάσμα. Έτσι το υπέρυθρο φάσμα είναι ένα από τα κύρια χαρακτηριστικά μιας ένωσης και είναι μοναδικό για αυτή. Εξαιτίας αυτής της ιδιότητας, πολλές φορές συγκρίνεται με το δακτυλικό αποτύπωμα (Χατζηιωάννου & Κουπάρης, 2010).

Στην άπω υπέρυθρη περιοχή (far infrared region) με συχνότητες μικρότερες από 650 cm^{-1} η ευαισθησία των φασματοφωτομέτρων IR είναι περιορισμένη και οι εντάσεις των απορροφήσεων μικρές με αποτέλεσμα ο θόρυβος του οργάνου να καλύπτει τις ταινίες

απορρόφησης. Η αδυναμία αυτή υπερνικήθηκε με τη φασματοσκοπία IR με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared, FT-IR).

Ο μετασχηματισμός αυτός είναι μια μαθηματική τεχνική επεξεργασίας της καμπύλης που λαμβάνεται πειραματικά, με τη μορφή μιας τριγωνομετρικής σειράς.

Τα πλεονεκτήματα των FT-IR οργάνων σε σχέση με τα κοινά είναι τα εξής:

- ✓ Μεγάλη ταχύτητα σάρωσης
- ✓ Υψηλή διαχωριστική ικανότητα, ακρίβεια και επαναληψιμότητα στον καθορισμό συχνοτήτων
- ✓ Μεγαλύτερος λόγος σήματος/θορύβου (S/N) σε σχέση με κοινά όργανα
- ✓ Μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην άπω υπέρυθρη περιοχή, όπου η ενέργεια των φωτονίων είναι μικρή
- ✓ Δεν επηρεάζονται από φαινόμενα παράσιτης ακτινοβολίας (Χατζηιωάννου & Κουπάρης, 2010).

1.8.2 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης μετρά τις θερμοκρασίες και τις ροές θερμότητας που σχετίζονται με μεταβάσεις σε υλικά ως συνάρτηση του χρόνου και της θερμοκρασίας σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα (συνήθως αδρανή). Οι μετρήσεις αυτές προσφέρουν ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες για φυσικές και χημικές μεταβολές που λαμβάνουν χώρα και που εκφράζονται με ενδόθερμες ή εξώθερμες διεργασίες ή μεταβολές στην θερμοχωρητικότητα. Η θερμοδυναμική μελετά δύο τύπους μεταφοράς ενέργειας: την θερμότητα και το έργο. Η θερμότητα μπορεί να οριστεί ως η ενέργεια που μεταφέρεται εξ αιτίας της διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ δύο συστημάτων. Η θερμότητα μεταφέρεται αυθόρμητα από το θερμό προς το ψυχρό σύστημα (Hatakeyama & Quinn, 1999).

Με τη Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης μετρείται η υαλώδης μετάπτωση, τα σημεία τήξης και βρασμού, ο χρόνος κρυστάλλωσης και η θερμοκρασία κρυστάλλωσης, το ποσοστό κρυσταλλικότητας, η θερμότητα τήξης και αντίδρασης, η ειδική θερμοχωρητικότητα, η οξειδωτική/θερμική σταθερότητα, ο ρυθμός και ο βαθμός σκλήρυνσης, η κινητική των αντιδράσεων, η καθαρότητα (Hatakeyama & Quinn, 1999).

Σημείο τήξης (Tm) είναι η θερμοκρασία στην οποία ένα κρυσταλλικό στερεό μετατρέπεται σε ένα ισοτροπικό υγρό. Από μία καμπύλη DSC το σημείο τήξης μιας χαμηλού μοριακού βάρους και υψηλής καθαρότητας ουσίας, μπορεί να προσδιορισθεί ως το σημείο τομής του

άκρου της κορυφής τήξης που προηγείται (π.χ. γραμμή ανόδου) με την προεκβολή της βασικής γραμμής. Στην περίπτωση ημικρυσταλλικών πολυμερών καταγράφεται μία ευρεία περιοχή τήξης. Στην περίπτωση αυτή ως σημείο τήξης προσδιορίζεται το σημείο υψηλότερης θερμοκρασίας της ενδόθερμης κορυφής τήξης, καθώς σε αυτήν την θερμοκρασία τήκονται οι πιο τέλειοι κρύσταλλοι. Κάθε υλικό έχει χαρακτηριστικό σημείο τήξης και έτσι μπορούν να ταυτοποιηθούν διαφορετικές μορφές του ίδιου πολυμερούς π.χ. το πολυαιθυλένιο μπορεί να είναι χαμηλής, μεσαίας και υψηλής πυκνότητας. Με τη φασματοσκοπία IR δεν φαίνονται οι διαφορές μεταξύ τους, καθώς οι δεσμοί (-C-C-) είναι ίδιοι σε όλες τις μορφές. Η διαφορά τους είναι η διαφορετική διεύθυνση των πολυμερικών αλυσίδων. Αυτή η διαφορά δίνει στο υλικό και διαφορετικές ιδιότητες, όπως η διαφορά στο σημείο τήξης μεταξύ διαφορετικών μορφών του PE. Με τη Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης γίνεται εύκολα ο διαχωρισμός μεταξύ των διαφορετικών μορφών πολυαιθυλενίου (Hatakeyama & Quinn, 1999).

1.9 Σκοπός της εργασίας

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής, είναι η μελέτη του φαινομένου “flavor scalping” 7 ενώσεων αρώματος οίνου από 2 πολυμερικά υλικά. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε μελέτη της ρόφησης του οξικού αιθυλεστέρα, της ισοαμυλικής αλκοόλης, του εξανικού αιθυλεστέρα, του οκτανικού αιθυλεστέρα, της α-τερπινεόλης, του οξικού φαινυλαιθυλεστέρα και του δεκανικού αιθυλεστέρα από δυο διαφορετικά πλαστικά υλικά συσκευασίας, το LDPE και το EVA σε σχέση με το χρόνο. Για τον προσδιορισμό των ενώσεων αυτών τόσο στο διάλυμα του μοντέλου οίνου, όσο και στο πλαστικό υλικό συσκευασίας εφαρμόσθηκε η μέθοδος εκχύλισης στερεάς φάσης σε συνδυασμό με αέρια χρωματογραφία-φασματομετρία μάζας (gas chromatography/mass spectrometry-GC/MS). Για την ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν πρότυπες καμπύλες των εν λόγω ενώσεων.

2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Υλικά-Αντιδραστήρια

- Τρυγικό οξύ αναλυτικής καθαρότητας $\geq 99,5$ % (Merck, Germany)
- Αιθανόλη αναλυτικής καθαρότητας $\geq 99,9$ % (Merck, Germany)
- Μεταδιθειώδες νάτριο αναλυτικής καθαρότητας $\geq 98,0$ % (Sigma Aldrich, Germany)
- Οξικός αιθυλεστέρας αναλυτικής καθαρότητας $\geq 99,5$ % (Fisher Scientific, UK)
- Οξικός φαινυλαιθυλεστέρας αναλυτικής καθαρότητας $\geq 97,0$ % (Sigma Aldrich, Germany)
- Εξανικός αιθυλεστέρας αναλυτικής καθαρότητας $\geq 99,5$ % (Fluka, Germany)
- Οκτανικός αιθυλεστέρας αναλυτικής καθαρότητας $\geq 99,9$ % (Sigma Aldrich, Germany)
- Δεκανικός αιθυλεστέρας αναλυτικής καθαρότητας $\geq 99,0$ % (Fluka, Germany)
- Ισοαμυλική αλκοόλη αναλυτικής καθαρότητας $\geq 99,9$ % (Merck, Germany)
- α-τερπινεόλη αναλυτικής καθαρότητας $\geq 90,0$ % (Fluka, Germany)
- χλωριούχο νάτριο αναλυτικής καθαρότητας $\geq 99,5$ % (Merck, Germany)
- Απεσταγμένο νερό

2.2 Συσκευές-όργανα

- Αέριος χρωματογράφος 7890A (Agilent Technologies, USA)-φασματογράφος μάζας 5975C, inert XL MSD (Agilent Technologies, USA)
- Φασματοφωτόμετρο IR (Spectrum BX, FT-IR system, Perkin Elmer, USA)
- Ηλεκτρονικό παχύμετρο, LTD EM-25 (INSIZE CO, USA)
- Συσκευή SPME (Supelco, USA)
- Στατό για SPME (Supelco, USA)
- Αναλυτικός ζυγός με ακρίβεια ζύγισης $\pm 0,0001$ g (Sartorius, Germany)
- Ίνα DVB/CAR/PDMS 50/30 μ m για SPME (Supelco, USA)
- Γυάλινα φιαλίδια των 20 mL, κατάλληλα για δειγματοληψία από το εσωτερικό διάκενο (headspace), με βιδωτό πώμα όπου προσαρμόζεται ειδικό septa PTFE (Supelco, USA)

- Θερμόμετρο επαφής για τη μέτρηση της θερμοκρασίας κατά την τεχνική SPME (Supelco, USA)
- Μαγνητικός αναδευτήρας (Supelco, USA)

2.3 Μέθοδοι

2.3.1 Παρασκευή διαλυμάτων εργασίας των ενώσεων αρώματος

Διάλυμα οξικού αιθυλεστέρα 100 mg/mL: Σε ογκομετρική φιάλη των 10 mL προστέθηκαν 1,109 mL πρότυπου οξικού αιθυλεστέρα και συμπληρώθηκε μέχρι τη χαραγή με διάλυμα μοντέλου οίνου διατηρημένου υπό ψύξη.

Διάλυμα ισοαμυλικής αλκοόλης 100 mg/mL: Σε ογκομετρική φιάλη των 10 mL προστέθηκαν 1,234 mL πρότυπης ισοαμυλικής αλκοόλης και συμπληρώθηκε μέχρι τη χαραγή με διάλυμα μοντέλου οίνου διατηρημένου υπό ψύξη.

Διάλυμα εξανικού αιθυλεστέρα 1 mg/mL: Σε ογκομετρική φιάλη των 5 ml προστέθηκαν 0,006 ml πρότυπου εξανικού αιθυλεστέρα και συμπληρώθηκε μέχρι τη χαραγή με αιθανολικό διάλυμα 12% v/v.

Διάλυμα οκτανικού αιθυλεστέρα 1mg/mL: Σε ογκομετρική φιάλη των 5ml προστέθηκαν 0,006 ml πρότυπου οκτανικού αιθυλεστέρα και συμπληρώθηκε μέχρι τη χαραγή με αιθανολικό διάλυμα 12% v/v.

Διάλυμα α-τερπινεόλης 1mg/mL: Σε ογκομετρική φιάλη των 5 mL προστέθηκαν 0,005 mL πρότυπης α-τερπινεόλης και συμπληρώθηκε μέχρι τη χαραγή με αιθανολικό διάλυμα 12% v/v.

Διάλυμα οξικού φαινυλαιθυλεστέρα 1mg/mL: Σε ογκομετρική φιάλη των 5 mL προστέθηκαν 0,005 mL πρότυπου οξικού φαινυλαιθυλεστέρα και συμπληρώθηκε μέχρι τη χαραγή με αιθανολικό διάλυμα 12% v/v.

Διάλυμα δεκανικού αιθυλεστέρα 1mg/mL: Σε ογκομετρική φιάλη των 5 mL προστέθηκαν 0,006 mL πρότυπου δεκανικού αιθυλεστέρα και συμπληρώθηκε μέχρι τη χαραγή με αιθανολικό διάλυμα 12% v/v.

Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των οσμηρών πτητικών ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρασκευή του πρότυπου διαλύματος αναφέρονται στον **Πίνακα 1**.

2.3.2 Παρασκευή διαλύματος μοντέλου οίνου

Σε ογκομετρική φιάλη των 1000 mL προστέθηκαν 5g τρυγικού οξέος (5g/L), 0,1785g μεταδιθειώδους νατρίου (100 mg/L) και 120 mL αιθανόλης (12%). Ακολούθησε η ανάδευση του διαλύματος μέχρι την πλήρη διάλυση του τρυγικού οξέος. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ρύθμιση του pH στην τιμή 3,6 με χρήση πυκνού διαλύματος NaOH 6M. Στη συνέχεια προστέθηκαν 0,200 mL διαλύματος οξικού αιθυλεστέρα (100 mg/mL), 0,200 mL διαλύματος ισοαμυλικής αλκοόλης (100 mg/mL), 0,800 mL διαλύματος εξανικού αιθυλεστέρα (1 mg/mL), 0,200mL διαλύματος οκτανικού αιθυλεστέρα (1 mg/mL), 0,400 mL διαλύματος α-τερπινεόλης (1 mg/mL), 1,500 mL διαλύματος οξικού φαινυλαιθυλεστέρα (1 mg/mL) και 3 mL διαλύματος δεκανικού αιθυλεστέρα (1 mg/mL). Η ογκομετρική φιάλη συμπληρώθηκε μέχρι τη χαραγή με απεσταγμένο νερό διατηρημένο υπό ψύξη. Οι τελικές συγκεντρώσεις των ενώσεων σε ppm φαίνονται στον **Πίνακα 1**.

Πίνακας 1: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των ενώσεων αρώματος και τελικές συγκεντρώσεις αυτών στο μοντέλο οίνου.

Ενώσεις Αρώματος	Μοριακό Βάρος(mol/l)	Σημείο Ζέσεως(°C)	Πυκνότητα (g/ml)	Διαλυτότητα στο νερό (mg/l, 25°C)	Δ/τα σε άλλους δ/τες	Τελική συγκέντρωση (ppm)
Οξικός Αιθυλεστέρας	88,106	76,5-77,5	0,902	8.00E+04	Αιθανόλη, Γλυκερίνη	20
Ισοαμυλική Αλκοόλη	88,150	131-133	0,810	2.67E+04	Αιθανόλη, Ακετόνη, Διαιθυλεθέρα	20
Εξανικός Αιθυλεστέρας	144,214	166-168	0,869	629	Αλκοόλες, Έλαια	0,8
Οκτανικός Αιθυλεστέρας	172,268	206-208	0,867	70,1	Αλκοόλες, Έλαια	0,2
α-τερπινεόλη	154,253	214-218	0,93	710	Αλκοόλες, Έλαια	0,4
Οξικός Φαινυλαιθυλεστέρας	164,204	238-239	1,032	710,8	Αλκοόλες	1,5
Δεκανικός Αιθυλεστέρας	200,322	241-245	0,862	15,9	Αιθανόλη, Έλαια	3

2.3.3 Παρασκευή δειγμάτων

Για τη μελέτη της ρόφησης των ενώσεων αρώματος του μοντέλου οίνου σε πλαστικά υλικά συσκευασίας χρησιμοποιήθηκαν δυο διαφορετικά υλικά, LDPE (πάχους 42 μm και EVA

(πάχους 26 μm). Οι μεμβράνες των πλαστικών υλικών συσκευασίας που αναλύθηκαν είχαν διαστάσεις 8×3,5 (cm). Το διάλυμα του μοντέλου οίνου χωρίστηκε ισόποσα σε γυάλινα φιαλίδια των 20ml με βιδωτό πώμα. Σε κάθε φιαλίδιο τοποθετήθηκε κομμάτι πολυμερικού υλικού διαστάσεων 8×3,5 (cm), με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να έρχεται σε επαφή όλη η επιφάνειά του με το διάλυμα του μοντέλου οίνου και ακολούθησε αεροστεγές κλείσιμο. Τα φιαλίδια αποθηκεύτηκαν σε θερμοκρασία δωματίου σε σκιερό μέρος για 102 ημέρες και γινόταν λήψη δείγματος ανά 3 μέρες για το πρώτο διάστημα των 67 ημερών και ανά 7 ημέρες για το υπόλοιπο διάστημα. Κάθε φιαλίδιο χρησιμοποιήθηκε μια φορά και πραγματοποιήθηκαν 2 επαναλήψεις. Για την ανάλυση πραγματοποιήθηκε λήψη δείγματος μοντέλου οίνου και πλαστικού υλικού συσκευασίας.

2.3.4 Επιλογή των κατάλληλων συνθηκών ανάλυσης για τη μέθοδο SPME

2.3.4.1 Επιλογή της καταλληλότερης ίνας

Η πολικότητα και το μοριακό βάρος των πτητικών συστατικών που απαντούν στο εξεταζόμενο δείγμα παίζουν καθοριστικό ρόλο στο είδος της SPME ίνας που πρέπει να χρησιμοποιηθεί, καθώς στα διαφορετικής πολικότητας υλικά που φέρει αυτή, προσροφώνται διαφορετικές ομάδες πτητικών ενώσεων (Achouri, et al., 2006).

Η ίνα DVB/CAR/PDMS συνδυάζει τα χαρακτηριστικά της CAR/PDMS ίνας και τις ιδιότητες του επιπλέον στρώματος PDMS/DVB. Το υλικό DVB θεωρείται ιδανικό για τη συγκράτηση μέσης πτητικότητας οσμηρών ενώσεων. Από την άλλη, το στρώμα CAR/PDMS περιέχει το υλικό Carboxen (CAR), το οποίο αποτελείται από μικρο-, μεσο- (200–5000 nm) και μακροπόρους (>5000 nm) με συνέπεια να είναι εφικτό να συγκρατηθούν πτητικές ενώσεις με μικρό μοριακό βάρος. Τέλος, το υλικό PDMS παρουσιάζει καλή ικανότητα προσρόφησης των μη πολικών πτητικών ενώσεων (Ho, et al., 2006).

Έτσι, λαμβάνοντας υπόψη τα στοιχεία της βιβλιογραφίας, ως η καταλληλότερη ίνα για τη μελέτη της συμπεριφοράς των μελετώμενων οσμηρών πτητικών ενώσεων επιλέχθηκε η DVB/CAR/PDMS 50/30 μm . Η ίνα πριν τη χρησιμοποίησή της, υποβλήθηκε σε εξισορρόπηση (κοντισιονάρισμα) σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή (250 °C για 1 ώρα). Στόχος της εξισορρόπησης των ινών είναι η απομάκρυνση ουσιών που πιθανόν

έχουν δεσμευθεί από το περιβάλλον ή/και συγκρατηθεί από προηγούμενες δοκιμές και μειώνουν την αποδοτικότητά της (Achouri, et al., 2006), (Ho, et al., 2006).

2.3.4.2 Επιλογή της βέλτιστης θερμοκρασίας

Για την εύρεση της βέλτιστης θερμοκρασίας μελετήθηκαν διαφορετικές θερμοκρασίες (**45, 50, 55 °C**) παραμονής της ίνας στην υπερκείμενη αέρια φάση για 10, 15, 20, 30, 40, 60 min με χρήση της ίνας DVB/CAR/PDMS σε 5 ml δείγματος. Προηγήθηκε εξισορρόπηση του δείγματος για 10 min. Με βάση τα παραπάνω, επιλέχθηκε ως βέλτιστη θερμοκρασία για το δείγμα μοντέλου οίνου κατά την εκτέλεση όλων των αεριοχρωματογραφικών αναλύσεων οι 45 °C. Αντίστοιχα για την επιλογή της βέλτιστης θερμοκρασίας για το πλαστικό υλικό συσκευασίας μελετήθηκαν διαφορετικές θερμοκρασίες (**45, 55, 65, 75, 80, 85 °C**) παραμονής της ίνας στην υπερκείμενη αέρια φάση για 20, 30, 40, 60, 120 min με χρήση της ίνας DVB/CAR/PDMS. Προηγήθηκε εξισορρόπηση του δείγματος για 10 min. Τελικά επιλέχθηκε ως βέλτιστη θερμοκρασία για το δείγμα του μοντέλου οίνου οι **45 °C** και για το πλαστικό υλικό συσκευασίας οι **85 °C**.

2.3.4.3 Επιλογή του βέλτιστου όγκου δείγματος

Διαφορετικές ποσότητες δείγματος μοντέλου οίνου (**0,5, 1, 2, 5, 7,5, 10 mL**) τοποθετήθηκαν σε φιαλίδια SPME των 20 mL στους 45°C, η διάρκεια της δειγματοληψίας ήταν 20 min και έγινε με χρησιμοποίηση της ίνας DVB/CAR/PDMS. Προηγήθηκε εξισορρόπηση του δείγματος για 10 min. Τελικά επιλέχθηκε ως βέλτιστος όγκος δείγματος τα **5 mL**.

2.3.4.4 Επιλογή της βέλτιστης συγκέντρωσης άλατος

Διαφορετικές συγκεντρώσεις **NaCl (0, 10, 7,5, 15, 20 % w/v)** τοποθετήθηκαν σε φιαλίδια SPME των 20 ml στους 45, 50, 55 °C, η διάρκεια της δειγματοληψίας ήταν 20 min και έγινε με χρησιμοποίηση της ίνας DVB/CAR/PDMS. Προηγήθηκε εξισορρόπηση του δείγματος για 10 min. Τελικά επιλέχθηκε ως βέλτιστη συγκέντρωση άλατος το **NaCl 10 % w/v**.

2.3.4.5 Επιλογή του βέλτιστου χρόνου δειγματοληψίας

Αφού επιτευχθεί ισορροπία ανάμεσα στη συγκέντρωση της πτητικής ένωσης στην υπερκείμενη αέρια φάση και στο δείγμα η ίνα εισέρχεται στον υπερκείμενο χώρο για να γίνει δειγματοληψία. Ωστόσο, η εισαγωγή της ίνας στην υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος ενδέχεται να προκαλέσει διατάραξη της υπάρχουσας ισορροπίας εξαιτίας της προσρόφησης σε αυτήν μέρους των οσμηρών πτητικών ενώσεων της υπερκείμενης αέριας φάσης με συνέπεια το σύστημα να οδηγείται σε μια νέα ισορροπία. Η διάρκεια της δειγματοληψίας καθορίζει το βαθμό στον οποίο θα συμβεί αυτό. Έτσι, όταν στόχος εφαρμογής της SPME τεχνικής είναι ο προσδιορισμός όλης της ποσότητας των πτητικών οσμηρών ενώσεων που περιέχεται στο δείγμα, τότε η ίνα πρέπει να παραμείνει στην υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος μέχρι την επίτευξη σταθερής κατάστασης μεταξύ των τριών φάσεων (Jung & Ebeler, 1982), (Roberts, et al., 2000).

Για την εύρεση του βέλτιστου χρόνου δειγματοληψίας για το δείγμα μοντέλου οίνου μελετήθηκαν διαφορετικοί χρόνοι (**10, 15, 20, 30, 40, 60 min**) παραμονής της ίνας στην υπερκείμενη αέρια φάση στους 40, 45, 50, 55 °C, με χρήση της ίνας DVB/CAR/PDMS σε 5 ml δείγματος. Προηγήθηκε εξισορρόπηση του δείγματος για 10 min. Με βάση τα παραπάνω, επιλέχθηκε η δειγματοληψία με την ίνα για το δείγμα μοντέλου οίνου κατά την εκτέλεση όλων των αεριοχρωματογραφικών αναλύσεων να έχει διάρκεια 20 min. Η επιλογή του συγκεκριμένου χρόνου δειγματοληψίας βασίστηκε στο γεγονός ότι στόχος της παρούσας εργασίας αποτελούσε ο ποσοτικός προσδιορισμός των πτητικών οσμηρών ενώσεων του μοντέλου οίνου κατά την αλληλεπίδρασή του με την πλαστική συσκευασία. Ωστόσο, ο απαιτούμενος χρόνος δειγματοληψίας προκειμένου να κορεστεί η ίνα ποικίλει για κάθε πρότυπη πτητική ένωση και εξαρτάται σε υψηλό βαθμό από τη χημική φύση των υπό ανάλυση πτητικών ενώσεων. Αντίστοιχα για την επιλογή του βέλτιστου χρόνου δειγματοληψίας για το πλαστικό υλικό συσκευασίας μελετήθηκαν διαφορετικοί χρόνοι (**20, 30, 40, 60, 120 min**) παραμονής της ίνας στην υπερκείμενη αέρια φάση στους 45, 55, 65, 75, 80, 85 °C με χρήση της ίνας DVB/CAR/PDMS. Προηγήθηκε εξισορρόπηση του δείγματος για 10 min. Τελικά επιλέχθηκε ως βέλτιστος χρόνος δειγματοληψίας για το δείγμα του πλαστικού υλικού συσκευασίας τα **30 min**.

2.3.4.6 Επιλογή του βέλτιστου χρόνου εξισορρόπησης του δείγματος

Η τεχνική της αεριοχρωματογραφικής ανάλυσης με τη μέθοδο SPME βασίζεται στην επίτευξη ισορροπίας ανάμεσα στη συγκέντρωση του υπό ανάλυση συστατικού στο δείγμα και στην αντίστοιχη συγκέντρωση αυτού στην υπερκείμενη αέρια φάση (Achouri, et al., 2006).

Για το λόγο αυτό απαιτείται σωστή επιλογή του χρόνου εξισορρόπησης του δείγματος πριν τη δειγματοληψία. Για την εύρεση του βέλτιστου χρόνου εξισορρόπησης του μοντέλου οίνου μελετήθηκαν διαφορετικοί χρόνοι (**0, 5, 10, 15 min**) παραμονής του δείγματος στους 45°C. Η διάρκεια της δειγματοληψίας ήταν 20 min και έγινε με χρησιμοποίηση της ίνας DVB/CAR/PDMS σε 5 mL δείγματος. Τελικά επιλέχθηκε ως βέλτιστος χρόνος εξισορρόπησης του δείγματος τα **10 min**.

2.3.4.7 Επιλογή βέλτιστων συγκεντρώσεων των ενώσεων αρώματος

Διαφορετικές συγκεντρώσεις των ενώσεων αρώματος μελετήθηκαν με σκοπό η τελική επιλογή να προσομοιάζει αφενός στις πραγματικές συγκεντρώσεις των ενώσεων αρώματος στον οίνο και αφετέρου να είναι εφικτός ο ταυτόχρονος ποσοτικός προσδιορισμός τους. Κάθε ένωση διαθέτει διαφορετικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και η ίνα παρουσιάζει διαφορετική συγγένεια προς κάθε χημική τάξη ενώσεων ανάλογα με το υλικό κατασκευής της. Επιπλέον λόγω του μικρού όγκου της επίστρωσης της ίνας στην SPME, υπάρχει περιορισμένος αριθμός θέσεων προσρόφησης στην ίνα και υπό ορισμένες συνθήκες, η ίνα μπορεί να κορεστεί. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ανταγωνιστικότητας των ενώσεων για να προσροφηθούν από την ίνα.

Υπό αυτές τις συνθήκες, η ακριβής ποσοτικοποίηση είναι δύσκολη, ιδιαίτερα όταν μελετώνται πολύπλοκες μίξεις. Για να αποτραπεί αυτό το φαινόμενο, κάθε ένωση μελετήθηκε ξεχωριστά σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, για να βρεθεί η ελάχιστη και η μέγιστη συγκέντρωση, η οποία μπορεί να προσδιοριστεί με την χρήση της ίνας (**βλ. πίνακα 2**).

Πίνακας 2: Η μέγιστη και η ελάχιστη συγκέντρωση που δύναται να προσδιοριστεί με τη χρήση της ίνας

Ενώσεις Αρώματος	C _{min} (ppm)	C _{max} (ppm)
Οξικός αιθυλεστέρας	1,5	120
Ισοαμυλική αλκοόλη	0,4	130
Εξανικός αιθυλεστέρας	0,006	3
Οκτανικός αιθυλεστέρας	0,0009	2,5
Α-τερπινεόλη	0,002	2
Οξικός φαινυλαιθυλεστέρας	0,02	10
Δεκανικός αιθυλεστέρας	0,01	4

Για τον ίδιο σκοπό, στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε και μια σειρά δοκιμών με διαφορετικά μίγματα των 7 ενώσεων. Τα διαφορετικά μίγματα συγκεντρώσεων των ενώσεων αρώματος παρατίθενται στον **πίνακα 3**. Τελικά για τον ποσοτικό προσδιορισμό των ενώσεων αρώματος του μοντέλου οίνου χρησιμοποιήθηκε το **Μίγμα C8**.

Πίνακας 3: Διαφορετικά μίγματα συγκεντρώσεων των ενώσεων αρώματος που μελετήθηκαν.

Ενώσεις Αρώματος	C1 (ppm)	C2 (ppm)	C3 (ppm)	C4 (ppm)	C5 (ppm)	C6 (ppm)	C7 (ppm)	C8 (ppm)
Οξικός Αιθυλεστέρας	75	75	90	75	38	40	40	20
Ισοαμυλική αλκοόλη	60	30	0	0	0	20	20	20
Εξανικός αιθυλεστέρας	1,5	1,5	1,8	1,5	1,5	0,5	0,5	0,8
Οκτανικός αιθυλεστέρας	1,5	1,5	1,8	1,5	3	0,2	0,2	0,2
α-τερπινεόλη	19	19	0	0	0	15	2	0,4
Οξικός φαινυλαιθυλεστέρας	30	1,5	0	0	0	1,5	1,5	1,5
Δεκανικός Αιθυλεστέρας	1,5	1,5	1,8	1,5	0,8	1	1	3

2.3.5 Προσδιορισμός των ενώσεων αρώματος με τη μέθοδο SPME-GC/MS

Η αεριοχρωματογραφική ανάλυση των διαφόρων δειγμάτων με τη μέθοδο της μικροεκχύλισης στερεής φάσης πραγματοποιήθηκε αφού προηγουμένως καθορίστηκαν οι βέλτιστες συνθήκες διεξαγωγής της. Για το λόγο αυτό, πραγματοποιήθηκε μια σειρά δοκιμών ώστε να καταστεί δυνατός ο καλύτερος διαχωρισμός των πτητικών ενώσεων στο μικρότερο δυνατό χρόνο. Τελικά, κατά το διαχωρισμό χρησιμοποιήθηκε τριχοειδής στήλη DB-5MS μήκους 60 m, εσωτερικής διαμέτρου 0,320 mm και πάχους υμενίου στατικής φάσης 1μm (Agilent, USA). Παράλληλα, διατηρήθηκαν οι ακόλουθες συνθήκες:

- ✓ Θερμοκρασία διάταξης έγχυσης 270°C
- ✓ Πρόγραμμα βαθμωτής θερμοκρασίας για το δείγμα του μοντέλου οίνου: αρχική θερμοκρασία 40°C, παραμονή στην αρχική θερμοκρασία για 5 min, στην συνέχεια αύξηση της θερμοκρασίας με ρυθμό 15°C/min μέχρι τους 110°C, κατόπιν αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 170°C με ρυθμό 30°C/min, έπειτα αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 210°C με ρυθμό 10°C/min, μετά αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 260°C με ρυθμό 25°C/min και παραμονή για 3 min.
- ✓ Πρόγραμμα βαθμωτής θερμοκρασίας για το δείγμα του πλαστικού υλικού συσκευασίας: αρχική θερμοκρασία 40°C, παραμονή στην αρχική θερμοκρασία για 5 min, στην συνέχεια αύξηση της θερμοκρασίας με ρυθμό 15°C/min μέχρι τους 70°C, κατόπιν αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 170°C με ρυθμό 35°C/min, έπειτα αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 190°C με ρυθμό 7°C/min, μετά αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 210°C με ρυθμό 5°C/min, στη συνέχεια αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 260°C με ρυθμό 10°C/min και παραμονή για 3 min.
- ✓ Liner 0.75mm I.D. (Supelco, USA)
- ✓ Split Ratio 10:1
- ✓ Split Flow 15 ml/min
- ✓ Solvent delay 6 min
- ✓ MS source 230-250 °C
- ✓ MS quad 150-200 °C

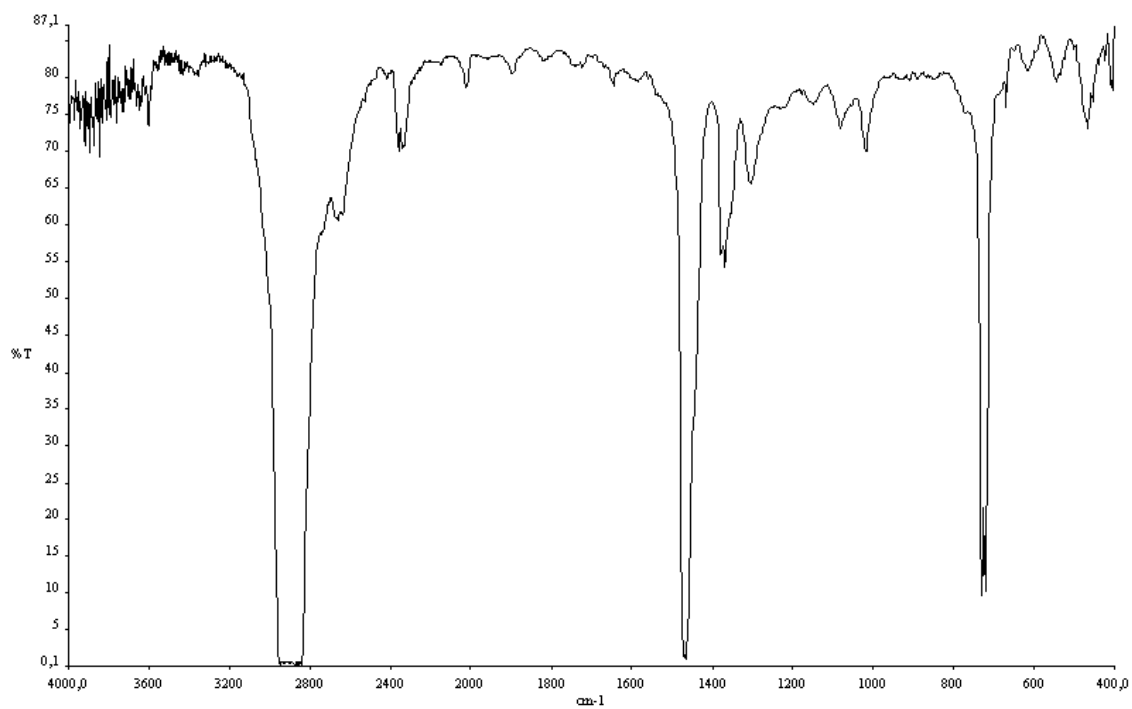
Σε φιαλίδιο SPME των 20 mL, τοποθετήθηκαν 5 mL δείγματος μοντέλου οίνου και 0,5g NaCl και το φιαλίδιο πωματίστηκε με κατάλληλο septum. Όσο αφορά το δείγμα του μοντέλου οίνου, μετά από ανάδευση 10 min στους 45°C ακολούθησε εισαγωγή της ίνας στην υπερκείμενη αέρια φάση στην οποία παρέμεινε για 20 min. Κατόπιν, η ίνα εκτέθηκε στο ρεύμα του φέροντος αερίου του αεριοχρωματογράφου στους 270°C για 10 min, ώστε να εκροφηθούν από αυτήν τα προσροφημένα πτητικά συστατικά.

Όμοια διαδικασία ακολουθήθηκε και κατά την ανάλυση του πλαστικού υλικού συσκευασίας, με μόνη διαφορά ότι, κατά την προετοιμασία των δειγμάτων αυτών, η ίνα εκτέθηκε στην υπερκείμενη αέρια φάση για 30 min στους 85°C. Κάθε φιαλίδιο αναλύθηκε μια φορά, ενώ η ανάλυση κάθε δείγματος έγινε δυο φορές τουλάχιστον. Παράλληλα πραγματοποιήθηκε και ανάλυση του δείγματος αναφοράς (μοντέλο οίνου, χωρίς την προσθήκη του πλαστικού υλικού συσκευασίας). Η ταυτοποίηση της κάθε ένωσης έγινε με βάση το χρόνο συγκράτησής της από τη χρησιμοποιούμενη στήλη και με σύγκριση των χρόνων κατακράτησης των πρότυπων ενώσεων.

