



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΝΕΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΕΛΕΓΧΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΚΤΙΜΗΣΗ
ΤΗΣ ΑΣΦΑΛΟΥΣ ΧΡΗΣΗΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ
ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΓΙΑ ΑΜΕΣΗ Ή ΕΜΜΕΣΗ ΕΠΑΦΗ ΜΕ ΤΡΟΦΙΜΑ**

ΙΩΑΝΝΑ-ΕΥΠΡΑΞΙΑ ΘΕΟΔ. ΠΑΡΗΓΟΡΙΔΗ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2016

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Χημείας της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα Ν. 5343/32,

άρθρο 202, παράγραφος 2»

Ορισμός Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής από τη Γ.Σ.Ε.Σ.: 721^Α/ 7-11-2008

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων:

Παναγιώτης Δεμερτζής, Καθηγητής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Μέλη:

Κυριάκος Ρηγανάκος, Αναπληρωτής Καθηγητής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (870^Α/ 4-7-2013)

Κωνσταντούλα Ακρίδα-Δεμερτζή, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 4-2-2009

Θέμα: «ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΝΕΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΕΛΕΓΧΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΑΣΦΑΛΟΥΣ ΧΡΗΣΗΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΓΙΑ ΑΜΕΣΗ Ή ΕΜΜΕΣΗ ΕΠΑΦΗ ΜΕ ΤΡΟΦΙΜΑ»

ΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ από τη Γ.Σ.Ε.Σ.: 938^Α/09-12-2016

1. Παναγιώτης Δεμερτζής, Καθηγητής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
2. Κυριάκος Ρηγανάκος, Αναπληρωτής Καθηγητής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
3. Κωνσταντούλα Ακρίδα-Δεμερτζή, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
4. Αθανάσιος Βλεσίδης, Καθηγητής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
5. Κωνσταντίνος Σταλίκας, Καθηγητής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
6. Ευθύμιος Μπόκαρης, Αναπληρωτής Καθηγητής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
7. Βασίλειος Σακκάς, Επίκουρος Καθηγητής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «Άριστα (10)» στις 19-12-2016

Η Πρόεδρος του Τμήματος Χημείας
Λέκκα Μαρία - Ελένη, Καθηγήτρια

Η Γραμματέας του Τμήματος
Ζωή-Βαλεντίνα Βαμβέτσου



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Ημερομηνία 19.12.2016

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 45110

Τηλ. +30-26510-08340

Fax. +30-26510-08795

Καθηγητής: Παναγιώτης Γ. Δεμερτζής

Προς: Τη ΓΣΕΣ του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Θέμα: Απονομή τίτλου Διδάκτορα στην κα Ιωάννα-Ευπραξία Παρηγορίδη.

Σήμερα, στις 19 Δεκεμβρίου 2016 ώρα 11.00 και ενώπιον της επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής αποτελούμενης από τους κκ.: Παναγιώτη Δεμερτζή Καθηγητή (Επιβλέπων), Κυριάκο Ρηγανάκο Αναπλ. Καθηγητή, Κωνσταντούλα Ακριδα-Δεμερτζή Αναπλ. Καθηγήτρια, Αθανάσιο Βλεσσιδή Καθηγητή, Κωνσταντίνο Σταλικά Καθηγητή, Ευθύμιο Μπόκαρη Αναπλ. Καθηγητή και Βασίλειο Σακκά Επίκ. Καθηγητή, που ορίστηκε στην υπ' αριθμό 938^Α/09-12-2016 Γ.Σ.Ε.Σ. του Τμήματος Χημείας, έγινε από την Υποψήφια Διδάκτορα κα **Ιωάννα-Ευπραξία Παρηγορίδη, Χημικό και κάτοχο Μ.Δ.Ε.**, η δημόσια παρουσίαση της Διδακτορικής της Διατριβής με θέμα: "**Εφαρμογή νέων μεθόδων ελέγχου για την εκτίμηση της ασφαλούς χρήσης ανακυκλωμένων υλικών συσκευασίας για άμεση ή έμμεση επαφή με τρόφιμα**"

Στη συνέχεια η υποψηφία απάντησε σε ερωτήσεις του ακροατηρίου και της εξεταστικής επιτροπής. Μετά την αποχώρηση της υποψηφίας και του ακροατηρίου έγινε σύσκεψη της Εξεταστικής Επιτροπής, η οποία έκρινε ότι το περιεχόμενο της διατριβής είναι πρωτότυπο και συμβάλλει ουσιαστικά στην Επιστήμη, η δε κατάρτιση της υποψηφίας είναι ευρεία και ολοκληρωμένη.

Με βάση τα ανωτέρω η Εξεταστική Επιτροπή αποφάσισε ομόφωνα την απονομή του τίτλου του Διδάκτορα από το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων στην κα Ι.Ε. Παρηγορίδη με βαθμό **ΑΡΙΣΤΑ (10)**, υπό την προϋπόθεση ότι θα υποβάλλει έγκαιρα το τελικό (διορθωμένο) ανάτυπο.

Τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής

1. Παναγιώτης Δεμερτζής, Καθηγητής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (Επιβλέπων)

2. Κυριάκος Ρηγανάκος, Αναπλ. Καθηγητής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

3. Κωνσταντούλα Ακριδα-Δεμερτζή, Αναπλ. Καθηγήτρια Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

4. Αθανάσιος Βλεσσιδής, Καθηγητής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

5. Κωνσταντίνος Σταλίκας, Καθηγητής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

6. Ευθύμιος Μπόκαρης, Αναπλ. Καθηγητής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

7. Βασίλειος Σακκάς, Επίκ. Καθηγητής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Πρόλογος - Ευχαριστίες

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας Τροφίμων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων υπό την εποπτεία και την καθοδήγηση του Καθηγητή Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Π.Γ. Δεμερτζή. Τον οποίο ευχαριστώ θερμά για την καθοδήγησή του και για την τελική επιμέλεια της Διατριβής μου.

Θερμές ευχαριστίες εκφράζω και στα δύο μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κ. Κ. Ακρίδα, για την άμεση συνεργασία μας, τις πάντοτε εύστοχες και χρήσιμες συμβουλές και παρατηρήσεις της κατά τη διάρκεια των πειραμάτων και τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Κ. Ρηγανάκο.

Οι στατιστικές μελέτες της παρούσας διδακτορικής διατριβής εκπονήθηκαν σε συνεργασία με τον κ. Ηλία Χαντζιάρα, ερευνητή του Τμήματος Επιδημιολογίας της Κτηνιατρικής Σχολής του πανεπιστημίου της Γάνδης στο Βέλγιο, στον οποίο θα ήθελα να εκφράσω ιδιαίτερες ευχαριστίες.

Αισθάνομαι, επίσης, την ανάγκη να ευχαριστήσω την Επίκουρη Καθηγήτρια κ. Α. Μπαδέκα του Π.Ι. για τη συνεργασία μας και τη διευκόλυνση που προσέφερε στη διεξαγωγή των πειραμάτων.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τους ανθρώπους μου Δρ. Δημήτριο Αλίβερτη και κ. Ουρανία Μήττα για την ουσιαστική στήριξη και βοήθεια που μου προσέφεραν κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας διατριβής.

Επίσης, νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω τους κ. Νικόλαο Λιόντα, κ. Χρήστο Λιόντα για τη συμπαράσταση που απλόχερα μου προσέφεραν όποτε το είχα ανάγκη, καθώς και τους κ. Λουκά Κύρο και κ. Ζωρζ Σαμπούρ.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω ολόψυχα τους γονείς μου Θεόδωρο και Ελένη Παρηγορίδη για την αμέριστη ηθική συμπαράσταση και οικονομική υποστήριξη που μου πρόσφεραν όλα τα χρόνια των σπουδών μου. Χωρίς αυτούς τίποτα από όλα όσα έχω επιτύχει δεν θα είχε πραγματοποιηθεί.

Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή.....	1
1.1	Ανακύκλωση, μια επιτακτική ανάγκη.....	1
1.2	Χαρτί.....	4
1.3	Το χαρτί ως υλικό ανακύκλωσης.....	11
1.4	Η ιστορία της ανακύκλωσης του χαρτιού στην Ελλάδα.....	12
2	Παραγωγή χαρτόμαζας και χαρτιού.....	15
2.1	Μέθοδοι Παραγωγής Μηχανικής Χαρτόμαζας.....	16
2.1.1	Χημικές Μέθοδοι Παραγωγής Χαρτόμαζας.....	20
2.1.2	Βελτιώσεις της μεθόδου KRAFT.....	21
2.2	Διαδικασία ανακύκλωσης παλαιόχαρτου.....	22
3	Οργανισμοί για τη Διαχείριση του Χαρτιού & Στατιστικές.....	25
4	Χαρτί και Τρόφιμο.....	31
4.1	Πηγές επιμολυντών.....	31
4.2	Νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τα Υλικά συσκευασίας.....	36
4.2.1	Βιομηχανική Κατευθυντήρια Οδηγία για τη συμμόρφωση των υλικών από χαρτί & χαρτόνι που προορίζονται για επαφή με τρόφιμα.....	38
4.2.2	Οδηγός ορθής πρακτικής παραγωγής.....	42
	Good Manufacturing Practice.....	42
4.3	Ελληνική Νομοθεσία.....	44
5	Μέθοδοι προσδιορισμού ίνας.....	47
5.1	Μέθοδοι ανάκτησης ουσιών.....	48
5.1.1	Μικροεκχύλιση δια της στερεάς φάσης, SPME (Solid-Phase MicroExtraction).....	49
5.1.2	Εκχύλιση στερεού-υγρού.....	52

5.2	Μέθοδος ποιοτικού και ποσοτικού προσδιορισμού επιμολυντών.....	55
5.2.1	Αέρια χρωματογραφία.....	55
5.2.2	Φασματομετρία μάζας.....	58
6	Αντικείμενο της Διατριβής.....	61
7	Πειραματικό μέρος.....	65
7.1	Αντιδραστήρια – Οργανολογία – Συσκευές - Υλικά Συσκευασίας.....	65
7.1.1	Αντιδραστήρια.....	65
7.1.2	Οργανολογία – Ανάπτυξη Θερμοκρασιακών Προγραμμάτων.....	65
7.1.3	Συσκευές.....	69
7.1.4	Υλικά Συσκευασίας.....	69
7.2	Πειράματα εκχύλισης.....	70
7.2.1	Εκχύλιση με εφαρμογή θερμοστατούμενου λουτρού υπερήχων (Ultrasonic-assisted solvent extraction).....	71
7.2.2	Εκχύλιση με τεχνική Soxtec.....	73
7.2.3	Εκχύλιση με την τεχνική της μικροεκχύλισης υπερκείμενου χώρου δια της στερεάς φάσης (head-space solid phase micro-extraction, HS-SPME).....	75
7.2.4	Δοκιμές σε εμπορικά διαθέσιμα ανακυκλωμένα χαρτόνια.....	78
8	Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	79
8.1	Βελτιστοποίηση Μεθόδων.....	79
8.1.1	Ανάπτυξη βέλτιστων συνθηκών στον αέριο χρωματογράφο.....	79
8.1.2	Βελτιστοποίηση μεθόδων εκχύλισης.....	84
8.2	Αναλυτικά χαρακτηριστικά των μεθόδων.....	158
8.2.1	Καμπύλες αναφοράς με άμεση έγχυση.....	158
8.2.2	Καμπύλες αναφοράς με HS-SPME.....	159
8.3	Κριτήρια Επίδοσης Αναλυτικών μεθόδων.....	161

8.3.1	Ανακτήσεις.....	166
8.3.2	Προσέγγιση της ακρίβειας των μεθόδων	170
8.3.3	Επαναληψιμότητα των μεθόδων εκχύλισης.....	171
8.3.4	Προσέγγιση της Πιστότητας των μεθόδων με τη χρήση της εμπειρικής εξίσωσης Horwitz	179
8.4	Στατιστική ανάλυση για τη σύγκριση των μεθόδων με ANOVA.....	180
8.4.1	Προϋποθέσεις για τη στατιστική προσέγγιση για την αξιολόγηση των μεθόδων.....	180
8.4.2	Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης.....	183
8.5	Συντελεστές διόρθωσης για τη μέθοδο HS-SPME	200
8.6	Εφαρμογή της μεθόδου HS-SPME σε πραγματικά δείγματα.	201
9	Συμπεράσματα	207
10	Περίληψη-Summary	212
10.1	Περίληψη.....	212
10.2	Summary	214
11	Παράρτημα.....	216
11.1	Συνοπτικός πίνακας των ενώσεων που μελετήθηκαν	216
12	Βιβλιογραφία	219

Αλφαβητικός συνοπτικός πίνακας συντομογραφιών

2,6-DiPN	2,6-δισοπροπυλο ναφθαλένιο
2,7-DiPN	2,7-δισοπροπυλο ναφθαλένιο
ANA	Ακεναφθένιο
ANTH	Ανθρακένιο
ANY	Ακεναφθυλένιο
B[a]P	Βενζο[a]πυρένιο
B[b]FLAN	Βενζο[b]φλουορανθένιο
B[k]FLAN	Βενζο[k]φλουορανθένιο
BAN	Βενζοανθρακένιο
BBP	Βενζυλο βουτυλο φθαλικός εστέρας
BP	Βενζοφαινόνη
BTEX	Βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, Ξυλόλιο
CAR	Carboxen
CEFIC	Ευρωπαϊκό Συμβούλιο Χημικής Βιομηχανίας (European Chemical Industry Council)
CEPI	Ευρωπαϊκή Συνομοσπονδία Βιομηχανιών Χαρτιού (Confederation of European Paper industries)
CH	Χρυσένιο
CITPA	Διεθνής Συνομοσπονδία Τροποποίησης Χαρτιού και Χαρτονιού στην Ευρώπη (International Confederation of Paper and Board Converters in Europe)
CV	Διεργαστηριακός Συντελεστής Μεταβλητότητας
CW (PEG)	Πολυαιθυλενογλυκόλη (Carbowax)
DBP	δι- <i>n</i> -βουτυλοφθαλικός εστέρας

DEAB	4,4- δι (διαιθυλαμινο) βενζοφαινονη
DEHA	δι (2-αιθυλοεξυλο) αδιπικός εστέρας
DEHP	δι (2-αιθυλοεξυλο)φθαλικός εστέρας
DEP	διαιθυλοφθαλικός εστέρας
DIPN	δισοπροπυλοναφθαλένιο
DOP	δι- <i>n</i> -οκτυλοφθαλικός εστέρας
DVB	διβινυλοβενζόλιο
DMP	διμεθυλοφθαλικός εστέρας
ECD	Ανιχνευτής σύλληψης ηλεκτρονίων
EK	Ευρωπαϊκός Κανονισμός
FID	Ανιχνευτής ιοντισμού φλόγας
FL	Φλουορένιο
FLAN	Φλουορανθένιο
FPD	<i>Ανιχνευτής φλογοφωτομετρικός</i>
FPE	Ευέλικτη Συσκευασία στην Ευρώπη (Flexible Packaging Europe)
FWAs	Φθορίζοντα λευκαντικά υλικά (Fluorescent whitening agents)
GC	Αέριος Χρωματογράφος
GMP	Οδηγός ορθής πρακτικής παραγωγής (Good Manufacturing Practice)
GW	Ξύλο εδάφους (groundwood)
HPLC	Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης
HS-SPME	Μικροεχύλισης υπερκείμενου χώρου δια της στερεής φάσης
HTP's	Υδρογονωμένα Τριφαινύλια
MPPO	Πολυμερές το 2,6-διφαινυλο- <i>p</i> -φαινυλοξειδίο
MS	Φασματογράφος Μάζας

m-TPH	m-Τριφαινύλιο
NPD	Ανιχνευτής αζώτου-φωσφόρου
NPH	Ναφθαλένιο
OCC	Παλαιοί κυματοειδής περιέκτες (old corrugated containers)
o-TPH	ο-τριφαινύλιο
PA	Πολυακρυλικός Εστέρας
PAH's	Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάθρακες
PCB	Πολυχλωριωμένο διφαινύλιο
PCDD	Πολυχλωριωμένο διβενζοδιοξίνη
PCDF	Πολυχλωριωμένο φουράνιο
PCP	Πενταχλωροφαινόλη
PDMS	Πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο
PGWP	Πεπιεσμένος εδαφοξυλικός πολτός (pressurizes groundwood pulp)
PH	Φαινανθρένιο
PY	Πυρένιο
SPME	Μικροεκχύλιση δια της στερεής φάσης (Solid-Phase MicroExtraction)
TCD	Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας
UAE	Εκχύλισης με χρήση θερμοστατούμενου λουτρού υπερήχων
VOC	Πτητικές Οργανικές Ενώσεις
ΑΧΣ	Ανώτατο Χημικό Συμβούλιο
ΓΧΚ	Γενικό Χημείο του Κράτους
ΠΑΥ	Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάθρακες

1 Εισαγωγή

1.1 Ανακύκλωση, μια επιτακτική ανάγκη

Τις τελευταίες δεκαετίες η ανακύκλωση κερδίζει ολοένα και περισσότερο έδαφος και μπαίνει όλο και πιο πολύ στη ζωή των ανθρώπων. Η συλλογή αντικειμένων όλων των ειδών, προκειμένου να αποσταλούν για ανακύκλωση, τείνει να γίνει καθημερινότητα, ακόμα και στις μικρές ηλικίες. Ήδη έχει αρχίσει να μπαίνει και στα σχολεία, προκειμένου να γίνει συνήθεια στις επόμενες γενιές.