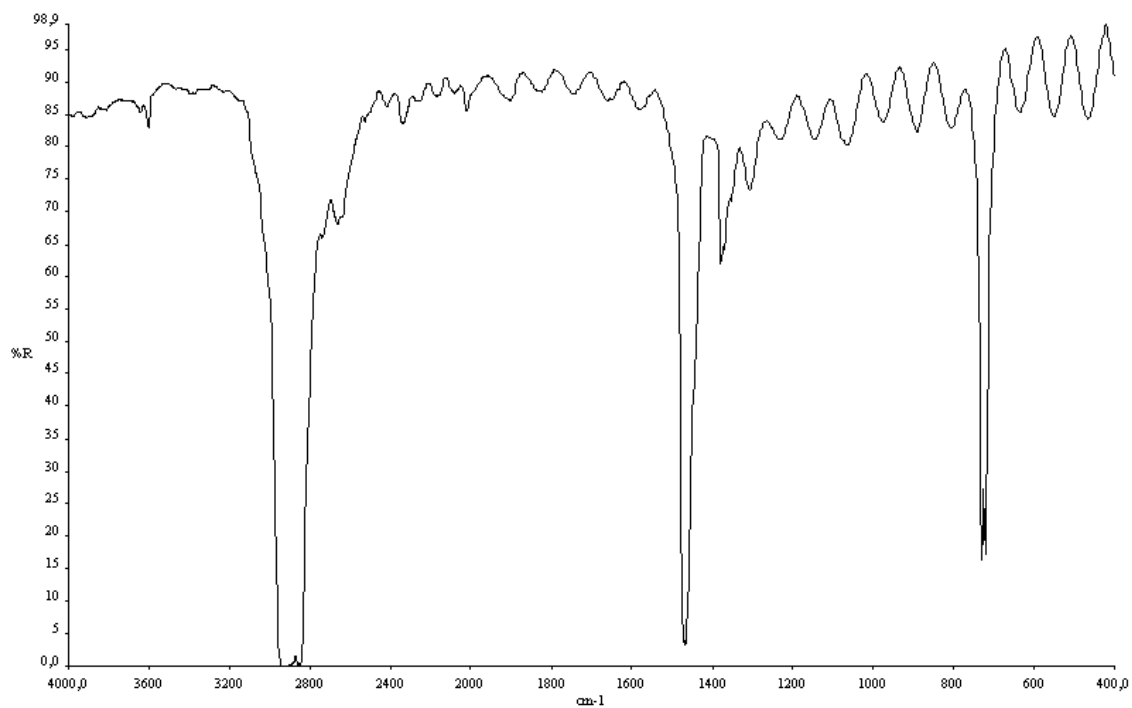
2.4 Έλεγχος των πολυμερικών υλικών

2.4.1 Ταυτοποίηση της δομής των πολυμερικών υλικών

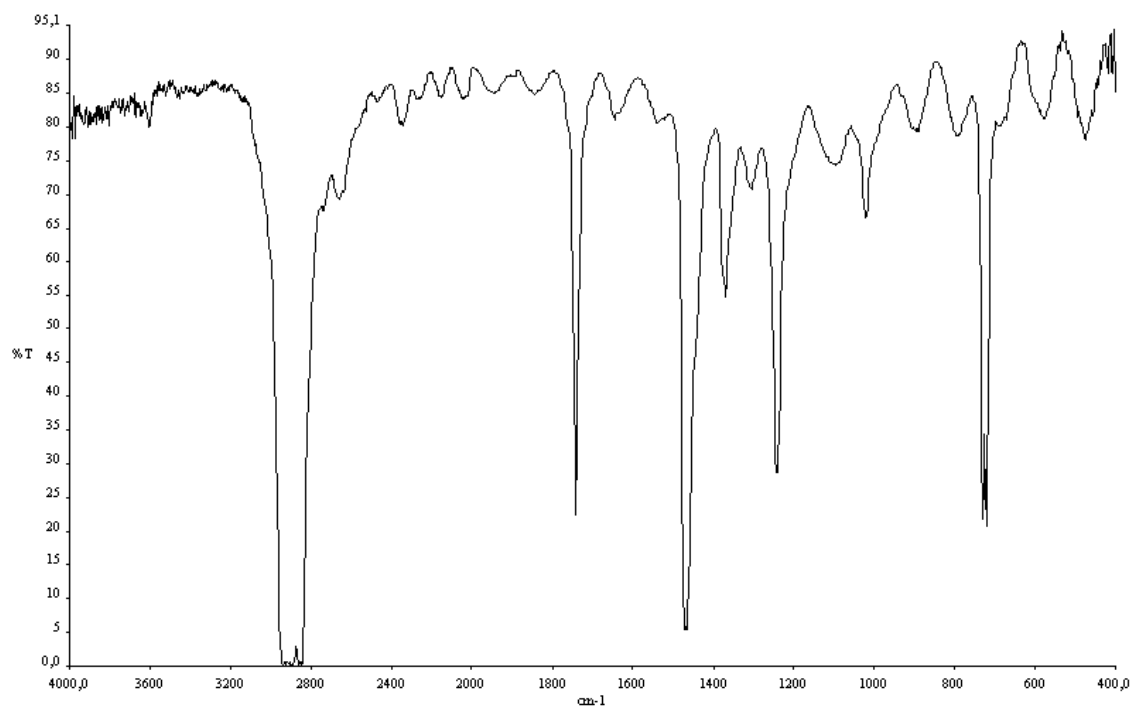
Ένα κομμάτι διαστάσεων 3x3cm των δυο πλαστικών υλικών συσκευασίας τοποθετήθηκε στην υποδοχή του οργάνου Perkin Elmer Spectrum RX FT-IR System και λήφθηκαν τα φάσματα του υλικού (περιοχή σάρωσης 4000-400 cm^{-1}). Ακολούθησε η σύγκριση των φασμάτων αυτών με πρότυπα φάσματα και επιβεβαιώθηκε πως πρόκειται για τα υλικά LDPE και EVA. Τα φάσματα των δυο υλικών, καθώς και τα πρότυπα φάσματα παρατίθενται στη συνέχεια.



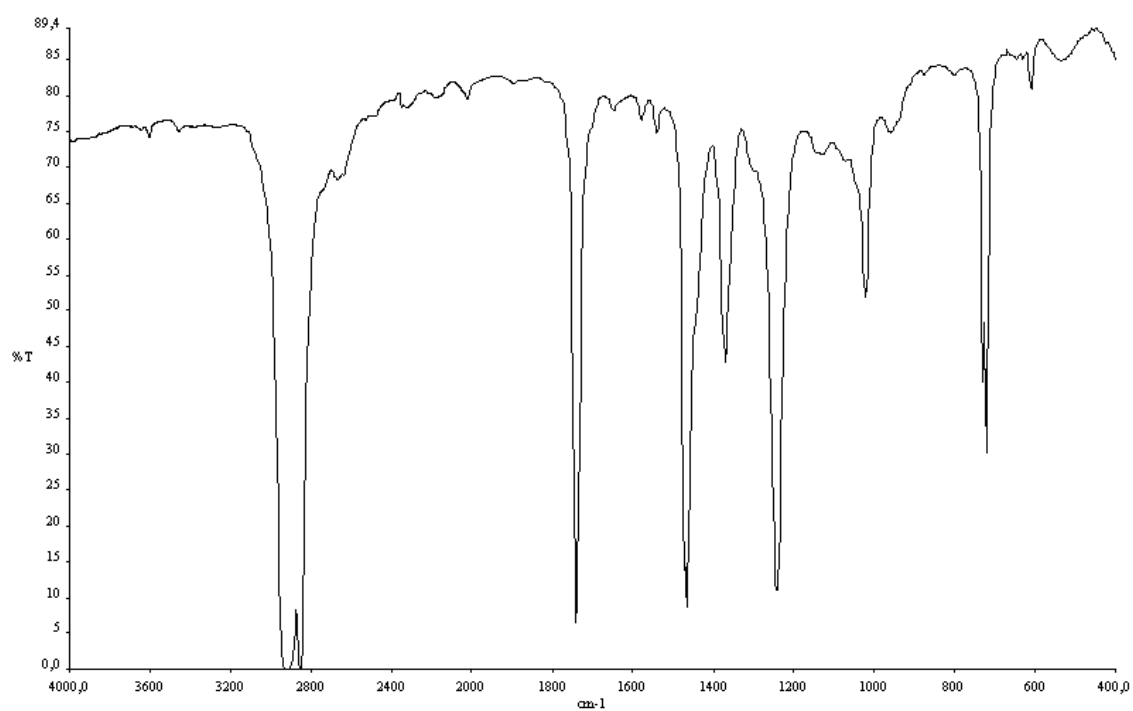
Εικόνα 20: Φάσμα υλικού 1



Εικόνα 21: Πρότυπο Φάσμα LDPE



Εικόνα 22: Φάσμα υλικού 2



Εικόνα 23: Πρότυπο φάσμα EVA

2.4.2 Μέτρηση του πάχους των υλικών

Για την μέτρηση του πάχους των δυο πολυμερικών υλικών πραγματοποιήθηκαν 5 λήψεις δείγματος από τα πολυμερικά υλικά διαστάσεων 3x3 cm και η μέτρηση του πάχους τους πραγματοποιήθηκε με ηλεκτρονικό παχύμετρο. Ο μέσος όρος των μετρήσεων αυτών για το **LDPE** βρέθηκε **42 μm** , ενώ αντίστοιχα **EVA** βρέθηκε **26 μm** .

2.5 Στατιστική ανάλυση

Για τη στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε το στατιστικό πρόγραμμα spss version 22. Για τον έλεγχο της γραμμικής συσχέτισης μεταξύ των συγκεντρώσεων των 7 ενώσεων αρώματος και του χρόνου χρησιμοποιήθηκε ο συντελεστής συσχέτισης Pearson (**βλ. κεφάλαιο 3.3**). Για τη σύγκριση των 2 πλαστικών υλικών συσκευασίας LDPE και EVA, σε σχέση με την τάση τους για ρόφηση, χρησιμοποιήθηκε το t-test (**βλ. κεφάλαια 3.4-3.10**). Για να χρησιμοποιηθεί ο έλεγχος του t-test, ελέγχθηκε η υπόθεση της κανονικότητας. Η υπόθεση της κανονικότητας δεν απορριπτόταν για τιμή $p > 0,05$ (επίπεδο σημαντικότητας 5%). Όπου οι προϋποθέσεις για παραμετρικό έλεγχο δεν πληρούνταν χρησιμοποιήθηκαν οι μη παραμετρικοί έλεγχοι Mann Whitney. Για τη σύγκριση 7 ενώσεων αρώματος μεταξύ τους, χρησιμοποιήθηκε ο μη παραμετρικός έλεγχος των Kruskal Wallis (**βλ. κεφάλαια 3.11-3.12**).

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Έλεγχος γραμμικότητας

Η υψηλή ευαισθησία των διαφόρων τύπων ινών SPME για τις περισσότερες ενώσεις εξασφαλίζει αξιόπιστα αποτελέσματα (μέσα στη γραμμική περιοχή) σε συγκεντρώσεις μικρότερες από 1 ppm. Ωστόσο, όταν η αεριοχρωματογραφική ανάλυση πραγματοποιείται σε δείγματα με ενώσεις που διαθέτουν διαφορετικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και συνεπώς διαφορετική συγγένεια προς την ίνα, κρίνεται απαραίτητος ο έλεγχος της γραμμικότητας. Αν λοιπόν η πτητική ένωση που προσδιορίζουμε με την SPME τεχνική βρίσκεται εκτός της γραμμικής περιοχής τότε τα αποτελέσματα των μετρήσεων δεν είναι αξιόπιστα, αφού κάθε αύξηση της συγκέντρωσης της ένωσης που μελετάται στον υπερκείμενο χώρο δεν αναλογεί σε αντίστοιχη αύξηση του εμβαδού της κορυφής που καταγράφεται. Για το σκοπό αυτό, κατασκευάστηκαν καμπύλες αναφοράς για κάθε πτητική οσμηρή ένωση του δείγματος του μοντέλου οίνου. Η γραμμικότητα των αποτελεσμάτων κάθε οσμηρής πτητικής ένωσης ελέγχθηκε σε ένα εύρος συγκεντρώσεων και η όλη διαδικασία επαναλήφθηκε για κάθε συγκέντρωση 2 φορές. Ο **Πίνακας 4** που ακολουθεί παρουσιάζει το εύρος των συγκεντρώσεων, τις γραμμικές εξισώσεις, και το συντελεστή διακύμανσης r^2 για κάθε ένωση. Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα σχεδόν όλες οι πτητικές οσμηρές ενώσεις που μελετήθηκαν βρίσκονται μέσα στη γραμμική περιοχή.

Πίνακας 4: Διάφορες παράμετροι των καμπυλών βαθμονόμησης των πτητικών οσμηρών ενώσεων του μοντέλου οίνου κατά την αεριοχρωματογραφική ανάλυση με την μέθοδο SPME

Ενώσεις Αρώματος	Εύρος συγκεντρώσεων (ppm)	Τύπος γραμμικής εξίσωσης	r^2
Οξικός αιθυλεστέρας	0,5-40	$y=2E+06x+595232$	0,9993
Ισοαμυλική αλκοόλη	0,5-50	$y=2E+06x-2E+06$	0,9992
Εξανικός αιθυλεστέρας	0,1-2,5	$y=1E+08x+805608$	0,9950
Οκτανικός αιθυλεστέρας	0,002-0,4	$y=7E+08x+1E+07$	0,9999
α-τερπινεόλη	0,05-2	$y=3E+07x-959136$	0,9991
Οξικός φαινυλαιθυλεστέρας	0,5-8	$y=6E+07x-1E+07$	0,9995
Δεκανικός αιθυλεστέρας	0,05-3,5	$y=2E+08x+1E+07$	0,9997

3.2 Έλεγχος επαναληψιμότητας της μεθόδου

Μετά την επιλογή των βέλτιστων συνθηκών δειγματοληψίας και ανάλυσης (5 mL δείγματος, χρόνος εξισορρόπησης 10 min και χρόνος δειγματοληψίας 20 min) προσδιορίστηκε και η επαναληψιμότητα της μεθόδου. Για το λόγο αυτό αναλύθηκε 10 φορές το ίδιο δείγμα και στη συνέχεια υπολογίστηκε η σχετική τυπική απόκλιση των πειραματικών μετρήσεων, η οποία αποτελεί μέτρο της επαναληψιμότητας της μεθόδου. Στους **πίνακες 4** και **5** που ακολουθούν παρουσιάζονται οι αριθμητικοί μέσοι όροι (X), οι τυπικές αποκλίσεις (SD) και οι σχετικές τυπικές αποκλίσεις (RSD) κάθε ένωσης ξεχωριστά στο δείγμα του μοντέλου οίνου και του πλαστικού υλικού συσκευασίας αντίστοιχα.

Πίνακας 5: Οι μέσοι όροι($\bar{x}$), οι τυπικές αποκλίσεις(SD) και οι σχετικές τυπικές αποκλίσεις(RSD) των τιμών για το δείγμα του μοντέλου οίνου. Όπου $RSD = (SD/\bar{x}) \times 100$

Ενώσεις Αρώματος	Μέσος όρος ($\bar{x}$)	Τυπική απόκλιση (SD)	Σχετική τυπική Απόκλιση (RSD)
Οξικός Αιθυλεστέρας	18,6	0,8	4,3
Ισοαμυλική Αλκοόλη	35	2,1	6
Εξανικός Αιθυλεστέρας	0,25	0,03	12
Οκτανικός Αιθυλεστέρας	0,05	0,01	20
α-τερπινεόλη	1,2	0,1	8,3
Οξικός Φαινυλαιθυλεστέρας	0,72	0,07	9,7
Δεκανικός Αιθυλεστέρας	0,23	0,05	21,7

Πίνακας 6: Οι μέσοι όροι($\bar{x}$), οι τυπικές αποκλίσεις(SD) και οι σχετικές τυπικές αποκλίσεις(RSD) των τιμών για το δείγμα του πλαστικού υλικού συσκευασίας. Όπου $RSD = (SD/\bar{x}) \times 100$

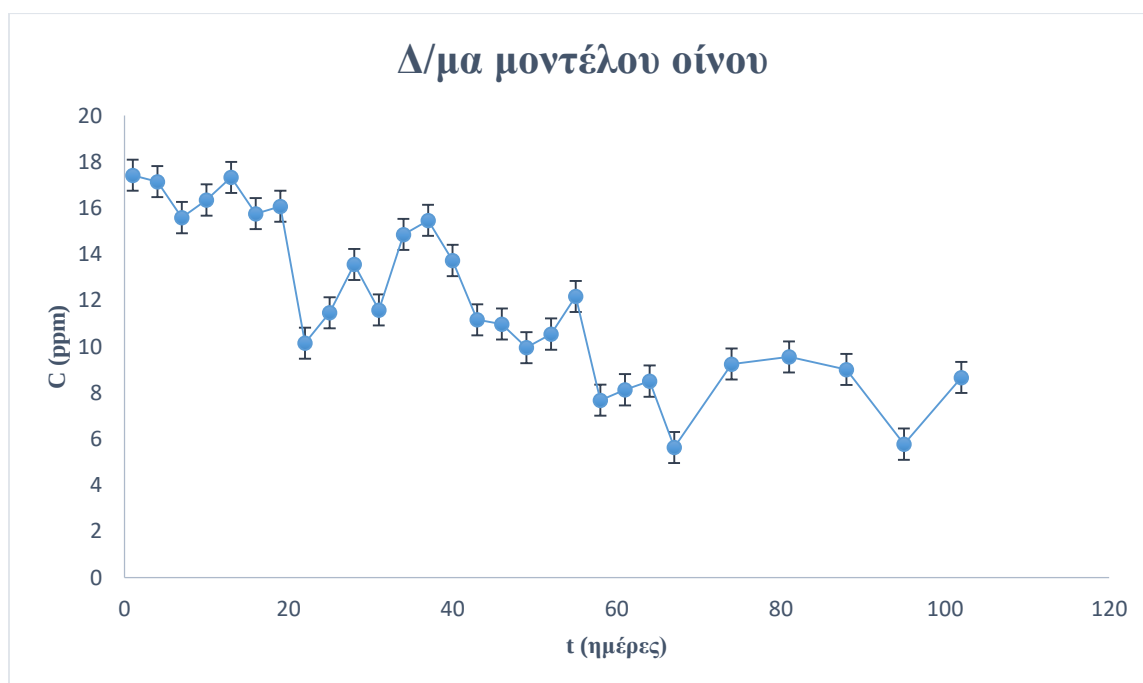
Ενώσεις Αρώματος	Μέσος Όρος ($\bar{x}$)	Τυπική Απόκλιση (SD)	Σχετική Τυπική Απόκλιση (RSD)
Οξικός Αιθυλεστέρας	1,2	0,1	8,3
Ισοαμυλική Αλκοόλη	3	0,4	13,3
Εξανικός Αιθυλεστέρας	0,32	0,06	18,8
Οκτανικός Αιθυλεστέρας	0,1	0	0
α-τερπινεόλη	2	0,2	10
Οξικός Φαινυλαιθυλεστέρας	2,6	0,1	3,8
Δεκανικός Αιθυλεστέρας	3,3	0,1	3

3.3 Μελέτη της ρόφησης των 7 ενώσεων αρώματος σε σχέση με το χρόνο για τα πολυμερή LDPE και EVA αντίστοιχα

3.3.1 Μελέτη της ρόφησης του οξικού αιθυλεστέρα από το LDPE

Σύμφωνα με το διάγραμμα της συγκέντρωσης του οξικού αιθυλεστέρα στο διάλυμα του μοντέλου οίνου σε συνάρτηση με το χρόνο παρατηρήθηκε πως η συγκέντρωσή του μειώθηκε με αύξηση του χρόνου επαφής με το LDPE (βλ. **διάγραμμα 1**).

Πιο συγκεκριμένα, η συγκέντρωση του οξικού αιθυλεστέρα δεν εμφάνισε σημαντική μεταβολή κατά τη διάρκεια των πρώτων 19 ημερών επαφής της πλαστικής συσκευασίας με το διάλυμα του μοντέλου οίνου. Μετά την 19^η ημέρα επαφής παρατηρήθηκε μια μεγαλύτερη μείωση της συγκέντρωσής του στο διάλυμα του μοντέλου οίνου. Η συγκέντρωσή του μειώθηκε από 17,42 ppm σε 8,505 ppm (μείωση 51,2 %). Στη συνέχεια η συγκέντρωσή του παραμένει σχετικά σταθερή μέχρι την 102^η ημέρα μέτρησης.

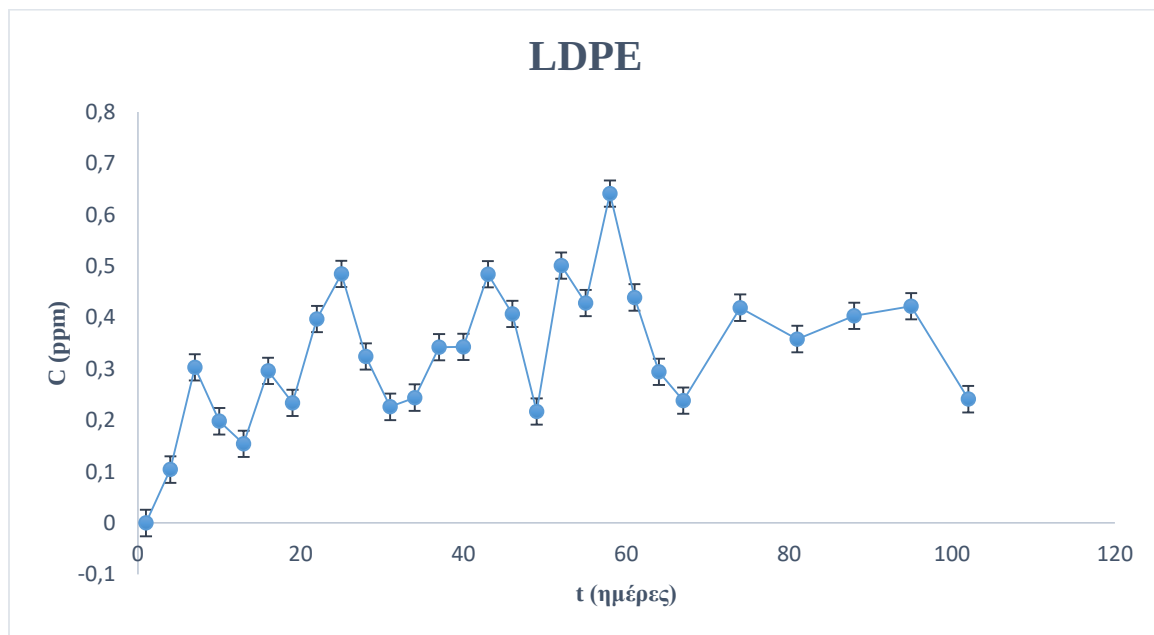


Διάγραμμα 1: Απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης του οξικού αιθυλεστέρα στο διάλυμα του μοντέλου οίνου σε σχέση με το χρόνο.

Τα πειραματικά δεδομένα αναλύθηκαν στατιστικά και μελετήθηκε αν υπάρχει σημαντική γραμμική συσχέτιση μεταξύ του μέσου όρου της συγκέντρωσης και του χρόνου, με τη χρήση του συντελεστή συσχέτισης Pearson. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα ο οξικός

αιθυλεστέρα εμφανίσε σημαντική αρνητική γραμμική συσχέτιση με το χρόνο για επίπεδο σημαντικότητας $\sigma \leq 0,01$ (βλ. **πίνακα 7**).

Στο αντίστοιχο διάγραμμα της συγκέντρωσης του οξικού αιθυλεστέρα στο πλαστικό υλικό συσκευασίας σε συνάρτηση με το χρόνο, παρατηρήθηκε αύξηση της συγκέντρωσής του μετά την πρώτη μέρα επαφής με το διάλυμα του μοντέλου οίνου (βλ. **διάγραμμα 2**). Την 7^η ημέρα επαφής με το διάλυμα του μοντέλου οίνου η συγκέντρωση του οξικού αιθυλεστέρα αυξήθηκε από 0 ppm σε 0,3 ppm.



Διάγραμμα 2: Απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης του οξικού αιθυλεστέρα στο LDPE σε σχέση με το χρόνο.

Στη συνέχεια η συγκέντρωση του ακολούθησε μια πορεία με διακυμάνσεις, μέχρι την 25^η ημέρα μέτρησης, όπου η συγκέντρωση έφτασε στα 0,485 ppm (αύξηση 1,4 %), και παρέμεινε σχετικά σταθερή μέχρι το τέλος του πειράματος.

Σύμφωνα και με τη στατιστική ανάλυση, υπάρχει σημαντική γραμμική συσχέτιση μεταξύ του οξικού αιθυλεστέρα και του χρόνου σε επίπεδο σημαντικότητας $\sigma \leq 0,05$ (βλ. **πίνακα 7**).

Ωστόσο, τα παραπάνω αποτελέσματα έρχονται σε αντίθεση με άλλες μελέτες, κατά τις οποίες δεν παρατηρήθηκε αλληλεπίδραση του οξικού αιθυλεστέρα με το LDPE (Revi, et al., 2014), (Blake, et al., 2009). Οι μελέτες αυτές χρησιμοποίησαν πραγματικό δείγμα

οίνου και τυχόν αλλαγές που αποδίδονται στο φαινόμενο του “flavor scalping” ήταν δύσκολο να ανιχνευθούν, καθώς με το πέρασμα του χρόνου το αρωματικό προφίλ του οίνου διαφοροποιείται αρκετά εξαιτίας μιας σειράς αντιδράσεων. Συγκεκριμένα στο πραγματικό δείγμα η συγκέντρωση του οξικού αιθυλεστέρα αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου λόγω οξειδωσης της αιθανόλης προς οξικό οξύ και εστεροποίησης του τελευταίου προς οξικό αιθυλεστέρα. Συνεπώς οποιαδήποτε άλλη μείωση λόγω του φαινομένου “flavor scalping” είναι δύσκολο να ανιχνευθεί. Σε ένα διάλυμα μοντέλου οίνου οι μεταβολές αυτές δεν λαμβάνουν χώρα (Cole & Noble, 1997).

Πίνακας 7: Παρουσίαση των τιμών των συντελεστών συσχέτισης και της τιμής p, όπως αυτοί προέκυψαν από τη στατιστική επεξεργασία

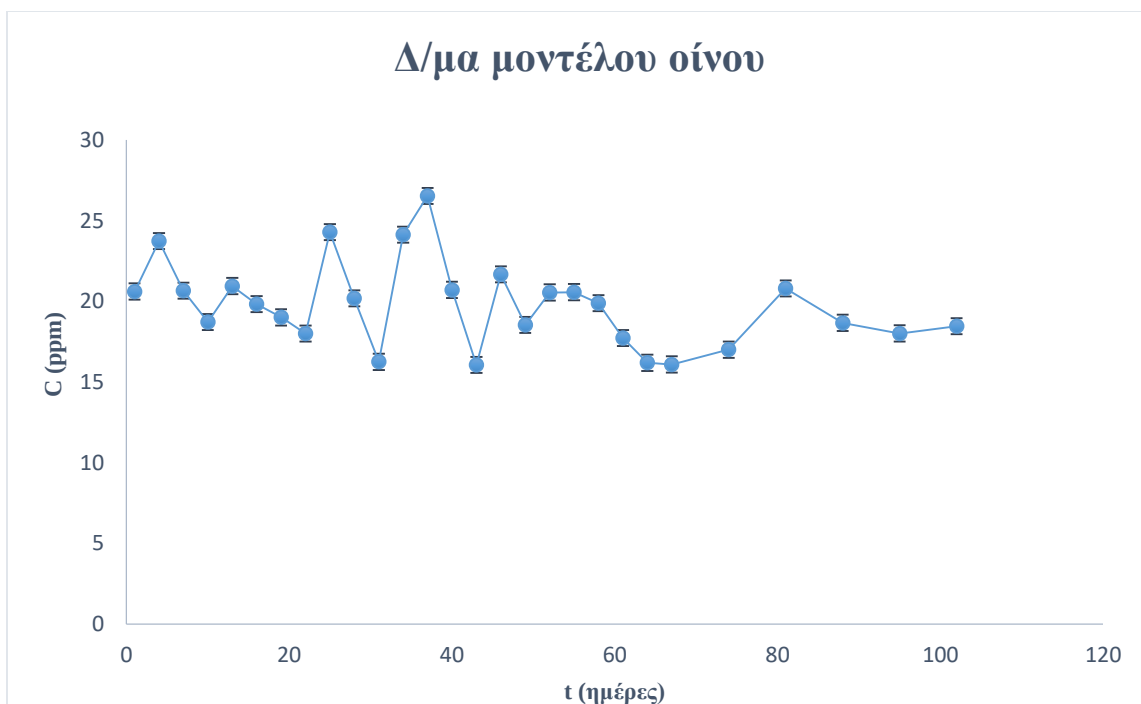
	Συντελεστής συσχέτισης Pearson	Τιμή p [Sig. (2-tailed)]
Διάλυμα μοντέλου οίνου 1	-0,846**	0,000
Πλαστικό 1: LDPE	0,459*	0,014

* Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed)

**Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)

3.3.2 Μελέτη της ρόφησης της ισοαμυλικής αλκοόλης από το LDPE

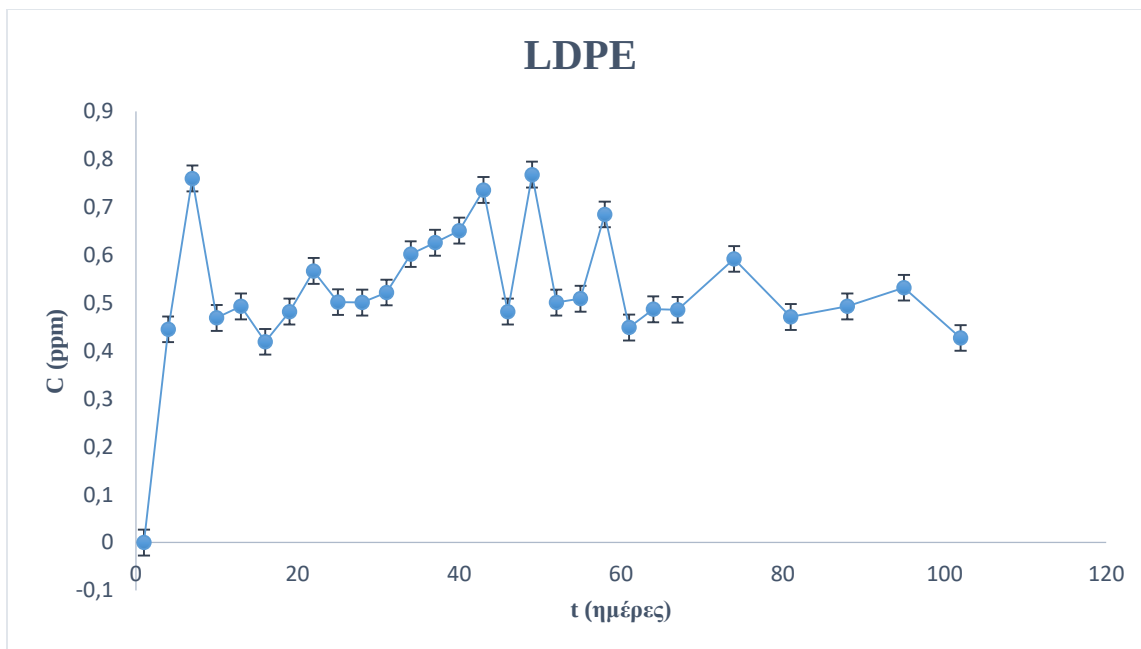
Η συγκέντρωση της ισοαμυλική αλκοόλης στο διάλυμα του μοντέλου οίνου δεν υπέστη σημαντικές μεταβολές. Στο διάγραμμα της συγκέντρωσής της με το χρόνο δεν παρατηρήθηκε κάποια έντονη τάση μείωσης (βλ. **διάγραμμα 3**). Ορισμένες διακυμάνσεις που παρατηρούνται ειδικά με τα την 22^η ημέρα επαφής με το πλαστικό υλικό συσκευασίας αποδίδονται στη μεταβολή της μήτρας του δείγματος λόγω απώλειας ορισμένων ενώσεων (Rocha, et al., 2001).



Διάγραμμα 3: Απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης της ισοαμυλικής αλκοόλης στο διάλυμα του μοντέλου οίνου σε σχέση με το χρόνο.

Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τη στατιστική ανάλυση που έδειξε πως δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική γραμμική συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης της ισοαμυλικής αλκοόλης και του χρόνου για επίπεδο σημαντικότητας $\sigma \leq 0,05$ (βλ. **πίνακα 8**).

Στο αντίστοιχο διάγραμμα της συγκέντρωσης της ισοαμυλικής αλκοόλης σε συνάρτηση με το χρόνο στο πλαστικό υλικό συσκευασίας, παρατηρήθηκε μια μικρή αύξηση της ισοαμυλικής αλκοόλης μετά την 1^η μέχρι και την 7^η ημέρα μέτρησης (βλ. **διάγραμμα 4**). Στη συνέχεια από την 10^η ημέρα μέτρησης και μετά η συγκέντρωσή της παρέμεινε σχετικά σταθερή με ορισμένες διαβαθμίσεις.



Διάγραμμα 4: Απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης της ισοαμυλικής αλκοόλης στο LDPE σε σχέση με το χρόνο.

Ωστόσο, αντίστοιχα από τη στατιστική ανάλυση για το πλαστικό υλικό συσκευασίας, προέκυψε πως δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική γραμμική συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης της ισοαμυλικής αλκοόλης και του χρόνου (**βλ. πίνακα 8**).

Αντίθετα, οι Revi et al. (2014) παρατήρησαν μείωση της συγκέντρωσης της ισοαμυλικής αλκοόλης σε επαφή με LDPE.

Πίνακας 8: Παρουσίαση των τιμών των συντελεστών συσχέτισης και της τιμής p, όπως αυτοί προέκυψαν από τη στατιστική επεξεργασία.

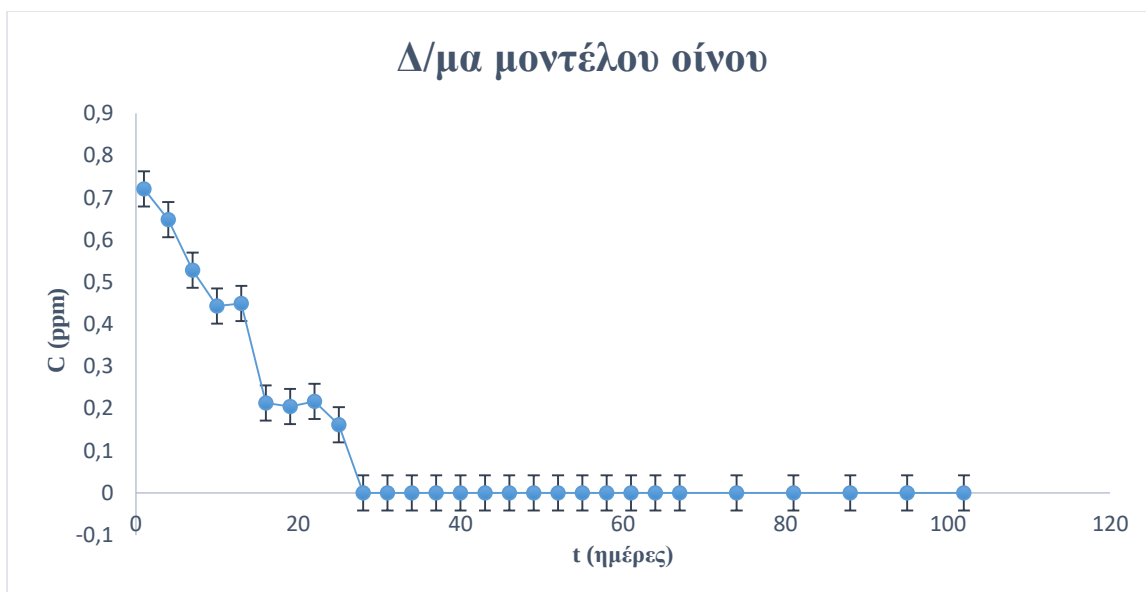
	Συντελεστής συσχέτισης Pearson	Τιμή p [Sig. (2-tailed)]
Διάλυμα μοντέλου οίνου 1	-0,371	0,052
Πλαστικό 1: LDPE	0,057	0,773

* Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed)

**Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)

3.3.3 Μελέτη της ρόφησης του εξανικού αιθυλεστέρα από το LDPE

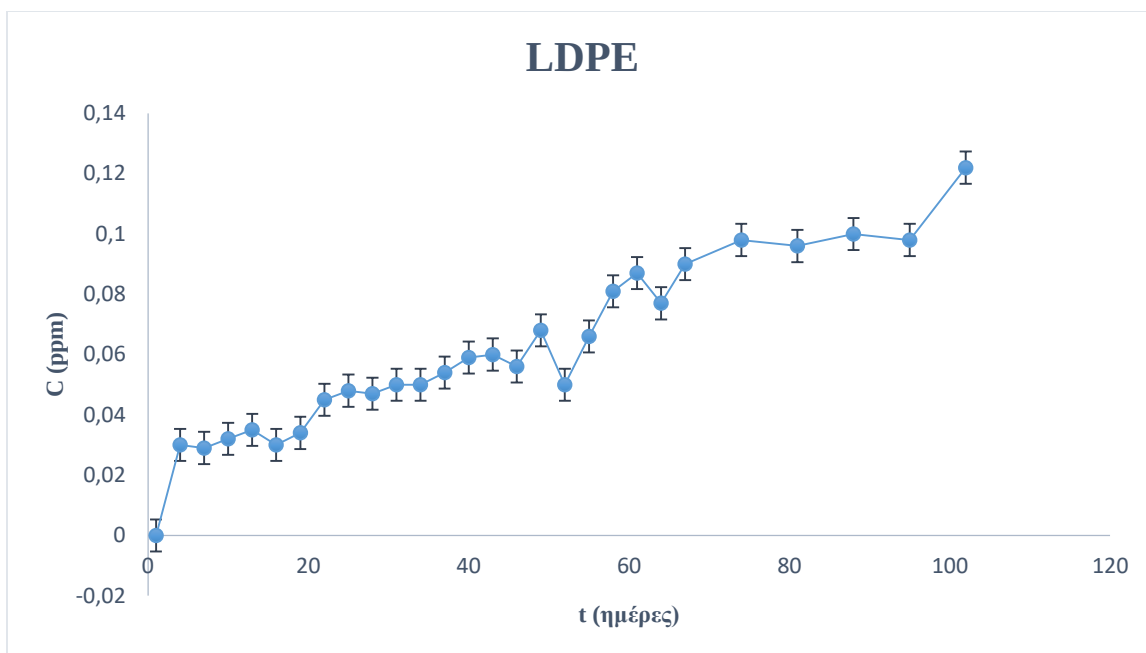
Από το διάγραμμα της συγκέντρωσης του εξανικού αιθυλεστέρα στο διάλυμα του μοντέλου οίνου σε συνάρτηση με το χρόνο, προέκυψε πως η συγκέντρωση του εξανικού αιθυλεστέρα εμφάνισε μείωση κατά την επαφή του με το LDPE (**βλ. διάγραμμα 5**). Παρατηρήθηκε μια ραγδαία μείωση της συγκέντρωσής του από την 1^η ημέρα επαφής με το πλαστικό υλικό συσκευασίας μέχρι και την 10^η ημέρα μέτρησης. Η συγκέντρωση του εξανικού αιθυλεστέρα σε αυτό το διάστημα μειώθηκε από 0,721 ppm σε 0,443 ppm (μείωση 38,6 %). Στη συνέχεια η συγκέντρωση παρέμεινε σταθερή μέχρι την 13^η ημέρα μέτρησης, όπου και υπέστη νέα μείωση μέχρι τα 0,213 ppm (μείωση 70,5 %). Ακολούθησε μια νέα περίοδος σταθεροποίησης της συγκέντρωσης μέχρι την 22^η ημέρα μέτρησης. Στη συνέχεια ξεκίνησε μια νέα μείωση μέχρι και την 28^η ημέρα μέτρησης όπου και παρατηρήθηκε ολική απώλεια του εξανικού αιθυλεστέρα από το διάλυμα του μοντέλου οίνου.



Διάγραμμα 5: Απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης του εξανικού αιθυλεστέρα στο διάλυμα του μοντέλου οίνου σε σχέση με το χρόνο.

Η στατιστική ανάλυση επιβεβαίωσε τις παραπάνω παρατηρήσεις, καθώς προέκυψε πως υπάρχει στατιστικά σημαντική γραμμική αρνητική συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης του εξανικού αιθυλεστέρα και του χρόνου σε επίπεδο σημαντικότητας $\sigma \leq 0,01$ (βλ. **πίνακα 9**).

Αντίστοιχα στο διάγραμμα της συγκέντρωσης του εξανικού αιθυλεστέρα στο πλαστικό υλικό συσκευασίας παρατηρείται μια αύξηση της συγκέντρωσης του εξανικού αιθυλεστέρα σε συνάρτηση με το χρόνο μετά την 1^η ημέρα επαφής με το διάλυμα του μοντέλου οίνου μέχρι και την 74^η ημέρα μέτρησης (βλ. **διάγραμμα 6**).



Διάγραμμα 6: Απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης του εξανικού αιθυλεστέρα στο LDPE σε σχέση με το χρόνο.

Στη συνέχεια η συγκέντρωσή του έμεινε σταθερή μέχρι την 95^η ημέρα μέτρησης, ενώ μετά ακολούθησε ανοδική πορεία μέχρι και την 102^η ημέρα. Στο τέλος των μετρήσεων η συγκέντρωση αυξήθηκε συνολικά από 0 σε 0,122 ppm (αύξηση 16,9 %).

Αντίστοιχα και η στατιστική επεξεργασία έδειξε ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική γραμμική συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης του εξανικού αιθυλεστέρα και του χρόνου σε επίπεδο σημαντικότητας $\sigma \leq 0,01$ (βλ. **πίνακα 9**).

Σε αντίστοιχα αποτελέσματα κατέληξαν οι Peyches-Batch et al. (2012), οι οποίοι παρατήρησαν τη ρόφιση του εξανικού αιθυλεστέρα σε μια σειρά από διαφορετικές μεμβράνες PE.

Πίνακας 9: Παρουσίαση των τιμών των συντελεστών συσχέτισης και της τιμής p, όπως αυτοί προέκυψαν από τη στατιστική επεξεργασία.

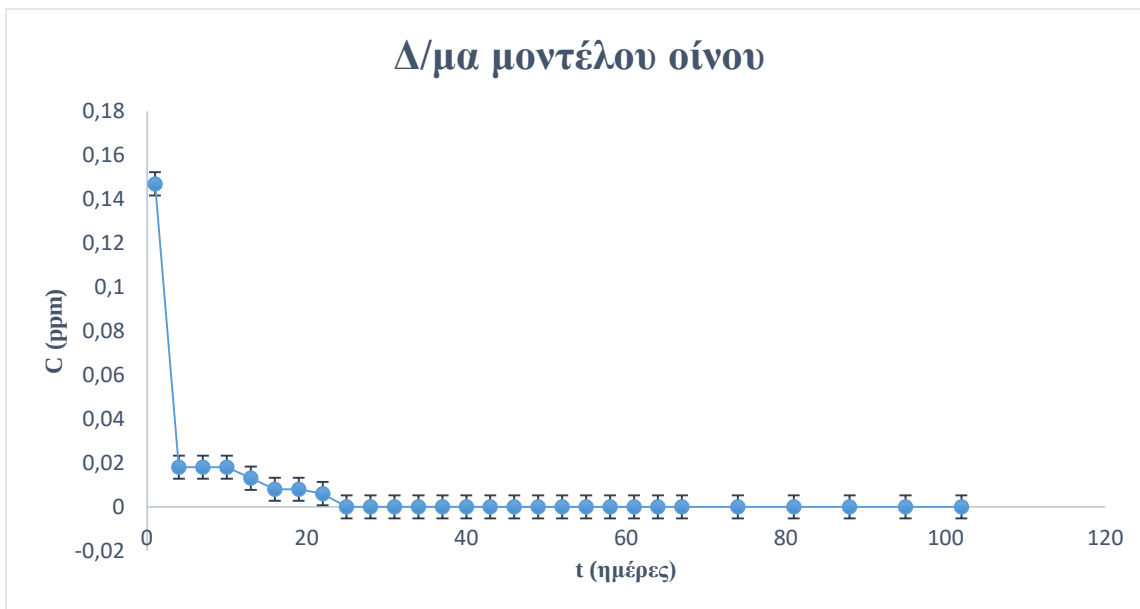
	Συντελεστής συσχέτισης Pearson	Τιμή p [Sig. (2-tailed)]
Διάλυμα μοντέλου οίνου 1	-0,730**	0,000
Πλαστικό 1: LDPE	0,966**	0,000

* Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed)

**Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)

3.3.4 Μελέτη της ρόφησης του οκτανικού αιθυλεστέρα από το LDPE

Μετά την παρατήρηση του διαγράμματος της συγκέντρωσης του οκτανικού αιθυλεστέρα στο διάλυμα του μοντέλου οίνου σε συνάρτηση με το χρόνο προέκυψε πως η συγκέντρωση του οκτανικού αιθυλεστέρα παρουσίασε ραγδαία μείωση (**βλ. διάγραμμα 7**). Η μείωση είχε ξεκινήσει από την 1^η ημέρα επαφής με το LDPE και η συγκέντρωσή του είχε φτάσει την 4^η ημέρα μέτρησης από 0,147 ppm σε 0,018 ppm (μείωση 87,8 %).



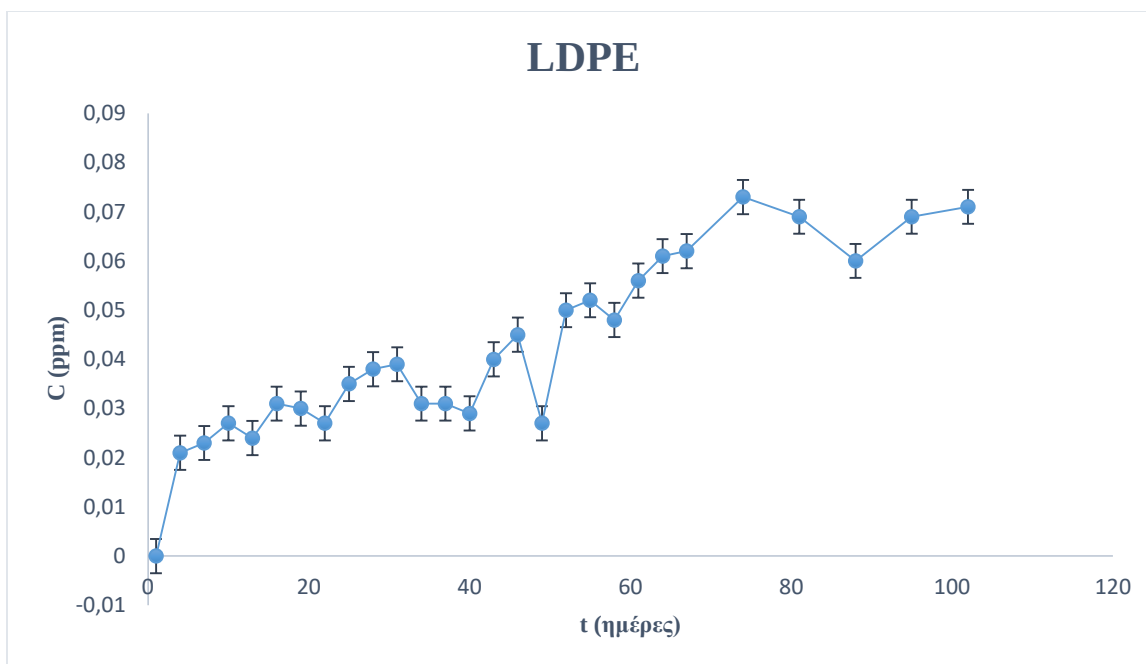
Διάγραμμα 7: Απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης του οκτανικού αιθυλεστέρα στο διάλυμα του μοντέλου οίνου σε σχέση με το χρόνο.

Στη συνέχεια η συγκέντρωση παρέμεινε σταθερή μέχρι την 10^η ημέρα μέτρησης, όπου και ακολούθησε νέα μείωση μέχρι την 16^η ημέρα μέτρησης, όπου η συγκέντρωση έφτασε τα 0,008 ppm (μείωση 94,6 %). Ακολούθησε μια χρονική περίοδος (16^η-19^η ημέρα μέτρησης), όπου η συγκέντρωση παρέμεινε σταθερή, ενώ στη συνέχεια μειώθηκε ξανά μέχρι την 25^η ημέρα μέτρησης, όπου και παρατηρήθηκε ολική απώλεια του οκτανικού αιθυλεστέρα από το διάλυμα του μοντέλου οίνου.

Η στατιστική επεξεργασία συμφώνησε με τις παραπάνω παρατηρήσεις, καθώς βρέθηκε σημαντική γραμμική αρνητική συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης του οκτανικού αιθυλεστέρα και του χρόνου σε επίπεδο σημαντικότητας $\sigma \leq 0,05$ (βλ. **πίνακα 10**).

Αντιστοίχως το διάγραμμα της συγκέντρωσης του οκτανικού αιθυλεστέρα στο πλαστικό υλικό συσκευασίας σε συνάρτηση με το χρόνο έδειξε αύξηση της συγκέντρωσης με αύξηση του χρόνου επαφής με το διάλυμα του μοντέλου οίνου (βλ. **διάγραμμα 8**).

Αναλυτικότερα, όπως παρατηρείται στο διάγραμμα μετά την 1^η ημέρα επαφής του πλαστικού υλικού συσκευασίας με το διάλυμα του μοντέλου οίνου η συγκέντρωση αυξήθηκε από 0 ppm σε 0,021 ppm (αύξηση 14,3 %) και ακολούθησε ανοδική πορεία με ελάχιστες διακυμάνσεις μέχρι και την 74^η ημέρα επαφής, όπου η συγκέντρωση άγγιξε τα 0,073 ppm (αύξηση 49,7 %). Στη συνέχεια η συγκέντρωση παραμένει σχετικά σταθερή μέχρι το τέλος των μετρήσεων.



Διάγραμμα 8: Απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης του οκτανικού αιθυλεστέρα στο LDPE σε σχέση με το χρόνο.

Το γεγονός αυτό επιβεβαιώθηκε και στατιστικά, καθώς η συγκέντρωση του οκτανικού αιθυλεστέρα παρουσίασε σημαντική γραμμική συσχέτιση με το χρόνο στο LDPE για επίπεδο σημαντικότητας $\sigma \leq 0,01$ (βλ. πίνακα 10).

Οι Licciardello et al (2009) παρατήρησαν παρόμοια αποτελέσματα σε μια μελέτη ρόφησης του οκτανικού αιθυλεστέρα σε διάλυμα μοντέλου οίνου σε επαφή με LLDPE.

Πίνακας 10: Παρουσίαση των τιμών των συντελεστών συσχέτισης και της τιμής p, όπως αυτοί προέκυψαν από τη στατιστική επεξεργασία.

	Συντελεστής συσχέτισης Pearson	Τιμή p [Sig. (2-tailed)]
Διάλυμα μοντέλου οίνου 1	-0,431*	0,022
Πλαστικό 1: LDPE	0,920**	0,000

* Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed)

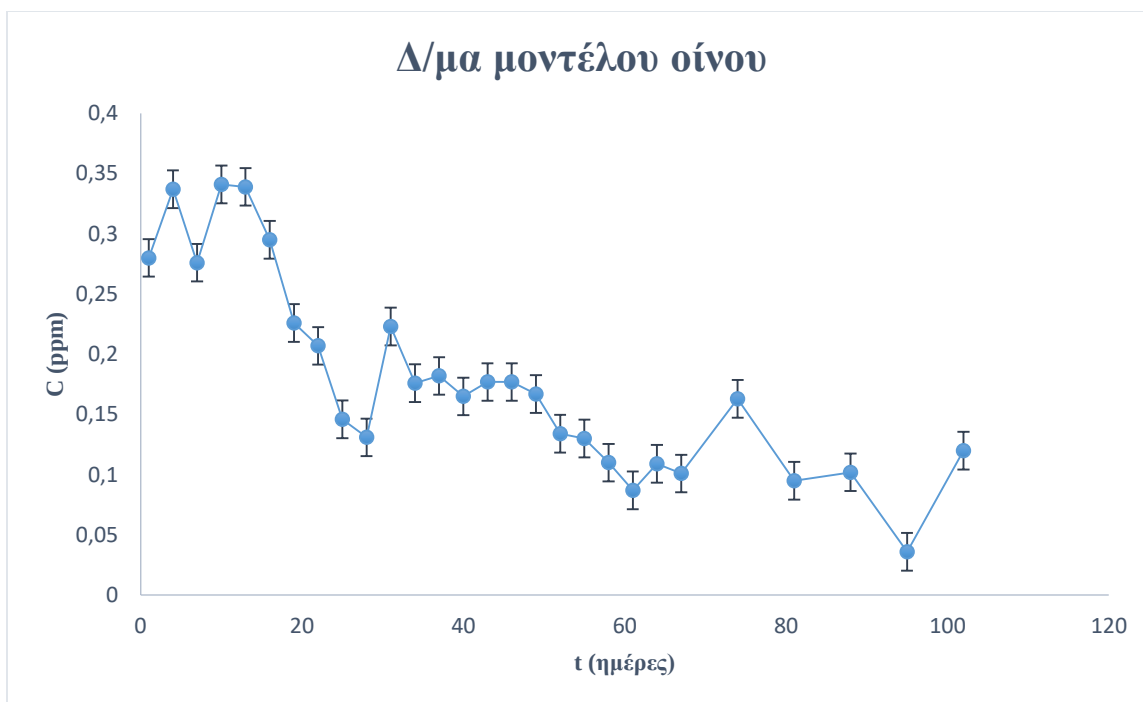
**Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)

3.3.5 Μελέτη της ρόφησης της α-τερπινεόλης από το LDPE

Σύμφωνα με το διάγραμμα της συγκέντρωσης της α-τερπινεόλης στο διάλυμα του μοντέλου οίνου σε συνάρτηση με το χρόνο, παρατηρήθηκε μια μείωση της συγκέντρωσης με αύξηση του χρόνου επαφής με το LDPE (**βλ. διάγραμμα 9**).

Συγκεκριμένα από την 1^η μέχρι και την 67^η ημέρα επαφής με το LDPE παρατηρήθηκε μια καθοδική πορεία της συγκέντρωσης της α-τερπινεόλης με ορισμένες διαβαθμίσεις. Στη συνέχεια η συγκέντρωση παρέμεινε σχετικά σταθερή μέχρι το τέλος των μετρήσεων, όπου μειώθηκε ξανά από τα 0,280 ppm στα 0,120 ppm (μείωση 57,1 %).

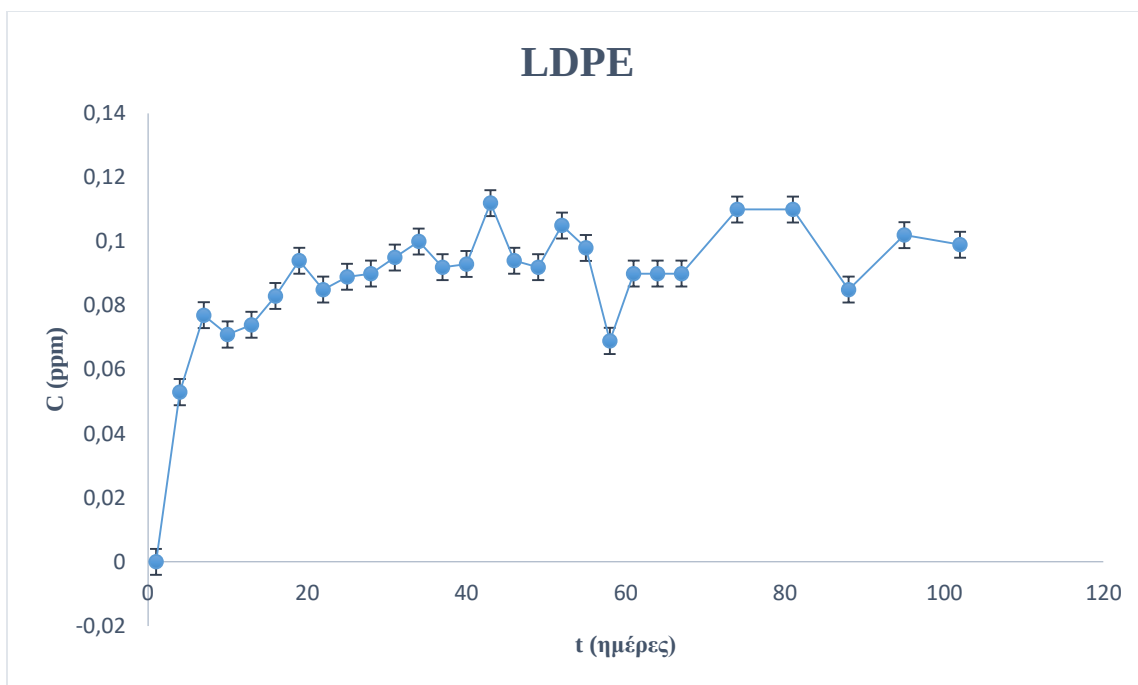
Τις παραπάνω παρατηρήσεις επιβεβαίωσε και η στατιστική ανάλυση, που έδειξε σημαντική γραμμική συσχέτιση της συγκέντρωσης της α-τερπινεόλης με το χρόνο για το διάλυμα του μοντέλου οίνου σε επίπεδο σημαντικότητας $\sigma \leq 0,01$ (**βλ. πίνακα 11**).



Διάγραμμα 9: Απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης της α-τερπινεόλης στο διάλυμα του μοντέλου οίνου σε σχέση με το χρόνο.

Αντίστοιχα στο διάγραμμα της συγκέντρωσης της α-τερπινεόλης στο LDPE σε συνάρτηση με το χρόνο επιβεβαιώνεται αύξηση της συγκέντρωσής της στο πλαστικό με αύξηση του χρόνου επαφής με το διάλυμα του μοντέλου οίνου (**βλ. διάγραμμα 10**).

Αναλυτικότερα παρατηρείται μια ανοδική πορεία της συγκέντρωσης της α-τερπινεόλης μετά την 1^η και μέχρι την 34^η ημέρα επαφής με το διάλυμα μοντέλου οίνου, με τη συγκέντρωση να αυξάνεται από 0 ppm σε 0,1 ppm (αύξηση 35,7%). Στη συνέχεια ακολούθησε μια σχεδόν σταθερή πορεία με αρκετές διακυμάνσεις μέχρι και το τέλος των μετρήσεων.



Διάγραμμα 10: Απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης της α-τερπινεόλης στο LDPE σε σχέση με το χρόνο.

Η στατιστική ανάλυση κατέληξε σε παρόμοια αποτελέσματα, με την συγκέντρωση της α-τερπινεόλης στο LDPE να εμφανίζει σημαντική γραμμική συσχέτιση με το χρόνο για επίπεδο σημαντικότητας $\sigma \leq 0,01$ (βλ. **πίνακα 11**).

Οι Sadler & Braddock (1991), σε μια φυσικοχημική μελέτη ρόφησης των ενώσεων αρώματος των εσπεριδοειδών από το LDPE, παρατήρησαν ανάλογη ρόφηση της α-τερπινεόλης.

Πίνακας 11: Παρουσίαση των τιμών των συντελεστών συσχέτισης και της τιμής p, όπως αυτοί προέκυψαν από τη στατιστική επεξεργασία.

	Συντελεστής συσχέτισης Pearson	Τιμή p [Sig. (2-tailed)]
Διάλυμα μοντέλου οίνου 1	-0,844**	0,000
Πλαστικό 1: LDPE	0,560**	0,773

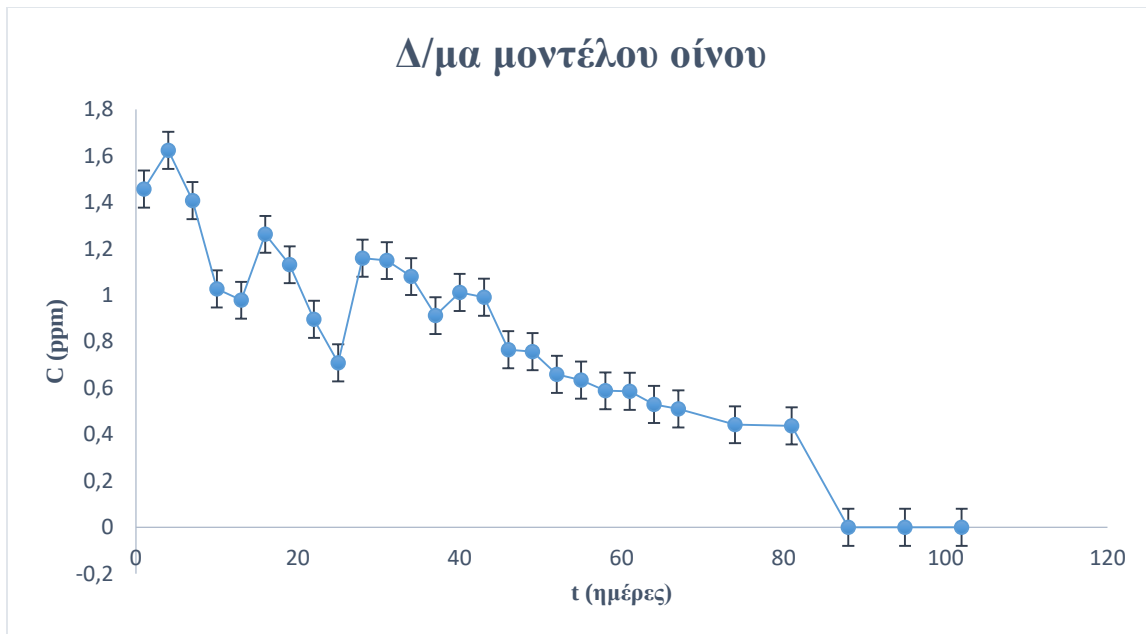
* Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed)

**Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)

3.3.6 Μελέτη της ρόφησης του οξικού φαινυλαιθυλεστέρα από το LDPE

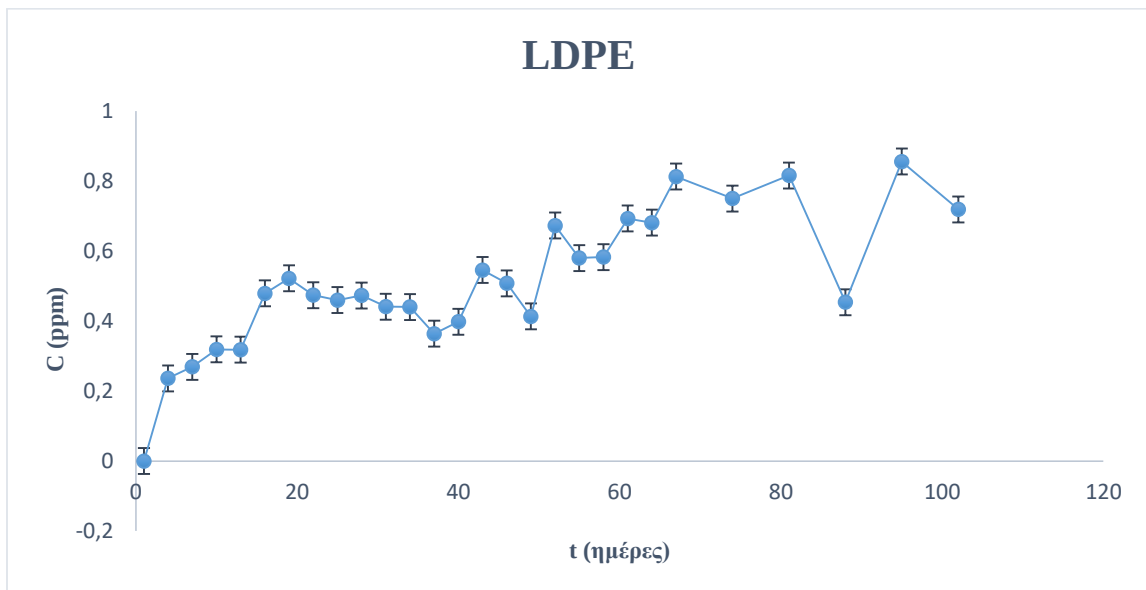
Σύμφωνα με το διάγραμμα της συγκέντρωσης του οξικού φαινυλαιθυλεστέρα στο διάλυμα του μοντέλου οίνου σε συνάρτηση με το χρόνο, παρατηρήθηκε μια μείωση της συγκέντρωσης με αύξηση του χρόνου επαφής με το LDPE (**βλ. διάγραμμα 11**).

Συγκεκριμένα από την 1^η μέχρι και την 74^η ημέρα επαφής με το LDPE, παρατηρήθηκε μια καθοδική πορεία της συγκέντρωσης του οξικού φαινυλαιθυλεστέρα. Η συγκέντρωσή του μειώθηκε από τα 1,457 ppm στα 0,442 ppm (μείωση 69,7 %). Στη συνέχεια η συγκέντρωση παρέμεινε σταθερή μέχρι την 81^η ημέρα των μετρήσεων, όπου και μειώθηκε ξανά μέχρι την ολική απώλεια του οξικού φαινυλαιθυλεστέρα την 88^η ημέρα.



Διάγραμμα 11: Απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης του οξικού φαινυλαιθυλεστέρα στο διάλυμα του μοντέλου οίνου σε σχέση με το χρόνο.

Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και στατιστικά, με τη συγκέντρωση του οξικού φαινυλαιθυλεστέρα να παρουσιάζει σημαντική αρνητική γραμμική συσχέτιση με το χρόνο στο διάλυμα του μοντέλου οίνου για επίπεδο σημαντικότητας $\sigma \leq 0,01$ (βλ. πίνακα 12).



Διάγραμμα 12: Απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης του οξικού φαινυλαιθυλεστέρα στο LDPE σε σχέση με το χρόνο.

Αντίστοιχα στο διάγραμμα της συγκέντρωσης του οξικού φαινυλαιθυλεστέρα στο LDPE σε συνάρτηση με το χρόνο, παρατηρήθηκε αύξηση της συγκέντρωσής του στο πλαστικό με αύξηση του χρόνου επαφής με το διάλυμα του μοντέλου οίνου (βλ. **διάγραμμα 12**).

Αναλυτικότερα παρατηρήθηκε μια ανοδική πορεία της συγκέντρωσης μετά την 1^η και μέχρι την 67^η ημέρα επαφής με το διάλυμα μοντέλου οίνου. Η συγκέντρωσή του αυξήθηκε από 0 ppm σε 0,813 ppm (αύξηση 55,8 %). Στη συνέχεια παρατηρήθηκε μια σχετικά σταθερή πορεία, με ορισμένες διακυμάνσεις μέχρι το τέλος των μετρήσεων.

Η στατιστική ανάλυση κατέληξε σε παρόμοια αποτελέσματα, καθώς η συγκέντρωση του οξικού φαινυλαιθυλεστέρα στο LDPE εμφάνισε σημαντική γραμμική συσχέτιση με το χρόνο για επίπεδο σημαντικότητας $\sigma \leq 0,01$ (βλ. **πίνακα 12**).

Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε αντίθεση με τους Moreira et al. (2016), οι οποίοι δεν παρατήρησαν σημαντική μεταβολή στη συγκέντρωση του οξικού φαινυλαιθυλεστέρα σε οίνο συσκευασμένο επί 12 μήνες σε LDPE.

Αντίθετα άλλοι ερευνητές παρατήρησαν μείωση του φαινυλαιθυλεστέρα μετά την επαφή του με LDPE (Revi, et al., 2014), ενώ άλλοι παρατήρησαν παρόμοια μεταβολή σε διάλυμα μοντέλου οίνου σε συσκευασία Tetra pack (Blake, et al., 2009).

Πίνακας 12: Παρουσίαση των τιμών των συντελεστών συσχέτισης και της τιμής p, όπως αυτοί προέκυψαν από τη στατιστική επεξεργασία.

	Συντελεστής συσχέτισης Pearson	Τιμή p [Sig. (2- tailed)]
Διάλυμα μοντέλου οίνου 1	-0,938**	0,000
Πλαστικό 1: LDPE	0,817**	0,000

* Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed)

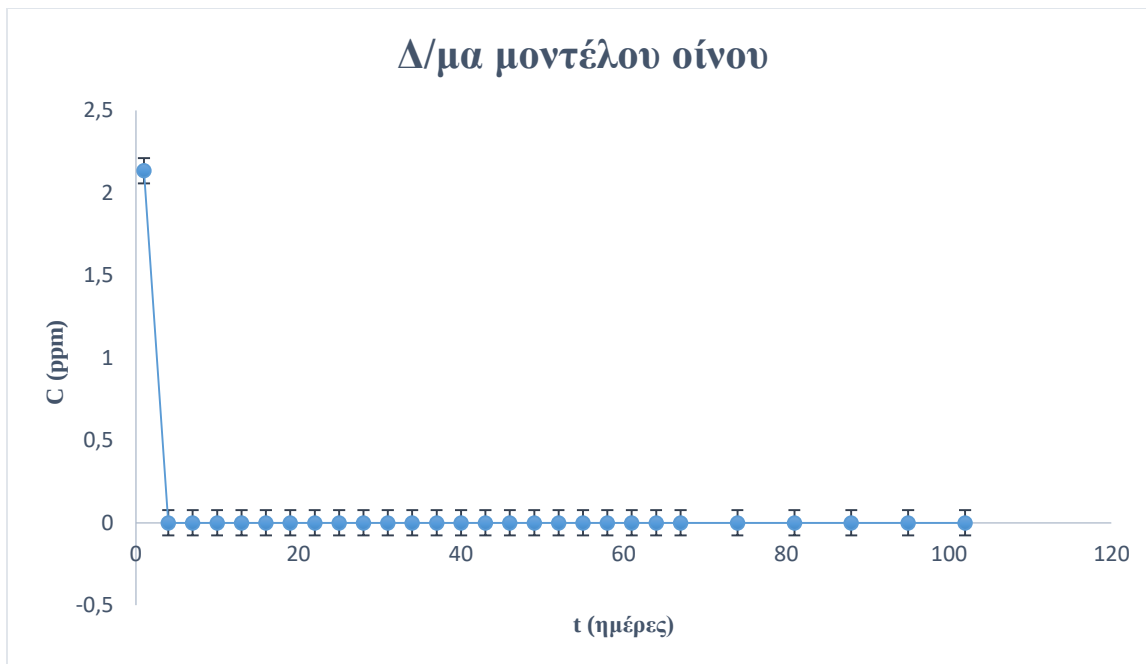
**Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)

3.3.7 Μελέτη της ρόφησης του δεκανικού αιθυλεστέρα από το LDPE

Σύμφωνα με το διάγραμμα της συγκέντρωσης του οξικού φαινυλαιθυλεστέρα στο διάλυμα του μοντέλου οίνου σε συνάρτηση με το χρόνο, παρατηρείται μια μείωση της συγκέντρωσης με αύξηση του χρόνου επαφής με το LDPE (βλ. **διάγραμμα 13**).

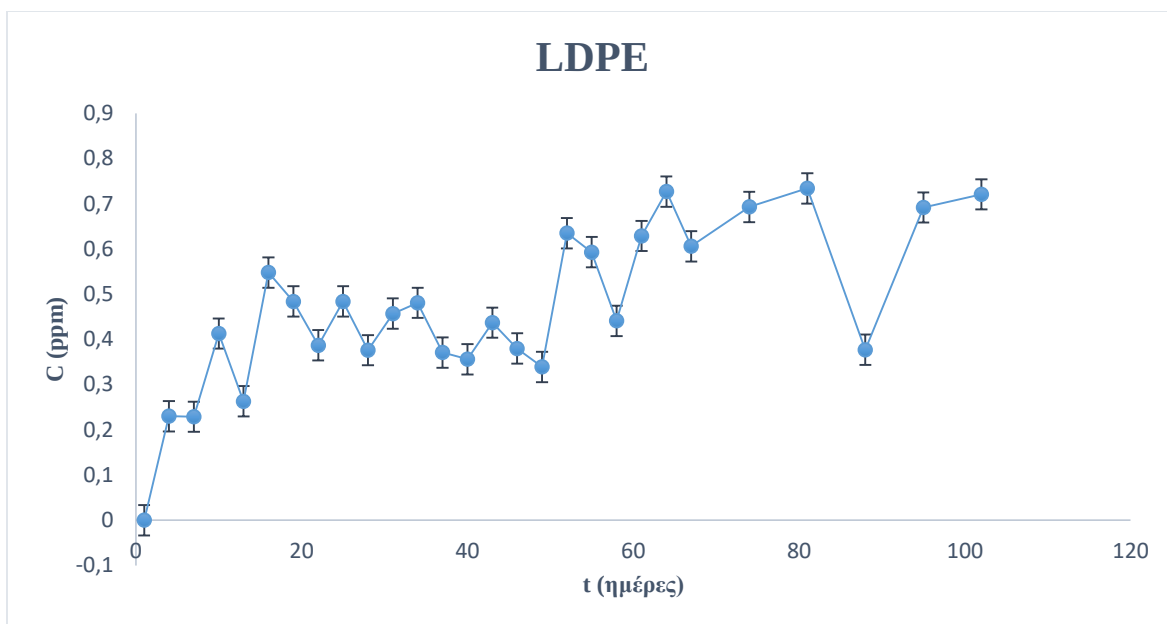
Συγκεκριμένα μόλις μετά την 1^η ημέρα επαφής με το LDPE παρατηρείται ολική απώλεια του δεκανικού αιθυλεστέρα.