Η τάση του υπερκαταναλωτισμού, που χαρακτήριζε του ανθρώπους τις δεκαετίες του '80 και του '90, είχε ως απόρροια σιγά-σιγά τη δραματική μείωση των φυσικών πόρων, αλλά ταυτόχρονα και τη παραγωγή τεράστιων ποσοτήτων απορριμμάτων. Ως **απόρριμμα** ορίζεται κάθε υπόλειμμα, κάθε ουσία, κάθε υλικό που ο κάτοχός του πρόκειται να εγκαταλείψει.¹ Οι τεράστιες ποσότητες απορριμμάτων δημιούργησαν μια σειρά από προβλήματα τα οποία αφορούσαν στο να βρεθούν χώροι για να εναποθεθούν, στο χρόνο που χρειαζόνταν για την αποσύνθεσή τους και στο είδος των προϊόντων που παράγονταν κατά τη συγκεκριμένη διαδικασία. Ο τρόπος με τον οποίο γίνονταν η εναπόθεση ώστε να μην προκαλεί επιβάρυνση στο περιβάλλον και να μην κινδυνεύει η ανθρώπινη υγεία, αποτελούσε πρωταρχικό μέλημα. Έκτοτε η ανακύκλωση αποτέλεσε μια ανάσα στο πρόβλημα της διαχείρισης των απορριμμάτων και ταυτόχρονα στην προστασία των φυσικών πόρων. Ως **ανακύκλωση** ορίζεται η διαδικασία, η οποία δίνει τη δυνατότητα να μην απορριφθούν ορισμένα προϊόντα μετά τη χρησιμοποίησή τους, αλλά να επαναχρησιμοποιηθούν, αφού πρώτα υποστούν κάποια επεξεργασία.

Πίνακας 1. Υλικά και απαιτούμενος χρόνος αποσύνθεσης.

Υλικό	Χρονικό Διάστημα
Εισιτήριο Λεωφορείου	2-4 βδομάδες
Βαμβακερό Ύφασμα	1-5 μήνες
Σχοινί Βαμβακερό	3-14 μήνες
Μάλλινο Ύφασμα	1 έτος
Βαμμένο Ξύλο	13 έτη
Κονσέρβα Τενεκές	50-100 χρόνια
Αλουμινένιο κουτί	100-200 χρόνια
Πλαστικό Μπουκάλι	~ 450 έτη
Πλαστικές Σακούλες	10-20 χρόνια
Φλούδες Πορτοκαλιού	1 εβδομάδα

Στον Πίνακα 1 αναφέρονται διάφορα υλικά που απαντώνται καθημερινά και καταλήγουν

στους χώρους απόθεσης καθώς και ο χρόνος που χρειάζεται για να αποδομηθούν.^{2,3}

Σήμερα ανακυκλώνεται μια μεγάλη σειρά από υλικά, προκειμένου να προστατευτούν οι φυσικοί πόροι, όπως είναι το γυαλί, το χαρτί, ο χάλυβας, το αλουμίνιο, τα πλαστικά ακόμη και οι ηλεκτρικές συσκευές.

Πώς αναγνωρίζει όμως κάποιος αν ένα υλικό είναι ανακυκλώσιμο, αν προέρχεται από ανακυκλώσιμα υλικά, ή πού πρέπει να εναποτεθεί προκειμένου να ανακυκλωθεί; Για να αποφευχθούν προβλήματα και συγχύσεις, μία σειρά από σύμβολα έχουν θεσπισθεί παγκοσμίως προκειμένου να μπορεί κάποιος να διακρίνει το υλικό που κρατά στα χέρια του και το πως μπορεί να το διαχειριστεί προκειμένου να ανακυκλωθεί. Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζονται τα σχήματα αυτά στις επικρατέστερες μορφές τους.



Το προϊόν μπορεί να ανακυκλωθεί. Δεν προέρχεται απαραίτητα από ανακυκλωμένα υλικά.



Ο λευκός κύκλος γύρω από τα βέλη συμβολίζει τα ανακυκλωμένα προϊόντα.



Το προϊόν μπορεί να ανακυκλωθεί. Προέρχεται από πρώτες ύλες κατάλληλες προς ανακύκλωση και περιέχει κάποια υλικά που προέρχονται από ανακύκλωση.⁴



Το προϊόν αποτελείται από κάποιο ποσοστό ανακυκλωμένου υλικού και ο συγκεκριμένος αριθμός δηλώνει το ποσοστό αυτό.



Χάλυβας που μπορεί να ανακυκλωθεί.



Αλουμίνιο που μπορεί να ανακυκλωθεί.



Γυαλί που μπορεί να ανακυκλωθεί.



Αναγνωρίζει το είδος του πλαστικού.

PET



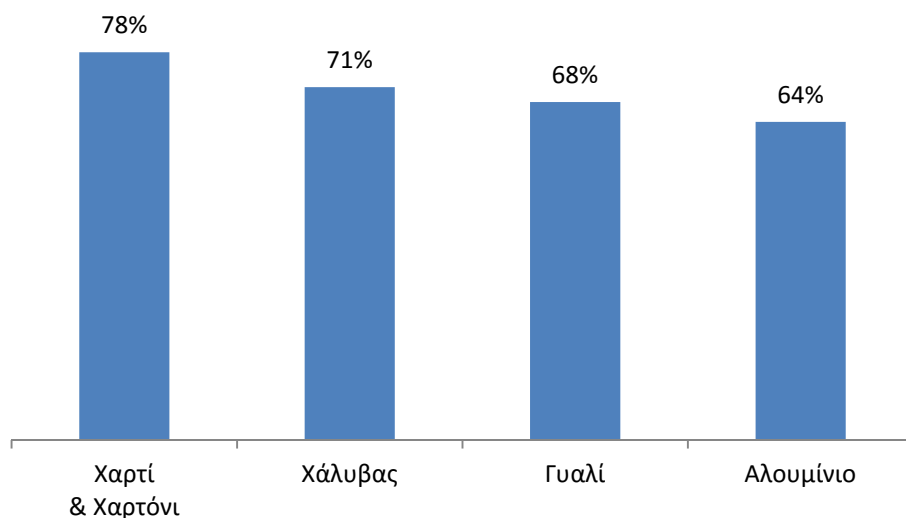
Το «πράσινο σήμα» δηλώνει ότι η βιομηχανία που κατασκεύασε το συγκεκριμένο προϊόν, έχει συμβάλει οικονομικά σε κάποιο Συλλογικό Σύστημα Αξιοποίησης Αποβλήτων Συσκευασίας. (Αυτό δεν σημαίνει ότι το προϊόν ή η συσκευασία ανακυκλώνεται ή είναι αποτέλεσμα ανακύκλωσης).



Το «λουλούδι» δηλώνει ότι ένα προϊόν (ή και μία υπηρεσία π.χ. τουριστικές μονάδες) είναι φιλικό προς το περιβάλλον.

Εικόνα 1. Σύμβολα που αφορούν την ανακύκλωση και τι υποδηλώνουν.^{5,6}

Στο παρακάτω γράφημα διακρίνονται τα υλικά συσκευασίας που ανακυκλώνονται στην Ευρώπη με τα μεγαλύτερα ποσοστά.



Γράφημα 1. Ρυθμοί ανακύκλωσης υλικών στην EU για το έτος 2010 (Πηγές: Ευρωπαϊκές Ενώσεις Χάλυβα, Γυαλιού & Αλουμινίου, CEPI 2012)⁷.

Είναι διακριτό ότι την πρώτη θέση στα υλικά που ανακυκλώνονται στην Ευρώπη την κατέχει το χαρτί.

1.2 Χαρτί

Χαρτί είναι ένα υλικό που κατασκευάζεται με βιομηχανική κατεργασία από πολτό ξύλου ή άλλες φυτικές ίνες, συνήθως σε λεπτά φύλλα, και χρησιμοποιείται ως επιφάνεια για να γραφεί ή να τυπωθεί κάτι, για περιτύλιγμα, για τη διακόσμηση τοίχων κλπ⁸. Σε πιο χοντρά φύλλα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υλικό συσκευασίας και τότε καλείται χαρτόνι. Η διαφορά μεταξύ χαρτιού και χαρτονιού, σχετίζεται με το βάρος τους. Το χαρτί είναι πιο ελαφρύ, με βάρος μικρότερο από 224 g/m², ενώ το χαρτόνι «ζυγίζει» πάνω από 224 g/m².

Η παραγωγή χαρτιού πρωτοεμφανίζεται στη μεσαιωνική Κίνα. Οι Κινέζοι, θέλοντας να έχουν ένα υλικό στο οποίο θα μπορούσαν να γράφουν και να διατηρούν τις προσευχές τους, απευθύνθηκαν στον Αυτοκράτορα, ο οποίος έδωσε και την ανάλογη εντολή στον αυλικό επιστήμονα Τσάι Λούν. Αυτός με την σειρά του επινόησε την μέθοδο κατασκευής χάρτου με πολτοποίηση κουρελιών (raggs) κι έτσι γεννήθηκε το χαρτί.²

Το χαρτί μπορεί να διαχωριστεί σε τέσσερις κατηγορίες⁹:

- *Εκτύπωσης* (δημοσιογραφικό, τυπογραφίας, γραφής).
- *Συσκευασίας* (χαρτοκιβώτια, χαρτόσακκοι, περιτύλιξης, αδιαβροχοειδή).
- *Χαρτόνι* (λεπτό, χονδρό, χαρτοσανίδες).
- *Χαρτί υγείας* (χαρτί τουαλέτας, χαρτί κουζίνας, χαρτομάντιλο, χαρτοπετσέτες).

Η παραγωγή χαρτιού, όπως ήδη αναφέρθηκε, προέρχεται από την μεσαιωνική Κίνα.

Ενώ αυτή η μεσαιωνική μέθοδος δεν θυμίζει σε τίποτε την σύγχρονη αυτοματοποιημένη παραγωγή χαρτιού, ωστόσο βασίζεται στις ίδιες αρχές που μέχρι σήμερα εφαρμόζονται.

Οι περισσότεροι τύποι χαρτιού προέρχονται από την πολτοποίηση ξύλου, από τη διαδικασία δηλαδή διαχωρισμού της ίνας από το ξύλο, προκαλώντας τη μικρότερη δυνατή ζημιά στην ίνα¹⁰. Οι τρόποι πολτοποίησης του ξύλου είναι δύο. Ο μηχανικός και ο χημικός:

μηχανικός:

1^ο στάδιο: Αποφλοιώση ξύλου.

2^ο στάδιο: Απο-ίνωση ξύλου (μέσα σε μυλόπετρες με χρήση νερού για τη διατήρηση χαμηλών θερμοκρασιών, καθώς υπάρχει ο κίνδυνος να καεί το ξύλο λόγω τριβών). Με τον τρόπο αυτό διαχωρίζονται οι ίνες από τα υπόλοιπα συστατικά του ξύλου. Συνήθως χρησιμοποιούνται ξύλα λεύκης, κωνοφόρων δέντρων κ.α.

χημικός:

1^ο στάδιο: Αποκάλυψη των ινιδίων της ίνας με τη χρήση χημικών ουσιών.

2^ο στάδιο: Καταστροφή του κυτταρικού περιβλήματος με χρήση τεχνικών refiners (Refining χημικών πολτών είναι η μηχανική επεξεργασία και τροποποίηση των ινών ώστε να σχηματίζουν χαρτί ή χαρτόνι με τις επιθυμητές ιδιότητες). Ο κύριος στόχος είναι η βελτίωση της ικανότητας συγκόλλησης των ινών ώστε να σχηματίζουν ισχυρό και λείο φύλλο χαρτιού με καλές ιδιότητες εκτύπωσης)¹¹.

Στη συνολική παραγωγική διαδικασία παραγωγής χαρτιού παρουσιάζονται πέντε βασικά στάδια:¹²

1. Πολτοποίηση των πρώτων υλών είτε αυτά είναι το παλιό χαρτί (της ανακύκλωσης), είτε η χαρτόμαζα (πρωτογενές χαρτί).
2. Προπαρασκευή του πολτού (καθορισμός ανάμιξης διαφόρων ποιοτήτων) ώστε να σχηματιστεί συγκεκριμένο τελικό προϊόν.
3. Διαμόρφωση του φύλλου χαρτιού επί της χαρτοποιητικής μηχανής.
4. Πρεσάρισμα του χαρτιού έτσι ώστε να επιτευχθεί η εξυδάτωση – το στέγνωμα δηλ. μέσω ειδικών πρεσών της χαρτοποιητικής μηχανής.
5. Στέγνωμα του χαρτιού περνώντας το ανάμεσα από ζεστούς κυλίνδρους που ουσιαστικά το «σιδερώνουν» και το αφυδατώνουν.

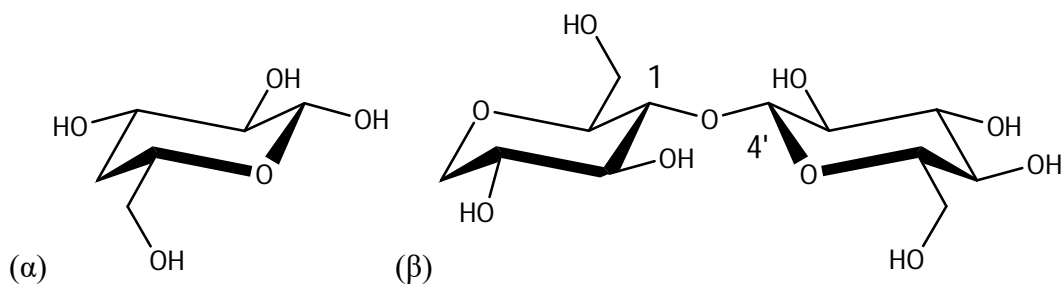
Αυτές οι βασικές αρχές εφαρμόζονται από τα πρώτα χρόνια παραγωγής χαρτιού, ακόμα κι όταν το χαρτί φτιαχνόταν με χειρονακτικές μεθόδους.

Αλλά όλα αυτά τα επιτεύγματα, από την εποχή του Τσάι Λούν μέχρι και την υπερμοντέρνα πραγματικότητα του σήμερα, δεν θα είχαν επιτευχθεί αν το χαρτί και ιδιαίτερα το βασικό στοιχείο του η ίνα (fibre) δεν είχε ένα φυσικό χάρισμα! Να μπορεί να ενωθεί με μια άλλη μέσω απλών δεσμών υδρογόνου.