Η στατιστική ανάλυση έρχεται να επιβεβαιώσει το γεγονός αυτό, καθώς εξαιτίας της απώλειας του δεκανικού αιθυλεστέρα καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, δεν υπάρχει σημαντική γραμμική συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης του δεκανικού αιθυλεστέρα και του χρόνου (βλ. **πίνακα 13**).



Διάγραμμα 13: Απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης του δεκανικού αιθυλεστέρα στο διάλυμα του μοντέλου οίνου σε σχέση με το χρόνο.

Αντίστοιχα στο διάγραμμα της συγκέντρωσης του δεκανικού αιθυλεστέρα στο LDPE σε συνάρτηση με το χρόνο, παρατηρήθηκε αύξηση της συγκέντρωσής του με αύξηση του χρόνου επαφής με το LDPE (βλ. **διάγραμμα 14**). Αναλυτικότερα η συγκέντρωση αυξήθηκε μετά την 1^η και μέχρι την 64^η ημέρα επαφής από 0 ppm σε 0,727 ppm (αύξηση 34,1%). Στη συνέχεια η συγκέντρωση παρέμεινε σχετικά σταθερή με ορισμένες διακυμάνσεις μέχρι το τέλος των μετρήσεων.



Διάγραμμα 14: Απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης του δεκανικού αιθυλεστέρα στο LDPE σε σχέση με το χρόνο.

Η στατιστική ανάλυση κατέληξε σε παρόμοια αποτελέσματα, με την συγκέντρωση του δεκανικού αιθυλεστέρα στο LDPE να εμφανίζει σημαντική γραμμική συσχέτιση με το χρόνο για επίπεδο σημαντικότητας $\sigma \leq 0,01$ (βλ. πίνακα 13).

Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με μια σειρά μελετών, που παρατήρησαν έντονη αλληλεπίδραση του δεκανικού αιθυλεστέρα με το LDPE (Fukamachi, et al., 1996), (Moreira, et al., 2016).

Πίνακας 13: Παρουσίαση των τιμών των συντελεστών συσχέτισης και της τιμής p, όπως αυτοί προέκυψαν από τη στατιστική επεξεργασία.

	Συντελεστής συσχέτισης Pearson	Τιμή p [Sig. (2-tailed)]
Διάλυμα μοντέλου οίνου 1	-0,296	0,127
Πλαστικό 1: LDPE	0,736**	0,000

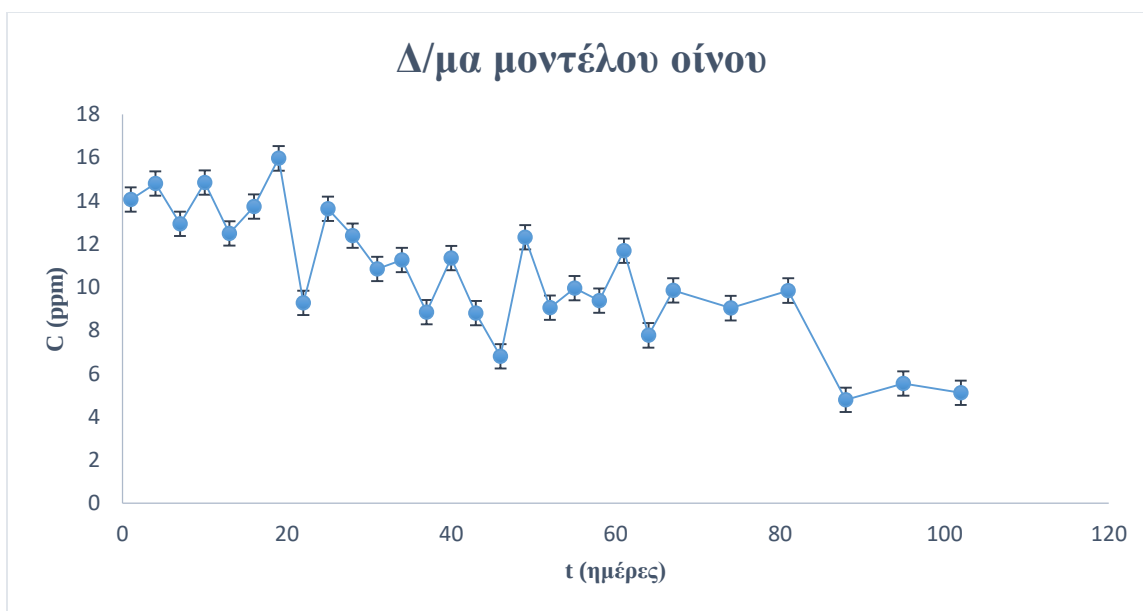
* Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed)

**Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)

3.3.8 Μελέτη της ρόφησης του οξικού αιθυλεστέρα από το EVA

Σύμφωνα με το διάγραμμα της συγκέντρωσης του οξικού αιθυλεστέρα στο διάλυμα του μοντέλου οίνου σε συνάρτηση με το χρόνο, παρατηρήθηκε μείωση της συγκέντρωσης με αύξηση του χρόνου επαφής με το EVA (βλ. **διάγραμμα 15**).

Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε μια μείωση της συγκέντρωσης του οξικού αιθυλεστέρα μετά την 1^η και μέχρι την 52^η ημέρα επαφής με το πλαστικό EVA, από τα 14,054 ppm μέχρι τα 9,051 ppm (μείωση 35,6 %). Η συγκέντρωση του οξικού αιθυλεστέρα στη συνέχεια παρέμεινε σταθερή μέχρι την 81^η ημέρα επαφής. Ακολούθησε μείωση στα 4,794 ppm μέχρι την 88^η ημέρα επαφής, όπου και παρέμεινε σταθερή μέχρι το τέλος των μετρήσεων.



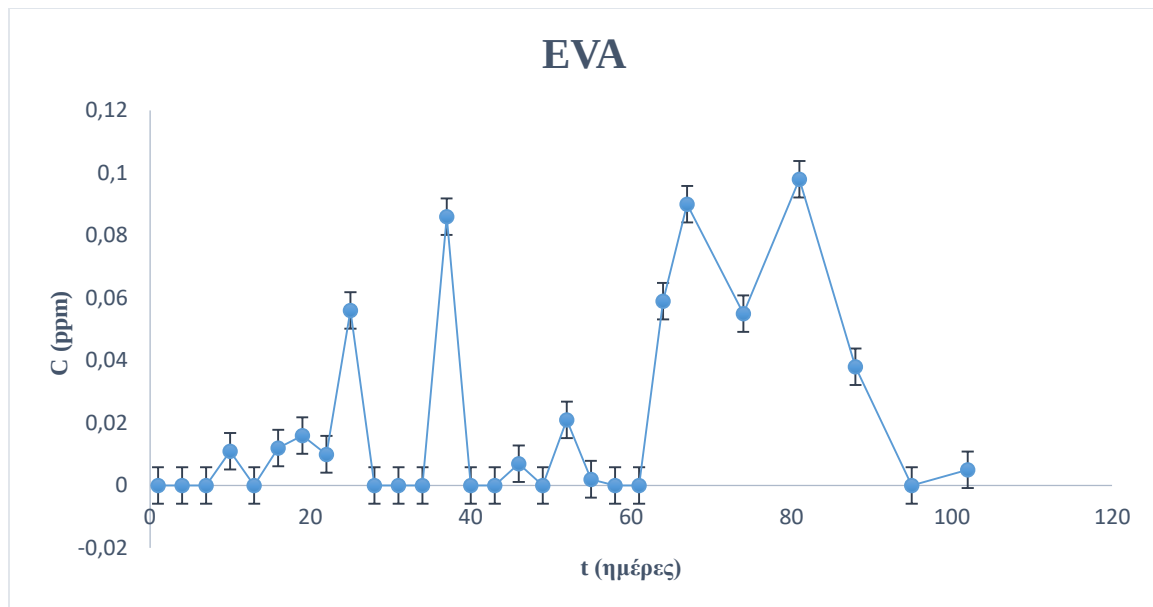
Διάγραμμα 15: Απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης του οξικού αιθυλεστέρα στο διάλυμα του μοντέλου οίνου σε σχέση με το χρόνο.

Τα πειραματικά δεδομένα αναλύθηκαν στατιστικά και μελετήθηκε αν υπάρχει σημαντική γραμμική συσχέτιση μεταξύ του μέσου όρου της συγκέντρωσης και του χρόνου, με τη χρήση του συντελεστή συσχέτισης Pearson. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα ο οξικός αιθυλεστέρας εμφάνισε σημαντική αρνητική γραμμική συσχέτιση με το χρόνο για επίπεδο σημαντικότητας $\sigma \leq 0,01$ (βλ. **πίνακα 14**).

Στο αντίστοιχο διάγραμμα της συγκέντρωσης του οξικού αιθυλεστέρα στο πλαστικό υλικό συσκευασίας σε συνάρτηση με το χρόνο, παρατηρήθηκε έντονη διακύμανση της

συγκέντρωσής του με μια μικρή τάση για αύξηση μετά την επαφή του με το διάλυμα του μοντέλου οίνου (βλ. **διάγραμμα 16**).

Αναλυτικότερα η συγκέντρωση δεν εμφάνισε σημαντικές μεταβολές κατά τις πρώτες 61 ημέρες επαφής με το πλαστικό EVA. Στη συνέχεια παρατηρήθηκε μια ελάχιστη αύξηση μέχρι την 81^η ημέρα επαφής από 0 ppm σε 0,098 ppm (αύξηση 0,7%), με την συγκέντρωση του οξικού αιθυλεστέρα να προσεγγίζει ξανά το μηδέν μέχρι το τέλος των μετρήσεων. Παρατηρείται ότι ενώ ο οξικός αιθυλεστέρας μειώθηκε στο διάλυμα του μοντέλου οίνου κατά 35,6 %, δεν προσροφήθηκε στο πλαστικό. Αυτό πιθανόν να οφείλεται σε αδυναμία της μεθόδου να εκχυλίσει την συνολική ποσότητα οξικού αιθυλεστέρα που προσροφήθηκε στο πλαστικό.



Διάγραμμα 16: Απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης του οξικού αιθυλεστέρα στο EVA σε σχέση με το χρόνο.

Το γεγονός αυτό επιβεβαιώθηκε και από τη στατιστική ανάλυση που έδειξε πως δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική γραμμική συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης του οξικού αιθυλεστέρα και του χρόνου για επίπεδο σημαντικότητας $\sigma \leq 0,05$ (βλ. **πίνακα 14**).

Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε αντίθεση με τους Revi et al. (2014), οι οποίοι δεν διαπίστωσαν καμία αλληλεπίδραση του οξικού αιθυλεστέρα με το πλαστικό υλικό συσκευασίας EVA σε πραγματικό δείγμα οίνου.

Πίνακας 14: Παρουσίαση των τιμών των συντελεστών συσχέτισης και της τιμής p, όπως αυτοί προέκυψαν από τη στατιστική επεξεργασία.

	Συντελεστής συσχέτισης Pearson	Τιμή p [Sig. (2-tailed)]
Διάλυμα μοντέλου οίνου 2	-0,826**	0,000
Πλαστικό 2: EVA	0,334	0,082

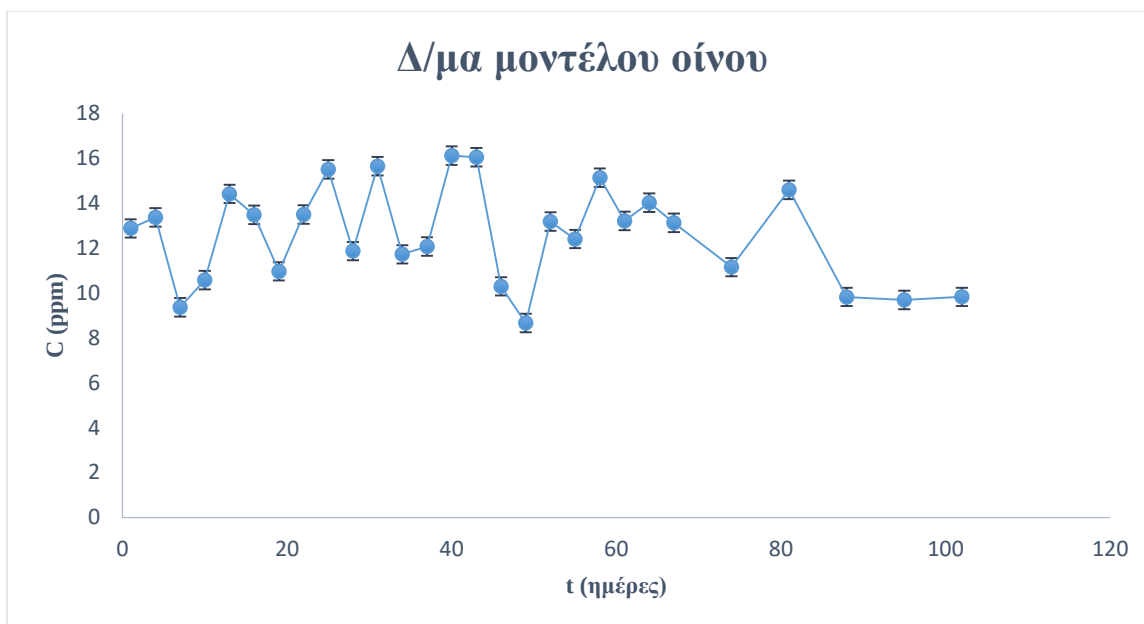
* Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed)

**Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)

3.3.9 Μελέτη της ρόφησης της ισοαμυλικής αλκοόλης από το EVA

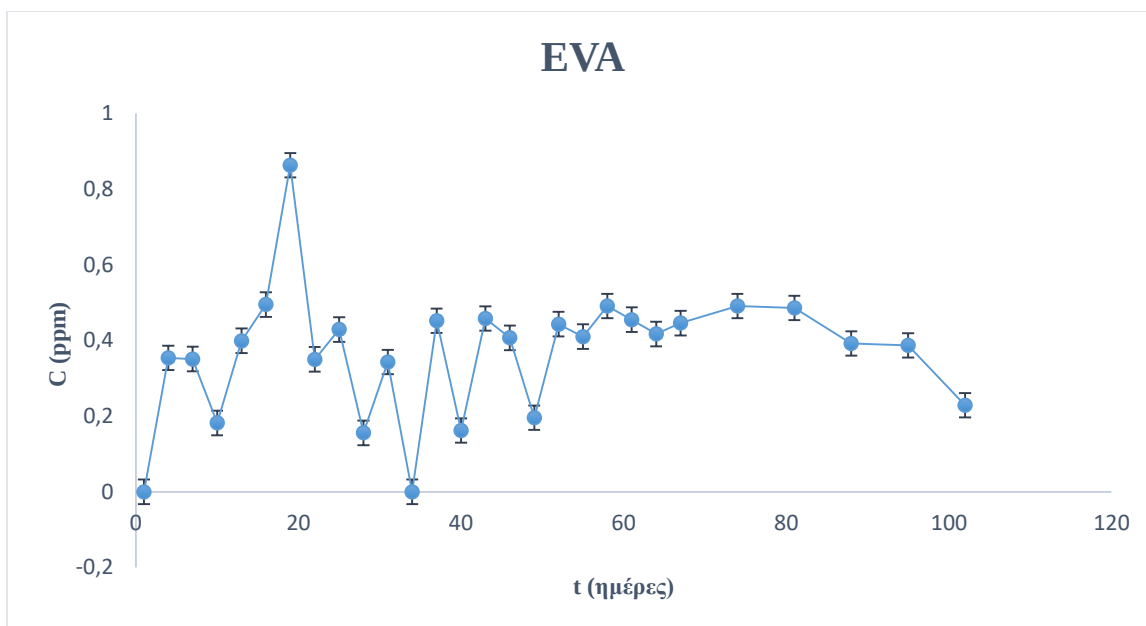
Η συγκέντρωση της ισοαμυλική αλκοόλης στο διάλυμα του μοντέλου οίνου δεν υπέστη σημαντικές μεταβολές. Στο διάγραμμα της συγκέντρωσής της με το χρόνο δεν παρατηρείται κάποια έντονη τάση μείωσης της συγκέντρωσης της (**βλ. διάγραμμα 17**). Ορισμένες διακυμάνσεις που παρατηρούνται αποδίδονται στη μεταβολή της μήτρας του δείγματος λόγω απώλειας ορισμένων ενώσεων.

Το γεγονός αυτό επιβεβαιώθηκε και από τη στατιστική ανάλυση, που έδειξε πως δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική γραμμική συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης της ισοαμυλικής αλκοόλης και του χρόνου για επίπεδο σημαντικότητας $\sigma \leq 0,05$ (**βλ. πίνακα 15**).



Διάγραμμα 17: Απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης της ισοαμυλικής αλκοόλης στο διάλυμα του μοντέλου οίνου σε σχέση με το χρόνο.

Στο αντίστοιχο διάγραμμα της συγκέντρωσης της ισοαμυλικής αλκοόλης σε συνάρτηση με το χρόνο στο πλαστικό υλικό συσκευασίας, παρατηρήθηκε μια έντονη αύξηση της ισοαμυλικής αλκοόλης κατά τις μέχρι και την 4^η ημέρα μέτρησης (βλ. **διάγραμμα 18**). Στη συνέχεια από την 7^η ημέρα μέτρησης και μετά η συγκέντρωσή της παρέμεινε σχετικά σταθερή με ορισμένες διαβαθμίσεις. Στο τέλος των πειραματικών μετρήσεων η συγκέντρωσή της είχε αυξηθεί ελάχιστα από τα 0 ppm στα 0,229 ppm (αύξηση 1,8 %).



Διάγραμμα 18: Απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης της ισοαμυλικής αλκοόλης στο EVA σε σχέση με το χρόνο.

Ωστόσο, αντίστοιχα από τη στατιστική ανάλυση για το πλαστικό υλικό συσκευασίας, προέκυψε πως δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική γραμμική συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης της ισοαμυλικής αλκοόλης και του χρόνου (βλ. **πίνακα 15**).

Τα δεδομένα αυτά έρχονται σε αντίθεση με τους Revi et al. (2014), οι οποίοι βρήκαν πως η συγκέντρωση της ισοαμυλικής αλκοόλης μειώθηκε μετά την επαφή της με πλαστικό συσκευασίας EVA.

Πίνακας 15: Παρουσίαση των τιμών των συντελεστών συσχέτισης και της τιμής p, όπως αυτοί προέκυψαν από τη στατιστική επεξεργασία.

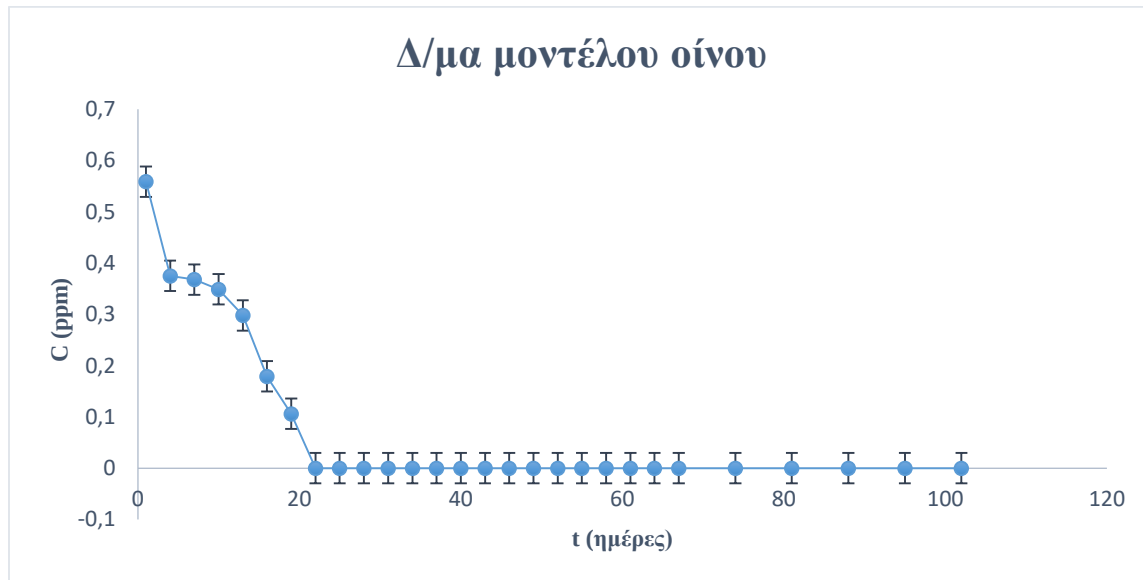
	Συντελεστής συσχέτισης Pearson	Τιμή p [Sig. (2- tailed)]
Διάλυμα μοντέλου οίνου 2	-0,826**	0,000
Πλαστικό 2: EVA	0,334	0,082

* Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed)

**Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)

3.3.10 Μελέτη της ρόφησης της εξανικός αιθυλεστέρα από το EVA

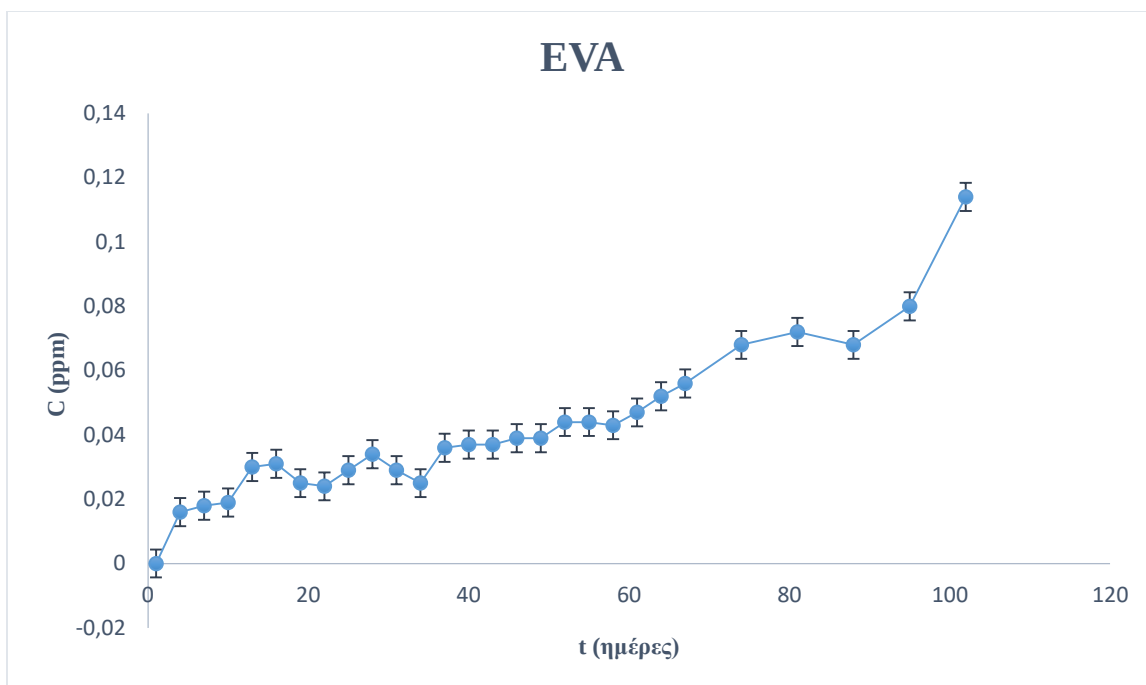
Από το διάγραμμα της συγκέντρωσης του εξανικού αιθυλεστέρα στο διάλυμα του μοντέλου οίνου σε συνάρτηση με το χρόνο, προέκυψε πως η συγκέντρωση του εξανικού αιθυλεστέρα εμφάνισε μείωση κατά την επαφή του με το EVA (βλ. **διάγραμμα 19**).



Διάγραμμα 19: Απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης του εξανικού αιθυλεστέρα στο διάλυμα του μοντέλου οίνου σε σχέση με το χρόνο.

Η συγκέντρωση του εξανικού αιθυλεστέρα μειώθηκε μετά από την 1^η ημέρα επαφής με το πλαστικό υλικό συσκευασίας μέχρι και την 22^η ημέρα μέτρησης, όπου και παρατηρήθηκε ολική απώλεια του εξανικού αιθυλεστέρα από το διάλυμα του μοντέλου οίνου.

Η στατιστική ανάλυση επιβεβαίωσε τις παραπάνω παρατηρήσεις, καθώς παρατηρήθηκε πως υπάρχει στατιστικά σημαντική γραμμική αρνητική συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης του εξανικού αιθυλεστέρα και του χρόνου σε επίπεδο σημαντικότητας $\sigma \leq 0,01$ (βλ. **πίνακα 16**).



Διάγραμμα 20: Απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης του εξανικού αιθυλεστέρα στο σε σχέση με το χρόνο.

Αντίστοιχα στο διάγραμμα της συγκέντρωσης του εξανικού αιθυλεστέρα στο πλαστικό υλικό συσκευασίας παρατηρήθηκε μια αύξηση της συγκέντρωσης του εξανικού αιθυλεστέρα σε συνάρτηση με το χρόνο (βλ. **διάγραμμα 20**).

Αναλυτικότερα, μετά την 1^η ημέρα επαφής με το διάλυμα του μοντέλου οίνου μέχρι και την 28^η ημέρα μέτρησης, η συγκέντρωση αυξήθηκε από 0 ppm σε 0,034 ppm (αύξηση 6,1 %). Στη συνέχεια η συγκέντρωσή του έμεινε σταθερή μέχρι την 49^η ημέρα μέτρησης, ενώ μετά ακολούθησε μια ανοδική πορεία μέχρι και την 102^η ημέρα. Στο τέλος των μετρήσεων η συγκέντρωση αυξήθηκε συνολικά από 0 σε 0,114 ppm (αύξηση 20,4 %).

Αντίστοιχα και η στατιστική επεξεργασία έδειξε ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική γραμμική συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης του εξανικού αιθυλεστέρα και του χρόνου σε επίπεδο σημαντικότητας $\sigma \leq 0,01$ (βλ. **πίνακα 16**).

Σε αντίστοιχα συμπεράσματα κατέληξαν και άλλοι ερευνητές, οι οποίοι παρατήρησαν μείωση της συγκέντρωσης του εξανικού αιθυλεστέρα σε επαφή με EVA μελετώντας πραγματικό δείγμα οίνου (Revi, et al., 2014).

Πίνακας 16: Παρουσίαση των τιμών των συντελεστών συσχέτισης και της τιμής p, όπως αυτοί προέκυψαν από τη στατιστική επεξεργασία.

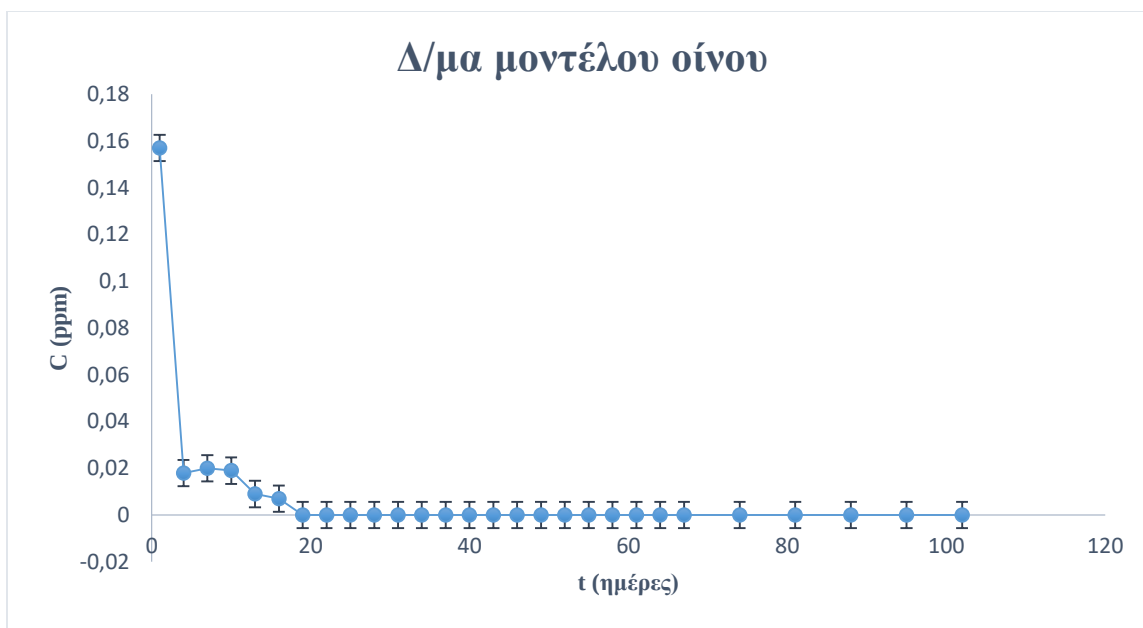
	Συντελεστής συσχέτισης Pearson	Τιμή p [Sig. (2-tailed)]
Διάλυμα μοντέλου οίνου 2	-0,673**	0,000
Πλαστικό 2: EVA	0,941**	0,000

* Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed)

**Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)

3.3.11 Μελέτη της ρόφησης του οκτανικού αιθυλεστέρα από το EVA

Μετά την παρατήρηση του διαγράμματος της συγκέντρωσης του οκτανικού αιθυλεστέρα στο διάλυμα του μοντέλου οίνου σε συνάρτηση με το χρόνο προέκυψε πως η συγκέντρωση του οκτανικού αιθυλεστέρα παρουσίασε ραγδαία μείωση (**βλ. διάγραμμα 21**). Η μείωση ξεκίνησε από την 1^η ημέρα επαφής. Η συγκέντρωσή του στο EVA έφτασε την 4^η ημέρα μέτρησης από 0,157 ppm σε 0,018 ppm (μείωση 88,5 %).



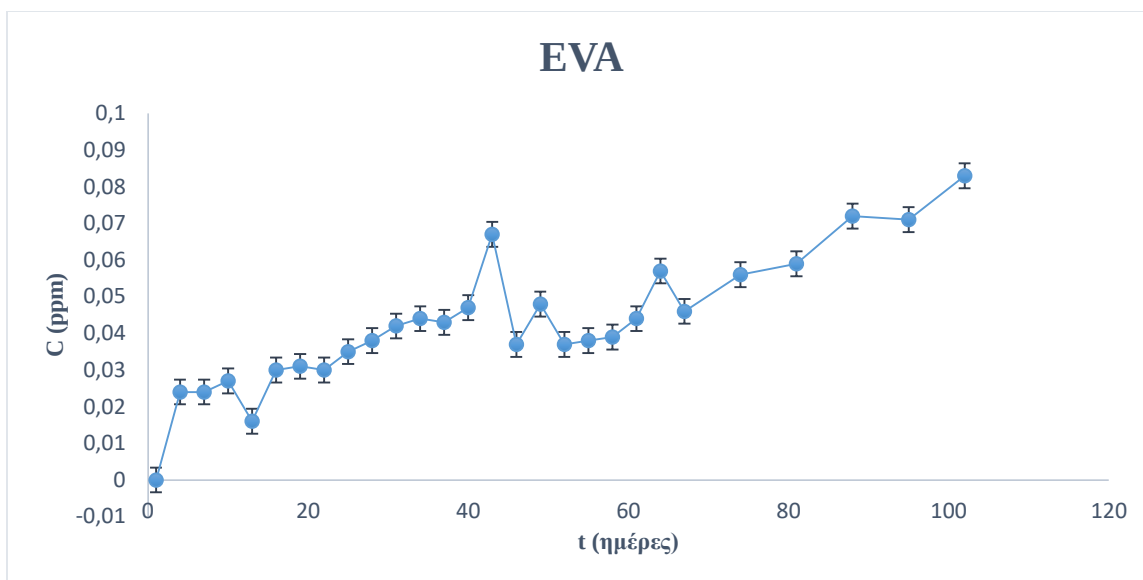
Διάγραμμα 21: Απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης του οκτανικού αιθυλεστέρα στο διάλυμα του μοντέλου οίνου σε σχέση με το χρόνο.

Στη συνέχεια η συγκέντρωση παρέμεινε σταθερή μέχρι την 10^η ημέρα μέτρησης. Ακολούθησε νέα μείωση μέχρι την 19^η ημέρα μέτρησης, όπου και υπήρξε ολική απώλεια του οκτανικού αιθυλεστέρα από το διάλυμα του μοντέλου οίνου.

Η στατιστική επεξεργασία συμφώνησε με τις παραπάνω παρατηρήσεις, καθώς βρέθηκε σημαντική γραμμική αρνητική συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης του οκτανικού αιθυλεστέρα και του χρόνου σε επίπεδο σημαντικότητας $\sigma \leq 0,05$ (βλ. **πίνακα 17**).

Αντιστοίχως το διάγραμμα της συγκέντρωσης του οκτανικού αιθυλεστέρα στο πλαστικό υλικό συσκευασίας σε συνάρτηση με το χρόνο έδειξε μια αύξηση της συγκέντρωσης με αύξηση του χρόνου επαφής με το διάλυμα του μοντέλου οίνου (βλ. **διάγραμμα 22**).

Αναλυτικότερα, όπως παρατηρήθηκε στο διάγραμμα μετά την 1^η μέχρι την 40^η ημέρα επαφής του πλαστικού υλικού συσκευασίας με το διάλυμα του μοντέλου οίνου, η συγκέντρωση αυξήθηκε από 0 ppm σε 0,047 ppm (αύξηση 29,9 %). Ακολούθησε σχεδόν σταθερή πορεία με ελάχιστες διακυμάνσεις μέχρι και την 67^η ημέρα επαφής, όπου η συγκέντρωση αυξήθηκε ξανά. Στο τέλος το μετρήσεων η συγκέντρωση άγγιξε τα 0,083 ppm (αύξηση 52,9 %).



Διάγραμμα 22: Απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης του οκτανικού αιθυλεστέρα στο EVA σε σχέση με το χρόνο.

Το γεγονός αυτό επιβεβαιώθηκε και στατιστικά, καθώς η συγκέντρωση του οκτανικού αιθυλεστέρα παρουσίασε μαντική γραμμική συσχέτιση με το χρόνο στο EVA για επίπεδο σημαντικότητας $\sigma \leq 0,01$ (βλ. **πίνακα 17**).

Σε παρόμοια αποτελέσματα έχουν καταλήξει μια σειρά ερευνητών που παρατήρησαν μείωση της συγκέντρωσης του οκτανικού αιθυλεστέρα μετά την επαφή του με μια σειρά υλικών συσκευασίας, όπως LDPE, LLDPE, EVA και PET (Licciardello, et al., 2009), (Moreira, et al., 2016), (Revi, et al., 2014).

Πίνακας 17: Παρουσίαση των τιμών των συντελεστών συσχέτισης και της τιμής p, όπως αυτοί προέκυψαν από τη στατιστική επεξεργασία.

	Συντελεστής συσχέτισης Pearson	Τιμή p [Sig. (2-tailed)]
Διάλυμα μοντέλου οίνου 2	-0,407*	0,032
Πλαστικό 2: EVA	0,880**	0,000

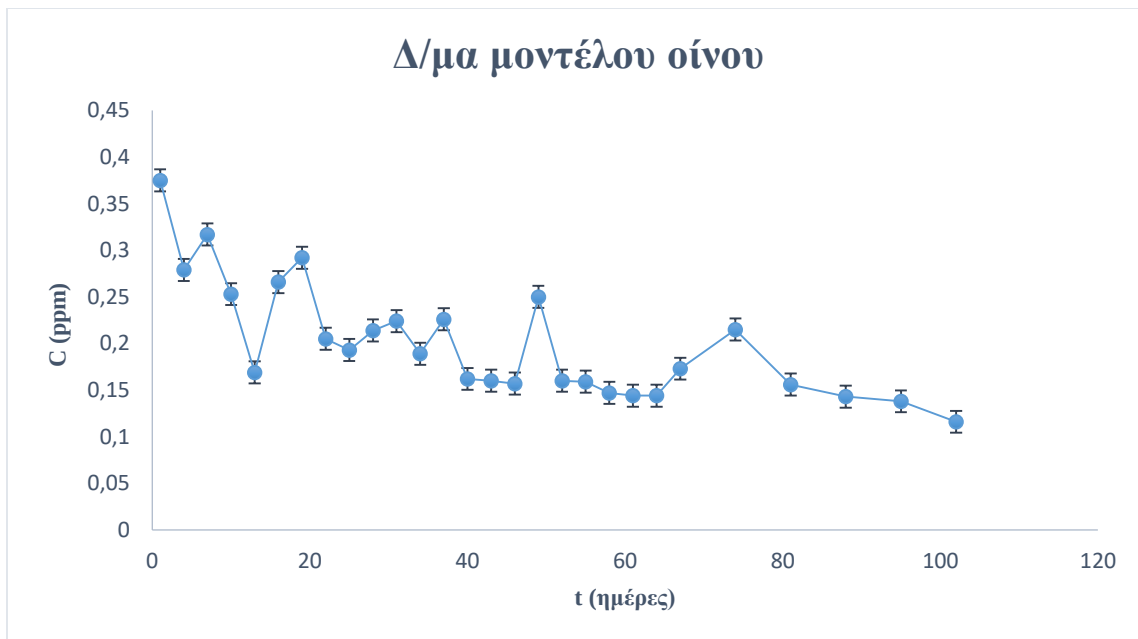
* Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed)

**Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)

3.3.12 Μελέτη της ρόφησης της α-τερπινεόλης από το EVA

Σύμφωνα με το διάγραμμα της συγκέντρωσης της α-τερπινεόλης στο διάλυμα του μοντέλου οίνου σε συνάρτηση με το χρόνο, παρατηρήθηκε μια μείωση της συγκέντρωσης με αύξηση του χρόνου επαφής με το EVA (βλ. **διάγραμμα 23**).

Συγκεκριμένα από την 1^η μέχρι και την 40^η ημέρα επαφής με το EVA παρατηρήθηκε μια καθοδική πορεία της συγκέντρωσης της α-τερπινεόλης με ορισμένες διαβαθμίσεις. Στο διάστημα αυτό, η συγκέντρωσή της μειώθηκε από 0,375 ppm σε 0,162 ppm (μείωση 56,8 %). Στη συνέχεια η συγκέντρωση παρέμεινε σχετικά σταθερή μέχρι την 81^η ημέρα, όπου και ξεκίνησε να μειώνεται ξανά. Στο τέλος των μετρήσεων η συγκέντρωσή της μειώθηκε από τα 0,375 ppm στα 0,116 ppm (μείωση 69,1 %)

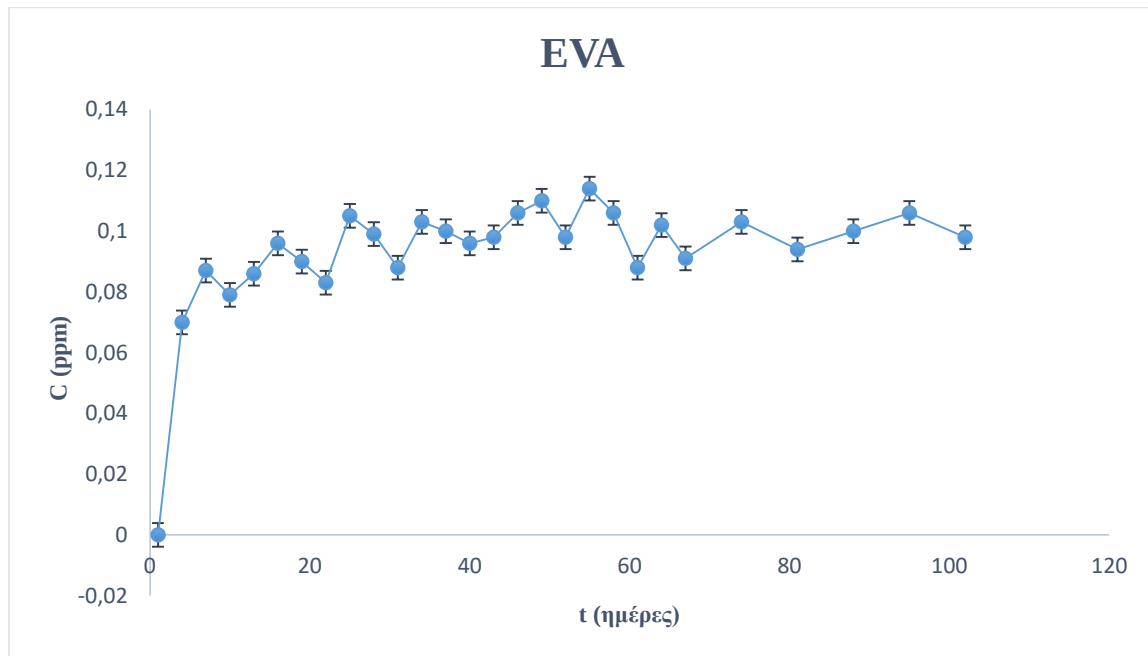


Διάγραμμα 23: Απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης της ισοαμυλικής αλκοόλης στο διάλυμα του μοντέλου οίνου σε σχέση με το χρόνο.

Τις παραπάνω παρατηρήσεις επιβεβαίωσε και η στατιστική ανάλυση, που έδειξε σημαντική γραμμική συσχέτιση της συγκέντρωσης της α-τερπινεόλης με το χρόνο για το διάλυμα του μοντέλου οίνου σε επίπεδο σημαντικότητας $\sigma \leq 0,01$ (βλ. **πίνακα 18**).

Αντίστοιχα στο διάγραμμα της συγκέντρωσης της α-τερπινεόλης στο EVA σε συνάρτηση με το χρόνο επιβεβαιώθηκε η αύξηση της συγκέντρωσής της στο πλαστικό με αύξηση του χρόνου επαφής με το διάλυμα του μοντέλου οίνου (βλ. **διάγραμμα 24**).

Αναλυτικότερα παρατηρήθηκε μια ανοδική πορεία της συγκέντρωσης της α-τερπινεόλης μετά την 1^η και μέχρι την 34^η ημέρα επαφής με το διάλυμα μοντέλου οίνου. Η συγκέντρωσή της αυξήθηκε από 0 ppm σε 0,103 ppm (αύξηση 27,5%). Στη συνέχεια ακολούθησε μια σταθερή σχετικά πορεία με ορισμένες διακυμάνσεις μέχρι το τέλος των μετρήσεων.



Διάγραμμα 24: Απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης της α-τερπινεόλης στο διάλυμα του μοντέλου οίνου σε σχέση με το χρόνο.

Η στατιστική ανάλυση κατέληξε σε παρόμοια αποτελέσματα, με την συγκέντρωση της α-τερπινεόλης στο EVA να εμφανίζει σημαντική γραμμική συσχέτιση με το χρόνο για επίπεδο σημαντικότητας $\sigma \leq 0,01$ (βλ. πίνακα 18).

Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία μια σειρά ερευνητών που παρατήρησαν μείωση του τερπενικού περιεχομένου μετά την αλληλεπίδραση δείγματος οίνου και διαλύματος μοντέλου οίνου με μια σειρά συσκευασιών (Pieper, et al., 1992), (Sadler & Braddock, 1991), (Revi, et al., 2014).

Πίνακας 18: Παρουσίαση των τιμών των συντελεστών συσχέτισης και της τιμής p, όπως αυτοί προέκυψαν από τη στατιστική επεξεργασία.

	Συντελεστής συσχέτισης Pearson	Τιμή p [Sig. (2-tailed)]
Διάλυμα μοντέλου οίνου 2	-0,758**	0,000
Πλαστικό 2: EVA	0,496**	0,007

* Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed)

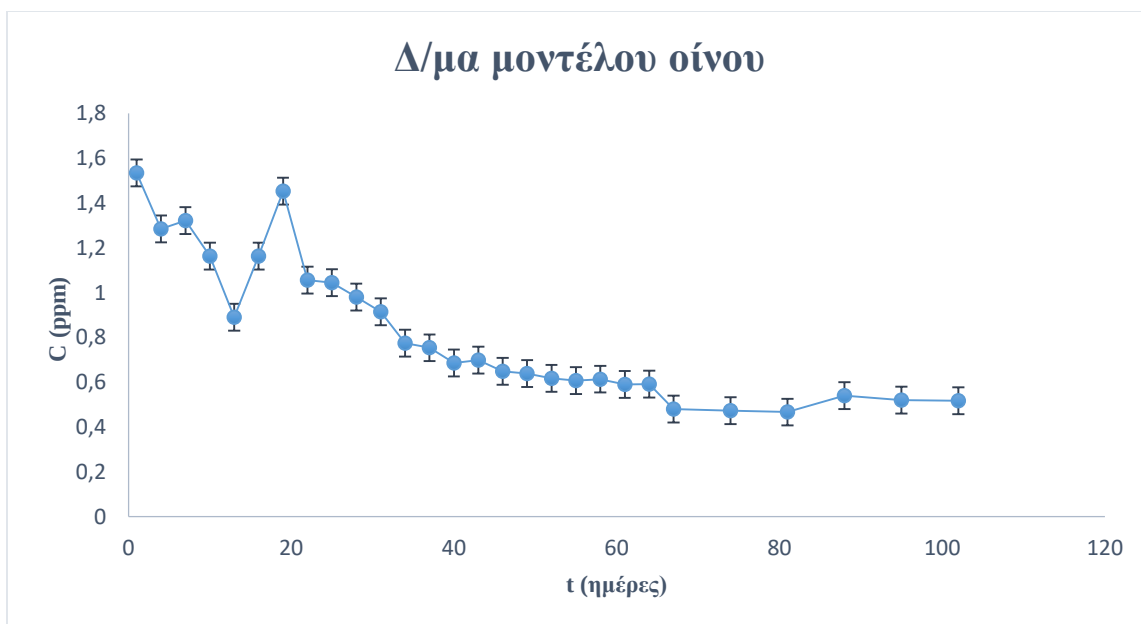
**Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)

3.3.13 Μελέτη της ρόφησης του οξικού φαινυλαιθυλεστέρα από το EVA

Σύμφωνα με το διάγραμμα της συγκέντρωσης του οξικού φαινυλαιθυλεστέρα στο διάλυμα του μοντέλου οίνου σε συνάρτηση με το χρόνο, παρατηρείται μια μείωση της συγκέντρωσης με αύξηση του χρόνου επαφής με το EVA (**βλ. διάγραμμα 25**).

Συγκεκριμένα από την 1^η μέχρι και την 67^η ημέρα επαφής με το EVA, παρατηρείται μια καθοδική πορεία της συγκέντρωσης του οξικού φαινυλαιθυλεστέρα, με τη συγκέντρωσή του να μειώνεται από τα 1,535 ppm στα 0,481 ppm (μείωση 69,7 %). Στη συνέχεια η συγκέντρωση παραμένει σταθερή μέχρι το τέλος των μετρήσεων.

Αντίστοιχα και η στατιστική μελέτη που πραγματοποιήθηκε κατέληξε σε παρόμοια αποτελέσματα καθώς υπάρχει σημαντική γραμμική συσχέτιση ανάμεσα στη συγκέντρωση του οξικού φαινυλαιθυλεστέρα και του χρόνου σε επίπεδο σημαντικότητας $\sigma \leq 0,01$ (**βλ. πίνακα 19**).



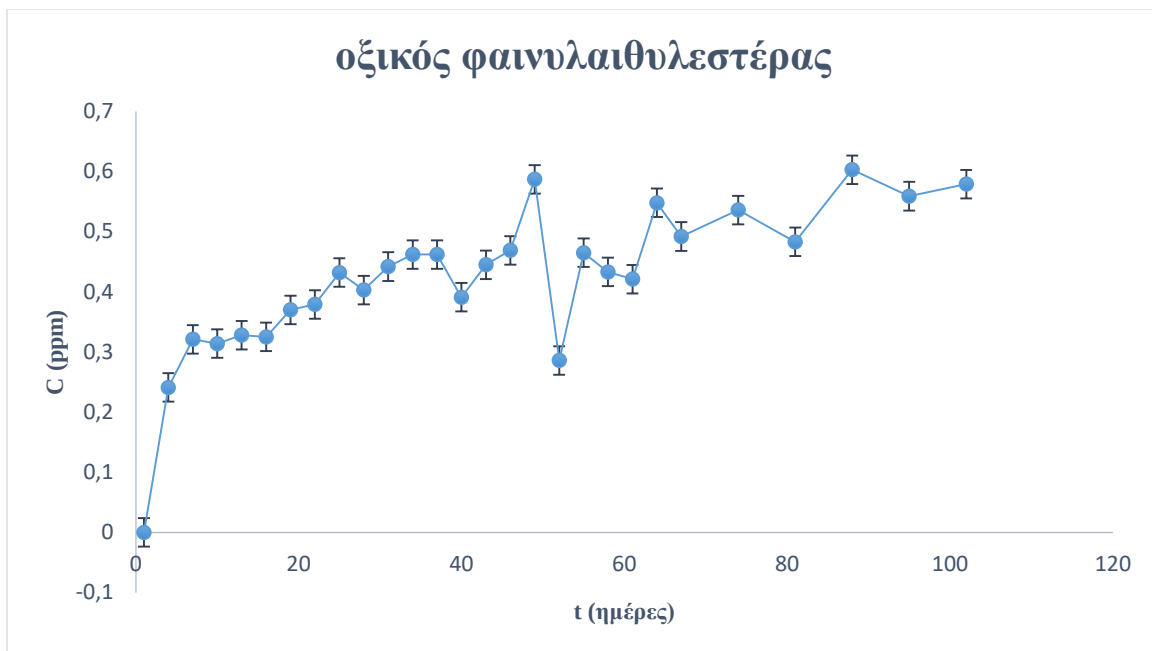
Διάγραμμα 25: Απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης του οξικού φαινυλαιθυλεστέρα στο διάλυμα του μοντέλου οίνου σε σχέση με το χρόνο.

Αντίστοιχα στο διάγραμμα της συγκέντρωσης του οξικού φαινυλαιθυλεστέρα στο EVA σε συνάρτηση με το χρόνο παρατηρήθηκε αύξηση της συγκέντρωσής του στο πλαστικό με αύξηση του χρόνου επαφής με το διάλυμα του μοντέλου οίνου (**βλ. διάγραμμα 26**).

Αναλυτικότερα παρατηρήθηκε μια ανοδική πορεία της συγκέντρωσης μετά την 1^η και μέχρι την 102^η ημέρα επαφής με το διάλυμα μοντέλου οίνου, όπου και η συγκέντρωση αυξήθηκε από 0 ppm σε 0,579 ppm (αύξηση 37,7 %).

Η στατιστική ανάλυση κατέληξε σε παρόμοια αποτελέσματα, με την συγκέντρωση του οξικού φαινυλαιθυλεστέρα στο EVA να εμφανίζει σημαντική γραμμική συσχέτιση με το χρόνο για επίπεδο σημαντικότητας $\sigma \leq 0,01$ (**βλ. πίνακα 19**).

Σε αντίστοιχα αποτελέσματα κατέληξαν οι Blake et al. (2009) σε μια μελέτη ρόφησης ενώσεων αρώματος σε συσκευασία Tetra pack.



Διάγραμμα 26: Απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης του οξικού φαινυλαιθυλεστέρα στο EVA σε σχέση με το χρόνο.

Πίνακας 19: Παρουσίαση των τιμών των συντελεστών συσχέτισης και της τιμής p, όπως αυτοί προέκυψαν από τη στατιστική επεξεργασία.

	Συντελεστής συσχέτισης Pearson	Τιμή p [Sig. (2-tailed)]
Διάλυμα μοντέλου οίνου 2	-0,875**	0,000
Πλαστικό EVA 2:	0,776**	0,000

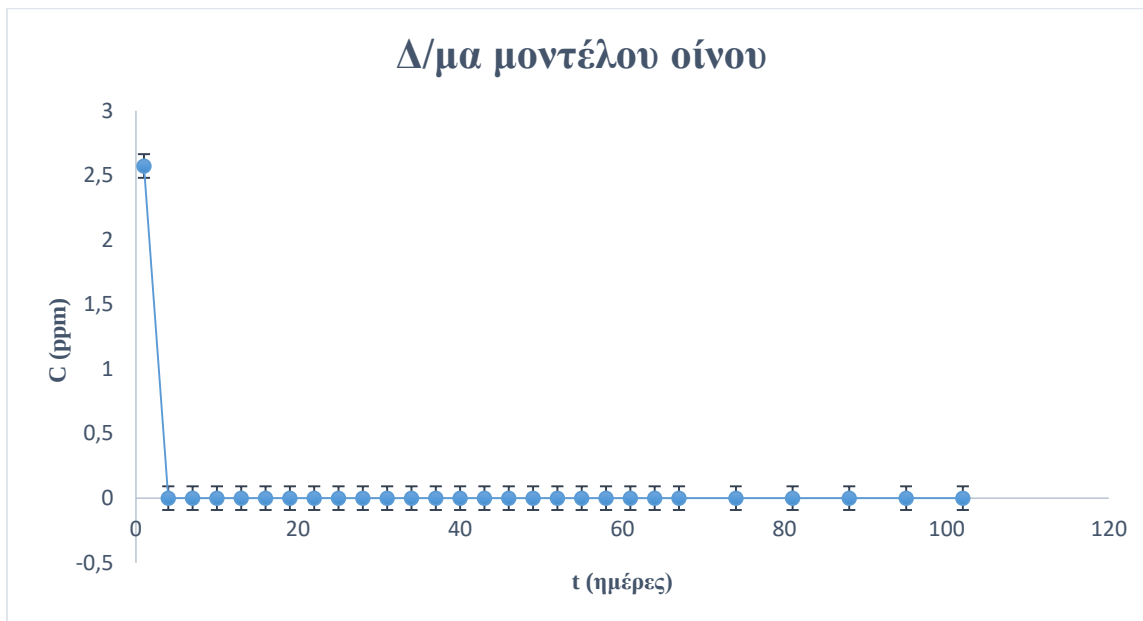
* Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed)

**Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)

3.3.14 Μελέτη της ρόφησης του δεκανικού αιθυλεστέρα από το EVA

Σύμφωνα με το διάγραμμα της συγκέντρωσης του οξικού φαινυλαιθυλεστέρα στο διάλυμα του μοντέλου οίνου σε συνάρτηση με το χρόνο, παρατηρήθηκε μια μείωση της συγκέντρωσης με αύξηση του χρόνου επαφής με το EVA (βλ. **διάγραμμα 27**).

Συγκεκριμένα μόλις μετά την 1^η ημέρα επαφής με το EVA παρατηρήθηκε ολική απώλεια του δεκανικού αιθυλεστέρα.



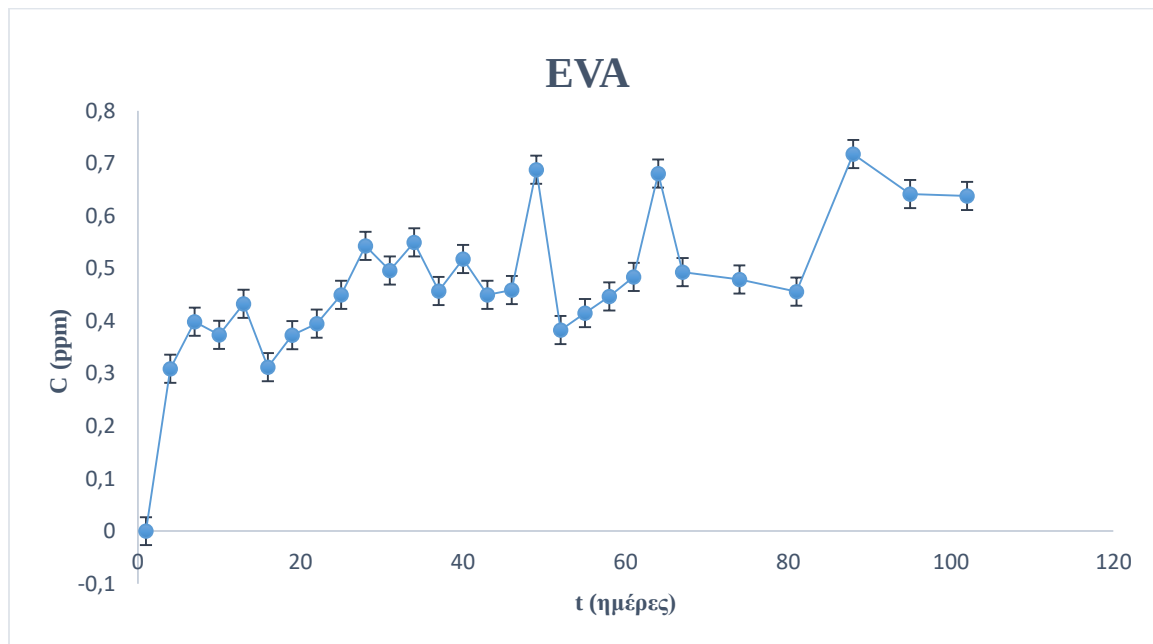
Διάγραμμα 27: Απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης του δεκανικού αιθυλεστέρα στο διάλυμα του μοντέλου οίνου σε σχέση με το χρόνο.

Η στατιστική ανάλυση έρχεται να επιβεβαιώσει το γεγονός αυτό, καθώς εξαιτίας της απώλειας του δεκανικού αιθυλεστέρα καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, δεν υπάρχει σημαντική γραμμική συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης του δεκανικού αιθυλεστέρα και του χρόνου (βλ. **πίνακα 20**).

Αντίστοιχα στο διάγραμμα της συγκέντρωσης του δεκανικού αιθυλεστέρα στο EVA σε συνάρτηση με το χρόνο, παρατηρήθηκε αύξηση της συγκέντρωσής του με αύξηση του χρόνου επαφής με το EVA (βλ. **διάγραμμα 28**).

Αναλυτικότερα η συγκέντρωση αυξήθηκε μετά την 1^η και μέχρι την 28^η ημέρα επαφής από 0 ppm σε 0,543 ppm (αύξηση 21,1%). Στη συνέχεια η συγκέντρωση παρέμεινε σχετικά σταθερή με ορισμένες διακυμάνσεις μέχρι την 81^η ημέρα επαφής, όπου παρατηρήθηκε νέα

αύξηση μέχρι τα 0,718 ppm (αύξηση 27,9%). Στη συνέχεια ακολούθησε μια σχετικά σταθερή πορεία μέχρι το τέλος των μετρήσεων.



Διάγραμμα 28: Απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης του δεκανικού αιθυλεστέρα στο EVA σε σχέση με το χρόνο. επαφής του με το LDPE

Η στατιστική ανάλυση κατέληξε σε παρόμοια αποτελέσματα, με την συγκέντρωση του δεκανικού αιθυλεστέρα στο EVA να εμφανίζει σημαντική γραμμική συσχέτιση με το χρόνο για επίπεδο σημαντικότητας $\sigma \leq 0,01$ (βλ. **πίνακα 20**).

Οι Revi et al. (2014), παρατήρησαν την εντονότερη τάση ρόφησης για τον δεκανικό αιθυλεστέρα μετά την αλληλεπίδραση δείγματος οίνου με πλαστικό υλικό συσκευασίας EVA.

Πίνακας 20: Παρουσίαση των τιμών των συντελεστών συσχέτισης και της τιμής p, όπως αυτοί προέκυψαν από τη στατιστική επεξεργασία.

	Συντελεστής συσχέτισης Pearson	Τιμή p [Sig. (2-tailed)]
Διάλυμα μοντέλου οίνου 2	-0,296	0,127
Πλαστικό 2: EVA	0,682**	0,000

* Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed)

**Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)

3.4 Σύγκριση της ρόφησης του οξικού αιθυλεστέρα σε μοντέλο οίνου στα δυο διαφορετικά πλαστικά υλικά συσκευασίας

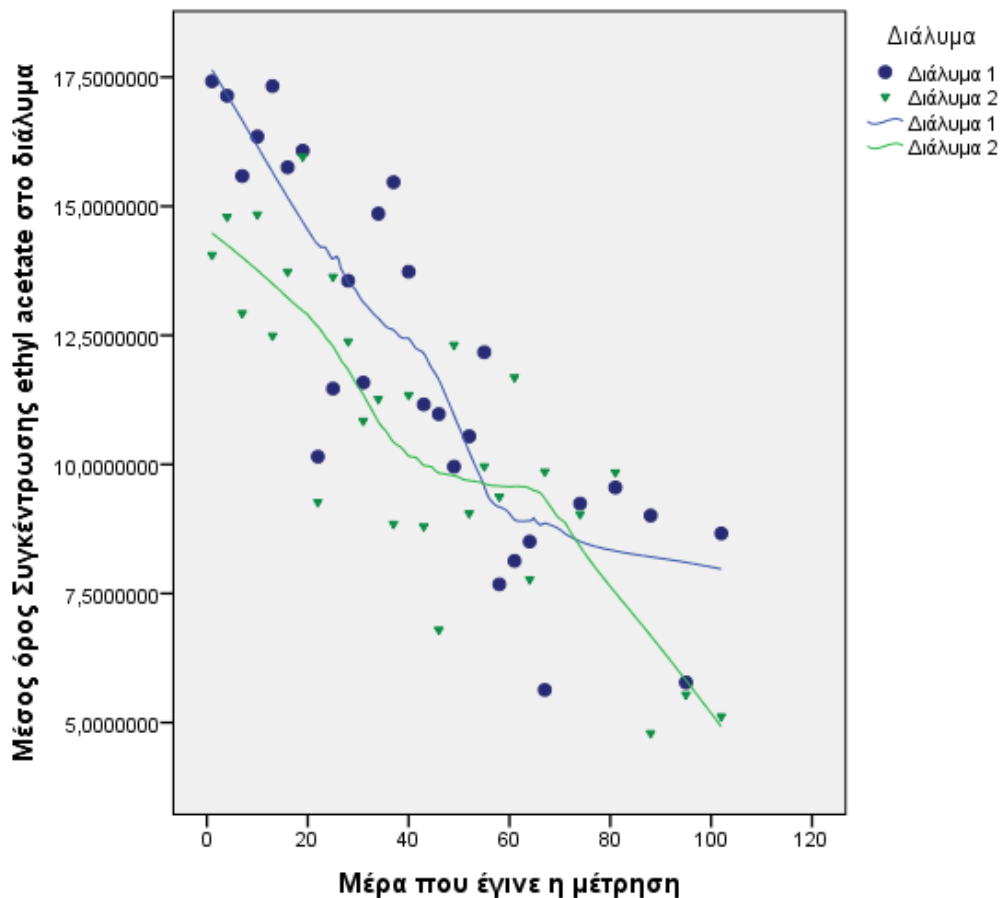
Στο **Διάγραμμα 29** απεικονίζεται η επίδραση του φαινομένου “flavor scalping” στην μείωση της συγκέντρωσης του οξικού αιθυλεστέρα στα δυο διαφορετικά διαλύματα μοντέλου οίνου (**1:διάλυμα σε επαφή με LDPE, 2:διάλυμα σε επαφή με EVA**) σε σχέση με το χρόνο. Η σύγκριση των δυο διαφορετικών πλαστικών υλικών συσκευασίας για κάθε ένωση έγινε με βάση τις τιμές των μέσων όρων και των διαμέσων για το διάλυμα 1 και 2, καθώς και για τα πλαστικά 1 και 2 αντίστοιχα (**βλ. πίνακα 21**).

Πίνακας 21: Παρουσίαση των τιμών των διαμέσων και των μέσων όρων της συγκέντρωσης του οξικού αιθυλεστέρα για το διάλυμα μοντέλου οίνου σε επαφή με LDPE:1 και το διάλυμα μοντέλου οίνου σε επαφή με EVA:2, καθώς και για τα πλαστικά LDPE:1 και EVA:2 αντίστοιχα.

Οξικός αιθυλεστέρας	Διάμεσος C(ppm)	Μέσος όρος C(ppm)
Διάλυμα 1	10,401	10,583 ± 0,564
Διάλυμα 2	11,314	11,910 ± 0,673
Πλαστικό 1	0,342	0,337 ± 0,026
Πλαστικό 2	0,003	0,020 ± 0,006

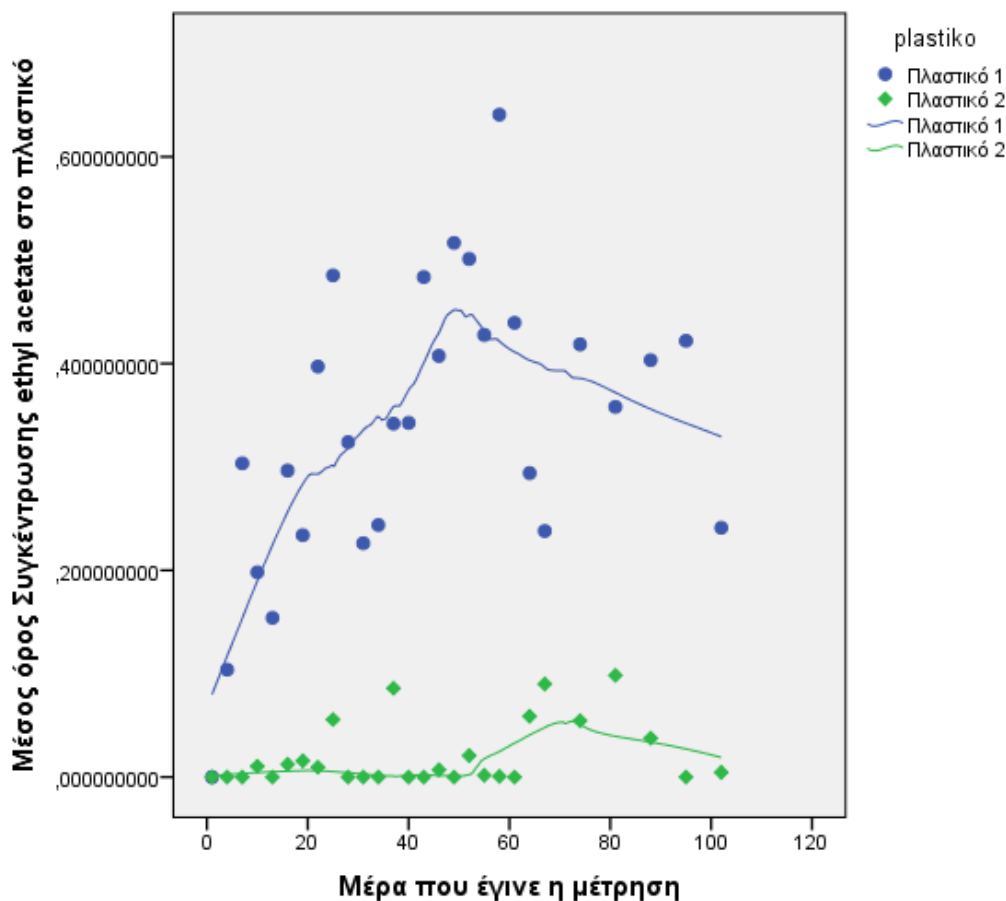
Οι μετρήσεις διήρκησαν 102 ημέρες και για τα δυο διαλύματα. Για την σύγκριση των δυο διαλυμάτων, καθώς και των δυο πλαστικών υλικών συσκευασίας πραγματοποιήθηκε στατιστική ανάλυση με το πρόγραμμα spss.

Πληρούνταν οι προϋποθέσεις για παραμετρικό έλεγχο και χρησιμοποιήθηκε το t-test. Η μηδενική υπόθεση ότι οι μέσοι όροι συγκέντρωσης του οξικού αιθυλεστέρα στα δύο διαλύματα είναι ίσοι δεν μπορεί να απορριφθεί καθώς η τιμή $p=0,137 > 0,05$.



Διάγραμμα 29: Επίδραση του φαινομένου “flavor scalping” στη μείωση της συγκέντρωσης του οξικού αιθυλεστέρα με σύγκριση 2 διαφορετικών διαλυμάτων μοντέλου οίνου

Όπως προέκυψε από το **Διάγραμμα 29**, η συγκέντρωση του οξικού αιθυλεστέρα στο μοντέλο οίνου μειώθηκε με την αύξηση του χρόνου παραμονής του σε επαφή με την πλαστική συσκευασία. Η μείωση αυτή είναι μεγαλύτερη στο διάλυμα **1** σε σχέση με το διάλυμα **2**. Αντίστοιχα κατά την μελέτη της ρόφησης του οξικού αιθυλεστέρα στα δυο πλαστικά υλικά συσκευασίας (**πλαστικό1:LDPE**, **πλαστικό2:EVA**) παρατηρήθηκε αύξηση της συγκέντρωσης του οξικού αιθυλεστέρα με αύξηση του χρόνου παραμονής στο διάλυμα του μοντέλου οίνου. Όπως προκύπτει από το αντίστοιχο **Διάγραμμα 30**, η αύξηση είναι μεγαλύτερη στο πλαστικό **1** σε σχέση με το πλαστικό **2**.



Διάγραμμα 30: Επίδραση του φαινομένου “flavor scalping” στην αύξηση της συγκέντρωσης του οξικού αιθυλεστέρα με σύγκριση 2 διαφορετικών πλαστικών υλικών συσκευασίας.

Όσον αφορά τη σύγκριση των δυο πλαστικών υλικών συσκευασίας, δεν πληρούνταν οι προϋποθέσεις για παραμετρικό έλεγχο και χρησιμοποιήθηκαν οι μη παραμετρικοί έλεγχοι Mann Whitney. Η τιμή $p=0,0001 < 0,05$ απέρριψε τη μηδενική υπόθεση ότι οι διάμεσοι συγκέντρωσης του οξικού αιθυλεστέρα στα δύο πλαστικά είναι ίσες. Τα αποτελέσματα δεν μπόρεσαν να γενικευτούν στους μέσους όρους καθώς οι μέσες τιμές και οι διάμεσοι δεν ήταν αρκετά κοντά.

Συνεπώς παρατηρήθηκε πως κατά την αύξηση της παραμονής του πλαστικού υλικού συσκευασίας σε επαφή με το διάλυμα του μοντέλου οίνου, η συγκέντρωση του οξικού αιθυλεστέρα μειώθηκε στο διάλυμα του μοντέλου οίνου ενώ ταυτόχρονα αυξήθηκε στο πλαστικό υλικό συσκευασίας.

Ο οξικός αιθυλεστέρας εμφάνισε μεγαλύτερη αλληλεπίδραση με το **πλαστικό 1:LDPE**, γεγονός που έρχεται σε συμφωνία και με τα αποτελέσματα μια σειράς μελετών, αν και

αναμενόταν το αντίθετο δηλαδή ο εστέρας κάποιας πολικότητας θα αναμενόταν να αλληλεπιδρά περισσότερο με το EVA απ' ότι με το LDPE.