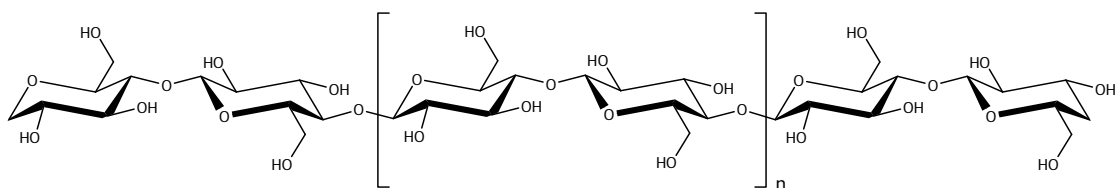
Για να γίνει πλήρως κατανοητός ο τρόπος με τον οποίο σχηματίζεται το χαρτί, ας ρίξουμε μια ματιά σε πιο μικροσκοπικό επίπεδο. Το χαρτί αποτελείται από:

Χαρτοπολιός

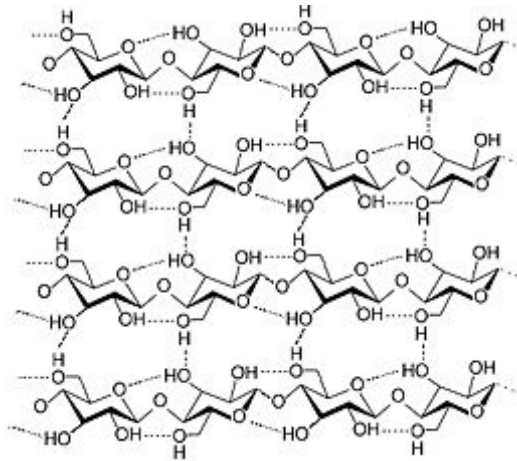
*Κυτταρίνη (40-45%)*¹³: Βασική δομική μονάδα της κυτταρίνης είναι η D-γλυκόζη (Σχήμα 1α). Τα μόρια της κυτταρίνης συνδέονται μεταξύ τους μέσω 1,4'-β-γλυκοζιτικούς δεσμούς (Σχήμα 1β). Τα επαναλαμβανόμενα μόρια της D-γλυκόζης σχηματίζουν τεράστια μακρομόρια (Σχήμα 2), τα οποία συγκρατούνται μεταξύ τους μέσω δεσμών υδρογόνων, οι οποίοι αναπτύσσονται μεταξύ των υδροξυλικών ομάδων, δημιουργώντας κι αυτές με τη σειρά τους ένα πυκνό πλέγμα (Σχήμα 3). Στο σχηματιζόμενο πλέγμα οι ίνες κατευθύνονται μεταξύ τους έτσι ώστε να σχηματίζουν γωνία 90° και μοιράζονται με αναλογία 60:40. Επιτυγχάνεται λοιπόν η συγκράτηση των ινών ώστε να σχηματίσει το πλέγμα, το οποίο ουσιαστικά είναι το φύλλο του χαρτιού, με φυσικό τρόπο με τη δημιουργία δεσμών υδρογόνου, χωρίς να χρειάζεται να ενώνεται η μία ίνα με μια άλλη με κόλλα ή με κάποιο άλλο χημικό προϊόν.



Σχήμα 1. (α) Γλυκόζη η βασική δομική του μορίου της κυτταρίνης, (β) 1,4'-β-γλυκοζιτικός δεσμός μεταξύ μορίων 2 μορίων γλυκόζης στην κυτταρίνη.



Σχήμα 2. Πολυμερές μορίων γλυκόζης συνδεδεμένα με 1,4'-β-γλυκοζιτικούς δεσμούς



Σχήμα 3: Σχηματισμός δεσμών υδρογόνου μεταξύ μακρομορίων κυτταρίνης για το σχηματισμό του χαρτιού.

Αυτή είναι η πιο βασική αρχή της χαρτοποιίας πάνω στην οποία βασίστηκαν και βασίζονται όλες οι προσπάθειες των χαρτοποιών από τον «πατέρα» της χαρτοποιίας Τσάι Λούν μέχρι τους σημερινούς επιστήμονες.

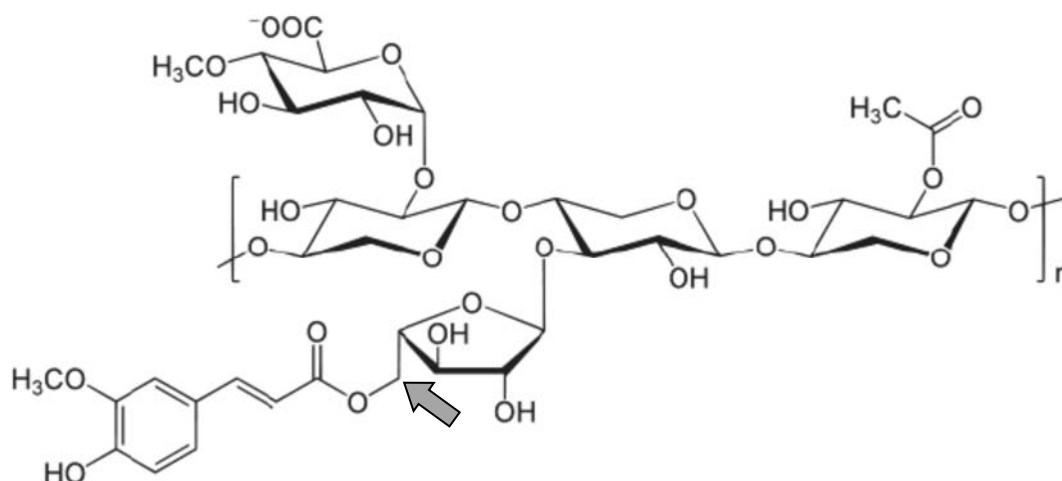
Ημικυτταρίνη (20-30%): ο όρος ημικυτταρίνη είναι λανθασμένος, αφού υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί τύποι ημικυτταρινών. Μπορούμε να τις ορίσουμε ως το μείγμα συμπολυμερών ουσιών που μαζί με την κυτταρίνη και τη λιγνίνη συγκροτούν τα κυτταρικά τοιχώματα των ξύλινων ιστών. Η παρουσία τους στη φύση είναι στενά συνδεδεμένη με την κυτταρίνη και τη λιγνίνη.

Το ποσοστό τους στα φυτικά είδη ποικίλλει εξαιρετικά (17-42%) ωστόσο σε ξύλο πλατύφυλλων υπάρχουν κατά κανόνα περίπου 30% περισσότερες ημικυτταρίνες απ' ότι σε ξύλο κωνοφόρων. Είναι άμορφες, έχουν χαμηλό βαθμό πολυμερισμού (150-300), είναι έντονα υγροσκοπικές και παρουσιάζουν υψηλή χημική δραστηριότητα.

Πιο αναλυτικά, η ημικυτταρίνη είναι ένα πλέγμα διασταυρωμένων φυτικών μη-κυτταρινικών πολυσακχαριτών, οι οποίοι αποτελούνται από πεντόζες όπως D-ξυλόζη, L-αραβινόζη, L-φουκόζη, από εξόζες όπως D-μαννόζη, D-γλυκόζη, D-γαλακτόζη και ουρονικά οξέα όπως D-γλυκουρονικό οξύ, D-4-O-μεθυλ-γλυκουρονικό οξύ και D-γαλακτουρονικό οξύ. Η κατηγοριοποίηση των ημικυτταρινών συνήθως γίνεται με βάση το κυριότερο μονομερές σάκχαρο. Έτσι οι ημικυτταρίνες διακρίνονται σε γλυκάνες, μαννάνες, αραβινάνες, γαλακτάνες και ξυλάνες. Στη φύση, οι ημικυτταρίνες σπάνια αποτελούνται από ένα μόνο τύπο μονοσακχαρίτη. Συνήθως έχουν μια πολύπλοκη δομή που περιλαμβάνει πάνω από ένα

τύπο πολυσακχαριτών όπως η γλυκουρονοξυλάνη (ξυλόζη και ουρονικό οξύ), η αραβινογλυκουρονοξυλάνη (αραβινόζη, ξυλόζη και ουρονικό οξύ), η γλυκομαννάνη (ετεροπολυμερές αραβινόζης και γαλακτόζης), η ξυλογλυκάνη (ετεροπολυμερές ξυλόζης και γλυκόζης) και η γαλακτογλυκομαννάνη (ετεροπολυμερές γαλακτόζης, γλυκόζης και μαννόζης).

Η ξυλάνη είναι το κυριότερο συστατικό της ημικυτταρίνης και αποτελεί το δεύτερο πιο άφθονο πολυσακχαρίτη στη φύση μετά την κυτταρίνη. Περίπου το ένα τρίτο της ανανεώσιμης πηγής άνθρακα στον πλανήτη βρίσκεται στη μορφή της ξυλάνης.^{14,15} Η ξυλάνη αποτελείται από μια κεντρική αλυσίδα μορίων D-ξυλοπυρανόζης ενωμένων μεταξύ τους με β-1,4-γλυκοζιτικούς δεσμούς. Σε αντίθεση με την κυτταρίνη, η δομή της ξυλάνης έχει εξαιρετική ποικιλομορφία και εξαρτάται από την πηγή προέλευσής της. Η δομή της μπορεί να είναι από μια απλή, σχεδόν γραμμική, μη υποκατεστημένη αλυσίδα, όπως σε μερικά ποώδη φυτά, μέχρι ένα πολύπλοκο σύμπλεγμα ετεροπολυσακχαριτών με πολύ υψηλό βαθμό διακλαδώσεων, όπως αυτή που περιέχεται στους σπόρους των δημητριακών. Στο Σχήμα 4 παρουσιάζεται σχηματικά η δομή της φυτικής ξυλάνης, στην οποία φαίνονται τα κύρια δομικά χαρακτηριστικά της. Οι σακχαρικοί υποκαταστάτες συνδέονται με τον κύριο κορμό της ξυλάνης, μέσω γλυκοζιτικών δεσμών, στους άνθρακες 2 και 3 των ξυλοπυρανοζών της.



Σχήμα 4: Δομή Ξυλάνης (με βελάκι δείχνεται ο άνθρακας 5 της αραβινόζης)

Η κύρια αλυσίδα συνήθως είναι υποκατεστημένη σε ποικίλο βαθμό από μονάδες μορίων 4-O-μεθυλ-D-γλυκουρονικού οξέος, D-γλυκουρονικού οξέος, ή L-αραβινοφουρανόζης που σε μερικές περιπτώσεις είναι εστεροποιημένες με ομάδες οξικού οξέος. Σε ορισμένες

περιπτώσεις, υποκατεστημένες μονάδες L-αραβινοφουρανοζών μπορεί να είναι εστεροποιημένες με κινναμικά (φαινολικά) οξέα. Το φερουλικό και το π-κουμαρικό οξύ συνδέονται μέσω εστερικών δεσμών στον άνθρακα C(O)-5 της αραβινόζης

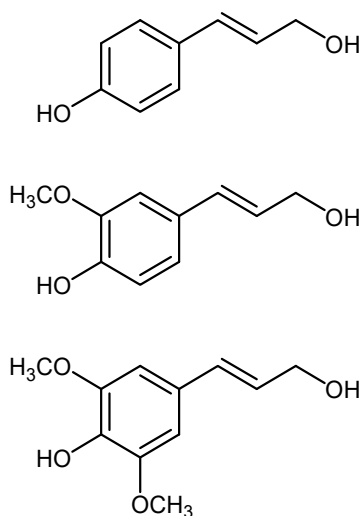
Η λιγνίνη (25-30%): Είναι ένα από τα σπουδαιότερα και πιο άφθονα συστατικά της φυτικής βιομάζας. Η παρουσία της στη φύση είναι στενά συνδεδεμένη με την κυτταρίνη. Δεν βρίσκεται όμως σ' όλα τα φυτικά είδη (π.χ βρύα, λειχήνες, φύκη).

Το ποσοστό της στα είδη ξύλου ποικίλλει (17-35%), ωστόσο σε ξύλο κωνοφόρων υπάρχει κατά κανόνα περίπου 20-30% περισσότερη λιγνίνη απ' ότι σε ξύλο πλατυφύλλων.

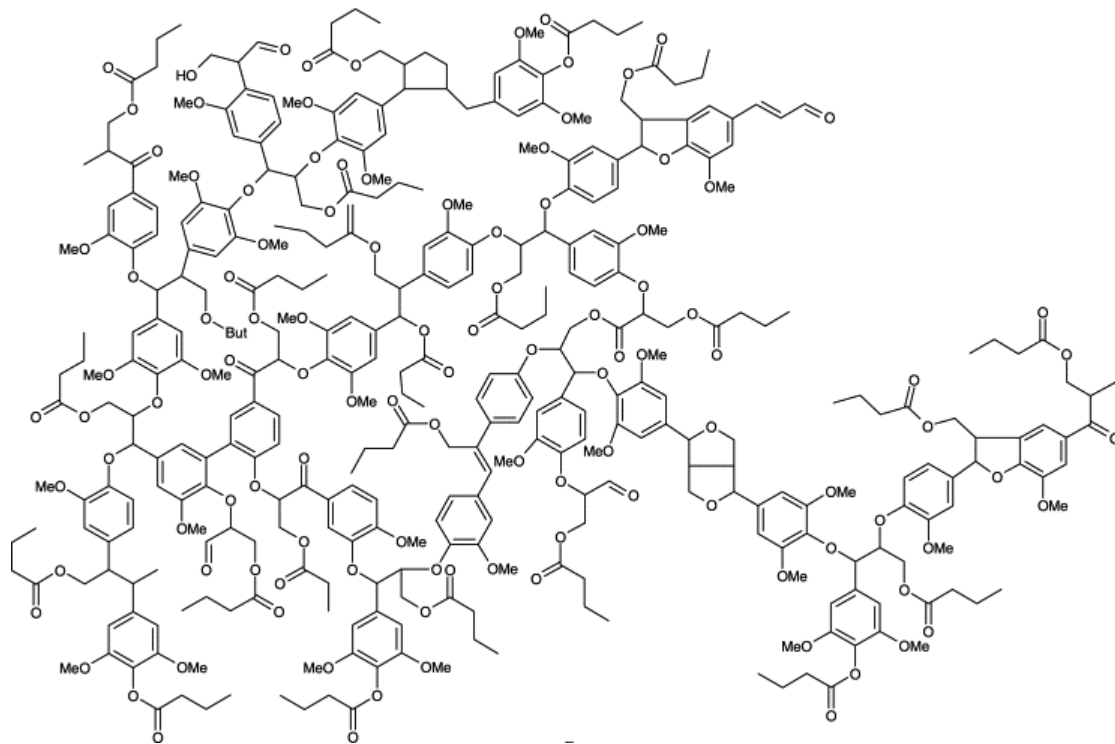
Είναι άμορφη και έχει πολύ υψηλό βαθμό πολυμερισμού (100.000 – 300.000). Είναι πολύπλοκο, τρισδιάστατο, πολυμερές με βασική δομική μονάδα το φαινυλοπροπάνιο. Στη λιγνίνη υπάρχουν τρία διαφορετικά φαινυλοπροπάνια και αυτό κάνει τη χημική διαφορά μεταξύ κωνοφόρων και πλατυφύλλων (Σχήμα 5). Πρέπει να σημειωθεί ότι είναι έντονα υδρόφοβη ουσία, αδιάλυτη στο νερό. Η λιγνίνη στα κωνοφόρα έχει 2 έως 5 φορές μεγαλύτερο βαθμό πολυμερισμού απ' ότι στα πλατύφυλλα. Οι δεσμοί στη λιγνίνη είναι αιθερικοί καθώς και δεσμοί άνθρακα – άνθρακα (

Σχήμα 6).