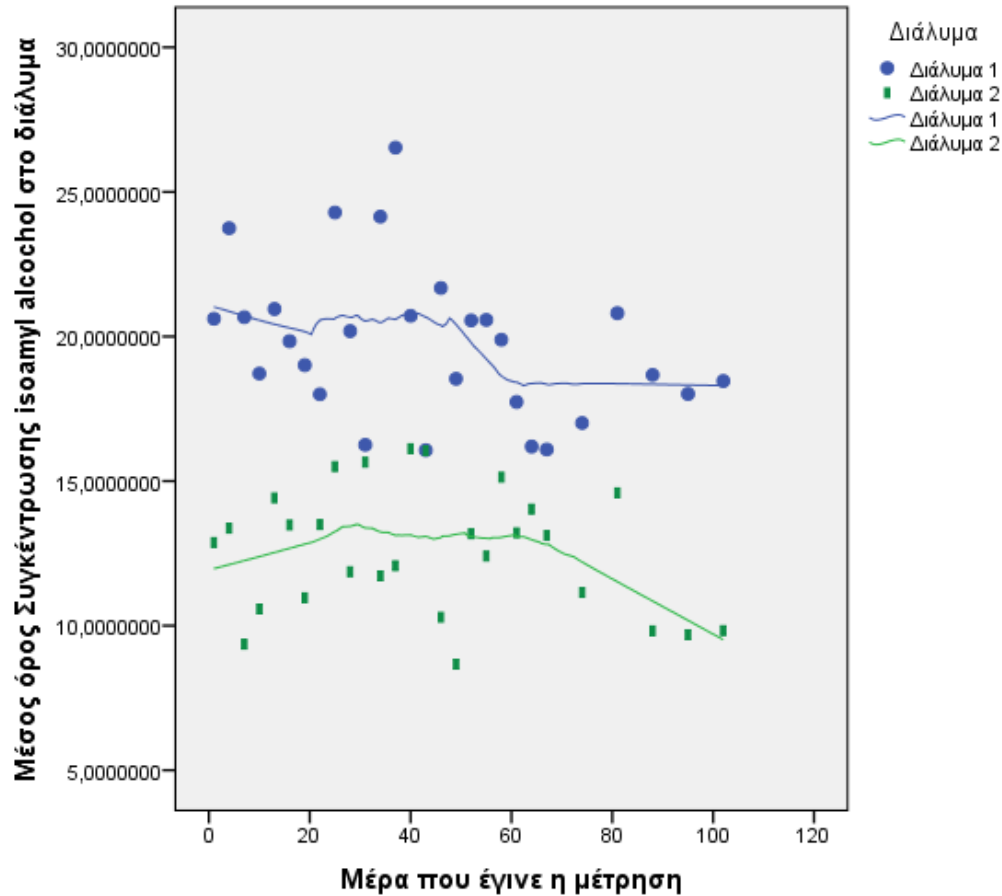
Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η ρόφηση των ενώσεων στα πλαστικά υλικά συσκευασίας εξαρτάται από την πολικότητα. Ενώσεις αρώματος με δεδομένη πολικότητα τείνουν να αλληλεπιδρούν εντονότερα με πλαστικά υλικά συσκευασίας με παρόμοια πολικότητα (Gallo, et al., 1999).

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ρόφηση αρωματικών ενώσεων από το πλαστικό περιλαμβάνουν το μοριακό μέγεθος των ενώσεων αρώματος, την πολικότητα και τις παραμέτρους διαλυτότητας τόσο του πολυμερούς όσο και των ενώσεων αρώματος. Γενικά, όσο μικρότερη είναι η διαφορά μεταξύ των τιμών διαλυτότητας δ του πολυμερούς και της ένωσης αρώματος, τόσο μεγαλύτερη είναι η διαλυτότητα της ένωσης αυτής στο πολυμερές (Nielsen, et al., 1992).

3.5 Σύγκριση της ρόφησης της ισοαμυλικής αλκοόλης σε μοντέλο οίνου στα δυο διαφορετικά πλαστικά υλικά συσκευασίας

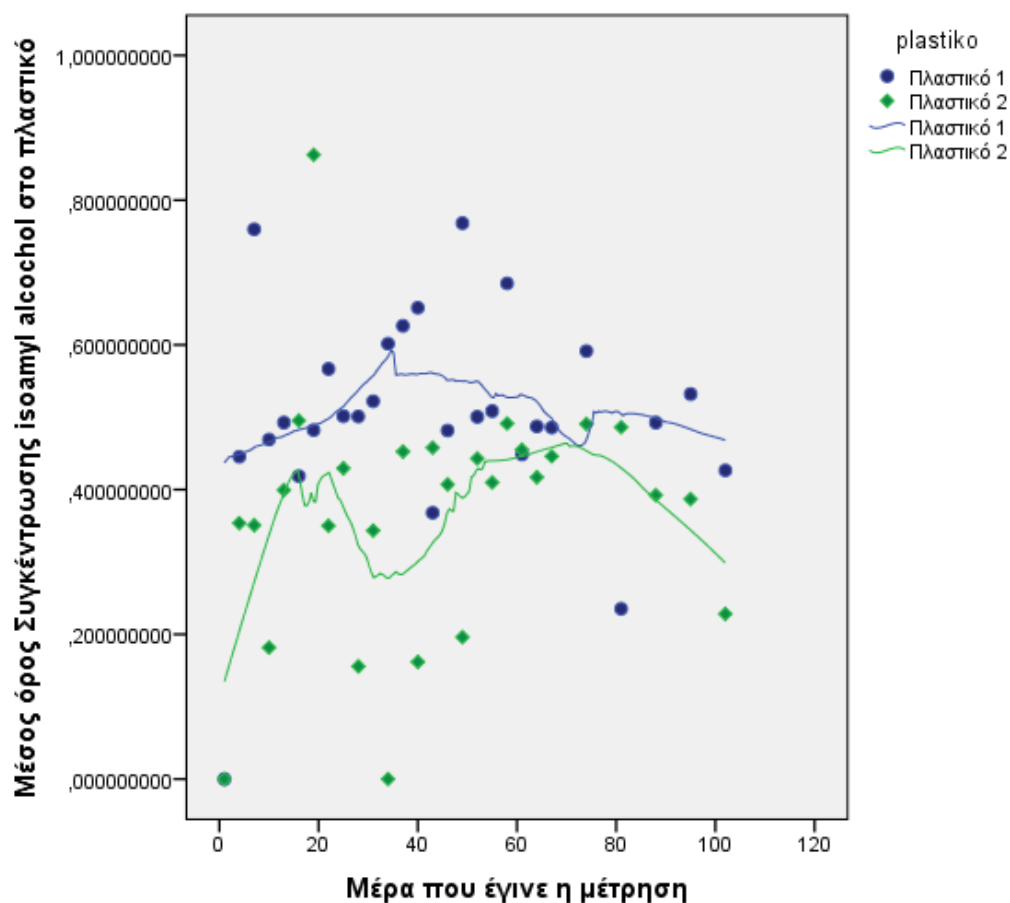
Στο **Διάγραμμα 31** απεικονίζεται η επίδραση του φαινομένου “flavor scalping” στην μείωση της συγκέντρωσης της ισοαμυλικής αλκοόλης στα δυο διαφορετικά διαλύματα μοντέλου οίνου (**1:διάλυμα σε επαφή με LDPE, 2:διάλυμα σε επαφή με EVA**) σε σχέση με το χρόνο. Η σύγκριση των δυο διαφορετικών πλαστικών υλικών συσκευασίας για κάθε ένωση έγινε με βάση τις τιμές των μέσων όρων και των διαμέσων για το διάλυμα 1 και 2, καθώς και για τα πλαστικά 1 και 2 αντίστοιχα (**βλ. πίνακα 22**).

Οι μετρήσεις διήρκησαν 102 ημέρες και για τα δυο διαλύματα. Αφαιρέθηκε μια ακραία παρατήρηση, οι προϋποθέσεις για παραμετρικό έλεγχο ίσχυσαν και χρησιμοποιήθηκε το t-test. Η μηδενική υπόθεση ότι οι μέσοι όροι συγκέντρωσης της ισοαμυλικής αλκοόλης στα δύο διαλύματα είναι ίσοι δεν απορρίφθηκε καθώς τιμή $p > 0,05$.



Διάγραμμα 31: Επίδραση του φαινομένου “flavor scalping” στη μείωση της συγκέντρωσης της ισοαμυλικής αλκοόλης με σύγκριση 2 διαφορετικών διαλυμάτων μοντέλου οίνου.

Όπως προκύπτει από το διάγραμμα, η συγκέντρωση της ισοαμυλικής αλκοόλης στο μοντέλο οίνου δεν εμφάνισε στατιστικά σημαντική μείωση με την αύξηση του χρόνου παραμονής του σε επαφή με την πλαστική συσκευασία. Αντίστοιχα κατά την μελέτη της ρόφησης της ισοαμυλικής αλκοόλης στα δυο πλαστικά υλικά συσκευασίας (**πλαστικό1:LDPE, πλαστικό2:EVA**) δεν παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση της συγκέντρωσης της ισοαμυλικής αλκοόλης με αύξηση του χρόνου παραμονής στο διάλυμα του μοντέλου οίνου.



Διάγραμμα 32: Επίδραση του φαινομένου “flavor scalping” στην αύξηση της συγκέντρωσης της ισοαμλικής αλκοόλης με σύγκριση 2 διαφορετικών πλαστικών υλικών συσκευασίας.

Πίνακας 22 : Παρουσίαση των τιμών των διαμέσων και των μέσων όρων της συγκέντρωσης της ισοαμλικής αλκοόλης για το διάλυμα μοντέλου οίνου σε επαφή με LDPE:1 και το διάλυμα μοντέλου οίνου σε επαφή με EVA:2, καθώς και για τα πλαστικά LDPE:1 και EVA:2 αντίστοιχα.

Ισοαμλική αλκοόλη	Διάμεσος C(ppm)	Μέσος όρος C(ppm)
Διάλυμα 1	19,864	19,534 ± 0,447
Διάλυμα 2	13,001	12,595 ± 0,409
Πλαστικό 1	0,497	0,502 ± 0,028
Πλαστικό 2	0,403	0,366 ± 0,032

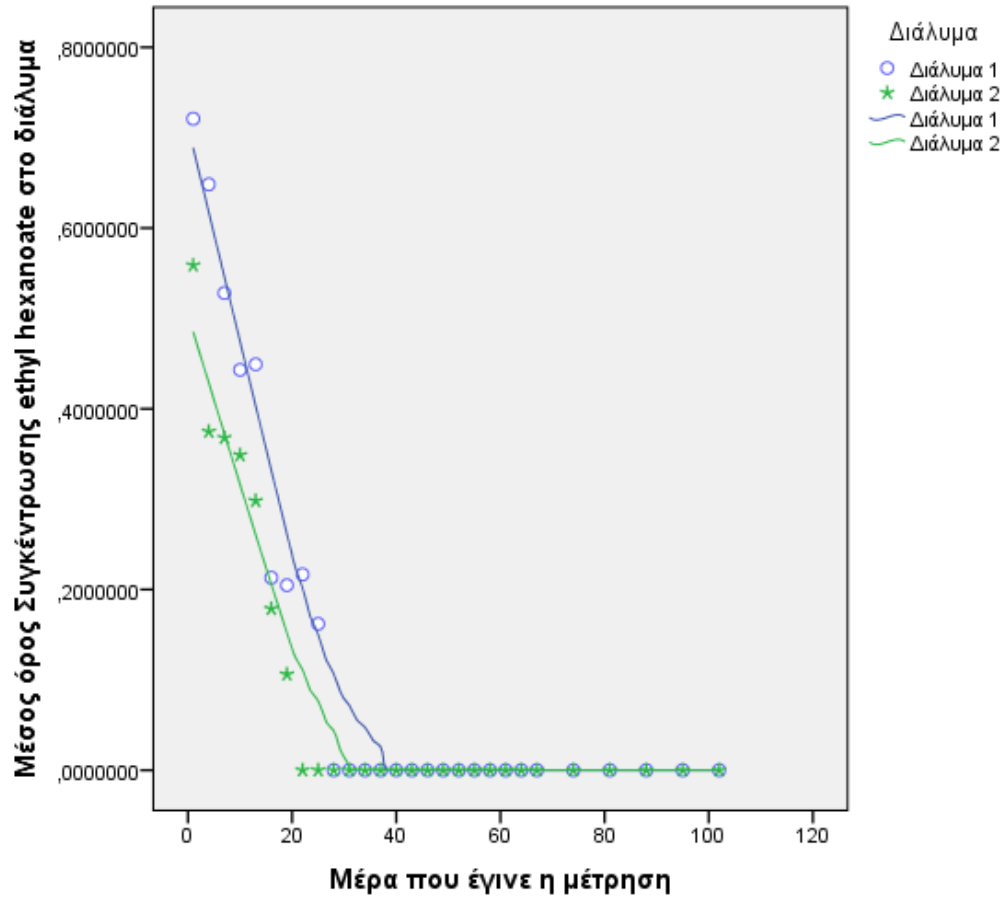
Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε αντίθεση με τους Revi et al. (2014), οι οποίοι παρατήρησαν μείωση της ισοαμυλικής αλκοόλης σε πραγματικό δείγμα οίνου μετά την επαφή της με το πλαστικό EVA.

3.6 Σύγκριση της ρόφησης του εξανικού αιθυλεστέρα σε μοντέλο οίνου από δυο διαφορετικά πλαστικά υλικά συσκευασίας

Στο **Διάγραμμα 33** απεικονίζεται η επίδραση του φαινομένου “flavor scalping” στην μείωση της συγκέντρωσης του εξανικού αιθυλεστέρα στα δυο διαφορετικά διαλύματα μοντέλου οίνου (**1:διάλυμα σε επαφή με LDPE, 2:διάλυμα σε επαφή με EVA**) σε σχέση με το χρόνο. Η σύγκριση των δυο διαφορετικών πλαστικών υλικών συσκευασίας για κάθε ένωση έγινε με βάση τις τιμές των μέσων όρων και των διαμέσων για το διάλυμα 1 και 2, καθώς και για τα πλαστικά 1 και 2 αντίστοιχα (**βλ. πίνακα 23**). Οι μετρήσεις διήρκησαν 102 ημέρες και για τα δυο διαλύματα.

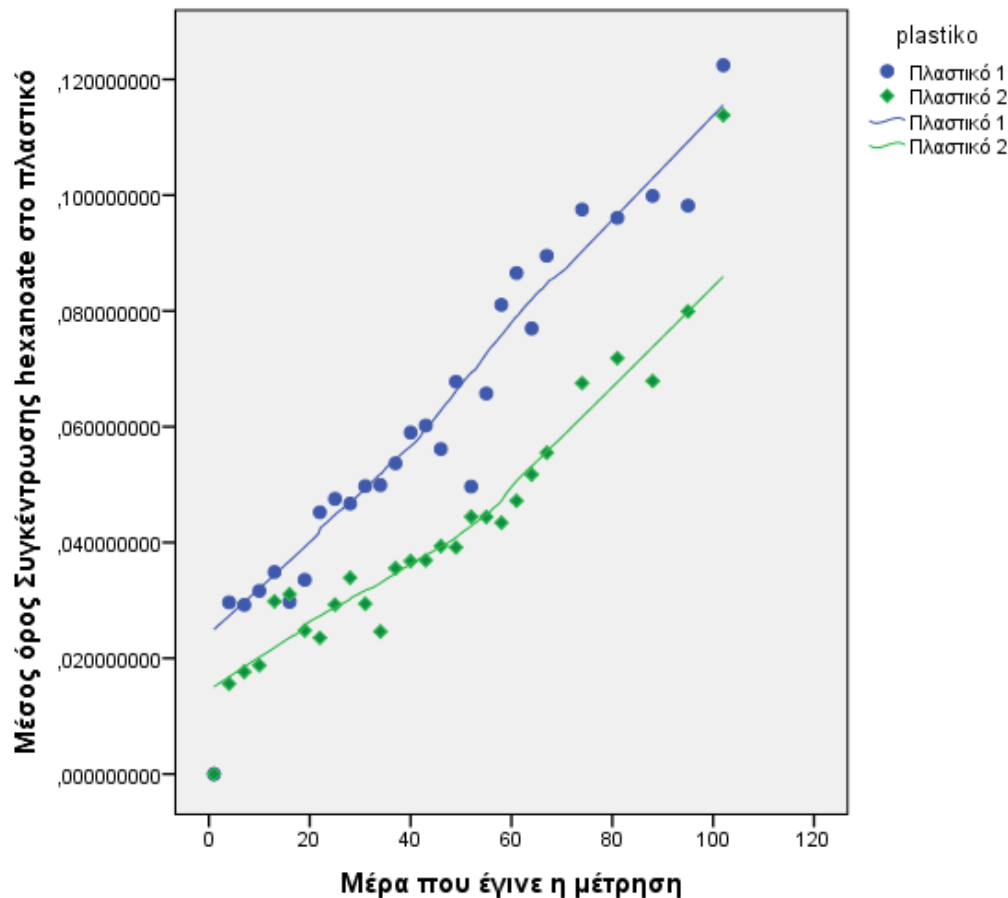
Δεν πληρούνται οι προϋποθέσεις για παραμετρικό έλεγχο και έτσι χρησιμοποιούνται μη παραμετρικοί έλεγχοι Mann Whitney. Η τιμή $p=0,466>0,05$, άρα δεν μπορεί να απορριφθεί η μηδενική υπόθεση ότι οι διάμεσοι συγκέντρωσης του εξανικού αιθυλεστέρα στα δύο διαλύματα είναι ίσες. Τα αποτελέσματα δεν θα μπορούσαν να γενικευτούν στους μέσους όρους καθώς μέσες τιμές και διάμεσοι δεν είναι αρκετά κοντά.

Όπως προέκυψε από το διάγραμμα, η συγκέντρωση του εξανικού αιθυλεστέρα στο μοντέλο οίνου μειώθηκε με την αύξηση του χρόνου παραμονής του σε επαφή με την πλαστική συσκευασία. Η μείωση αυτή είναι ίδια στο διάλυμα 2 σε σχέση με το διάλυμα 1.



Διάγραμμα 33: Επίδραση του φαινομένου “flavor scalping” στη μείωση της συγκέντρωσης του εξανικού αιθυλεστέρα με σύγκριση 2 διαφορετικών διαλυμάτων μοντέλου οίνου.

Αντίστοιχα κατά την μελέτη της ρόφησης του εξανικού αιθυλεστέρα στα δυο πλαστικά υλικά συσκευασίας (πλαστικό1:LDPE, πλαστικό2:EVA) παρατηρήθηκε αύξηση της συγκέντρωσης του εξανικού αιθυλεστέρα με αύξηση του χρόνου παραμονής στο διάλυμα του μοντέλου οίνου.



Διάγραμμα 34: Επίδραση του φαινομένου “flavor scalping” στην αύξηση της συγκέντρωσης του εξανικού αιθυλεστέρα με σύγκριση 2 διαφορετικών πλαστικών υλικών συσκευασίας.

Πίνακας 23: Παρουσίαση των τιμών των διαμέσων και των μέσων όρων της συγκέντρωσης του εξανικού αιθυλεστέρα για το διάλυμα μοντέλου οίνου σε επαφή με LDPE:1 και το διάλυμα μοντέλου οίνου σε επαφή με EVA:2, καθώς και για τα πλαστικά LDPE:1 και EVA:2 αντίστοιχα.

Εξανικός Αιθυλεστέρας	Διάμεσος C(ppm)	Μέσος όρος C(ppm)
Διάλυμα 1	0	0,128 ± 0,042
Διάλυμα 2	0	0,080 ± 0,030
Πλαστικό 1	0,055	0,060 ± 0,005
Πλαστικό 2	0,037	0,041 ± 0,004

Αφαιρώντας μια ακραία παρατήρηση, πληρούνταν οι προϋποθέσεις για παραμετρικό έλεγχο και χρησιμοποιήθηκε το t-test. Η μηδενική υπόθεση ότι οι μέσοι όροι

συγκέντρωσης του εξανικού αιθυλεστέρα στα δύο διαλύματα είναι ίσοι δεν απορρίφθηκε καθώς τιμή $p > 0,05$. Όπως προκύπτει από το αντίστοιχο **Διάγραμμα 34**, η αύξηση είναι μεγαλύτερη στο πλαστικό 1 σε σχέση με το πλαστικό 2.

Από τα δυο διαγράμματα Scatter/Dot του εξανικού αιθυλεστέρα προέκυψε πως με αύξηση του χρόνου παραμονής των δυο πλαστικών υλικών συσκευασίας με τα αντίστοιχα διαλύματα μοντέλου οίνου, η συγκέντρωση της στο διάλυμα του μοντέλου οίνου μειώθηκε, ενώ ταυτόχρονα αυξήθηκε στο πλαστικό υλικό συσκευασίας. Το γεγονός αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα πως η μείωση που παρατηρείται είναι αποτέλεσμα ρόφησης από το πλαστικό υλικό συσκευασίας.

Ο εξανικός αιθυλεστέρας είναι μια ένωση μέτριας πολικότητας συνεπώς είναι πιθανή η προσρόφησή του, τόσο από το πλαστικό 1, όσο και από το πλαστικό 2. Η υπόθεση αυτή ενισχύεται από τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, καθώς οι διαφορές στη ρόφησή του από τα δυο πλαστικά είναι μικρές.

Σε παρόμοια αποτελέσματα έχουν καταλήξει και άλλοι ερευνητές που δεν παρατήρησαν διαφορές στη ρόφηση του εξανικού αιθυλεστέρα σε επαφή με διαφορετικής πολικότητας πλαστικά υλικά συσκευασίας (Revi, et al., 2013).

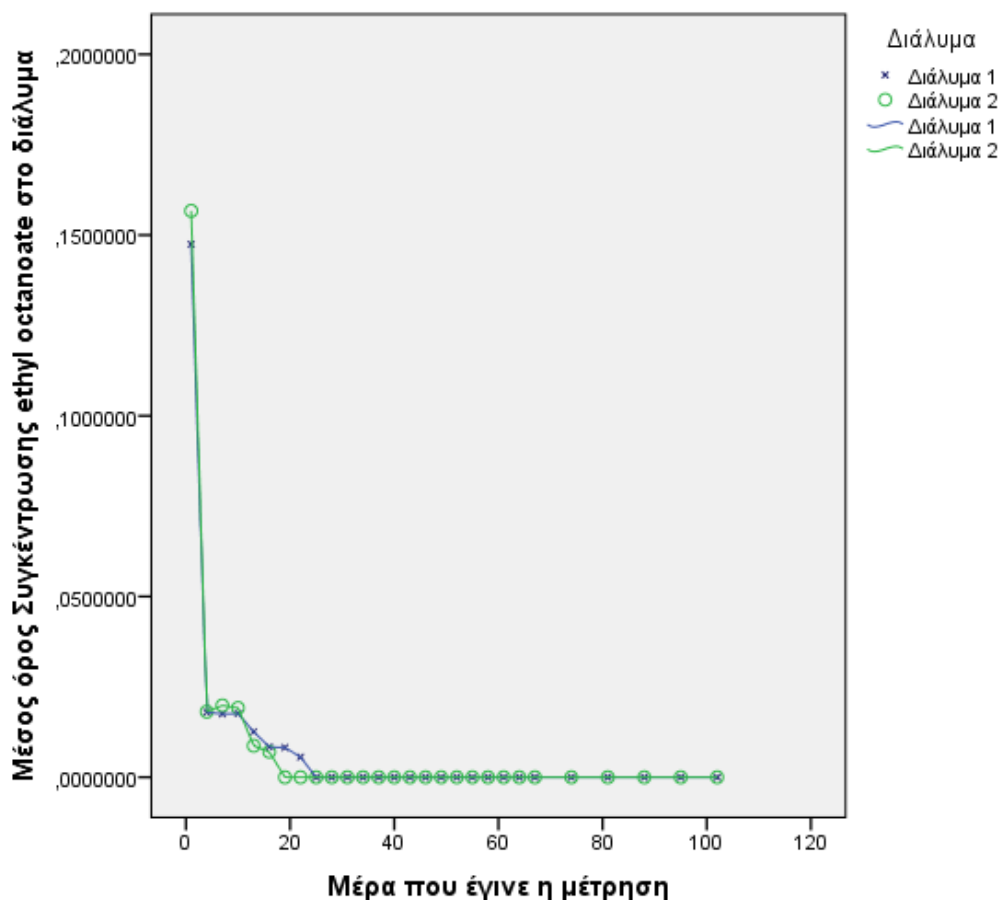
Σε αντίθεση έρχονται τα αποτελέσματα άλλων μελετητών, που παρατήρησαν μεγαλύτερη ρόφηση του εξανικού αιθυλεστέρα από το LDPE σε χρόνο επαφής 28 ημερών (Fukamachi, et al., 1996).

3.7 Σύγκριση της ρόφησης του οκτανικού αιθυλεστέρα σε μοντέλο οίνου στα δυο διαφορετικά πλαστικά υλικά συσκευασίας

Στο **Διάγραμμα 35** απεικονίζεται η επίδραση του φαινομένου “flavor scalping” στην μείωση της συγκέντρωσης του οκτανικού αιθυλεστέρα στα δυο διαφορετικά διαλύματα μοντέλου οίνου (**1:διάλυμα σε επαφή με LDPE, 2:διάλυμα σε επαφή με EVA**) σε σχέση με το χρόνο. Η σύγκριση των δυο διαφορετικών πλαστικών υλικών συσκευασίας για κάθε ένωση έγινε με βάση τις τιμές των μέσων όρων και των διαμέσων για το διάλυμα 1 και 2, καθώς και για τα πλαστικά 1 και 2 αντίστοιχα (**βλ. πίνακα 24**). Οι μετρήσεις διήρκεσαν 102 ημέρες και για τα δυο διαλύματα.

Δεν πληρούνται οι προϋποθέσεις για παραμετρικό έλεγχο και έτσι χρησιμοποιούνται μη παραμετρικοί έλεγχοι Mann Whitney.

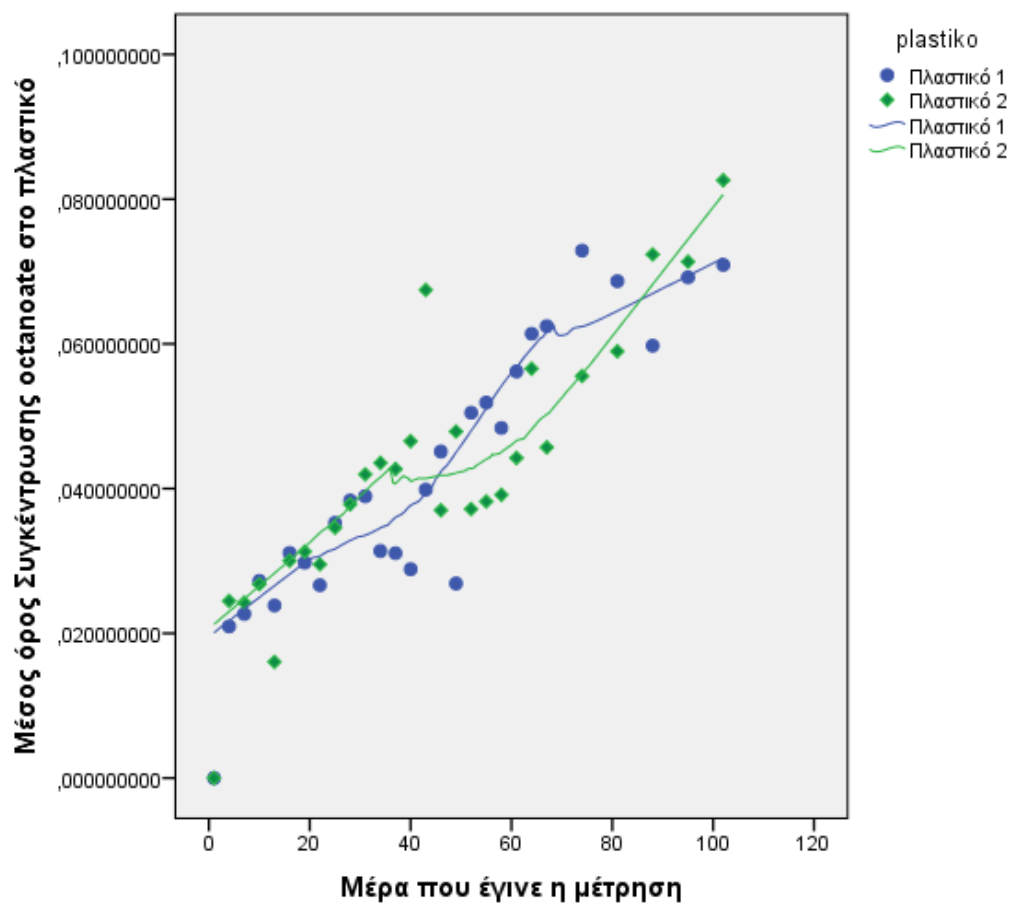
Η τιμή $p=0,682>0,05$, άρα δεν μπόρεσε να απορριφθεί η μηδενική υπόθεση ότι οι διάμεσοι συγκέντρωσης του οκτανικού αιθυλεστέρα στα δύο διαλύματα μοντέλου οίνου είναι ίσες. Τα αποτελέσματα γενικεύτηκαν στους μέσους όρους καθώς μέσες τιμές και διάμεσοι ήταν αρκετά κοντά. Συνεπώς η μείωση της συγκέντρωσης του οκτανικού αιθυλεστέρα ήταν ίδια και για τα δύο διαλύματα μοντέλου οίνου.



Διάγραμμα 35: Επίδραση του φαινομένου “flavor scalping” στη μείωση της συγκέντρωσης του οκτανικού αιθυλεστέρα με σύγκριση 2 διαφορετικών διαλυμάτων μοντέλου οίνου.

Αντίστοιχα κατά την μελέτη της ρόφησης του οξικού αιθυλεστέρα στα δυο πλαστικά υλικά συσκευασίας (πλαστικό1:LDPE, πλαστικό2:EVA) παρατηρήθηκε αύξηση της συγκέντρωσης του οκτανικού αιθυλεστέρα με αύξηση του χρόνου παραμονής σε επαφή με το διάλυμα του μοντέλου οίνου. Η μηδενική υπόθεση ότι οι μέσοι όροι συγκέντρωσης του οκτανικού αιθυλεστέρα στα δύο διαλύματα είναι ίσοι δεν απορρίφθηκε καθώς η τιμή

$p > 0.05$. Όπως προκύπτει από το αντίστοιχο **Διάγραμμα 36**, η αύξηση αυτή είναι ίδια και για τα δυο πλαστικά.



Διάγραμμα 36: Επίδραση του φαινομένου “flavor scalping” στην αύξηση της συγκέντρωσης του οκτανικού αιθυλεστέρα με σύγκριση 2 διαφορετικών πλαστικών υλικών συσκευασίας.

Πίνακας 24: Παρουσίαση των τιμών των διαμέσων και των μέσων όρων της συγκέντρωσης του οκτανικού αιθυλεστέρα για το διάλυμα μοντέλου οίνου σε επαφή με LDPE:1 και το διάλυμα μοντέλου οίνου σε επαφή με EVA:2, καθώς και για τα πλαστικά LDPE:1 και EVA:2 αντίστοιχα.

Οκτανικός Αιθυλεστέρας	Διάμεσος C(ppm)	Μέσος όρος C(ppm)
Διάλυμα 1	0	0,008 ± 0,005
Διάλυμα 2	0	0,008 ± 0,006
Πλαστικό 1	0,039	0,042 ± 0,003
Πλαστικό 2	0,041	0,042 ± 0,003

Από τα δυο διαγράμματα Scatter/Dot του οκτανικού αιθυλεστέρα προκύπτει πως με αύξηση του χρόνου παραμονής των δυο πλαστικών υλικών συσκευασίας με τα αντίστοιχα διαλύματα μοντέλου οίνου, η συγκέντρωση του οκτανικού αιθυλεστέρα μειώθηκε στο διάλυμα του μοντέλου οίνου, ενώ ταυτόχρονα αυξήθηκε στο πλαστικό υλικό συσκευασίας. Το γεγονός αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα πως η μείωση που παρατηρήθηκε είναι αποτέλεσμα ρόφησης από το πλαστικό υλικό συσκευασίας.

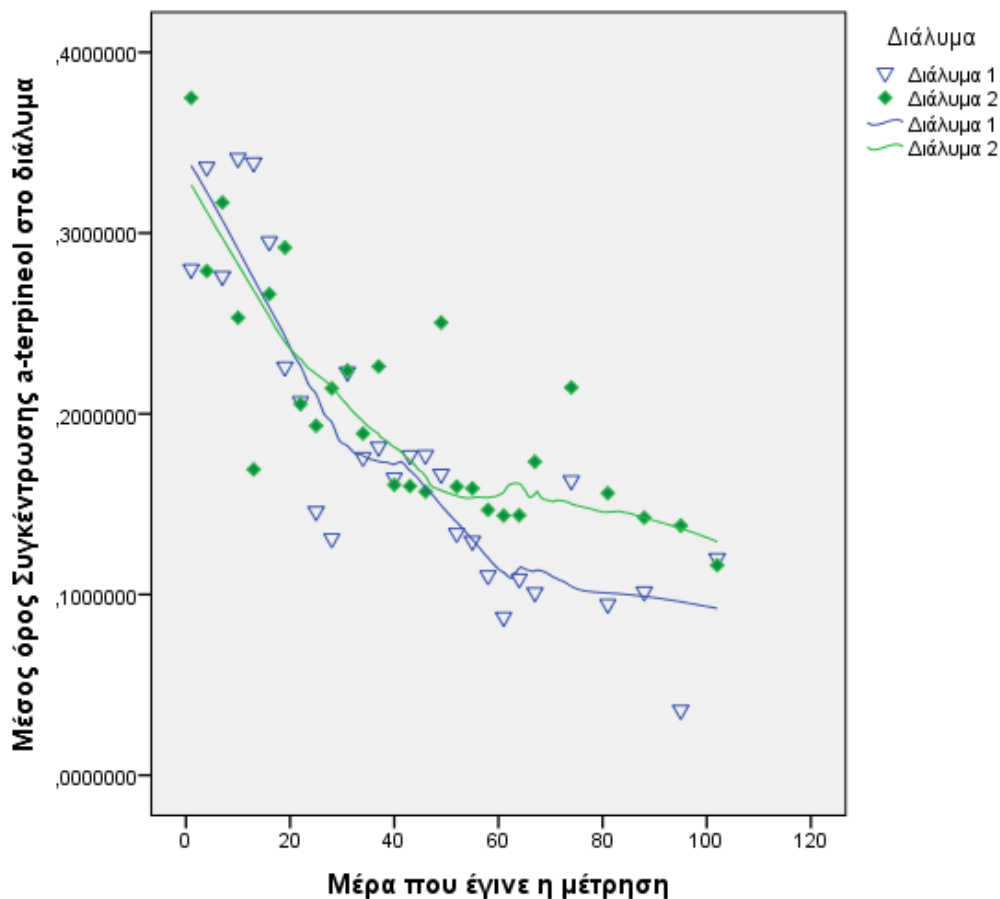
Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε αντίθεση με άλλους μελετητές, οι οποίοι παρατήρησαν μεγαλύτερη απορρόφηση του οκτανικού αιθυλεστέρα από το LDPE.

Ο οκτανικός αιθυλεστέρας πρόκειται για μια ένωση που χαρακτηρίζεται από μέτρια πολικότητα και συνεπώς είναι αναμενόμενο να αλληλεπιδράσει με υλικό συσκευασίας κάποιας πολικότητας (Fukamachi, et al., 1996), (Revi, et al., 2013).

3.8 Σύγκριση της ρόφησης της α-τερπινεόλης σε μοντέλο οίνου στα διαφορετικά πλαστικά υλικά συσκευασίας

Στο **Διάγραμμα 37** απεικονίζεται η επίδραση του φαινομένου “flavor scalping” στην μείωση της συγκέντρωσης της α-τερπινεόλης στα δυο διαφορετικά διαλύματα μοντέλου οίνου (**1:διάλυμα σε επαφή με LDPE, 2:διάλυμα σε επαφή με EVA**) σε σχέση με το χρόνο. Η σύγκριση των δυο διαφορετικών πλαστικών υλικών συσκευασίας για κάθε ένωση έγινε με βάση τις τιμές των μέσων όρων και των διαμέσων για το διάλυμα 1 και 2, καθώς και για τα πλαστικά 1 και 2 αντίστοιχα (**βλ. πίνακα 25**). Οι μετρήσεις διήρκεσαν 102 ημέρες και για τα δυο διαλύματα.