Η λιγνίνη ενώνεται με χημικούς δεσμούς και με τις ημικυτταρίνες και με την κυτταρίνη. Η διόγκωσή της είναι χαμηλή. Υδρολύεται δύσκολα, κυρίως με αλκαλικά διαλύματα σε υψηλές θερμοκρασίες (150-180°C). Τέλος πρέπει να σημειωθεί, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, ότι η λιγνίνη προσδίδει υψηλή αντοχή σε κάμψη, συνθλίψη και κρούση.^{14,15}



Σχήμα 5: Τα φαινυλοπροπάνια της λιγνίνης



Σχήμα 6: Μοντέλο λιγνίνης

Πρόσθετα υλικά για τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων του χαρτιού

Υλικά πλήρωσης: Προστίθενται προκειμένου να βελτιώσουν τα οπτικά χαρακτηριστικά και την ευκολία εκτύπωσης επάνω στο υλικό. Άργιλος, τάλκης, ανθρακικό ασβέστιο ή διοξείδιο του τιτανίου είναι ορισμένες από τις ουσίες που χρησιμοποιούνται.

Υλικά υδροφοβίωσης (Sizes): Ο πολτός των ινών από τις οποίες δημιουργείται το χαρτί είναι υδρόφιλος και ο συνήθης και ενδεδειγμένος τρόπος για να αυξηθεί η λιποφιλία είναι η χρήση διογκωτικών μέσων. Το κλασικό μέσο που χρησιμοποιείται είναι ρητίνη ταλαιαίου (μείγμα φυτοστερολών παραγόμενο από ξύλο και έλαια προερχόμενα από ξύλο υπό τη μορφή σκόνης), η οποία αποτελείται κύρια από ρητινικά οξέα του κολοφωνίου (διαφανής ρητινώδης ουσία με χρώμα από ανοιχτό κίτρινο έως σκούρο κόκκινο, που λαμβάνεται με τη μορφή στερεού υπολείμματος κατά την απόσταξη της ρητίνης διαφόρων κωνοφόρων δέντρων και ιδιαίτερα του πεύκου). Τα ρητινικά οξέα προστίθενται στο χαρτί με τη χρήση θειικού αργιλίου. Άλλα υλικά υδροφοβίωσης που μπορεί να χρησιμοποιηθούν είναι διμερή της αλκυλο κετένης (AKD) και κηροί από παραφίνη.

Άμυλο και παράγωγά του: Προστίθενται στο χαρτί προκειμένου να του προσδώσουν

μεγαλύτερη αντοχή.

Υλικά κατακράτησης (Retention agents): Χρησιμοποιούνται προκειμένου τα υλικά πλήρωσης και οι λεπτές ίνες να απομακρυνθούν με στράγγιση από το χαρτί κατά τη διάρκεια παραγωγής του επάνω στις μηχανές. Οι πιο συνήθεις ενώσεις που χρησιμοποιούνται είναι πολυαμίδια, πολυαιθυλενοϊμίμες και μπεντονίτης.

Βιοκτόνα: Προστίθεται στο νερό που χρησιμοποιείται στο κύκλωμα της μηχανής ώστε να ανασταλεί πιθανότητα ανάπτυξης βακτηρίων και μυκήτων.

Φθορίζοντα λευκαντικά υλικά-Ενισχυτικά λαμπρότητας: Προστίθενται με σκοπό να βελτιώσουν την όψη του χαρτιού, κάνοντάς το πιο λευκό. Οι ουσίες που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι παράγωγα της ένωσης 4,4-διαμινοστυλβενό-2,2-σουλφονικό οξύ.

Χρωστικές: Είναι κυρίως οργανοφωσφορικές και οργανοαζωτούχες ενώσεις.

Λιπαντικές προστατευτικές ύλες: Προστίθενται με σκοπό την αύξηση της αντοχής του χαρτιού σε λίπη. Κυρίως χρησιμοποιούνται φθοροαλκυλοπολυμερή.

Επιστρωμένες χρωστικές

Συνδετικές ύλες: Άμυλο, πρωτεΐνες, πολυβινυλική αλκοόλη, συμπολυμερή στυρενίου-βουταδιενίου, στυρενίου-ακρυλικού εστέρα.

Πρόσθετα: Ουσίες διασποράς, αποαφριστικά, λιπαντικά και συντηρητικά.

Πολυμερή επίστρωση: Λεπτά φύλλα επιχρίσματος, κυρίως από πολυαιθυλένιο, τηγμένα υλικά όπως κερί παραφίνης (αλυσίδες υδρογονανθράκων C₂₃-C₃₅).

1.3 Το χαρτί ως υλικό ανακύκλωσης

Το χαρτί είναι υλικό που απαντάται συχνότατα στην καθημερινότητα του ανθρώπου και αποτελεί ορισμένες φορές μέχρι και είδος πρώτης ανάγκης. Κάθε χρόνο στη χώρα μας καταναλώνονται πάνω από 800.000 τόνοι χαρτιού. Πριν 30 χρόνια ο αριθμός αυτός ήταν ο μισός. Για την παραγωγή 600.000 τόνων χαρτιού, κάθε χρόνο κόβονται 12 εκατομ. δέντρα και καταναλώνεται ενέργεια και νερό που θα επαρκούσαν για τις ανάγκες 1 εκατομμυρίου σπιτιών, ενώ για να παραχθεί ένας τόνος χαρτιού χρειάζονται 2.200 κιλά ξύλου. Με την

ανακύκλωση όμως ενός τόνου χαρτιού, εξοικονομούνται έως και 1700 λίτρα πετρέλαιο. Λαμβάνοντας επίσης υπόψη ότι για να λιώσει ένα κομματάκι χαρτί χρειάζεται ένας ολόκληρος μήνας, μπορεί εύκολα να αντιληφθεί κανείς την επιτακτικότητα της ανάγκης για την ανακύκλωση του χαρτιού.¹⁶

Από το συνολικό χαρτί που καταναλώνεται σήμερα το 19% περίπου δεν ανακυκλώνεται. Το χαρτί αυτό προέρχεται κυρίως από χαρτιά πακέτων τσιγάρων και σοκολατών, ταπετσαρίες, συσκευασίες χυμών και γάλακτος γιατί περιέχουν και άλλα υλικά συσκευασίας (πλαστικό, ίσως αλουμίνιο κλπ), χαρτιά τουαλέτας ή χαρτιά που περιέχουν υπολείμματα τροφών κ.α. Τα προϊόντα χαρτιού που μπορούν να ανακυκλωθούν είναι οι εφημερίδες, το χαρτόνι, οι χάρτινες συσκευασίες, τα επιστολόχαρτα, τα περιοδικά, οι κατάλογοι, οι ευχετήριες κάρτες, το χαρτί περιτυλίγματος κ.α. Ετησίως συγκεντρώνονται προς ανακύκλωση 300.000 τόνοι χρησιμοποιημένου χαρτιού.

Από ένα τόνο ανακυκλωμένο χαρτί που χρησιμοποιούμε ¹⁷

- Εξοικονομείται ενέργεια και νερό κατά περίπου 40-50%
- Προξενείται λιγότερη ατμοσφαιρική ρύπανση κατά 70-75%
- Προξενείται λιγότερη ρύπανση υδάτων κατά 30-40%
- Διασώζονται 17-20 δένδρα
- Μειώνεται σημαντικά ο όγκος των απορριμμάτων που φτάνουν στις χωματερές

Αν όλοι ανακύκλωναν τις κυριακάτικες εφημερίδες τους, τότε θα γλιτώναμε 500.000 δέντρα την εβδομάδα.

Το χαρτί ανακυκλώνεται εδώ και δύο αιώνες και η μέθοδος απομάκρυνσης του μελανιού από παλιά χαρτιά έχει πατενταριστεί από τις αρχές του 19^{ου} αιώνα στην Αγγλία. Λίγοι είναι αυτοί γνωρίζουν ότι το σήμα της ανακύκλωσης, ένα από τα πιο αναγνωρίσιμα σύμβολα στον κόσμο, έχει τις ρίζες του στη βιομηχανία του χαρτιού.¹⁸

1.4 Η ιστορία της ανακύκλωσης του χαρτιού στην Ελλάδα

Στις αρχές του 20ου αι., οι γυρολόγοι μάζευαν ήδη συστηματικά τα χρησιμοποιημένα χαρτιά για ανακύκλωση στις χαρτοβιομηχανίες της εποχής. Όμως η κατανάλωση του χαρτιού ήταν ακόμη πολύ μικρή, μόλις μερικές χιλιάδες τόνους το χρόνο. Την εποχή εκείνη οι εφημερίδες, αφού διαβάζονταν, χρησιμοποιούνταν ως υλικό συσκευασίας για προϊόντα από το μακαάλο

ή το ιχθυοπωλείο. Το κύριο υλικό συσκευασίας στις αρχές του αιώνα ήταν οι χρησιμοποιημένες εφημερίδες. Τα χασαπόχαρτα και τα στρατσόχαρτα ήταν τα κύρια προϊόντα ανακύκλωσης του χαρτιού ενώ οι ανακυκλωτές της εποχής πουλούσαν τις παλιές εφημερίδες ως υλικό συσκευασίας σε μπακάλικα, μανάβικα και άλλα μαγαζιά. Στην Ελλάδα τα περισσότερα χαρτιά εισάγονταν. Από τα χαρτιά που παράγονταν στη χώρα, ένα 60% προερχόταν από παλιά χρησιμοποιημένα χαρτιά που οι γυρολόγοι μάζευαν από το δρόμο, τα τυπογραφεία, τα εργοστάσια και τα εργαστήρια.

Γύρω στο 1922, η ανακύκλωση του χαρτιού αρχίζει σε πιο συστηματική βάση. Γυρολόγοι από την Αθήνα, αλλά κι από άλλες πόλεις, πουλούσαν το χαρτί που μάζευαν στον Δ. Βούτσελα, που είχε μια μικρή αποθήκη στην πλατεία Ψυρρή. Έτσι, στο χαρτοπολτό που μέχρι τότε εισάγονταν από το εξωτερικό, προστίθεται μια ποσότητα μέχρι 10%. Οι γυρολόγοι και οι ρακοσυλλέκτες κυκλοφορούσαν με καροτσάκια και κάρα. Το χαρτί έμπαινε στο καρότσι και πιεζόταν με μια πόρτα από επάνω. Οι περισσότεροι, όμως, το κουβαλούσαν σε μεγάλα σακιά, τις λεγόμενες μπούρδες.

Οι πιο οργανωμένες χαρτοβιομηχανίες και οι βιομηχανίες γραφικών τεχνών άρχισαν να εμφανίζονται στη χώρα μας στις αρχές του 20ου αι.: ο Λαδόπουλος στην Πάτρα που είχε τη μεγαλύτερη χαρτοποιία των Βαλκανίων την εποχή εκείνη, η Αίγλη, η χαρτοποιία του Αιγίου, ο Σαραντόπουλος στην Αθήνα, η χαρτοβιομηχανία του Κεφάλαι, η Αθηναϊκή το 1938, κλπ.

Μετά το Β΄ παγκόσμιο πόλεμο, νέα δεδομένα εισάγονται στο χώρο της ανακύκλωσης. Η χαρτοποιία ΠΑΚΟ άνοιξε τη δική της αποθήκη και συγκέντρωνε 8 με 10 τόνους χαρτί καθημερινά (σήμερα οι χαρτοβιομηχανίες συγκεντρώνουν πάνω από 200 τόνους χρησιμοποιημένο χαρτί την ημέρα). Στις αρχές της δεκαετίας του 1960 κατασκευάζεται το εργοστάσιο της Βιοχαρτικής στον Ασπρόπυργο και η ΠΑΚΟ στην Πελασγία του νομού Φθιώτιδας. Λίγο αργότερα ξεκινάει η παραγωγή χαρτιού και στη Θεσσαλονίκη, χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη τα άχυρα από τις καλλιέργειες δημητριακών, κυρίως από το θεσσαλικό κάμπο.

Σήμερα, το σωματείο εμπόρων παλαιού χαρτιού περιλαμβάνει οργανωμένα και σε επαγγελματικό επίπεδο πάνω από 80 απασχολούμενους στη συλλογή του χαρτιού και την ανακύκλωσή του. Η κατανάλωση χαρτιού στην Ελλάδα έχει ξεπεράσει τους 1.200.000 τόνους το χρόνο, όταν το 1976 δεν ξεπερνούσε τους 400.000 τόνους. Κάθε χρόνο συγκεντρώνονται προς ανακύκλωση 350.000 τόνοι χρησιμοποιημένου χαρτιού. Στη χώρα μας οι μεγαλύτεροι προμηθευτές ανακυκλώσιμου χαρτιού είναι τα super markets, οι βιομηχανίες, τα

τυπογραφεία, τα βιβλιοδετεία, τα σχολεία, κλπ

Χιλιάδες άνθρωποι εξασφαλίζουν τα οικονομικά μέσα για την επιβίωσή τους συγκεντρώνοντας το χαρτί από τα υπόγεια των τυπογραφείων ή από υπερσύγχρονα γραφεία, από χώρους σκουπιδιών στο δρόμο ή από τις εμπορικές περιοχές και τις αγορές, από σχολεία ή κοινωνικούς φορείς, από ανθρώπους που μαζεύουν ακόμη και το πιο μικρό χαρτάκι πιστεύοντας ότι έτσι θα συμβάλουν στην προστασία του περιβάλλοντος.

Χαρτιά κουζίνας και τουαλέτας, χαρτιά συσκευασίας, χαρτόνια και χαρτοκιβώτια παράγονται σήμερα στη χώρα μας από τη συλλογή χρησιμοποιημένου χαρτιού για ανακύκλωση. Παρόλα αυτά μέχρι σήμερα δεν υπάρχει ολοκληρωμένη πολιτική για την προώθηση της ανακύκλωσης, όπως νομοθετικές ρυθμίσεις, οικονομικά εργαλεία, ενημέρωση, επενδύσεις. Η ανακύκλωση χαρτιού στην Ελλάδα δεν έχει φτάσει, ακόμη, τα υψηλά ποσοστά που έχουν επιτευχθεί τα τελευταία χρόνια σε άλλες Ευρωπαϊκές χώρες.¹⁹

2 Παραγωγή χαρτόμαζας και χαρτιού

Κατά την παραγωγή του χαρτιού επιδιώκεται η απελευθέρωση των ινών της κυτταρίνης από την ομοαξονική διάταξή τους μέσα στη φυτική ύλη και η διευθέτησή τους σε επίπεδα. Η απελευθέρωση αυτή επιτυγχάνεται με μηχανική ή χημική διάσπαση και μερική ή ολική απομάκρυνση κυρίως της λιγνίνης και εν μέρει και της ημικυτταρίνης. Οι πολυμερείς αυτές ενώσεις δρουν ως συγκολλητικές ύλες που συγκρατούν τις ίνες της κυτταρίνης στην αρχική ομοαξονική τους διάταξη.

Οι ίνες της κυτταρίνης αποτελούνται από θυσάνους ομοαξονικών ινιδίων, είναι εύκαμπτες και έχουν μεγάλη αντοχή σε εφελκυσμό (όπως ακριβώς οι ίνες του βαμβακιού που αποτελούνται από καθαρή κυτταρίνη). Οι ίνες της κυτταρίνης, που έχουν διασκορπιστεί σε νερό, έχουν την ιδιότητα να συνδέονται ισχυρά μεταξύ τους κατά την απομάκρυνση του νερού και την ξήρανσή τους. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στο μεγάλο πλήθος των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των επιφανειών των ινών. Αυτό το φαινόμενο είναι πλήρως αντιστρεπτό. Με την προσθήκη του νερού, τα μόρια που παρεμβάλλονται μεταξύ των ινών και οι δεσμοί υδρογόνου αίρονται. (Στο γεγονός αυτό οφείλεται η μεγάλη ελάττωση της μηχανικής αντοχής του χαρτιού όταν βραχεί). Έτσι, όταν το χαρτί προστεθεί σε μεγάλη ποσότητα νερού, με ισχυρή ανάδευση, οι ίνες της κυτταρίνης απελευθερώνονται και πάλι. Για το λόγο αυτό είναι, θεωρητικά τουλάχιστον, δυνατή επ' άπειρον η ανακύκλωση του χαρτιού και η επαναχρησιμοποίησή του.

Ως **χαρτόμαζα** χαρακτηρίζεται μια μάζα από σχετικά καθαρές, απελευθερωμένες ίνες κυτταρίνης, με τυχαία διευθέτηση και με μικρό ποσοστό υγρασίας.

Ως **χαρτί** χαρακτηρίζεται το προϊόν του μετασχηματισμού της χαρτόμαζας σε φύλλο με ή χωρίς την ενίσχυση των μηχανικών αντοχών της από πρόσθετα συστατικά.

Η μηχανική αντοχή της χαρτόμαζας εξαρτάται από τις διαστάσεις των ινών της κυτταρίνης (κυρίως από το λόγο του μήκους προς τη διάμετρο), καθώς και από την ένταση των δεσμών υδρογόνου και το ποσοστό απομάκρυνσης των υπολοίπων «συγκολλητικών» συστατικών της φυτικής ύλης. Η ένταση των δεσμών υδρογόνου αυξάνει όσο αυξάνει η επιφάνεια των ινών της κυτταρίνης (με τη μετατροπή των θυσάνων των ινών σε λεπτότερα ινίδια) και όσο αυξάνει το ποσοστό απομάκρυνσης της λιγνίνης και κατά δεύτερο λόγο της ημικυτταρίνης.

Όταν όμως εκτός της λιγνίνης απομακρυνθούν σε σημαντικό ποσοστό και οι ημικυτταρίνες, τότε η μηχανική αντοχή της χαρτόμαζας μειώνεται.

Με τη μηχανική μέθοδο παραγωγής χαρτόμαζας το ποσοστό απομάκρυνσης των υπολοίπων «συγκολλητικών» συστατικών της φυτικής ύλης είναι ουσιαστικά μηδενικό, ενώ η μετατροπή των ινών σε λεπτά ινίδια περιορισμένη. Έτσι, η επιφάνεια των ινών δεν αυξάνεται πολύ, ενώ το μήκος τους συχνά είναι μειωμένο εξαιτίας της μηχανικής τους καταπόνησης κατά την τριβή. Για τους λόγους αυτούς η μηχανική χαρτόμαζα έχει συγκριτικά μικρή μηχανική αντοχή και (κατά τη μετατροπή της σε χαρτί) πρέπει να αναμιγνύεται για ενίσχυση των αντοχών της με χημική χαρτόμαζα. Αντίθετα, οι χημικές μέθοδοι παραγωγής χαρτόμαζας έχουν ως αποτέλεσμα την πλήρη σχεδόν απομάκρυνση της λιγνίνης και τη μερική της ημικυτταρίνης χωρίς σημαντική μηχανική καταπόνηση των ινών της κυτταρίνης. Για τους λόγους αυτούς οι χημικές χαρτόμαζες παρουσιάζουν συγκριτικά μεγάλη μηχανική αντοχή.²⁰

2.1 Μέθοδοι Παραγωγής Μηχανικής Χαρτόμαζας

*Μηχανική Μέθοδος (GW, εδαφοξύλια)*²⁰:

Σύμφωνα με την κλασική μέθοδο, η παραγωγή της μηχανικής χαρτόμαζας γίνεται με τρόπο παρόμοιο με αυτόν της μηχανικής ινοποίησης της φυτικής ύλης για την παραγωγή ινοσανίδων. Η μηχανική ινοποίηση του ξύλου γίνεται με συμπίεση των ξεφλουδισμένων κορμών πάνω σε κυλίνδρους που περιστρέφονται με μεγάλη ταχύτητα. Οι κορμοί τοποθετούνται και συμπιέζονται πάνω στην επιφάνεια των κυλίνδρων, έτσι ώστε ο άξονας του κάθε κορμού να είναι παράλληλος προς τον άξονα περιστροφής του κυλίνδρου. Οι κύλινδροι κατασκευάζονται από SiC, ή Al₂O₃ που συγκρατούνται από μια υαλοποιημένη συγκολλητική ύλη. Οι ανωμαλίες στην επιφάνεια του κυλίνδρου (ή το μέγεθος των τεμαχιδίων του SiC και του Al₂O₃) καθορίζουν το πόσο χονδρές θα είναι οι ίνες του ξύλου που θα ελευθερωθούν. Επίσης, οι παραγόμενες ίνες γίνονται χονδρότερες όσο αυξάνει η ταχύτητα περιστροφής του κυλίνδρου ή η πίεση που ωθεί τους κορμούς πάνω σε αυτόν. Για τις σχετικά χονδρές ίνες των ινοσανίδων χρησιμοποιούνται κύλινδροι με μεγαλύτερες ανωμαλίες, ενώ για την παραγωγή μηχανικής χαρτόμαζας οι ανωμαλίες είναι πολύ μικρές. Η κίνηση του κυλίνδρου απαιτεί μεγάλα ποσά ηλεκτρικής ενέργειας. Επίσης, η μάζα των κορμών, καθώς και η επιφάνεια των κυλίνδρων, ψύχονται συνεχώς με μεγάλη ποσότητα νερού, γιατί διαφορετικά από την τριβή αναπτύσσονται τόσο υψηλές θερμοκρασίες που οι κορμοί θα έπαιρναν φωτιά. Το νερό επίσης απομακρύνεται από τον κύλινδρο και παρασύρει

τις απελευθερωμένες ίνες προς το επόμενο στάδιο κατεργασίας. Επιδιώκεται δηλαδή η απελευθέρωση των ινών με μηχανικό τρόπο. Οπωσδήποτε όμως επιδιώκεται η παραγωγή ινών με χαρακτηριστικά κατάλληλα όχι για την παραγωγή ινοσανίδων, αλλά χαρτιού. Έτσι οι ίνες πρέπει να είναι λεπτότερες και να έχουν υποστεί μεγαλύτερο βαθμό επεξεργασίας. Για τον λόγο αυτό η ταχύτητα και οι επιφανειακές ανωμαλίες των περιστρεφόμενων κυλίνδρων είναι μικρότερες, όπως μικρότερη είναι και η δύναμη με την οποία οι κορμοί πιέζονται πάνω στους περιστρεφόμενους κυλίνδρους. Επίσης, η ψύξη πρέπει να είναι περισσότερο αποτελεσματική, γιατί η υπερθέρμανση του ξύλου μπορεί να οδηγήσει σε παραγωγή χαρτόμαζας κατώτερης ποιότητας από πλευράς χρώματος και μηχανικών αντοχών.

Έτσι οι κορμοί τρίβονται πάνω σε περιστρεφόμενο κύλινδρο που έχει σχετικά λεία επιφάνεια και στρέφονται με ταχύτητα 200 στροφών ανά λεπτό. Η πίεση των κορμών πάνω στον κύλινδρο και η αναπτυσσόμενη θερμοκρασία διατηρούνται σε σχετικά χαμηλές τιμές. Χρησιμοποιούνται συνήθως οι κορμοί κωνοφόρων δέντρων, γιατί το ξύλο των φυλλοβόλων έχει κυτταρινικές ίνες μικρότερου μήκους που οδηγούν στην παραγωγή μηχανικής χαρτόμαζας με πολύ χαμηλές μηχανικές αντοχές.

Μηχανική χαρτόμαζα μπορεί να παραχθεί όχι μόνο από τους ξεφλουδισμένους κορμούς αλλά και από κατατεμαχισμένα ραβδάκια ξύλου. Στην περίπτωση αυτή οι κυτταρινικές ίνες απελευθερώνονται με τη βοήθεια ειδικών μηχανημάτων που είναι γνωστά ως “disc refiners”. Τα μηχανήματα αυτά αποτελούνται από ένα ακίνητο και ένα περιστρεφόμενο δίσκο που απέχουν λίγο μεταξύ τους. Οι επιφάνειες των δίσκων έχουν ακτινικές ραβδώσεις. Τα ραβδάκια του ξύλου τροφοδοτούνται στο κέντρο των δίσκων και κατά την κίνησή τους προς την περιφέρεια διαχωρίζονται σε ελεύθερες ίνες. Η μηχανική χαρτόμαζα που παράγεται έτσι απαιτεί ελαφρά υψηλότερα ποσά ηλεκτρικής ενέργειας από ότι αυτή που παράγεται με τη βοήθεια των περιστρεφόμενων κυλίνδρων. Το κλειστό όμως σύστημα των δίσκων επιτρέπει την ταυτόχρονη θερμική ή χημική κατεργασία της παραγόμενης μηχανικής χαρτόμαζας.

Ένας σημερινός κύλινδρος που τρίβει τα ξύλα για την παραγωγή μηχανικής χαρτόμαζας κατεργάζεται έως 120.000 τόνους ξύλου την ημέρα με απόδοση σε μηχανική χαρτόμαζα 99-100%. Η μηχανική μέθοδος παραγωγής έχει κόστος σημαντικά μικρότερο από ότι οι χημικές μέθοδοι, παρά το γεγονός ότι μεμονωμένα η κατανάλωση σε ηλεκτρική ενέργεια κυμαίνεται από 1300 μέχρι 1600 KWh ανά τόνο χαρτόμαζας. Για τον λόγο αυτό η μηχανική μέθοδος εφαρμόζεται κυρίως σε χώρες που έχουν, εκτός από τα δάση, άφθονη και φθηνή ηλεκτρική ενέργεια, όπως η Σουηδία.

Η μηχανική χαρτόμαζα (γνωστή και ως ξυλοπολτός) έχει σε σύγκριση με τις χημικές χαρτόμαζες (αυτές δηλαδή που παράγονται από τη φυτική ύλη με τη βοήθεια χημικής κατεργασίας) μικρή μηχανική αντοχή. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στο ότι ουσιαστικά είναι ένα μείγμα που αποτελείται από ελεύθερες ίνες, θυσάνους ινών, ινίδια και κομμάτια ινών που περιέχουν όλα τα συστατικά του αρχικού ξύλου. Επίσης κιτρινίζει και χάνει τη μηχανική αντοχή του με την πάροδο του χρόνου. Αντίθετα, το κυριότερο πλεονέκτημά του, εκτός από το μικρότερο κόστος, είναι ότι έχει εξαιρετική συμπεριφορά κατά την εκτύπωση.

Για τους παραπάνω λόγους, η μηχανική χαρτόμαζα χρησιμοποιείται σχεδόν πάντα ενισχυμένη με χημική χαρτόμαζα στην παραγωγή φθηνού χαρτιού που συνήθως θα χρησιμοποιηθεί για μικρό και μόνο χρονικό διάστημα.

Το δημοσιογραφικό χαρτί περιέχει 70-80% μηχανική χαρτόμαζα και το υπόλοιπο είναι κυρίως χαρτόμαζα θειωδών με μικρότερα ποσά χαρτόμαζας Kraft. Οι τηλεφωνικοί κατάλογοι, τα περιοδικά και τα ανάλογα έντυπα περιέχουν από 30 έως 70% μηχανική χαρτόμαζα.

Έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για να συνδυαστούν τα πλεονεκτήματα της παραγωγής μηχανικής χαρτόμαζας (μικρό κόστος, πλήρης αξιοποίηση της φυτικής ύλης, μηδενική ρύπανση του περιβάλλοντος) με μια αύξηση της μηχανικής αντοχής του προϊόντος. Έτσι έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι που συνδυάζουν τη μηχανική με τη θερμική και τη χημική κατεργασία. Οι κατεργασίες αυτές γίνονται σχεδόν πάντα στα κλειστά δοχεία της μηχανικής κατεργασίας με “disc refiners”, τα οποία επιτρέπουν την παροχή ατμού και προσθήκη χημικών αντιδραστηρίων κατά τη διάρκεια της διαδικασίας. Οι κυριότερες από τις μεθόδους αυτές είναι:

Η υπό πίεση μηχανική μέθοδος (PGWP, πεπιεσμένος εδαφοξυλικός πολτός)²⁰.

Είναι μια αρκετά παλαιά μέθοδος που από το 1979 έχει ξανάρθει στην επικαιρότητα από σκανδιναβικές κυρίως εταιρείες. Η μέθοδος αυτή διαφέρει από την κλασική μέθοδο στο ότι η τριβή των ξεφλουδισμένων κορμών με τους περιστρεφόμενους κυλίνδρους γίνεται σε κλειστό σύστημα και κάτω από πίεση 2 έως 3 atm. Η πίεση αυτή δημιουργείται από πεπιεσμένο αέρα που εισάγεται στον κλειστό χώρο, καθώς κι από ατμό που παράγεται από το νερό που ψύχει τις επιφάνειες τριβής. Η λειτουργία υπό πίεση επιτρέπει την αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας των κυλίνδρων πάνω από τη θερμοκρασία των 100°C (όπου κανονικά βράζει το νερό ψύξης). Με την αύξηση της θερμοκρασίας η λιγνίνη παρουσιάζει μερική θερμοπλαστική

συμπεριφορά και μαλακώνει, επιτρέποντας την αποκόλληση χωρίς έντονη καταπόνηση σχετικά μεγάλων και ακέραιων ινών. Έτσι η παραγόμενη ποσότητα είναι πιο μαλακή και έχει μεγαλύτερη μηχανική αντοχή από αυτή της G.W. Σε σύγκριση με την T.M.P. που περιγράφεται παρακάτω, όμως, έχει μικρότερη μηχανική αντοχή αλλά καλύτερη ικανότητα ανάκλασης του φωτός και απαιτεί μικρότερη κατανάλωση ενέργειας. Η μεγαλύτερη μηχανική αντοχή επιτρέπει τη χρήση της χαρτόμαζας στην παραγωγή χαρτιού εφημερίδων, περιοδικών, τηλεφωνικών καταλόγων κ.ά. μετά την ανάμιξή της με μικρότερη ποσότητα χημικής χαρτόμαζας. Οι απαιτήσεις της μεθόδου σε ηλεκτρική ενέργεια είναι λίγο μεγαλύτερες από αυτές της G.W. δηλαδή 1400 έως 1600 KWh ανά τόνο παραγόμενης χαρτόμαζας.

Η θερμομηχανική μέθοδος (T.M.P.)²⁰:

Σε αυτήν τα ραβδάκια του ξύλου υφίστανται μια πρώτη επεξεργασία με ατμό σε πίεση 2,8 atm για 2 έως 4 λεπτά και στη συνέχεια τροφοδοτούνται στους δίσκους που έχουν τροποποιηθεί, ώστε να λειτουργούν σε αυξημένη πίεση. Οι απαιτήσεις της θερμομηχανικής μεθόδου σε ενέργεια είναι μεγαλύτερες από εκείνες της κλασικής μηχανικής μεθόδου και κυμαίνονται από 1900 μέχρι 2900 KWh ανά τόνο μηχανικής χαρτόμαζας. Το μειονέκτημα αυτό αποτρέπει την υιοθέτηση της μεθόδου αυτής σε σχεδόν όλες τις χώρες της Δ. Ευρώπης, εκτός από τις Σκανδιναβικές. Το κύριο πλεονέκτημα της T.M.P. είναι ότι η χαρτόμαζα που παράγει έχει - σε σύγκριση με τη μηχανική χαρτόμαζα - αυξημένη μηχανική αντοχή, συνήθως 50% μεγαλύτερη. Έτσι, η χαρτόμαζα αυτή, μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή χαρτιού εφημερίδων, χωρίς να χρειάζεται να ενισχυθεί με την προσθήκη της ανθεκτικότερης και ακριβότερης χημικής χαρτόμαζας. Σημαντικό μειονέκτημα της T.M.P. είναι ότι η παραγόμενη χαρτόμαζα έχει μικρότερη ανακλαστική ικανότητα του φωτός από ότι η μηχανική χαρτόμαζα. Το γεγονός αυτό περιορίζει συχνά τις δυνατότητες χρήσης της χαρτόμαζας, γιατί συνήθως ο καταναλωτής συνδέει σε κάποιες περιπτώσεις το ανοιχτό χρώμα του χαρτιού με την καθαρότητά του. Κατάλληλη πρώτη ύλη για την T.M.P. και για την G.W., είναι το ξύλο από αειθαλή δέντρα και ιδιαίτερα από έλατο. Το ξύλο από τα φυλλοβόλα δέντρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο σε μεθόδους της C.T.M.P. η οποία περιγράφεται παρακάτω, που συνδυάζουν τη μηχανική με μια ήπια χημική επεξεργασία.