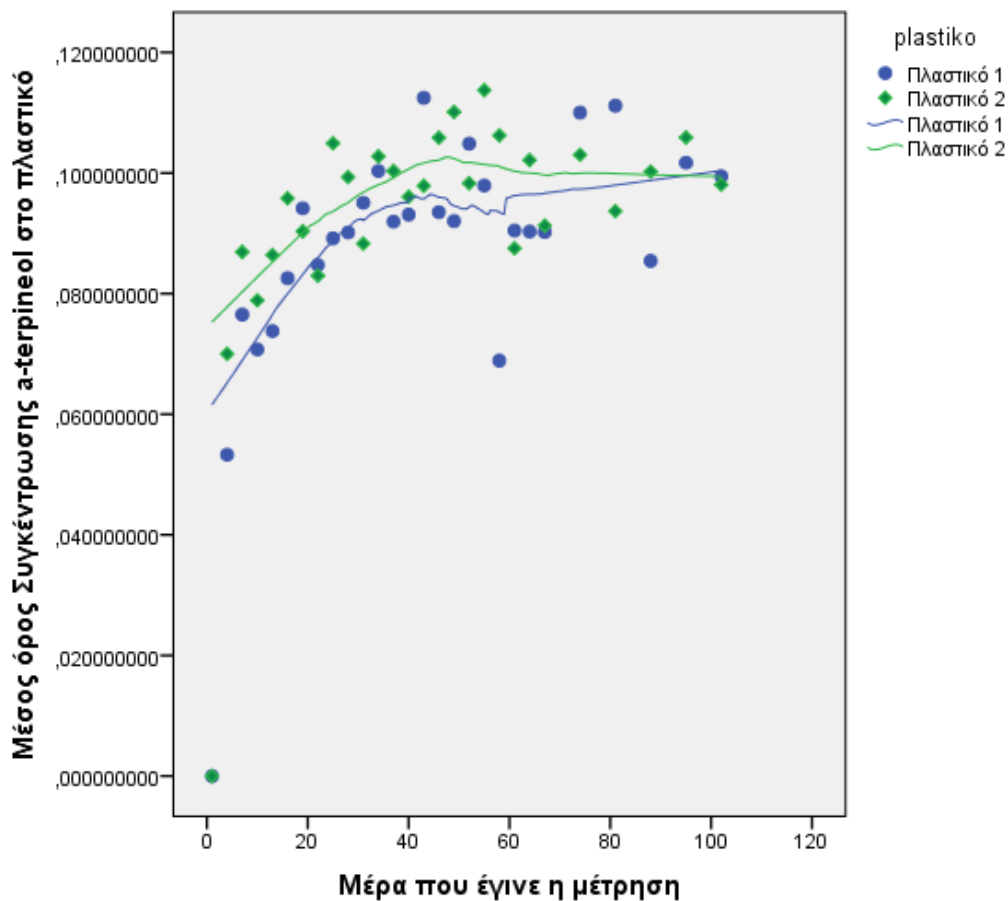
Δεν πληρούνταν οι προϋποθέσεις για παραμετρικό έλεγχο και έτσι χρησιμοποιήθηκαν μη παραμετρικοί έλεγχοι Mann Whitney. Η τιμή $p=0,195>0,05$, οπότε δεν μπόρεσε να απορριφθεί η μηδενική υπόθεση ότι οι διάμεσοι συγκέντρωσης της α-τερπινεόλης στα δύο διαλύματα είναι ίσες. Τα αποτελέσματα θα μπορούσαν να γενικευτούν στους μέσους όρους καθώς μέσες τιμές και διάμεσοι ήταν αρκετά κοντά. Συνεπώς η μείωση της συγκέντρωσης της α-τερπινεόλης στα διάλυμα 2 ήταν μεγαλύτερη από αυτή στο διάλυμα 1.



Διάγραμμα 37: Επίδραση του φαινομένου “flavor scalping” στη μείωση της συγκέντρωσης της α-τερπινεόλης με σύγκριση 2 διαφορετικών διαλυμάτων μοντέλου οίνου.

Αντίστοιχα κατά την μελέτη της ρόφησης της α-τερπινεόλης στα δυο πλαστικά υλικά συσκευασίας (πλαστικό1:LDPE, πλαστικό2:EVA) παρατηρήθηκε αύξηση της συγκέντρωσης της α-τερπινεόλης με αύξηση του χρόνου παραμονής σε επαφή με το διάλυμα του μοντέλου οίνου.

Μετά την αφαίρεση μιας ακραίας παρατήρησης πληρούνταν οι προϋποθέσεις για παραμετρικό έλεγχο και χρησιμοποιήθηκε το t-test. Η μηδενική υπόθεση ότι οι μέσοι όροι συγκέντρωσης της α-τερπινεόλης στα δύο διαλύματα είναι ίσοι απορρίφθηκε καθώς p-τιμή < 0.05 . Όπως προέκυψε από το αντίστοιχο **Διάγραμμα 38**, η αύξηση είναι μεγαλύτερη στο πλαστικό 2 σε σχέση με το πλαστικό 1.



Διάγραμμα 38: Επίδραση του φαινομένου “flavor scalping” στην αύξηση της συγκέντρωσης του της α-τερπινεόλης με σύγκριση 2 διαφορετικών πλαστικών υλικών συσκευασίας.

Από τα δυο διαγράμματα Scatter/Dot της α-τερπινεόλης προέκυψε πως με αύξηση του χρόνου παραμονής των δυο πλαστικών υλικών συσκευασίας με τα αντίστοιχα διαλύματα μοντέλου οίνου, η συγκέντρωση της στο διάλυμα του μοντέλου οίνου μειώθηκε, ενώ ταυτόχρονα αυξήθηκε στο πλαστικό υλικό συσκευασίας. Το γεγονός αυτό μας οδηγεί στο

συμπέρασμα πως η μείωση που παρατηρήθηκε είναι αποτέλεσμα ρόφησης από το πλαστικό υλικό συσκευασίας.

Πίνακας 25: Παρουσίαση των τιμών των διαμέσων και των μέσων όρων της συγκέντρωσης της α-τερπινεόλης για το διάλυμα μοντέλου οίνου σε επαφή με LDPE:1 και το διάλυμα μοντέλου οίνου σε επαφή με EVA:2, καθώς και για τα πλαστικά LDPE:1 και EVA:2 αντίστοιχα. .

α-τερπινεόλη	Διάμεσος C(ppm)	Μέσος όρος C(ppm)
Διάλυμα 1	0,166	0,180 ± 0,016
Διάλυμα 2	0,173	0,194 ± 0,010
Πλαστικό 1	0,091	0,087 ± 0,004
Πλαστικό 2	0,098	0,093 ± 0,004

Η α-τερπινεόλη είναι σχετικά πολική ένωση καθώς ανήκει στις μονοτερπενικές αλκοόλες. Συνεπώς έχει την τάση να αλληλεπιδρά εντονότερα με το περισσότερο πολικό υλικό συσκευασίας που είναι το **πλαστικό 2:EVA**.

Σε παρόμοια αποτελέσματα έχουν καταλήξει και άλλοι ερευνητές, οι οποίοι παρατήρησαν μεγαλύτερη ρόφηση αλκοολών από το πλαστικό υλικό συσκευασίας EVOH σε σχέση με το LDPE (Fukamachi, et al., 1996).

Σύμφωνα με ερευνητές, οι αλκοόλες έχουν μεγαλύτερες τιμές διαλυτότητας από τα LDPE, LLDPE και PP, γεγονός που μπορεί να εξηγήσει γιατί προσροφώνται λιγότερο σε σύγκριση με τους εστέρες και τις αλδεΐδες (Nielsen, et al., 1992).

Επίσης, η πολικότητα και ο δεσμός υδρογόνου παίζουν σημαντικό ρόλο στην πρόβλεψη της διαλυτότητας. Ο λόγος για τον οποίο οι αλκοόλες δεν απορροφώνται σε μεγάλο ποσοστό από το LDPE σχετίζεται με τον ισχυρό δεσμό υδρογόνου που διαθέτουν, τον οποίο στερείται το LDPE (Nielsen, et al., 1992).

3.9 Σύγκριση της ρόφησης του οξικού φαινυλαιθυλεστέρα σε μοντέλο οίνου στα δυο διαφορετικά πλαστικά υλικά συσκευασίας.

Στο **Διάγραμμα 39** απεικονίζεται η επίδραση του φαινομένου “flavor scalping” στην μείωση της συγκέντρωσης του οξικού φαινυλαιθυλεστέρα στα δυο διαφορετικά διαλύματα μοντέλου οίνου (**1:διάλυμα σε επαφή με LDPE, 2:διάλυμα σε επαφή με EVA**) σε σχέση με το χρόνο. Η σύγκριση των δυο διαφορετικών πλαστικών υλικών συσκευασίας για κάθε

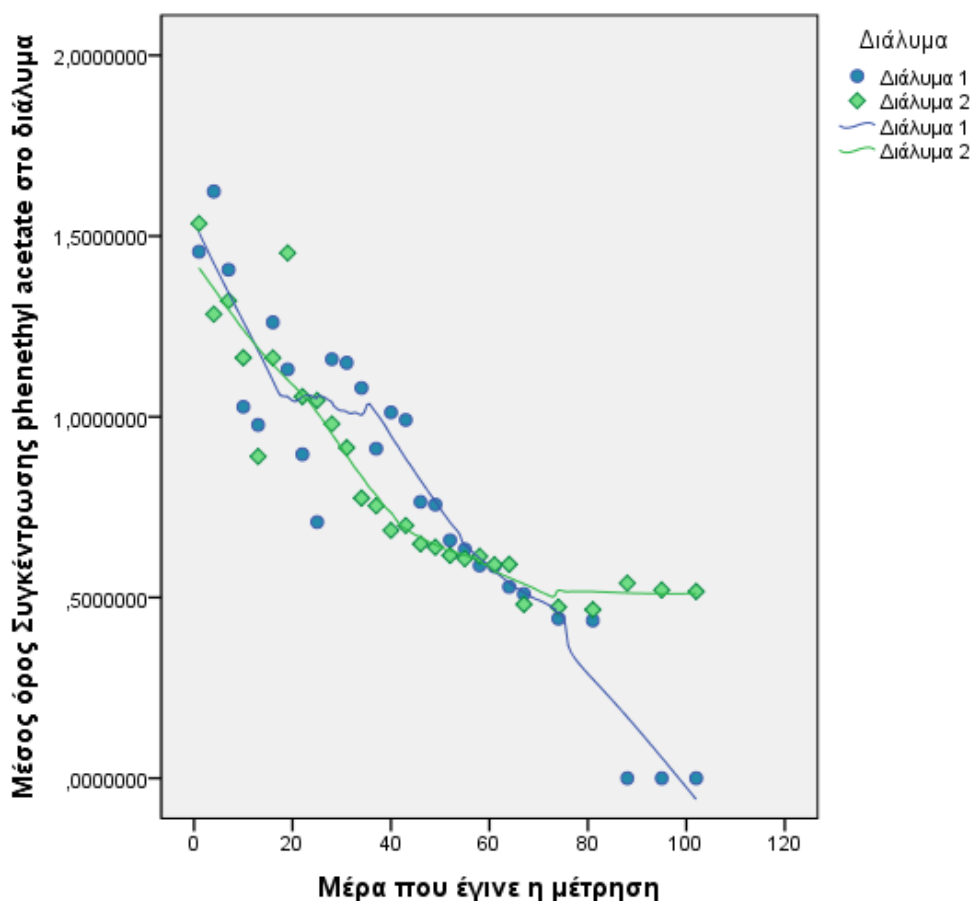
ένωση έγινε με βάση τις τιμές των μέσων όρων και των διαμέσων για το διάλυμα 1 και 2, καθώς και για τα πλαστικά 1 και 2 αντίστοιχα (βλ. **πίνακα 26**). Οι μετρήσεις διήρκησαν 102 ημέρες και για τα δυο διαλύματα.

***Πίνακας 26:** Παρουσίαση των τιμών των διαμέσων και των μέσων όρων της συγκέντρωσης του οξικού φαινυλαιθυλεστέρα για το διάλυμα μοντέλου οίνου σε επαφή με LDPE:1 και το διάλυμα μοντέλου οίνου σε επαφή με EVA:2, καθώς και για τα πλαστικά LDPE:1 και EVA:2 αντίστοιχα.*

Οξικός φαινυλαιθυλεστέρας	Διάμεσος C(ppm)	Μέσος όρος C(ppm)
Διάλυμα 1	0,830	0,811 ± 0,080
Διάλυμα 2	0,693	0,822 ± 0,060
Πλαστικό 1	0,476	0,510 ± 0,037
Πλαστικό 2	0,438	0,421 ± 0,024

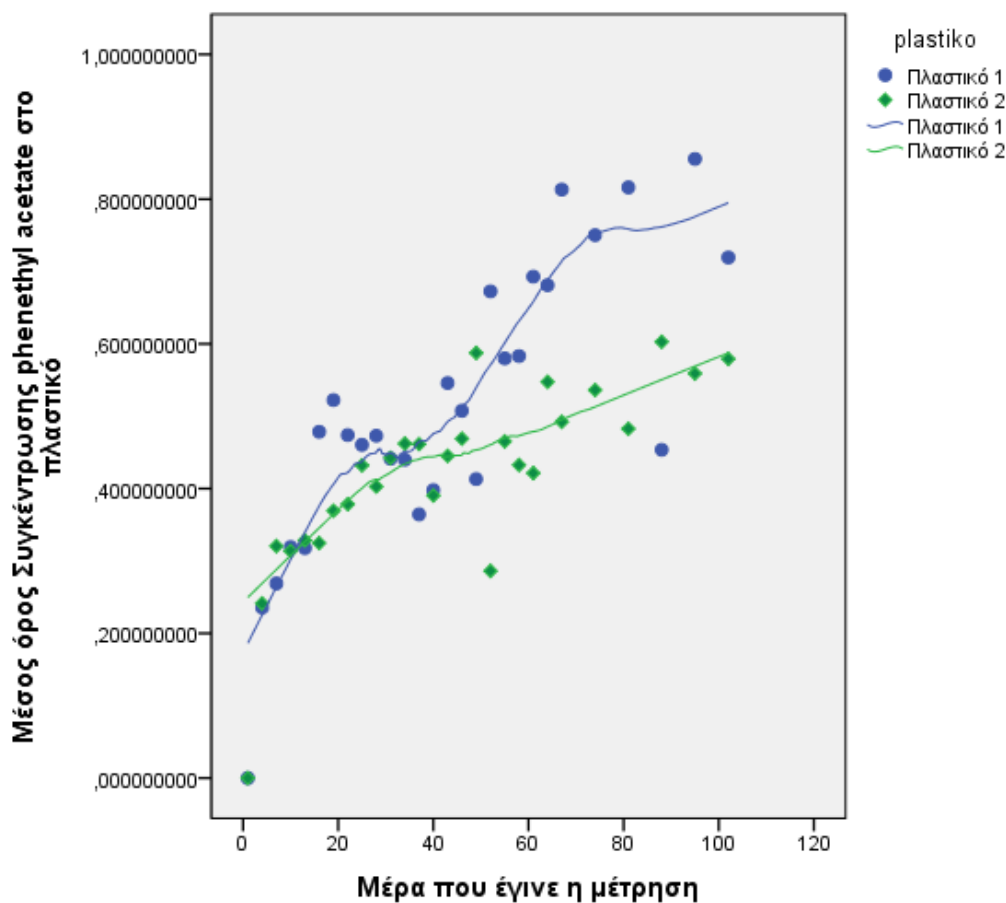
Δεν πληρούνταν οι προϋποθέσεις για παραμετρικό έλεγχο και έτσι χρησιμοποιήθηκαν οι μη παραμετρικοί έλεγχοι Mann Whitney. Η τιμή $p=0,909 > 0,05$, άρα δεν μπορεί να απορριφθεί η μηδενική υπόθεση ότι οι διάμεσοι συγκέντρωσης του οξικού φαινυλαιθυλεστέρα στα δύο διαλύματα είναι ίσες. Τα αποτελέσματα δεν θα μπορούσαν να γενικευτούν στους μέσους όρους καθώς μέσες τιμές και διάμεσοι δεν ήταν αρκετά κοντά και στα δύο διαλύματα. Συνεπώς η μείωση της συγκέντρωσης στο διάλυμα είναι μεγαλύτερη στο διάλυμα 1 σε σχέση με το διάλυμα 2.

Αντίστοιχα κατά την μελέτη της ρόφησης του οξικού φαινυλαιθυλεστέρα στα δυο πλαστικά υλικά συσκευασίας (**πλαστικό1:LDPE, πλαστικό2:EVA**) παρατηρήθηκε αύξηση της συγκέντρωσης του οξικού φαινυλαιθυλεστέρα με αύξηση του χρόνου παραμονής τους σε επαφή με το διάλυμα του μοντέλου οίνου. Μετά την αφαίρεση μιας ακραίας παρατήρησης πληρούνταν οι προϋποθέσεις για παραμετρικό έλεγχο και χρησιμοποιήθηκε το t-test. Η μηδενική υπόθεση ότι οι μέσοι όροι συγκέντρωσης του οξικού φαινυλαιθυλεστέρα στα δύο διαλύματα είναι ίσοι απορρίφθηκε καθώς τιμή $p < 0,05$. Όπως προέκυψε από το αντίστοιχο **Διάγραμμα 40**, η αύξηση ήταν μεγαλύτερη στο πλαστικό 1 σε σχέση με το πλαστικό 2.



Διάγραμμα 39: Επίδραση του φαινομένου “flavor scalping” στη μείωση της συγκέντρωσης του οξικού φαινυλαιθυλεστέρα με σύγκριση 2 διαφορετικών διαλυμάτων μοντέλου οίνου.

Συνεπώς, όπως παρατηρήθηκε από τα δυο διαγράμματα ρόφησης Scatter/Dot του οξικού φαινυλαιθυλεστέρα, η συγκέντρωσή του μειώθηκε περισσότερο στο διάλυμα 1, ενώ ταυτόχρονα αυξήθηκε περισσότερο στο πλαστικό 1. Ο οξικός διαθέτει μια μακριά ανθρακική αλυσίδα, γεγονός που οδηγεί στην μείωση της πολικότητάς του. Σύμφωνα με ερευνητές η πολικότητα του υλικού συσκευασίας παίζει καθοριστικό ρόλο στην ρόφηση των αρωματικών ενώσεων καθώς από μη πολικά υλικά όπως το LDPE ροφώνται μη πολικές ενώσεις όπως ο οξικός φαινυλαιθυλεστέρας (Nielsen, et al., 1992).



Διάγραμμα 40: Επίδραση του φαινομένου “flavor scalping” στην αύξηση της συγκέντρωσης του οξικού φαινυλαιθυλεστέρα με σύγκριση 2 διαφορετικών πλαστικών υλικών συσκευασίας.

3.10 Σύγκριση της ρόφησης του δεκανικού αιθυλεστέρα σε μοντέλο οίνου στα δυο διαφορετικά πλαστικά υλικά συσκευασίας

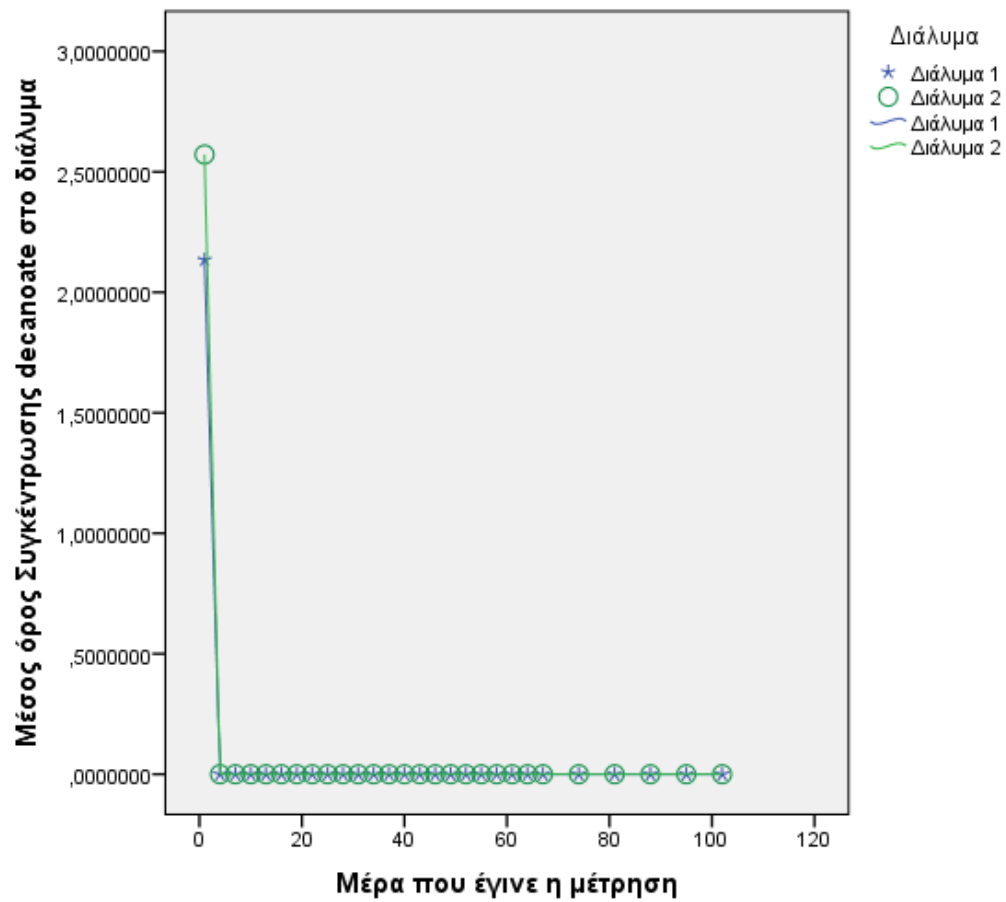
Στο **Διάγραμμα 41** απεικονίζεται η επίδραση του φαινομένου “flavor scalping” στην μείωση της συγκέντρωσης του δεκανικού αιθυλεστέρα στα δυο διαφορετικά διαλύματα μοντέλο οίνου (**1:διάλυμα σε επαφή με LDPE, 2:διάλυμα σε επαφή με EVA**) σε σχέση με το χρόνο. Η σύγκριση των δυο διαφορετικών πλαστικών υλικών συσκευασίας για κάθε ένωση έγινε με βάση τις τιμές των μέσων όρων και των διαμέσων για το διάλυμα 1 και 2, καθώς και για τα πλαστικά 1 και 2 αντίστοιχα (**βλ. πίνακα 27**).

Οι μετρήσεις διήρκεσαν 102 ημέρες και για τα δυο διαλύματα.

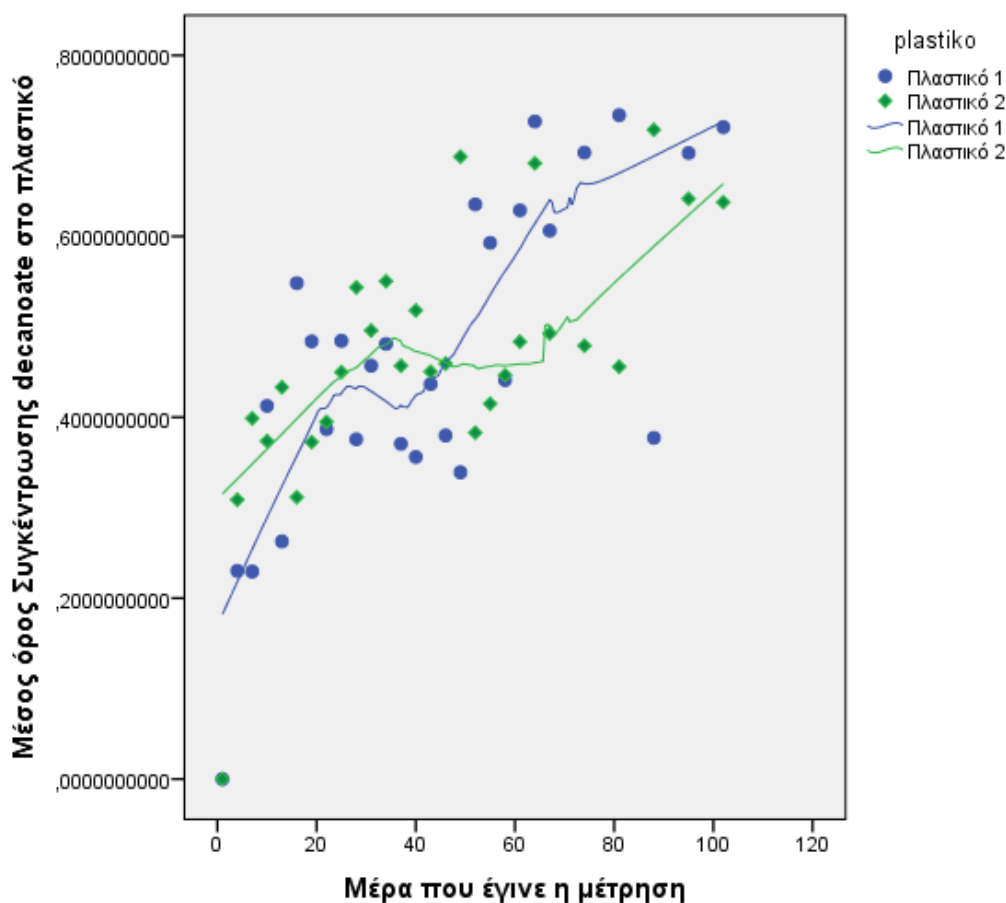
***Πίνακας 27:** Παρουσίαση των τιμών των διαμέσων και των μέσων όρων της συγκέντρωσης του δεκανικού αιθυλεστέρα για το διάλυμα μοντέλου οίνου σε επαφή με LDPE:1 και το διάλυμα μοντέλου οίνου σε επαφή με EVA:2, καθώς και για τα πλαστικά LDPE:1 και EVA:2 αντίστοιχα.*

Δεκανικός αιθυλεστέρας	Διάμεσος C(ppm)	Μέσος όρος C(ppm)
Διάλυμα 1	0	0,076 ± 0,076
Διάλυμα 2	0	0,092 ± 0,092
Πλαστικό 1	0,449	0,467 ± 0,033
Πλαστικό 2	0,456	0,466 ± 0,027

Δεν πληρούνταν οι προϋποθέσεις για παραμετρικό έλεγχο και έτσι χρησιμοποιήθηκαν οι μη παραμετρικοί έλεγχοι Mann Whitney. Η τιμή $p=0,980>0,05$, άρα δεν μπορούσε να απορριφθεί η μηδενική υπόθεση ότι οι διάμεσοι συγκέντρωσης του δεκανικού αιθυλεστέρα στα δύο διαλύματα είναι ίσες. Τα αποτελέσματα δεν θα μπορούσαν να γενικευτούν στους μέσους όρους καθώς μέσες τιμές και διάμεσοι διαφέρουν αρκετά. Συνεπώς, όπως προέκυψε από το διάγραμμα, η μείωση της συγκέντρωσης του δεκανικού αιθυλεστέρα είναι μεγαλύτερη στο διάλυμα 1 από ότι στο διάλυμα 2.



Διάγραμμα 41: Επίδραση του φαινομένου “flavor scalping” στη μείωση της συγκέντρωσης του δεκανικού αιθυλεστέρα με σύγκριση 2 διαφορετικών διαλυμάτων μοντέλου οίνου



Διάγραμμα 42: Επίδραση του φαινομένου “flavor scalping” στην αύξηση της συγκέντρωσης του δεκανικού αιθυλεστέρα με σύγκριση 2 διαφορετικών πλαστικών υλικών συσκευασίας.

Αντίστοιχα κατά την μελέτη της ρόφησης του δεκανικού αιθυλεστέρα στα δυο πλαστικά υλικά συσκευασίας (**πλαστικό1:LDPE, πλαστικό2:EVA**) παρατηρήθηκε αύξηση της συγκέντρωσης του δεκανικού αιθυλεστέρα με αύξηση του χρόνου παραμονής τους σε επαφή με το διάλυμα του μοντέλου οίνου. Μετά την αφαίρεση μιας ακραίας παρατήρησης πληρούνταν οι προϋποθέσεις για παραμετρικό έλεγχο και χρησιμοποιήθηκε το t-test. Η μηδενική υπόθεση ότι οι μέσοι όροι συγκέντρωσης του δεκανικού αιθυλεστέρα στα δύο πλαστικά είναι ίσοι ίσχυε καθώς $p\text{-τιμή} > 0,05$. Όπως προέκυψε από το αντίστοιχο **Διάγραμμα 42**, η αύξηση είναι μεγαλύτερη στο πλαστικό 1 σε σχέση με το πλαστικό 2. Συνεπώς, όπως παρατηρήθηκε από τα δυο διαγράμματα ρόφησης Scatter/Dot του δεκανικού αιθυλεστέρα, η συγκέντρωσή του μειώθηκε περισσότερο στο διάλυμα 1, ενώ ταυτόχρονα αυξήθηκε περισσότερο στο πλαστικό 1.

Ο δεκανικός αιθυλεστέρας λόγω της μεγάλης ανθρακικής του αλυσίδας θεωρείται εστέρας με μειωμένη πολικότητα και συνεπώς είναι λογικό να αλληλεπιδρά περίπου το ίδιο και με τα δύο υλικά συσκευασίας LDPE και EVA.

Σε παρόμοια αποτελέσματα έχουν καταλήξει και άλλοι ερευνητές που επιβεβαιώνουν πως η αύξηση του αριθμού των ατόμων άνθρακα στους εστέρες μειώνει την πολικότητά τους με αποτέλεσμα αυτοί να εμφανίζουν μεγαλύτερη τάση για ρόφηση από μη πολικά υλικά συσκευασίας, όπως το LDPE (Nielsen, et al., 1992).

Σε παρόμοια μελέτη ρόφησης, μεγαλύτερη ρόφηση του δεκανικού αιθυλεστέρα παρατηρήθηκε στο μη πολικό υλικό PE (Revi, et al., 2013), ενώ σε άλλοι ερευνητές παρατήρησαν μεγάλη μείωση της συγκέντρωσης του δεκανικού αιθυλεστέρα σε επαφή με PET (Mentana, et al., 2009).

3.11 Σύγκριση της ρόφησης 7 ενώσεων αρώματος μεταξύ τους από το πλαστικό υλικό συσκευασίας LDPE

Για την σύγκριση των 7 ενώσεων μεταξύ τους στα δυο διαφορετικά διαλύματα μοντέλου οίνου και στα δυο διαφορετικά πλαστικά υλικά συσκευασίας πραγματοποιήθηκε στατιστική ανάλυση με το πρόγραμμα spss.

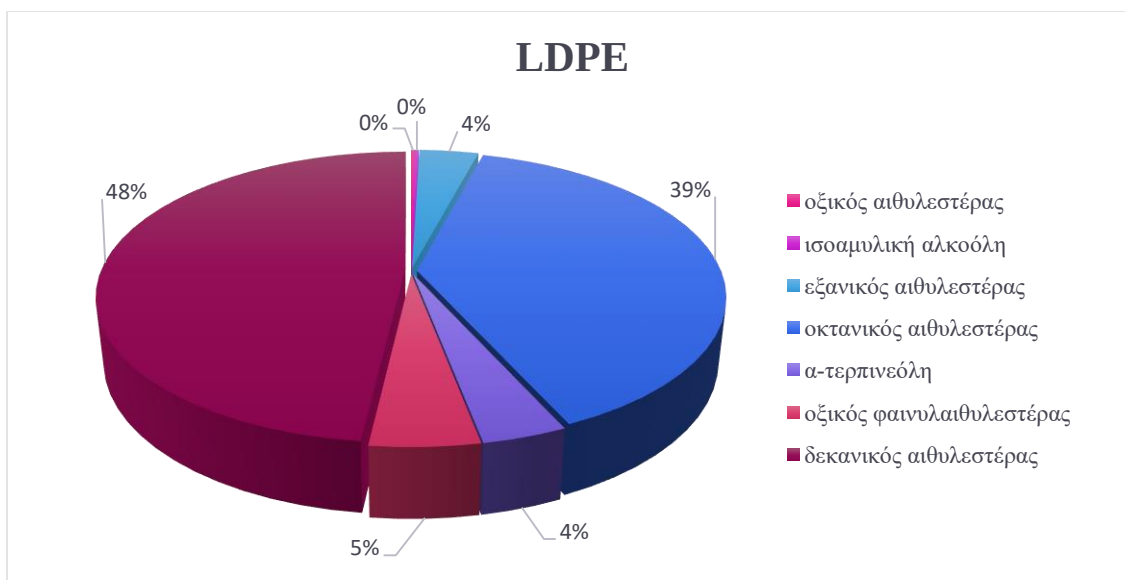
Για κάθε ένωση ξεχωριστά πραγματοποιήθηκε έλεγχος της κανονικότητας. Για τις περιπτώσεις που δεν ίσχυσαν οι προϋποθέσεις για παραμετρικό έλεγχο, πραγματοποιήθηκε ο μη παραμετρικός έλεγχος των Kruskal Wallis. Όταν οι τιμές των διαμέσων ήταν πολύ κοντά σε αυτές των μέσων όρων, τα αποτελέσματα γενικεύτηκαν στους μέσους όρους.

Για τη σύγκριση αυτή, χρησιμοποιήθηκαν οι μέσοι όροι των % σχετικών συγκεντρώσεων των 7 ενώσεων αρώματος, όπως αυτοί προέκυψαν από την σύγκριση μεταξύ τους, ξεχωριστά για το διάλυμα 1 και το πλαστικό 1 αντίστοιχα (βλ. **πίνακα 28**).

Πίνακας 28: Παρουσίαση των μέσων όρων της % σχετικής συγκέντρωσης των 7 ενώσεων αρώματος στο διάλυμα 1 και στο πλαστικό 1:LDPE, καθώς και των συντελεστών κατανομής αυτών. Όπου ένωση 1:οξικός αιθυλεστέρας, 2:ισοαμυλική αλκοόλη, 3:εξανικός αιθυλεστέρας, 4:οκτανικός αιθυλεστέρας, 5:α-τερπινεόλη, 6:οξικός φαινυλαιθυλεστέρας, 7:δεκανικός αιθυλεστέρας.

Ενώσεις αρώματος	Μέσος όρος Σχετικής C% στο δ/μα	Μέσος όρος Σχετικής C % στο LDPE	Συντ/τής Κατανομής
1	68,367 ± 3,860	1,936 ± 0,150	0,03
2	95,977 ± 2,416	2,434 ± 0,136	0,03
3	17,765 ± 5,762	8,363 ± 0,740	0,47
4	5,700 ± 3,577	28,246 ± 2,354	4,97
5	64,156 ± 5,578	31,167 ± 1,461	0,48
6	55,651 ± 5,471	35,006 ± 2,542	0,62
7	3,571 ± 3,571	21,884 ± 1,568	6,13

Στο **Σχεδιάγραμμα 1** παρουσιάζονται οι συντελεστές κατανομής των 7 αρωματικών ενώσεων μετά τη σύγκριση μεταξύ τους ξεχωριστά για το διάλυμα 1 και 2, καθώς και για το πλαστικό 1 και 2 αντίστοιχα. Ως συντελεστής κατανομής ορίζεται η ποσότητα (μέσος όρος της % σχετικής συγκέντρωσης) της ένωσης αρώματος στο πλαστικό υλικό συσκευασίας προς την ποσότητα της ένωσης αρώματος που παρέμεινε στο αντίστοιχο διάλυμα.



Σχεδιάγραμμα 1: Σχηματική απεικόνιση της ρόφησης των 7 ενώσεων αρώματος με σύγκριση των συντελεστών κατανομής μεταξύ του πλαστικού LDPE και του διαλύματος του μοντέλου οίνου.

Από τη σύγκριση μεταξύ τους προέκυψε, πως όσο αφορά το **σύστημα 1:πλαστικό 1/διάλυμα 1**, οι ενώσεις οι οποίες επηρεάστηκαν περισσότερο από το φαινόμενο του “flavor scalping” είναι ο οκτανικός και ο δεκανικός αιθυλεστέρας που εμφάνισαν τους μεγαλύτερους συντελεστές κατανομής. Ακολουθούν ο οξικός φαινυλαιθυλεστέρας, ο εξανικός αιθυλεστέρας και η α-τερπινεόλη, οι οποίες ήταν ενώσεις που επηρεάστηκαν μέτρια από το φαινόμενο. Τέλος οι ενώσεις, οι οποίες επηρεάστηκαν λιγότερο έως καθόλου είναι ο οξικός αιθυλεστέρας και η ισοαμυλική αλκοόλη. Γενικεύοντας τα αποτελέσματα παρατηρήθηκε πως οι ενώσεις που απορροφήθηκαν σε μεγαλύτερο βαθμό ήταν αυτές με τη μεγαλύτερη ανθρακική αλυσίδα και περισσότερο τα γραμμικά μόρια σε σχέση με τα διακλαδισμένα μόρια με ογκώδεις υποκαταστάτες. Επίσης, τα λιγότερο πολικά μόρια αλληλεπιδράσαν περισσότερο με το πολυμερές LDPE σε σχέση με τα περισσότερα πολικά.

Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία με άλλους ερευνητές, καθώς σύμφωνα με μελέτες, οι ενώσεις με το μεγαλύτερο αριθμό ατόμων άνθρακα έχουν την τάση να απορροφώνται σε μεγαλύτερο βαθμό από τα πολυμερή σε σχέση με βραχύτερα μόρια τα οποία παραμένουν στο διάλυμα (Linssen, et al., 1991). Στην ίδια μελέτη ενώσεις με 8 ή περισσότερα άτομα άνθρακα στο μόριο τους παρατηρήθηκαν να προσροφώνται περισσότερο από το HDPE (Linssen, et al., 1991).