Η Χημικοθερμομηχανική μέθοδος C.T.M.P.:²⁰

Επιτρέπει την παραγωγή μηχανικής χαρτόμαζας από το ξύλο τόσο των αειθαλών όσο και των φυλλοβόλων δέντρων. Η μέθοδος αυτή συνδυάζει τη χημική κατεργασία με τη μηχανική μέθοδο παραγωγής χαρτόμαζας με δίσκους. Η χημική κατεργασία μπορεί να προηγηθεί ή και

να γίνει ταυτόχρονα με τη μηχανική κατεργασία με δίσκους. Τα χημικά αντιδραστήρια (συνήθως NaOH, Na₂SO₃, ή NaOH και ανθρακινόνη) χρησιμοποιούνται σε μικρή αναλογία, 1 έως 2% και για μικρό χρονικό διάστημα (3-10 λεπτά) σε θερμοκρασίες 135-170°C. Η χημική κατεργασία επιτυγχάνει τη διαλυτοποίηση μέρους της λιγνίνης και επιτρέπει την ευκολότερη ελευθέρωση των ινών. Έτσι, η χημικοθερμομηχανική μέθοδος έχει μικρότερη απόδοση σε χαρτόμαζα (85-95%) σε σύγκριση με τις μηχανικές μεθόδους (που έχουν απόδοση 99-100%) αλλά μεγαλύτερη μηχανική αντοχή. Η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας κυμαίνεται από 1450 έως 2000 KWh ανά τόνο χαρτόμαζας. Η χαρτόμαζα που παράγεται με τη μέθοδο αυτή έχει λευκότητα μικρότερη της κοινής μηχανικής χαρτόμαζας και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή χαρτιού εφημερίδων (χωρίς ενίσχυση με χημική χαρτόμαζα), χαρτιών υγείας (που θα μειονεκτούν ως προς τη λευκότητα σε σχέση με τη χαρτόμαζα θειωδών), χάρτινων δοχείων συσκευασίας φρέσκου γάλακτος κ.ά.

2.1.1 Χημικές Μέθοδοι Παραγωγής Χαρτόμαζας

Μέθοδος θεικών²⁰

Η μέθοδος αυτή είναι η φθηνότερη και η περισσότερο διαδεδομένη από τις χημικές μεθόδους. Παράγει χαρτόμαζα πολύ μεγάλης μηχανικής αντοχής, χρώματος σκούρου καφέ-λαδί και απόδοση μόνο 48%. Η λεύκανση της παραγόμενης χαρτόμαζας είναι δύσκολη και η λειτουργία των παραγωγικών μονάδων KRAFT προκαλεί συχνά σοβαρά προβλήματα ρύπανσης της ατμόσφαιρας από δύσοσμα αέρια. Επιπρόσθετα, το οικονομικό μέγεθος των μονάδων αυτών είναι μεγάλο, γεγονός που επιβάλλει την επένδυση πολύ μεγάλων κεφαλαίων.

Η μέθοδος θειικών ή μέθοδος KRAFT προσαρμόζεται εύκολα και μπορεί να χρησιμοποιήσει ως πρώτη ύλη μαλακά ή σκληρά ξύλα, ακόμα και αυτά που περιέχουν σημαντικό ποσοστό ρητινικών συστατικών, καθώς και άλλα μη ξυλώδη φυτικά υλικά. Από την αλεύκαστη χαρτόμαζα KRAFT (κυρίως από μαλακά ξύλα) παράγονται χαρτοκιβώτια, ανθεκτικές χαρτοσακούλες, αυτές της μαναβικής, και σάκοι συσκευασίας (π.χ. τσιμέντου και λιπασμάτων). Όταν η χαρτόμαζα πρόκειται να χρησιμοποιηθεί λευκασμένη, (π.χ. για χαρτί γραφής) η πρώτη ύλη μπορεί να είναι ξύλο φυλλοβόλων δέντρων σε ποσοστό άνω του 50%. Η παραγωγή λευκασμένης χαρτόμαζας επιβάλλει την, κατά το δυνατόν, πληρέστερη

απομάκρυνση της λιγνίνης που είναι έγχρωμη. Με τη μέθοδο KRAFT το ποσοστό της απομάκρυνσης της λιγνίνης δεν επιτρέπεται να ξεπερνά το 90-95%, γιατί αλλιώς προσβάλλεται έντονα και η κυτταρίνη.

Τα εργοστάσια που ακολουθούν τη μέθοδο των θεικών έχουν σήμερα πετύχει τη σχεδόν πλήρη ενεργειακή τους αυτοδυναμία, (με την καύση των φλοιών των δένδρων). Το μόνο χημικό αντιδραστήριο που χρησιμοποιείται είναι το θεικό νάτριο και από αυτό προέρχεται και η ονομασία της μεθόδου. (Η άλλη της ονομασία οφείλεται στη γερμανική λέξη KRAFT που σημαίνει δύναμη - αντοχή και αναφέρεται στην εξαιρετική μηχανική αντοχή της χαρτόμαζας).

Μέθοδος θειωδών

Η μέθοδος αυτή είναι σήμερα πολύ λιγότερο διαδεδομένη από ότι στο παρελθόν. Είναι δύσκολο να παραβλεφθεί εξαιτίας της μεγάλης ευκαμψίας που παρουσιάζει και λόγω και μεγάλης καθαρότητας της χαρτόμαζας που παράγει²¹. Οι συνθήκες επεξεργασίας είναι ισχυρά όξινες, με διάλυμα SO₂ σε θερμοκρασία 140°C και πίεση 4-6 atm. Η αδυναμία ανακύκλωσης σημαντικού ποσοστού του χρησιμοποιούμενου SO₂ και η αύξηση του κόστους παραγωγής του (από καύση του θείου) είχαν οδηγήσει στη βαθμιαία και σχεδόν πλήρη εξαφάνιση όλων των εργοστασίων που χρησιμοποιούσαν Ca(OH)₂ για τη δέσμευση μέρους του SO₂²¹.

Οι νεότερες μέθοδοι (γνωστές ως θειωδών-Bisulphate) χρησιμοποιούν ως βάσεις το Mg(OH)₂, το NaOH ή διάλυμα αμμωνίας. Στις περιπτώσεις αυτές, οι συνθήκες επεξεργασίας είναι λιγότερο όξινες και ο χρόνος κατεργασίας αρκετά μικρότερος, ενώ η παραγόμενη χαρτόμαζα έχει σε σύγκριση με αυτή των όξινων θειωδών μεγαλύτερη μηχανική αντοχή. Οι μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί με τροποποίηση της μεθόδου των θειωδών είναι: η μέθοδος θειωδών μεγάλης απόδοσης, η ουδέτερη ημιχημική μέθοδος των θειωδών και η ημιαλκαλική μέθοδος θειωδών- Ανθρακινόνης²⁰.

2.1.2 Βελτιώσεις της μεθόδου KRAFT

Μέθοδος θεικών ανθρακινόνης (KRAFT-AQ):

Παρουσιάζει σε σχέση με την κανονική μέθοδο KRAFT τουλάχιστον έναν ή δύο συνδυασμούς από τα ακόλουθα πλεονεκτήματα: μικρότερο χρόνο κατεργασίας, μεγαλύτερη απόδοση, χαμηλότερη θερμοκρασία κατεργασίας ή μικρότερη κατανάλωση χημικών

αντιδραστηρίων. Κύριο μειονέκτημα της μεθόδου είναι το μεγάλο κόστος της ανθρακινόνης, για την οποία δεν έχει βρεθεί μέχρι σήμερα ικανοποιητική μέθοδος ανάκτησης²⁰.

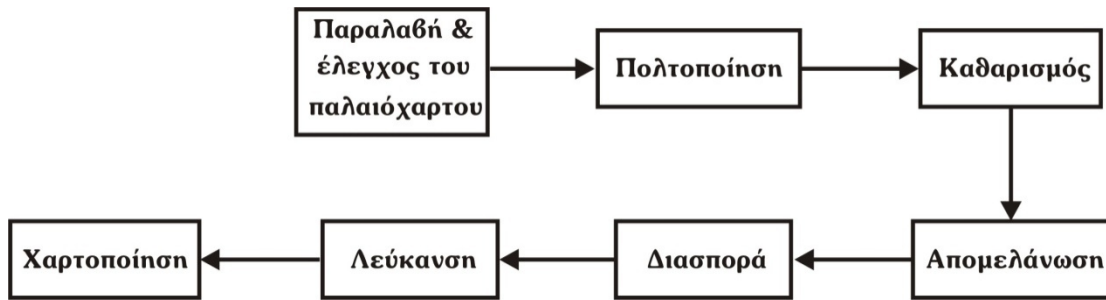
Μέθοδος θεικών-οξυγόνου (KRAFT-O):

Το οξυγόνο μέχρι σήμερα έβρισκε εφαρμογή στη λεύκανση της χαρτόμαζας (κατά τη λεύκανση απομακρύνονται με οξείδωση οι μικρές ποσότητες λιγνίνης που έχουν απομείνει στη χαρτόμαζα, καθώς και οι έγχρωμες ενώσεις). Πρόσφατα, η επεξεργασία με οξυγόνο άρχισε να χρησιμοποιείται και για την παραγωγή χαρτόμαζας σε συνδυασμό με τη μέθοδο KRAFT. Τα κύρια πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι: η αύξηση της απόδοσης σε χαρτόμαζα, η μικρή βελτίωση της (ήδη μεγάλης) μηχανικής της αντοχής, η μείωση της κατανάλωσης χημικών αντιδραστηρίων, καθώς και η μείωση των παραγόμενων αποβλήτων κατά την επακολουθούσα λεύκανση²⁰.

2.2 Διαδικασία ανακύκλωσης παλαιόχαρτου²²

Τα πλεονεκτήματα της χρησιμοποίησης παλαιόχαρτου (του ήδη χρησιμοποιημένου χαρτιού) στη χαρτοβιομηχανία, είναι: α) το πολύ μικρότερο κόστος επένδυσης σε σύγκριση με τη μονάδα παραγωγής πρωτογενούς χαρτόμαζας (ιδίως στην περίπτωση της χημικής χαρτόμαζας), β) το μικρότερο κόστος της πρώτης ύλης και του λειτουργικού κόστους της μονάδας, και γ) η μη απαίτηση εγκατάστασης της μονάδας κοντά σε δασώδεις περιοχές για την προμήθεια της πρώτης ύλης. Μονάδες παραγωγής δευτερογενούς χαρτόμαζας μπορούν να εγκατασταθούν σε οποιαδήποτε χώρα, ενώ μονάδες παραγωγής πρωτογενούς κυρίως σε χώρες που διαθέτουν δασικό πλούτο ή εκτεταμένες πηγές ξυλωδών ινών.

Η διαδικασία ανακύκλωσης του παλαιόχαρτου περιλαμβάνει ένα σύνολο χημικών και μηχανικών διεργασιών που αποσκοπούν στην παραγωγή ενός αιωρήματος καθαρών ινών, απαλλαγμένων από ανεπιθύμητες ακαθαρσίες και προσμίξεις, το οποίο θα επαναχρησιμοποιηθεί για την παραγωγή χαρτιού. Η ποιότητα του παραγόμενου δευτερογενούς χαρτιού εξαρτάται από το βαθμό απομάκρυνσης των ακαθαρσιών και από την εφαρμογή διεργασιών βελτίωσης των ιδιοτήτων της δευτερογενούς χαρτόμαζας (π.χ. διασποράς, μηχανικής κατεργασίας, λεύκανσης κ.α.). Η διαδικασία ανακύκλωσης αποτελείται από επτά βασικά στάδια, τα οποία απεικονίζονται συνοπτικά στο Σχήμα 7.



Σχήμα 7. Τα επτά βασικά στάδια για την διαδικασία ανακύκλωσης του παλαιόχαρτου.

Όσο μεγαλύτερη είναι η απαιτούμενη καθαρότητα του τελικού προϊόντος, τόσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των σταδίων που περιλαμβάνει η διαδικασία ανακύκλωσης. Αρχικά γίνεται **παραλαβή και μακροσκοπικός έλεγχος** της χαρτόμαζας, ώστε να απορριφθούν ανεπιθύμητα υλικά και ορισμένα είδη παλαιόχαρτου, τα οποία εκτιμάται ότι θα προκαλέσουν προβλήματα στη λειτουργία της συγκεκριμένης μονάδας. Τα είδη του παλαιόχαρτου που απορρίπτονται εξαρτώνται από τις επιθυμητές ιδιότητες του προϊόντος, τον εξοπλισμό και τις διεργασίες καθαρισμού που διαθέτει η συγκεκριμένη μονάδα. Μπορεί να περιλαμβάνουν χαρτιά που περιέχουν άσφαλτο, ρητίνες αύξησης της αντοχής στην υγρασία, κόλλες, σωματίδια θερμής τήξης, κηρούς, μεταλλικά μελάνια, βαφές, σελλοφάνη, glassine, αυτογραφικό χαρτί κ.α.

Ακολουθεί **πολτοποίηση** του παλαιόχαρτου, όπου επιτυγχάνεται απελευθέρωση των ινών έως ένα βαθμό (ο οποίος εξαρτάται από την προσθήκη των κατάλληλων χημικών αντιδραστηρίων, την παροχή μηχανικής ενέργειας και τη θερμοκρασία), καθώς και αποκόλληση των μελανιών και των επικαλυπτικών υλικών από τις ίνες και διασπορά τους σε σωματίδια διαφόρων μεγεθών στο υδατικό αιώρημα της χαρτόμαζας. Έτσι, η πρώτη ύλη μετατρέπεται σε αιώρημα απελευθερωμένων ινών, το οποίο φέρει (ανάλογα με τη σύσταση του παλαιόχαρτου) ένα ποσοστό ακαθαρσιών (μελανιών και διάφορων άλλων ανεπιθύμητων προσμίξεων). Ακολουθεί **καθαρισμός** της χαρτόμαζας, όπου με τη χρήση συνδυασμού κοσκίνων και υδροκυκλώνων απομακρύνεται σημαντικό ποσοστό των ανεπιθύμητων προσμίξεων και των πολύ μεγάλων σωματιδίων του μελανιού, υλικά που δημιουργούν προβλήματα κατά τη χαρτοποίηση και υποβαθμίζουν την ποιότητα του τελικού προϊόντος. Η κύρια διαδικασία απομάκρυνσης του μεγαλύτερου ποσοστού των μελανιών από το υδατικό αιώρημα των ινών είναι η **απομελάνωση**, η οποία ακολουθεί στη συνέχεια και επιτυγχάνεται με εφαρμογή διεργασιών έκπλυσης και επίπλευσης. Συνήθως μετά την απομελάνωση εφαρμόζεται η διεργασία **διασποράς** των μελανιών και των ακαθαρσιών που παρέμειναν στη

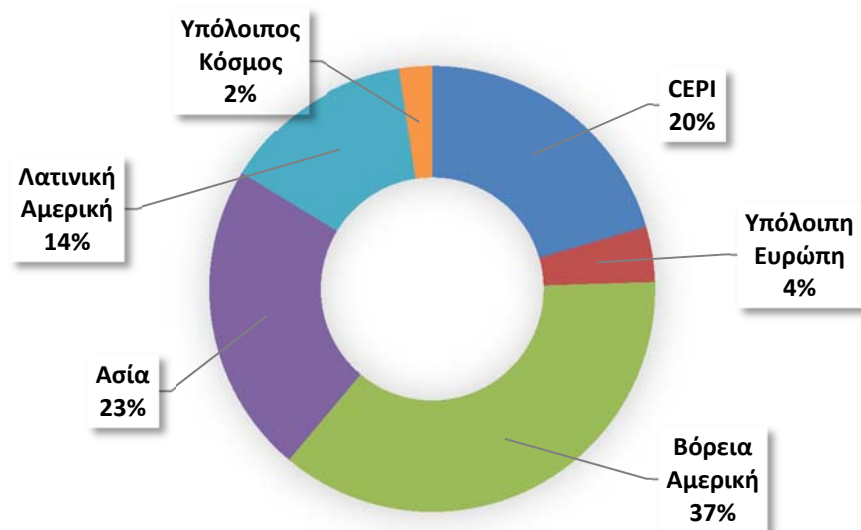
χαρτόμαζα, ώστε να επιτευχθεί κατάτμηση των σωματιδίων της σε μεγέθη μη ορατά από τον ανθρώπινο οφθαλμό καθώς και ομοιόμορφη κατανομή της στη χαρτόμαζα. Τέλος, εφαρμόζεται **λεύκανση** της απομελανωμένης χαρτόμαζας. Το καθαρό πλέον αιώρημα των ινών, όντας απαλλαγμένο από ακαθαρσίες και μελάνια και έχοντας ικανοποιητική λευκότητα, επαναχρησιμοποιείται στην παραγωγή δευτερογενούς χαρτιού. Στην πράξη, η διαδοχή των διαφόρων σταδίων τροποποιείται ανάλογα με τις ιδιαιτερότητες της κάθε μονάδας, το χρησιμοποιούμενο παλαιόχαρτο και το είδος του παραγόμενου δευτερογενούς χαρτιού. Έτσι, στάδιο καθαρισμού μπορεί να υπάρχει και μετά την απομελάνωση, ενώ η λεύκανση μπορεί να γίνεται ταυτόχρονα με την πολτοποίηση, τη διασπορά ή και πριν τη διασπορά. Μεταξύ των διαφόρων διεργασιών, πραγματοποιείται αραίωση, συμπύκνωση ή έκπλυση της χαρτόμαζας, καθώς και ο καθαρισμός του νερού που επαναχρησιμοποιείται. Η πλήρης ανακύκλωση (recycling) του παλαιόχαρτου περιλαμβάνει πολτοποίηση, καθαρισμό, απομελάνωση, διασπορά και (αν η τελική χρήση του προϊόντος το απαιτεί) λεύκανση της χαρτόμαζας, ενώ η υποκύκλωση (downcycling) περιλαμβάνει πολτοποίηση, καθαρισμό και συχνά θερμή διασπορά.

Στη συνέχεια περιγράφονται συνοπτικά ορισμένες αντιπροσωπευτικές διαδικασίες ανακύκλωσης διαφόρων τύπων παλαιόχαρτου: Α) Η πιο απλή διαδικασία ανακύκλωσης περιλαμβάνει μόνο πολτοποίηση του παλαιόχαρτου. Συνήθως μεγάλο ποσοστό των ακαθαρσιών απομακρύνεται με διαλογή πριν την πολτοποίηση και η ποιότητα του προϊόντος εξαρτάται από την ποιότητα της πρώτης ύλης. Β) Μια πιο σύνθετη διαδικασία μπορεί να περιλαμβάνει πολτοποίηση, καθαρισμό με υδροκυκλώνες και κόσκινα και συμπύκνωση της χαρτόμαζας. Χρησιμοποιείται στην ανακύκλωση κυματοειδούς χαρτονιού. Γ) Μια διαδικασία ανακύκλωσης OCC (old corrugated containers – παλαιά χαρτόκουτα από κυματοειδή χαρτόνι) μπορεί να περιλαμβάνει πολτοποίηση, καθαρισμό με υδροκυκλώνες και κόσκινα, κλασμάτωση των ινών, συμπύκνωση και διασπορά. Δ) Για την ανακύκλωση εφημερίδων και περιοδικών μπορεί να εφαρμοστεί η ακόλουθη αλληλουχία σταδίων: πολτοποίηση, καθαρισμός με υδροκυκλώνες και κόσκινα, απομελάνωση με επίπλευση, καθαρισμός με υδροκυκλώνες και κόσκινα, απομελάνωση με έκπλυση, συμπύκνωση και διασπορά. Ε) Μια διαδικασία ανακύκλωσης παλαιόχαρτου χρήσεων γραφείου μπορεί να περιλαμβάνει την ακόλουθη αλληλουχία: πολτοποίηση, καθαρισμό με υδροκυκλώνες και κόσκινα, απομελάνωση με έκπλυση, συμπύκνωση, μάλαξη με ταυτόχρονη λεύκανση, απομελάνωση με επίπλευση, καθαρισμό με υδροκυκλώνες και συμπύκνωση.

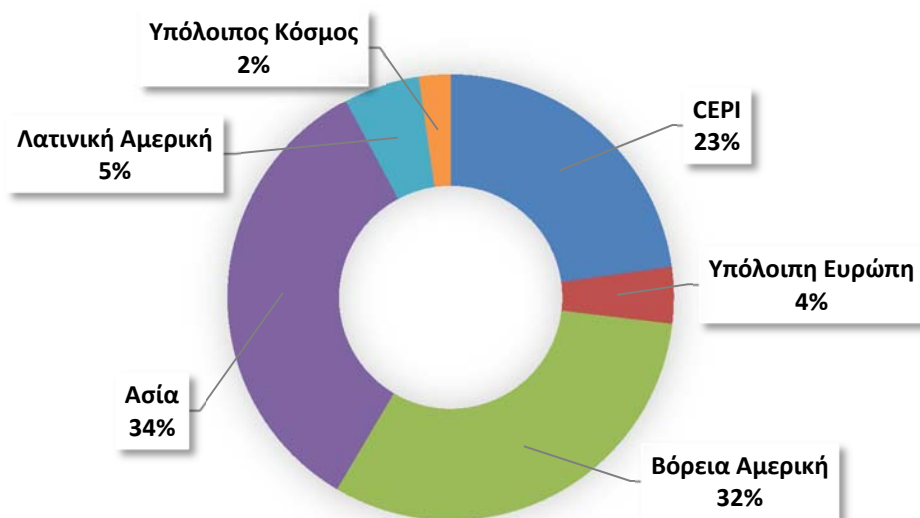
3 Οργανισμοί για τη Διαχείριση του Χαρτιού & Στατιστικές

Η Ευρωπαϊκή Ένωση (Ε.Ε.) έχει χρηματοδοτήσει την ίδρυση οργανισμών προκειμένου να παρακολουθεί και να ελέγχει την παραγωγή, την κατανάλωση και την ανακύκλωση καθώς και να καταγράφει όλα τα δεδομένα. Το ERPC (European Recovered Paper Council, Ευρωπαϊκό Συμβούλιο Ανακτημένου Χάρτου) δημιουργήθηκε προκειμένου να προωθήσει την πρώτη ευρωπαϊκή διακήρυξη για την ανάκτηση του χαρτιού (First European Declaration on Paper Recovery) τον Νοέμβριο του 2000, με στόχο να παρακολουθεί την πρόοδο όσον αφορά την επίτευξη των στόχων που τέθηκαν από αυτήν. Το ERPC έχει ως στόχο να συντονίζει όλους τους οργανισμούς οι οποίοι συστήνονται υπό την αιγίδα της Ε.Ε.. Εργαλείο της είναι η CEPI (Confederation of European Paper Industries, Συνομοσπονδία Ευρωπαϊκών Βιομηχανιών Χάρτου) και αποτελεί το μεγαλύτερο οργανισμό στην Ε.Ε., στον οποίον ανήκουν οι χώρες: Αυστρία, Βέλγιο, Τσεχία, Φιλανδία, Γαλλία, Γερμανία, Ουγγαρία, Ιταλία, Νορβηγία, Πολωνία, Πορτογαλία, Ρουμανία, Σλοβακία, Σλοβενία, Ισπανία, Σουηδία, Ελβετία, Ολλανδία και το Ηνωμένο Βασίλειο (δυστυχώς η Ελλάδα δεν είναι ανάμεσα σε αυτές τις χώρες), η ERPA (European Recovered Paper Association, Ευρωπαϊκή Ένωση Ανακτώμενου Χαρτιού), κ.α.

Σύμφωνα με την CEPI, η ετήσια παγκόσμια παραγωγή χαρτιού για το έτος 2014 είναι περίπου 178,5 εκατομμύρια τόνοι. Η μεγαλύτερη παραγωγή εντοπίζεται στην Βόρεια Αμερική και ακολουθούν η Ευρώπη και η Ασία με σχεδόν το ίδιο ποσοστό παραγωγής. Η παγκόσμια κατανάλωση για το έτος 2014 κυμαίνεται στην ίδια ποσότητα με αυτή της παραγωγής δηλαδή 179,7 εκατομμύρια τόνοι. Στα Γραφήματα 2 και 3 παρουσιάζεται η ετήσια παραγωγή και η ετήσια κατανάλωση χαρτοπολτού αντίστοιχα, ανά περιοχή σε όλο τον κόσμο για το έτος 2014. Παρατηρείται ότι το μεγαλύτερο κομμάτι της «πίτας» στην κατανάλωση το έχει η Ασία, και ακολουθεί Βόρεια Αμερική και μετά η Ευρώπη, με ποσοστό διαφοράς κοντά στο 4%. Σε σύγκριση με το 2010 υπάρχει μια διαφοροποίηση, αφού τότε τα νιά στην κατανάλωση χαρτιού τα κατείχε η Βόρεια Αμερική.



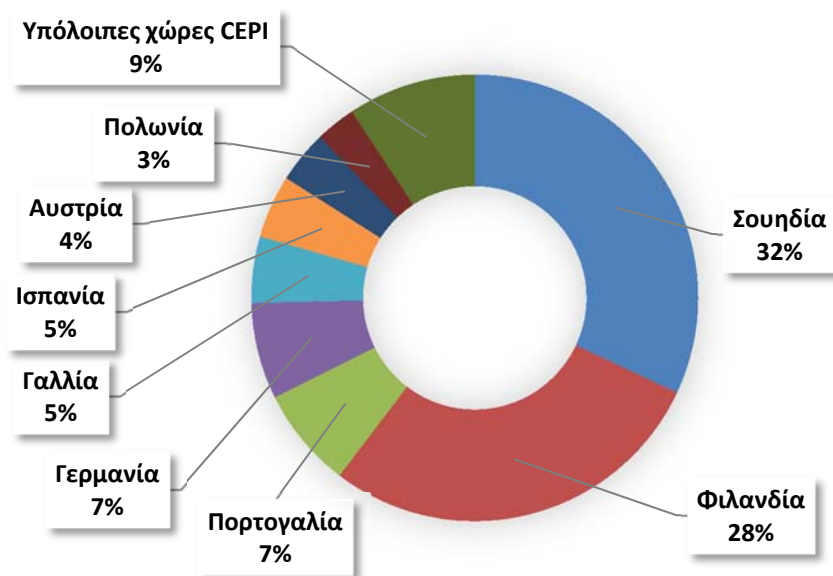
Γράφημα 2. Παγκόσμια παραγωγή χαρτιού ανά περιοχή για το έτος 2014. Συνολική παγκόσμια παραγωγή 178,5 εκατομμύρια τόνοι



Γράφημα 3. Παγκόσμια κατανάλωση χαρτιού ανά περιοχή για το έτος 2014. Συνολική παγκόσμια κατανάλωση 179,7 εκατομμύρια τόνοι

Στην ευρωπαϊκή ζώνη η μεγαλύτερη παραγωγή χαρτοπολτού εντοπίζεται στη σκανδιναβική χερσόνησο (Σουηδία και Φιλανδία) σε ποσοστό 60%. Το γεγονός ότι το 50% της επιφάνειας της Σουηδίας και τα 2/3 της επιφάνειας της Φιλανδίας καλύπτονται από δάση, τις καθιστά χώρες με άφθονη πρώτη ύλη για την παραγωγή χαρτοπολτού και δικαιολογεί την πρώτη θέση

που κατέχουν (Γράφημα 4).



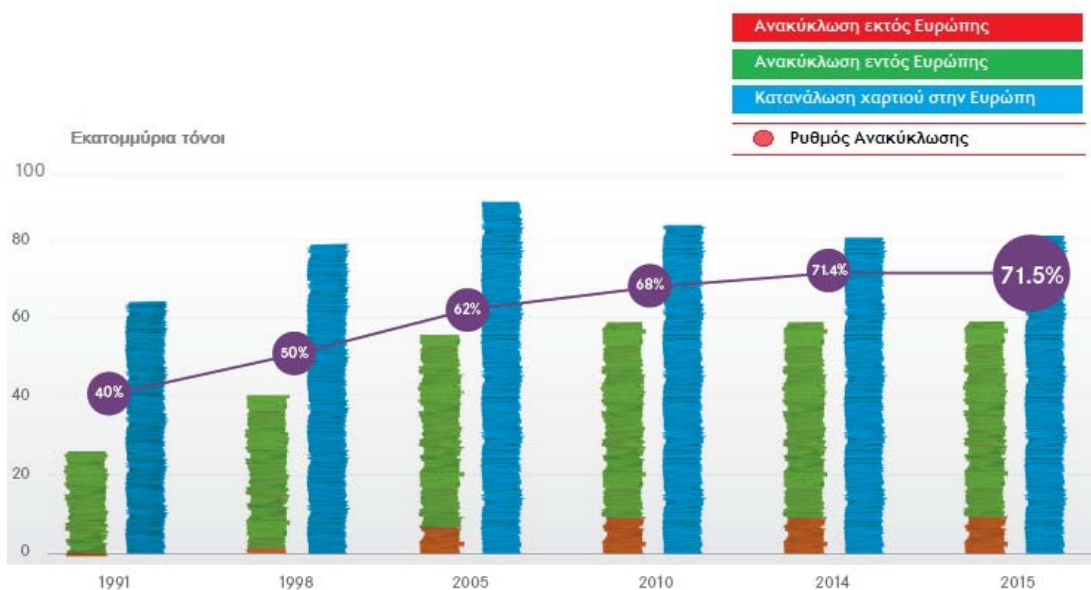
Γράφημα 4. Παραγωγή χαρτοπολτού στα Ευρωπαϊκά κράτη μέλη που ανήκουν στο CEPI

Η Ευρώπη είναι παγκόσμια πρωτοπόρος στην ανακύκλωση του χαρτιού. Σύμφωνα με το ERPC:

- 90% των εφημερίδων τυπώνονται σε ανακυκλωμένο χαρτί
- 90% των κουτιών μεταφοράς παρασκευάζονται από ανακυκλωμένες ίνες
- 72% του χαρτιού που χρησιμοποιείται ανακυκλώνεται και
- 54% των ινών που χρησιμοποιούνται σε νέο χαρτί και χαρτόνι προέρχεται από ανακτημένο χαρτί.

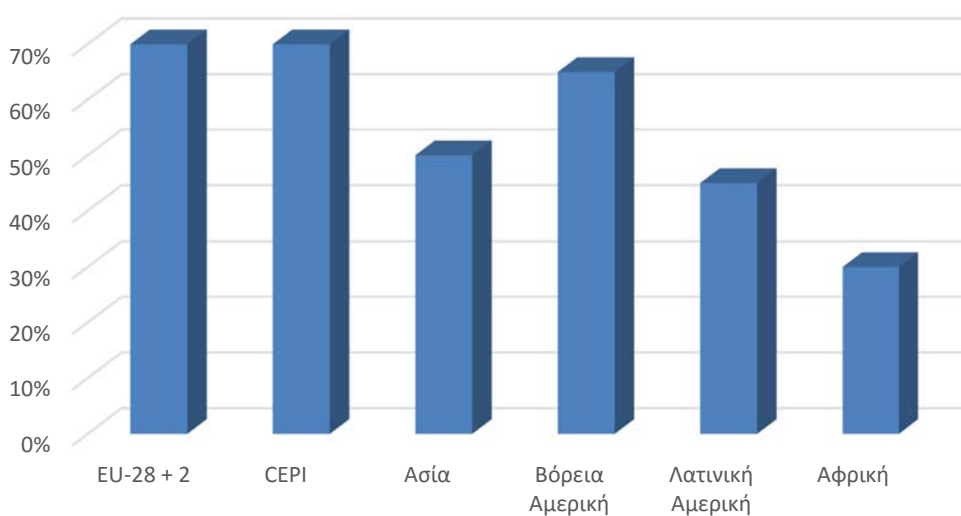
Σύμφωνα με το τελευταίο δελτίο τύπου του ERPC, το οποίο δημοσιεύθηκε της 11 Οκτωβρίου του 2012, ο ρυθμός ανακύκλωσης του χαρτιού στην Ευρώπη άγγιξε το 70,4% (Εικόνα 2). Στην έκθεση φαίνεται ότι η συνολική ποσότητα χαρτιού, η οποία συλλέχθηκε και ανακυκλώθηκε, παραμένει σταθερά στα 58 εκατομμύρια τόνους, ίδια με την προηγούμενη χρονιά, αλλά σε σχέση με το 1998, τη χρονιά που θεωρήθηκε ως αρχική για τη συλλογή χαρτιού για ανακύκλωση, αυξήθηκε κατά 18 εκατομμύρια τόνους.