Επίσης, η προσρόφηση των εστέρων, των κετονών και των αλδεϋδών από το PP έχει αποδειχθεί να ότι αυξάνεται με αύξηση του αριθμού των ανθράκων στο μόριο τους (Shimoda, et al., 1988).

Άλλοι ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα πως τα γραμμικά πολυμερή εμφανίζουν το φαινόμενο σε μεγαλύτερο βαθμό, λόγω μεγαλύτερης ευκινησίας κατά τη μεταφορά τους στη μήτρα του πολυμερούς (Roland & Hotchkiss, 1991).

Σε αντίθεση έρχεται άλλη μελέτη, στην οποία παρατηρήθηκε ότι τα πολύ διακλαδισμένα μόρια απορροφήθηκαν σε μεγαλύτερη έκταση από τα γραμμικά μόρια (Linssen, et al., 1991).

Ακόμη, η πολικότητα των ενώσεων αρώματος σε σχέση με το πολυμερές που έρχονται σε επαφή έχει αποδειχθεί πως επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη ρόφηση τους από αυτό (Halek & Luttmann, 1991).

Ερευνητές, συγκρίνοντας την καρβόνη και το λεμονένιο, δύο παρόμοια τερπένια αλλά με διαφορετική πολικότητα, απέδειξαν ότι το λιγότερο πολικό λεμονένιο όχι μόνο απορροφάται με ταχύτερο ρυθμό αλλά επίσης διαχέεται πολύ περισσότερο, πιθανώς λόγω μικρότερων συνεκτικών δυνάμεων (Halek & Luttmann, 1991). Στην προσρόφηση συστατικών του εσπεριδοειδούς από πολυολεφίνες, τα τερπένια έδειξαν την υψηλότερη συγγένεια για τα πολυμερή, ακολουθούμενα από σισκίτερπένια (C15), ενώ μεγαλύτερες ποσότητες εστέρων και αλδεϋδών προσροφήθηκαν περισσότερο σε σχέση με τις αλκοόλες, λόγω πολικότητας (Charara, et al., 1992).

Ακόμη, οι παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση περιλαμβάνουν το μοριακό μέγεθος των ενώσεων αρώματος και τις ιδιότητες πολικότητας και διαλυτότητας τόσο του πολυμερούς όσο και των ενώσεων αρώματος. Γενικά, όσο μικρότερη είναι η διαφορά μεταξύ των τιμών διαλυτότητας του πολυμερούς και της ένωσης αρώματος, τόσο μεγαλύτερη είναι η διαλυτότητα της ένωσης αυτής στο πολυμερές.

Σε παρόμοια μελέτη, παρατηρήθηκε πως η προσρόφηση των ενώσεων αρώματος του πορτοκαλοχυμού από μη πολικά πολυμερή ακολούθησε την εξής σειρά: υδρογονάνθρακες > κετόνες > εστέρες > αλδεϋδες > αλκοόλες (Linssen, et al., 1991). Οι διαφορές μεταξύ των εστέρων μπορεί να οφείλονται στο μήκος της αλυσίδας άνθρακα. Όσο μεγαλύτερη είναι η ανθρακική αλυσίδα, τόσο λιγότερο πολικές είναι οι ενώσεις, διευκολύνοντας την

ευκολότερη απορρόφηση από τις μη πολικές πολυολεφίνες όπως το LDPE (Nielsen, et al., 1992).

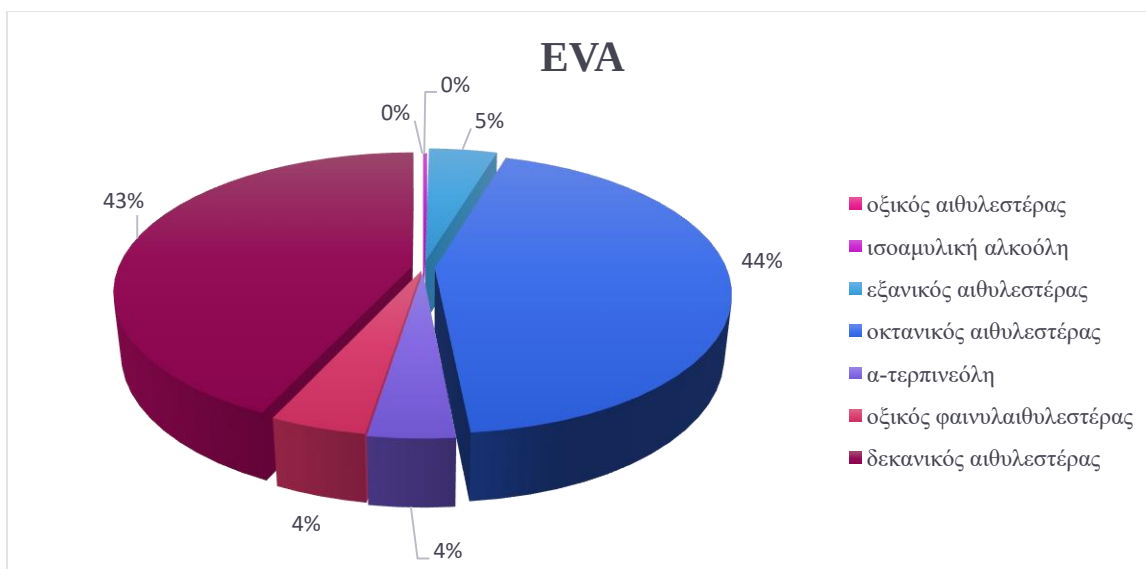
3.12 Σύγκριση της ρόφησης 7 ενώσεων αρώματος μεταξύ τους από το πλαστικό υλικό συσκευασίας EVA

Για την σύγκριση των 7 ενώσεων μεταξύ τους στο διάλυμα του μοντέλου οίνου και στο πλαστικό υλικό συσκευασίας EVA, πραγματοποιήθηκε αντίστοιχη στατιστική ανάλυση με το πρώτο σύστημα μελέτης (διάλυμα 1/πλαστικό 1: LDPE).

Για τη σύγκριση αυτή χρησιμοποιήθηκαν οι μέσοι όροι των % σχετικών συγκεντρώσεων των 7 ενώσεων αρώματος, όπως αυτοί προέκυψαν από την σύγκριση μεταξύ τους, ξεχωριστά για το διάλυμα 2 και το πλαστικό 2 αντίστοιχα (βλ. **πίνακα 29**).

Πίνακας 29: Παρουσίαση των μέσων όρων της % σχετικής συγκέντρωσης των 7 ενώσεων αρώματος στο διάλυμα 1 και στο πλαστικό 2:EVA, καθώς και των συντελεστών κατανομής αυτών. Όπου ένωση 1:οξικός αιθυλεστέρας, 2:ισοαμυλική αλκοόλη, 3:εξανικός αιθυλεστέρας, 4:οκτανικός αιθυλεστέρας, 5:α-τερπινεόλη, 6:οξικός φαινυλαιθυλεστέρας, 7:δεκανικός αιθυλεστέρας.

Ενώσεις Αρώματος	Μέσος όρος Σχετικής C% στο δ/μα	Μέσος όρος Σχετικής C% στο EVA	Συντ/τής Κατανομής
1	73,998 ± 4,640	0,143 ± 0,042	0
2	95,083 ± 4,676	2,841 ± 0,252	0,03
3	14,271 ± 5,302	7,375 ± 0,781	0,52
4	5,233 ± 3,587	26,985 ± 2,163	5,16
5	52,501 ± 3,612	24,752 ± 1,041	0,47
6	52,378 ± 4,296	27,400 ± 1,544	0,52
7	3,571 ± 3,571	18,107 ± 1,040	5,07



Σχεδιάγραμμα 2: Σχηματική απεικόνιση της ρόφησης των 7 ενώσεων αρώματος με σύγκριση των συντελεστών κατανομής μεταξύ του πλαστικού EVA και του διαλύματος του μοντέλου οίνου.

Από τη σύγκριση των 7 ενώσεων μεταξύ τους, προέκυψε πως όσο αφορά το **σύστημα 2:πλαστικό 2/διάλυμα 2**, οι ενώσεις οι οποίες επηρεάστηκαν περισσότερο από το φαινόμενο του “flavor scalping” ήταν ο οκτανικός και ο δεκανικός αιθυλεστέρας που εμφάνισαν τους μεγαλύτερους συντελεστές κατανομής. Ακολούθησαν, ο εξανικός αιθυλεστέρας, ο οξικός φαινυλαιθυλεστέρας, και η α-τερπινεόλη, οι οποίες επηρεάστηκαν μέτρια από το φαινόμενο. Τέλος, οι ενώσεις οι οποίες επηρεάστηκαν λιγότερο έως καθόλου ήταν ο οξικός αιθυλεστέρας και η ισοαμυλική αλκοόλη. Γενικεύοντας τα αποτελέσματα παρατηρήθηκε πως οι ενώσεις που προσροφήθηκαν σε μεγαλύτερο βαθμό ήταν αυτές με τη μεγαλύτερη ανθρακική αλυσίδα και περισσότερο τα γραμμικά μόρια σε σχέση με τα διακλαδισμένα μόρια με τους ογκώδεις υποκαταστάτες. Επίσης παρατηρήθηκε πως η αλληλεπίδραση ήταν μεγαλύτερη σε ενώσεις που έχουν παρόμοια πολικότητα με το EVA σε σχέση με άλλες λιγότερο συγγενείς.

Τα αποτελέσματα αυτά ήρθαν σε συμφωνία με παρόμοιες μελέτες ρόφησης, όπου ο δεκανικός αιθυλεστέρας, ακολουθούμενος από τον εξανικό και ο οκτανικό αιθυλεστέρα παρουσίασε τη μεγαλύτερη ρόφηση από το πολυμερές EVA. Στην ίδια μελέτη ο οξικός αιθυλεστέρας παρουσίασε τη μικρότερη μεταβολή μετά την αλληλεπίδρασή του με το EVA (Revi, et al., 2014).

Σε αντίστοιχη μελέτη ανάμεσα σε τέσσερις εστέρες αυτοί που εμφάνισαν τη μεγαλύτερη ρόφηση ήταν αυτοί με τη μεγαλύτερη ανθρακική αλυσίδα (Fukamachi, et al., 1996).

Επίσης οι αλκοόλες και οι εστέρες με μικρή ανθρακική αλυσίδα φαίνεται να εμφανίζουν τη μικρότερη ρόφηση (Fukamachi, et al., 1996).

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Μετά την παραμονή των δυο πλαστικών υλικών συσκευασίας, LDPE και EVA σε επαφή με το διάλυμα μοντέλου οίνου, παρατηρήθηκε μείωση της συγκέντρωσης των 6 περιεχόμενων ενώσεων αρώματος (εξαίρεση αποτέλεσε η ισοαμυλική αλκοόλη) σε συνάρτηση με το χρόνο και για τα δύο συστήματα μελέτης (**1:διάλυμα σε επαφή με LDPE, 2:διάλυμα σε επαφή με EVA**). Αντίστοιχα, όσο αφορά τη συγκέντρωση των 6 ενώσεων αρώματος στο πλαστικό υλικό συσκευασίας αυτή εμφάνισε αύξηση και για τα δύο συστήματα μελέτης. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει τη προσρόφηση των ενώσεων αρώματος από το πλαστικό υλικό συσκευασίας.
- Παρατηρήθηκε ολική απώλεια του δεκανικού αιθυλεστέρα και από τα δύο συστήματα μελέτης μόλις την τέταρτη μέρα αλληλεπίδρασης με το πλαστικό. Όσον αφορά το πρώτο σύστημα μελέτης (**1:διάλυμα σε επαφή με LDPE**), παρατηρήθηκε απώλεια του οκτανικού αιθυλεστέρα στο διάλυμα του μοντέλου οίνου μετά από 25 ημέρες αλληλεπίδρασης με το πλαστικό. Ακολούθησε η απώλεια του εξανικού αιθυλεστέρα μετά από 28 ημέρες αλληλεπίδρασης και η απώλεια του οξικού φαινυλαιθυλεστέρα μετά από 88 ημέρες αλληλεπίδρασης. Αντίστοιχα στο δεύτερο σύστημα μελέτης (**2:διάλυμα σε επαφή με EVA**), παρατηρήθηκε απώλεια του οκτανικού αιθυλεστέρα μετά από 19 ημέρες αλληλεπίδρασης και απώλεια του εξανικού αιθυλεστέρα μετά από 22 ημέρες αλληλεπίδρασης. Ο οξικός φαινυλαιθυλεστέρας δεν χάθηκε μέχρι το τέλος των μετρήσεων στο δεύτερο σύστημα μελέτης.
- Οι ενώσεις που επηρεάστηκαν περισσότερο από το φαινόμενο ήταν οι εστέρες μεγάλης ανθρακικής αλυσίδας, ακολουθούμενοι από τα τερπένια και τέλος οι αλκοόλες και οι εστέρες μικρού μοριακού βάρους.
- Κατά την σύγκριση των δυο υλικών συσκευασίας μεταξύ τους προέκυψε πως και τα δυο υλικά έχουν την τάση να εμφανίζουν το φαινόμενο του “flavor scalping”. Κάθε υλικό παρουσίασε διαφορετική αλληλεπίδραση με κάθε ένωση αρώματος. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στη διαφορά της πολικότητας ανάμεσα στα δυο υλικά με αποτέλεσμα αυτά να εμφανίζουν μεγαλύτερη αλληλεπίδραση με τις ενώσεις

αρώματος με παρόμοια φυσικοχημικά χαρακτηριστικά. Γενικεύοντας τα αποτελέσματα φαίνεται πως το LDPE ήταν το υλικό με την μεγαλύτερη ρόφηση ενώσεων αρώματος.

Μελλοντικοί στόχοι

Στην παρούσα μελέτη παρατηρήθηκε απώλεια επιλεγμένων ενώσεων αρώματος από διάλυμα μοντέλου οίνου, όταν αυτό ήρθε σε επαφή με τα πολυμερικά υλικά LDPE και EVA. Για την επιβεβαίωση του φαινομένου “flavor scalping” από τα υλικά αυτά έγινε προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των ενώσεων που προσροφήθηκαν από τα υλικά επαφής. Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις των ενώσεων που προσδιορίστηκαν στα υλικά δεν ήταν σε συμφωνία με τις αντίστοιχες απώλειες από το διάλυμα του μοντέλου οίνου. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην μη ικανοποιητική εκρόφησή τους από τα υλικά στις συνθήκες μέτρησης ή στο ότι δεσμεύτηκαν ισχυρά από το υλικό. Συνεπώς κρίνεται απαραίτητο να πραγματοποιηθούν συμπληρωματικά πειράματα, έτσι ώστε να υπολογιστούν οι συντελεστές κατανομής των ενώσεων αυτών μεταξύ αέριας φάσης και υλικού (K_p). Στη συνέχεια θα γίνει διόρθωση των συγκεντρώσεων των ενώσεων που προσδιορίστηκαν στα υλικά συσκευασίας σύμφωνα με τους αντίστοιχους συντελεστές κατανομής έτσι ώστε να γίνει επιβεβαίωση του φαινομένου “flavor scalping”.

5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Achouri, A., Boye, J. & Zamani, Y., 2006. Identification of volatile compounds in soymilk using solid – phase microextraction – gas chromatography. *Food Chemistry*, Volume 99, pp. 759-766.
- Alpendurada, M., 2000. Solid-phase microextraction: a promising technique for sample. *Journal of Chromatography A*, Volume 889, pp. 3-14.
- Anderson, T. & Forsgren, G., 2005. The effects of selected aldehydes, ketones and carboxylic acids on off-flavors in water. *Journal of Food Science and Technology*, Volume 40, p. 993–1004.
- Avella, M. et al., 2005. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications.. *Food Chemistry*, Volume 93, pp. 467-474.
- Baner, L. A., 2000. Plastic packaging materials for food. Barrier function, mass transport, quality assurance and legislation. *Wiley-VCH*.
- Baner, L. A., Hernandez, J. R., Jayaraman, K. & Giacin, R. J., 1986. *Current Technologies in Flexible Packaging*.. Philadelphia, ASTM International.
- Baner, L. A., Kalayankar, V. & Shoun, H. L., 1991. *Journal of Food Science*, Volume 56, pp. 1051-1054.
- Bao, J. & Zhenwen, Z., 2010. Volatile Compounds of Young Wines from Cabernet Sauvignon, Cabernet Gernischet and Chardonnay Varieties Grown in the Loess Plateau Region of China. *Molecules*, Volume 15, pp. 9184-9196.
- Belitz, D. H., Grosch, W. & Schieberle, P., 2011. *Χημεία Τροφίμων*. 4 επιμ. Αθήνα: Τζιόλα.
- Berger, R. G., 2007. *Flavours and Fragrances*. Wurzburg: Springer.
- Bicchì, C. P., Drigo, S. & Rubiolo, P., 2000. Influence of fibre coating in headspace solid phase microextraction – gas chromatographic analysis of aromatic and medicinal plants.. *Journal of Chromatography*, Volume 892, pp. 469-485.
- Bicchì, C. P., Panero, O. M., Pellegrinno, G. M. & Vanni, A. C., 1997. Characterization of roasted coffee and coffee beverages by solid phase microextraction – gas chromatography and principal component analysis.. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(12), pp. 4680-4686.
- Blake, A. et al., 2009. Effect of closure and packaging type on alkyl-2-methoxypyrazines and other impact odorants of Riesling and Cabernet Franc wines. *Journal of Argicultural and Food Chemistry*, Volume 57, pp. 4682-4690.
- Bonino, M. et al., 2003. Aroma compounds of an Italian wine (Ruché) by HS-SPME analysis coupled with GC-MS.. *Food Chemistry*, Volume 80, pp. 125-133.
- Bortiga, M. et al., 2013. Characterization of Muscat wines aroma evolution using comprehensive gas chromatography followed by a post-analytic approach to 2D contour plots comparison. *Food Chemistry*, Volume 140, pp. 57-67.
- Brody, L. A., 2002. Flavor scalping: quality loss due to packaging. *Food Technology*, Volume 56, pp. 124-125.
- Capone, D., Sefton, M., Pretorius, I. & Hoj, P., 2003. ‘Flavor scalping’ by wine bottle closures—the ‘winemaking’ continues post vineyard and winery. *Aust N Z Wine Ind J*, Volume 5, pp. 16-20.
- Carballo, G. L. et al., 2005. Characterization of the interaction between two food aroma components, α -pinene and ethyl butyrate and ethyl vinyl alcohol copolymer (EVOH) packaging films as a function of environmental humidity. *Journal of Argicultural Food*, Volume 53, pp. 7212-7216.
- Charara, N. Z., Williams, W. J., Schmidt, H. R. & Marshall, R. M., 1992. Orange flavor absorption into various polymeric packaging materials.. *Journal of Food Science and Argicultural*, Volume 57, pp. 963-966.

- Cole, V. C. & Noble, A. C., 1997. *Flavor chemistry and assessment*. London: Blakie Academic and Professional.
- Colman, P. & Paster, T., 2007. Red, White, and "Green": The Cost of Carbon in the Global Wine Trade. *American Association of Wine Economists*.
- De la Calle, G. D. et al., 1998. Analysis of wine bouquet components using headspace solid – phase microextraction – capillary gas chromatography. *Journal of High Resolution Chromatography*, 21(7), pp. 373-377.
- Debeaufort, F., Tesson, N. & Voilley, A., 1995. *Food Packaging and Chemical Interactions*. Cambridge : Royal Society of Chemistry,.
- Del Nobile, A. M., Buonocore, G. G., Fava, P. & Piergiovanni, L., 2002. Modeling of hexanal sorption kinetic in an aldehydes scavenger film intended for food packaging applications. *Journal of Food Science*, Volume 67, p. 2687–2691..
- Delassus, T. P., Strandburg, G., Howell, A. B. & Tappi, J., 1988. Flavor and aroma permeation in barrier film: the effectw of high temperature and hugh humidity. *Tappi Journal*, Volume 71, pp. 177-181.
- Dombre, C., Rigou, P., Wirth, J. & Chali r, P., 2015. Aromatic evolution of wine packed in virgin and recycled PET bottles. *Food Chemistry*, Volume 176, pp. 376-387.
- Durr, P., Schobinger, U. & Waldvogel, R., 1981. Aroma quality of orange juice after filling and storage in soft packages and glass bottles. *Alimenta*, Volume 20, pp. 91-93.
- Fukamachi, M. et al., 1996. Sorption Behavior of Flavor Compounds into Packaging Films from Ethanol Solution. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, Volume 44, pp. 2810-2813.
- Fu, Y., Lim, T. & McNicholas, P., 2009. Changes on Enological Parameters of White WIne Packaged in Bag-in-Box during Secondary Shelf Life. *Journal of Food Science*, Volume 8, pp. 608-618.
- Gallo, A. J., Debeaufort, F. & Voilley, A., 1999. Interactions between aroma and edible films. 1. Permeability of methylcellulose and low-density polyethylene films to methyl ketones.. *Journal of Food Chemistry and Agricultural*, Volume 47, pp. 108-113.
- Giacin, R. J. & Hernandez, J. R., 1997. *The Wiley Encyclopedia of packaging technology*. New York: John Wiley & Sons Inc.
- Goodrich, N., 1997. Is beer ready for plastics?. *Can Pagkaging*, Volume 2, pp. 14-50.
- Gremli, H., 1996. Flavor changes in plastic containers. *Perfum Flavour*, Volume 21, pp. 1-8.
- Grob, L. R., 1995. *Modern Practice of Gas Chromatography*. Villanova: Wiley & Sons, INC.
- Halek, W. G. & Luttmann, P. J., 1991. *Food Packaging Interactions*. New Brunswick: American Chemical Society.
- Hatakeyama, T. & Quinn, F. X., 1999. *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*. 2 ed. Chichester: John Wiley & Sons.
- Haugaard, V. K. & Festersen, M. R., 2000. Biobased packaging materials for foods. *Dept. of Dairy and Food Science*, pp. 119-120.
- Hazelwood, L. A. et al., 2008. The Ehrlich Pathway for Fusel Alcohol Production: a Century of Research on *Saccharomyces cerevisiae* Metabolism. *Applied and Enviromental Microbiology*, Volume 74, p. 2259–2266.
- Hermendez, P. M., Catala, R. & Gavara, R., 2001. Comapartition between packaging materials and fatty food simulants.. *FoodarFood Addit Contam*, Volume 18, pp. 673-682.
- Hotchkiss, 1988. Food and Packaging Interactions ACS Symposium Series.
- Ho, W. C., Wan Aida, W. M., Maskat, Y. & Osman, H., 2006. Optimization of headspace solid phase microextraction for gas chromatography mass spectrometry (GC–MS) analysis of aroma compound in palm sugar (*Arenga pinnata*).. *Journal of Food Composition and Analysis*, Volume 19, pp. 822-830.

- Howell, A. B. & Uhl, M. F., 2000. The stability of vinylidene chloride copolymers in the presence of selected multifunctional amines.. *Thermochimica Acta*, pp. 113-358.
- Ikada, Y. & Tsuji, H., 2000. Biodegradable polyesters for medical and ecological applications. *Macromolecular rapid communications*, 21(3), pp. 117-113.
- J.H.SWIEGERS, E. a. I., n.d. Yeast and bacterial modulation of wine aroma and flavour.
- Jackson, R. s., 2000. *Wine Science*. Burlington,: Academic Press.
- Jia, M., Zhang, H. Q. & Min, D. B., 1998. Optimization of solid-phase microextraction analysis for headspace flavor compounds of orange juice.. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(7), pp. 2744-2747.
- Jung, M. D. & Ebeler, S. E., 1982. Headspace solid-phase microextraction method for the study of volatility of selected flavor compounds.. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Volume 30.
- Kafkas, E. et al., 2006. Identification of volatile aroma compounds of strawberry wine using solid-phase microextraction techniques coupled with gas-chromatography-mass spec. *Flavour Fragrances Journal*, 21(1), pp. 68-71.
- Kataoka, H., Lord, H. L. & Pawliszyn, 2000. Applications of solid – phase microextraction in food analysis.. *J.Journal of Chromatography*, Volume 880, pp. 35-62.
- Kolb, B. & Ettre, S. L., 1997. *Static Headspace Chromatography, Theory and Practice*. New York: Wiley-VCH.
- Landois, J. G. & Hotchkiss, H. J., 1988. Food and packaging interactions. *American Chemical Society*, pp. 42-58.
- Letinski, J. & Halek, W. G., 1992. *Journal of Food Science*, 2(57), pp. 481-484.
- Leufven A., S. U., 1992. Polymer films as aroma barriers at different temperatures.. *Z Lebensm Unters Forsch*, 4(194), pp. 355-359.
- Leufven, A. & Hermansson, C., 1994. The sorption of aroma components from tomato juice by food-contact polymers. *journal of science food and agriculture*, Volume 64, pp. 101-105.
- Licciardello, F., Del Nobile, A. M., Spagna, G. & Muratore, G., 2009. Scalping of ethyloctanoate and linalool from a model wine into plastic films. *Food Science and Technology*, Volume 42, pp. 1065-1069.
- Linssen, H. J., Roosen, J. P. & Posthumus, M. A., 1991. Absorption of flavor compounds by packaging material: drink yogurts in polyethylene bottles. *International Dairy Journal*, pp. 33-40.
- Linssen, P. J. & Roozen, P. J., 1994. Food packaging and preservation. *Blackie Academic & Professional*, pp. 48-61.
- Lopez, R. et al., 2003. Impact odorants of different young white wines from the Canary Islands. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Volume 51, pp. 3419-3425.
- Maeda, H., Takahashi, Y. & Ifuku, Y., 1984. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi,. *Food Science and Technology*, Volume 40, p. 743.
- Mahoney, S. M. et al., 1988. Permeability and solubility of d-limonene vapor in cereal package line. *Journal of food Science*, Volume 53, pp. 253-257.
- Mannheim, H. C., Miltz, J., Ben aryie, G. & Lavie , R., 1985. *Interaction Between Cartoon Package and Aceptically Packed Citrus Juice*. Atlanda, National Meeting IFT, p. 341.
- Mannheim, H. C. & Passy, N., 1987. *Food and Packaging Interactions*. Washington, American Chemical Society, pp. 68-82.
- Matsui, T. et al., 1990. Depression of sorption of volatile compounds into EVA film by electron beam irradiation. *Journal of Food Science and Agricultural*, Volume 50, pp. 507-515.
- Mckeen, L. W., 2017. *Permeability properties of plastics and elastomers*. 4 ed. Oxford: Matthew Deans, Elsevier.

- Mentana, A., Pati, S., La Note, E. & Del Nobile, M. A., 2009. Chemical changes in Apulia table wines as affected by plastic packages. *Food Science and Technology*, Volume 42, pp. 1360-1366.
- Miller, S. K. & Krochta, M. J., 1997. Oxygen and aroma barrier properties of edible films. *Trends Food Sci Technol*, Volume 8, pp. 228-237.
- Moreira, N. et al., 2016. Influence of packaging and aging on the red wine volatile composition and sensory attributes. *Food Packaging and Self Life*, Volume 8, pp. 14-23.
- Nielsen, Jagerstad, Ostere & Wesslen, 1992. Comparative absorption of low molecular aroma compounds into commonly used food packaging polymer films.. *Journal of Food Science*, Volume 57, pp. 490-492.
- Nielsen, J. T., 1994. Limonene and myrcene sorption into refillable polyethylene terephthalate bottles, and washing effects on removal of sorbed compounds. *Journal of Food Science*, Volume 59, pp. 223-227.
- Paik, s. J., 1995. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, Volume 43, pp. 175-178.
- Pardos, F., 2004. *Plastic Films-Situation and outlook*. UK: Rapra Technology Limited.
- Pawliszyn, J., 1997. *Solid phase microextraction theory and practice*. New York: Wiley VCH.
- Pawliszyn, J., 1997. *Solid-Phase Microextraction: Theory and Practice*’,. New York: Wiley-VCH.
- Pawliszyn, J., 1999. *Applications of solid phase microextraction*.. New York: Wiley-VCH.
- Perchonok, M., 2003. Advanced food technology work shop report. *Space and Life Sciences Directorate*.
- Peyches-Batch, Moutoynet, Peyron & Chalier, 2012. *Journal of Argicultural and Food Chemistry*, Volume 60, pp. 6772-6781.
- Pieper, Borguudd, Ackermann & Fellers, 1992. Absorption of aroma volatiles of orange juice into laminated carton packaged did not affect sensory quality. *Journal of Food Science*, Volume 57, pp. 1408-1411.
- Pieper, G. & Petersen, J. K., 1995. *Journal of Food Science*, Volume 60, pp. 1088-1091.
- Pillonel, L., Bosset, J. O. & Tabacchi, R., 2002. Rapid preconcentration and enrichment techniques for the analysis of food volatile. *Technologie*, Volume 35, pp. 1-14.
- Pillonel, L., Bosset, O. J. & Tabacchi, W. R., 2002. Rapid preconcentration and enrichment techniques for the analysis of food volatile. A revie. *Lebensmitteln-Wissenschaft u. – Technologie*, Τόμος 35, pp. 1-14.
- Poole, F. C. & Poole, K. S., 1991. *Chromatography Today*. Amsterdam: Elsevier.
- Revi, M., Badeka, A., Kontakos, S. & Kontominas, M. G., 2014. Effect of packaging material on enological parameters and volatile compounds of dry white wine. *Food Chemistry*, Volume 152, pp. 331-339.
- Revi, M., Badeka, A. & Kontominas, M. G., 2013. Evaluation of bag-in-box as packaging material for fry white wine. In: *Food Analysis and Preservation*. Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, pp. 69-88.
- Risch, J. S. & Hotchkiss, H. J., 1991. Food and packaging interactions. *American Chemical Society*, pp. xiii-x.
- Roberts, D. D., Pollien, P. & Milo, C., 2000. Solid – Phase Microextraction method development for headspace analysis of volatile flavor compounds. *Journal Agriculture Food Chemistry*, Issue 48, pp. 2430-2437.
- Roberts, D. D., Pollien, P. & Milo, C., 2000. Solid – Phase Microextraction method development for headspace analysis of volatile flavor compounds.. *Journal Agriculture Food Chemistry*, Volume 48, pp. 2430-2437.
- Robertson, G. L., 1993. *Food Packaging*. New York: Marcel Dekker.
- Rocha,, S. et al., 2001. Headspace Solid Phase Microextraction (SPME) Analysis of Flavor Compounds in Wines. Effect of the Matrix Volatile Composition in the Relative Response

- Factors in a Wine Model. *Journal of Algicultural and Food Science*, Volume 49, pp. 5142-5151.
- Roland, M. A. & Hotchkiss, J. H., 1991. *Determination of flavor-polymer interactions by vacuum microgravimetric method*. Washighton, American Chemical Society, pp. 149-160.
 - Sadler, R. J. & Braddock, G. D., 1991. Absorption of Citrus Flavor Volatiles by Low Density Polyethylene. *Journal of Food Science*, Volume 57, p. 37.
 - Saerens, S. m. et al., 2008. Parameters Affecting Ethyl Ester Production by *Saccharomyces cerevisiae* during Fermentation. *Appl Environ Microbiol*, Volume 74, pp. 454-461.
 - Safa HL., 1999. Sorption-desorption of aromas on multi-use PET bottles.. *Packaging Technology Science*, Volume 12, pp. 37-44.
 - Seger, D. et al., 2003. Quantitative analysis of geraniol, nerol, linalool, and a-terpineol in wine. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Volume 375, pp. 517-522.
 - Setkova, L., Risticvic, S. & Pawliszygn, J., 2007. Rapid headspace solid-phase microextraction-gas,. *Journal of Chromatography A*, pp. 224-240.
 - Shimoda, M., Ikegami, T. & Osajima, Y., 1988. Sorption of flavor compounds in aqueous solution into polyethylene film. *Journal of food Science and Argicultural*, pp. 157-163.
 - Shimoda, M., Matsui, T. & Osajima, Y., 1987. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi,. *Food Science*, Volume 36, pp. 402-406.
 - Sizer, E. C., Waugh, L. P., Edstam, S. & Achermann, P., 1988. *Food Technology*, 6(42), pp. 152-159.
 - Snow, N. H., 2002. Headspace analysis in modern gas chromatography.. *Trends in Analytical Chemistry*, Volume 21, pp. 608-617.
 - Strandburg, G., DeLassus, P. T. & Howell, B. A., 1990. *In: Barrier Polymer Structure*. Washington, DC,: W. J. Koros, ACS.
 - Strandburg, G., Delassus, P. T. & Howell, B. A., 1991. Thermodynamics of permeation of flavours in polymers: prediction of solubility coefficients.. *American Chemical Society. Food and packaging interactions*.
 - Swiegers, Bartowsky, Henschke & Pretorius, 2005. Microbial modulation of wine aroma and flavour. Volume 11, pp. 139-173.
 - Takeuchi, Y. & Okamur, H., 1976. Permeation of hydrocarbon vapors through polyethylene films. *Journal of Chemistry Eng*, Volume 9.
 - Thompson, K., 2010. Wine Packaging, Not All Good Wine Comes in Glass Bottles.. *Food Science and Technology*, pp. 1-12.
 - Van Lune, S. F., Nijssen, M. L. & Linseen, J. P., 1997. Absorption of methanol and toluene by polyester based bottles. *Packaging Techonology Science*, 4(10), pp. 221-227.
 - Vas, G. & Vekey, K., 2004. Solid – phase microextraction: a powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis.. *Journal Mass Spectrometry*, Volume 39, pp. 233-254.
 - Vianna, E. & Ebeler, S., 2001. Monitoring Ester Formation in Grape Juice Fermentations Using Solid Phase Microextraction Coupled with Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *J. Agric. Food Chem.*, Volume 49, pp. 589-595.
 - Vianna, E. & Ebele, S., 2001. Monitoring Ester Formation in Grape Juice Fermentations Using Solid Phase Microextraction Coupled with Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *J. Agric. Food Chem.*, Volume 49, p. 589–595.
 - Vilanova, M., Genisheva, G., Grana, M. & Oliviera, J. M., 2013. Determination of Odorants in Varietal Wines from International Grape Cultivars (*Vitis vinífera*) Grown in NW Spain. *S. Afr. J. Enol. Vitic.*, Volume 34.
 - White, A. M. et al., 2006. Extreme heat reduces and shifts United States. *PNAS*, Volume 103, pp. 11217-11222.
 - Willige, 2002. Effects of flavour absorptionon foods and their packaging materials.. *Wageningen University*, p. 140.

- Willige, R. W. G., Linssen, H. J. & Voragen, J. A., 2000. Influence of food matrix on absorption of flavor compounds by linear low-density polyethylene: proteins and carbohydrates.. *Journal of Food Science and Agricultural*, Volume 80, pp. 1779-1789.
- Willige, V. R., 2002. Effects of flavour absorption on foods and their packaging materials.. *Wageningen University*, p. 140.
- Zhang, Z. & Pawliszyn, Y. J., 1993. Microextraction Analytical Chemistr. *Headspace Solid – Phase.*, Volume 65, pp. 1843-1852.
- Αρβανιτογιάννης, Σ., 2011. *Τεχνολογίες Επεξεργασίας και Συσκευασίας Τροφίμων*. Θεσσαλονίκη: University Studio Press.
- Δεμερτζής-Κοντομηνάς, 2012. *Τεχνολογία Τροφίμων*. Ιωάννινα: Πανεπιστημιακές Σημειώσεις.
- Κοντομηνάς-Ρηγανάκος, 2012. *Συντήρηση και Συσκευασία Τροφίμων*. Ιωάννινα: Πανεπιστημιακές Σημειώσεις.
- Σουφλερός, Ε., 2012. *Οινολογία, επιστήμη και τεχνολογία*. 2 επιμ. Θεσσαλονίκη: Σουφλερός.
- Τσακίρης, Α., 1998. *Οινολογία, από το σταφύλι στο κρασί*. 1 επιμ. Αθήνα: Εκδόσεις Ψυχάλου.
- Χατζηιωάννου, Π. Θ. & Κουπάρης, Α. Μ., 2010. *Ενόργανη Ανάλυση*. 7 επιμ. Αθήνα: Πανεπιστήμιο Αθηνών.