Από τους συνολικά 58 εκατομμύρια τόνους, 9,2 εκατ. τόνοι (ή 15,9%) εισήχθησαν για ανακύκλωση από τρίτες χώρες εκτός της περιοχής των ΕΚ-27 (27 μελών κρατών της Ευρωπαϊκής Κοινότητας), συμπεριλαμβανομένων της Νορβηγίας και της Ελβετίας (Εικόνα 3).



Εικόνα 2 Η εξέλιξη της ανακύκλωσης από το 1991 έως το 2015 (πηγή CEPI 2016)²³

Η Ευρώπη "Πρωταθλήτρια" στην ανακύκλωση χαρτιού



Εικόνα 3. Ρυθμός ανακύκλωσης σε παγκόσμια κλίμακα για το 2014

Η αύξηση του ρυθμού ανακύκλωσης του χαρτιού είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση των εκπομπών CO₂ από το 1990 έως το 2010 κατά 40% ανά τόνο χαρτιού.

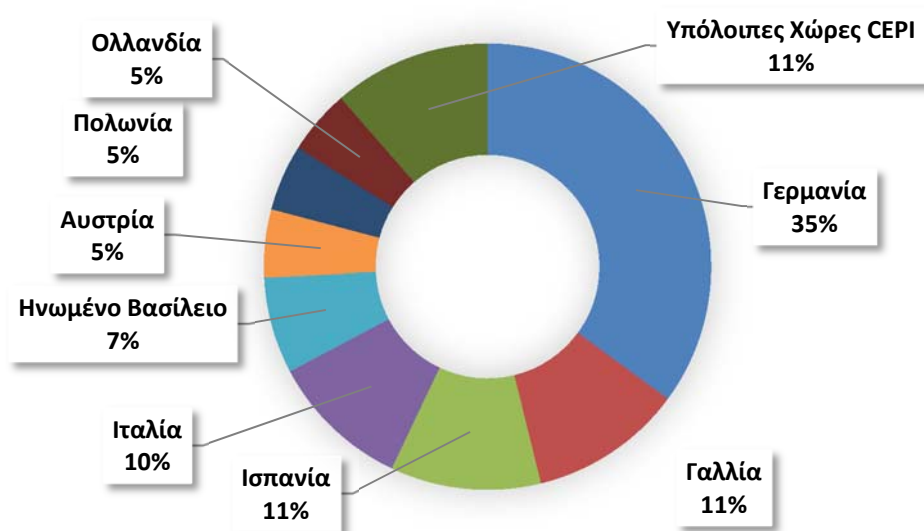
Στην έκθεση φαίνεται πως ο ρυθμός ανακύκλωσης ξεπερνά το 70% σε 13 χώρες της ΕΚ, ενώ 12 χώρες της είναι κάτω από το 60%, γεγονός που δείχνει ότι ο συνολικός ρυθμός μπορεί να αυξηθεί περισσότερο.

Στον Πίνακα 2 παρουσιάζεται συγκεντρωτικά η εικόνα της κατανάλωσης και της ανακύκλωσης στις χώρες της ΕΚ τις τελευταίες 2 δεκαετίες.

Πίνακας 2. Ρυθμός κατανάλωσης και ανακύκλωσης στις χώρες της ΕΚ τις τελευταίες 2 δεκαετίες.

	1991	2000	2005	2010	2011	% Μεταβολή 2011/2010	% Μεταβολή 2011/2000
ΧΑΡΤΙ & ΧΑΡΤΟΝΙ ('000 τόνους)							
<i>Παραγωγική ικανότητα</i>	74 615	99 509	111 601	105 414	105 119	-0,3	5,6
<i>Ρυθμός λειτουργίας</i>	88,9%	93,1%	89,6%	91,7%	90,4%	-1,3	2,7
<i>Παραγωγή</i>	66 312	92 603	100 011	96 614	94 976	-1,7	2,6
<i>Εξαγωγές σε χώρες εκτός CEPI</i>	μ.δ.	12 963	16 745	18 111	18 013	-0,5	39,0
<i>Εισαγωγές από χώρες εκτός CEPI</i>	μ.δ.	5 447	4 953	4 481	4 534	1,2	16,8
<i>Κατανάλωση</i>	61 533	85 087	88 219	82 984	81 498	-1,8	4,2
ΧΑΡΤΙ ΠΡΟΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ							
<i>Συλλογή^d</i>	26 025	44 878	54 311	57 164	57 262	0,2	27,6
<i>Χρήση</i>	25 942	42 068	47 684	48 969	48 404	-1,2	15,1
<i>Εξαγωγές σε χώρες εκτός CEPI</i>	μ.δ.	3 563	7 558	9 422	10 281	9,1	188,6
<i>Εξαγωγές/Συλλογή</i>	μ.δ.	7,9%	13,9%	16,5%	18,0%	1,5	10,0
<i>Εισαγωγές από χώρες εκτός CEPI</i>	μ.δ.	753	931	1 228	1 424	15,9	89,1
<i>Εισαγωγές/ Χρήση</i>	μ.δ.	1,8%	2,0%	2,5%	2,9%	0,4	1,2
<i>Ρυθμός χρήσης^d</i>	39,1%	45,4%	47,7%	50,7%	51,0%	0,3	5,5
ΡΥΘΜΟΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ ΣΤΗΝ ΕΥΡΩΠΗ							
<i>Ρυθμός ανακύκλωσης^e</i>	40,3%	51,8%	62,0%	68,7%	70,4%	1,8	18,6
^a Για τα έτη 2010 & 2011 έχει γίνει εκτίμηση από CEPI ^b Ουγγαρία, Ρουμανία & Σλοβενία δεν λαμβάνονται υπόψη στα ενεργειακά δεδομένα ^c Ως Ευρώπη θεωρούνται οι Εκκ - 27 χώρες συν Νορβηγία και Ελβετία ^d Ποσοστό χάρτου που χρησιμοποιείται για ανακύκλωση σε σύγκριση με τη συνολική παραγωγή χαρτιού και χαρτονιού ^e Χρήση χαρτιού για ανακύκλωση + εμπορικό ισοζύγιο χαρτιού για ανακύκλωση σε σύγκριση με την κατανάλωση χαρτιού και χαρτονιού μ.δ.: μη διαθέσιμα δεδομένα							

Στο Γράφημα 5 διακρίνονται οι χώρες στις οποίες αναπτύσσονται δραστηριότητες ανακύκλωσης χαρτιού στην Ε.Ε. (χώρες που συμμετέχει η CEPI) για το έτος 2015.



Γράφημα 5: Ποσοστό ανακύκλωσης ανά χώρα που συμμετέχει στη CEPI για το έτος 2011

Όπως διακρίνεται καθαρά από το γράφημα, η χώρα που δραστηριοποιείται σε μεγαλύτερο βαθμό στην ανακύκλωση χαρτιού είναι η Γερμανία, ενώ ακολουθούν η Γαλλία, η Ισπανία και η Ιταλία.

4 Χαρτί και Τρόφιμο

Σύμφωνα με τα παραπάνω στατιστικά, η ανακύκλωση χαρτιού ενσωματώθηκε για τα καλά στη ζωή των ευρωπαίων πολιτών και τείνει να γίνει τρόπος ζωής. Το ανακυκλωμένο χαρτί μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μία σειρά από εφαρμογές, στο χαρτί υγείας, σε υλικά συσκευασίας μεταφορών, χαρτί εκτύπωσης κ.α. Τα τελευταία χρόνια γίνεται προσπάθεια προκειμένου να μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως υλικό συσκευασίας τροφίμων, ερχόμενο σε άμεση ή έμμεση επαφή με το τρόφιμο.

Είναι ασφαλές το χαρτί που προέρχεται από ανακύκλωση να χρησιμοποιηθεί ως υλικό συσκευασίας σε άμεση επαφή με τα τρόφιμα; Θα πρέπει να ελεγχθεί το κατά πόσο επιβαρυνμένο είναι το χαρτί από διάφορους επιμολυντές στους οποίους εκτίθεται από τη στιγμή που παράγεται μέχρι και μετά την διαδικασία της ανακύκλωσης.

4.1 Πηγές επιμολυντών

Οι ανακυκλωμένες ίνες κατηγοριοποιούνται σε τέσσερις ποιότητες, από χαρτί που προέρχεται απευθείας από την παραγωγή του, έως αναμειγμένο χαρτί και χαρτόνι ποικίλης προέλευσης. Το ποσοστό από τα υλικά που πηγαίνουν για ανακύκλωση και δημιουργία χαρτιού και χαρτονιού, το οποίο προορίζεται για συσκευασία τροφίμων, είναι πολύ μικρό. Ακολουθείται ένας γενικός κανόνας, κατά τον οποίο απορρίμματα χαρτιού από οικιακά απόβλητα, νοσοκομειακά απόβλητα και βιομηχανικά απόβλητα, (που δεν προέρχονται από δραστηριότητες που αναπτύσσονται γύρω από τον κλάδο των τροφίμων) δεν πηγαίνουν για ανακύκλωση. Οι ανακυκλωμένες ίνες, πριν μορφοποιηθούν σε χαρτί, υφίστανται μία σειρά από εκπλύσεις, προκειμένου να απομακρυνθούν όσο το δυνατόν περισσότερες από τις ουσίες που το επιμολύνουν. Αρχικά το χαρτί εκπλένεται με νερό και απομακρύνονται οι υδατοδιαλυτές ουσίες. Οι οργανικοί επιμολυντές, κατάλοιπα από μελάνια, βερνίκια κ.λπ., απομακρύνονται με τη χρήση χημικών καθαριστικών. Η απομάκρυνσή τους είναι δύσκολη, ποτέ δεν είναι πλήρης και πάντοτε κάποιες ποσότητες παραμένουν.

Παρακάτω παρατίθενται οι πιο συνήθεις και επίμονοι επιμολυντές που χρήζουν απομάκρυνσης από το ανακυκλωμένο χαρτί.

Ιχνοστοιχεία

Στη βιβλιογραφία υπάρχει μεγάλος αριθμός επιστημονικών εργασιών, οι οποίες αναφέρονται

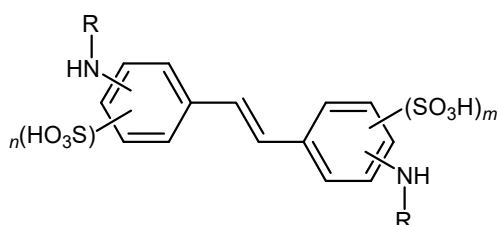
στον προσδιορισμό ιχνοστοιχείων σε χαρτί. Για την ύπαρξη των ιχνοστοιχείων ευθύνονται τα πληρωτικά υλικά, καθότι εκεί εντοπίζονται. Η μετανάστευσή τους στο τρόφιμο δεν είναι εύκολη. Ιχνοστοιχεία όπως μόλυβδος, χαλκός (που είναι και υπεύθυνος για τη γεύση, καθώς καταλύει την οξείδωση λιπαρών οξέων) και κάδμιο είναι μερικά από τα ιχνοστοιχεία που εντοπίζονται ως συχνοί μετανάστες από ανακυκλωμένες ίνες χαρτιού στο τρόφιμο²⁴.

Κηροί

Η κέρωση του χαρτιού γίνεται προκειμένου να μονωθεί και να μη μπορεί να επικοινωνήσει με το εξωτερικό περιβάλλον. Τα παράγωγα της παραφίνης είναι οι συνηθέστερες ύλες που χρησιμοποιούνται για τη συγκεκριμένη χρήση. Η μετανάστευση αυτών των υλών δείχνει ιδιαίτερη προτίμηση σε τρόφιμα με υψηλή λιποπεριεκτικότητα (π.χ. ελαιόλαδο)²⁴.

Φθορίζοντα λευκαντικά υλικά (Fluorescent whitening agents, FWAs) και χρωστικές

Τα FWAs που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία χαρτιού είναι παράγωγα του 4,4-διαμινοστιλβενο-2,2-σουλφονικού οξέος, ενώ και οι χρωστικές που χρησιμοποιούνται είναι ενώσεις χημικά συγγενείς με τα FWAs. Η ύπαρξη και η μετανάστευσή τους εξαρτάται από τη διαλυτότητα που παρουσιάζουν στο νερό²⁴.



Παράγωγα του 4,4-διαμινοστιλβενο-2,2-σουλφονικού οξέος

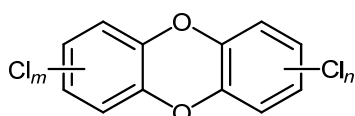
Οργανοχλωριωμένες ενώσεις

Εμπειρισταωμένες μελέτες για την ύπαρξη πολυχλωριωμένων διβενζοδιοξινών/φουρανίων (PCDDs/PCDFs) έχουν γίνει ευρέως από την επιστημονική κοινότητα. Το πρόβλημα της ύπαρξης PCDDs και PCDFs στο χαρτί και η μεταφορά τους στο τρόφιμο έχει τις ρίζες του στην διαδικασία της λεύκανσης του χαρτοπολτού με τη χρήση χλωρίνης. Η διαδικασία αυτή έχει πάψει να υφίσταται στην Ευρώπη. Η ύπαρξή τους δημιουργεί προβλήματα στην διαδικασία της ανακύκλωσης, διότι η απομάκρυνσή τους είναι ιδιαίτερος δύσκολη καθώς

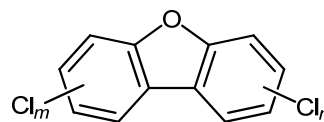
αποτελούν επίμονους περιβαλλοντικούς επιμολυντές.

Η πενταχλωροφαινόλη (PCP), είναι άλλη μία οργανοχλωριωμένη ένωση που έχει ανιχνευθεί στο χαρτί και η ύπαρξή της οφείλεται στη χρήση της ως συντηρητικό του ξύλου. Στην Ε.Ε. η χρήση της έχει απαγορευθεί, αλλά μπορεί να βρεθεί σε χαρτί που παράγεται από πρώτες ύλες που εισάγονται από χώρες εκτός Ε.Ε. όπου η χρήση της επιτρέπεται. Η 2,4,6-τριχλωροφαινόλη ανιχνεύεται συχνά στο ανακυκλωμένο χαρτί.

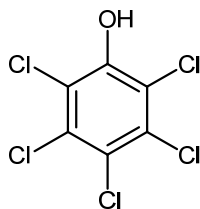
Τα πολυχλωριωμένα διφαινόλια (PCBs) είναι μια άλλη ομάδα οργανοχλωριωμένων ενώσεων που εντοπίζεται στο ανακυκλωμένο χαρτί και που μπορεί να μεταναστεύσουν στο τρόφιμο. Εφαρμογή στην Ε.Ε. είχαν κυρίως στην κατεργασία κατά την προετοιμασία του φωτοτυπικού χαρτιού. Η χρήση τους απαγορεύτηκε το 1971, αλλά λόγω της μεγάλης χημικής σταθερότητας και της υδροφοβικότητας που παρουσιάζουν, κατάλοιπα ανιχνεύονται ακόμη σε ανακυκλωμένα χαρτιά^{25,26,27,28,29}.



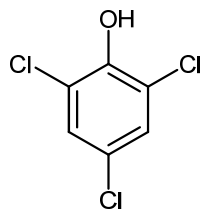
PCDDs



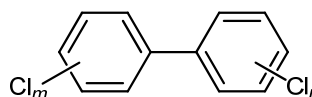
PCDFs



PCP



2,4,6-τριχλωροφαινόλη

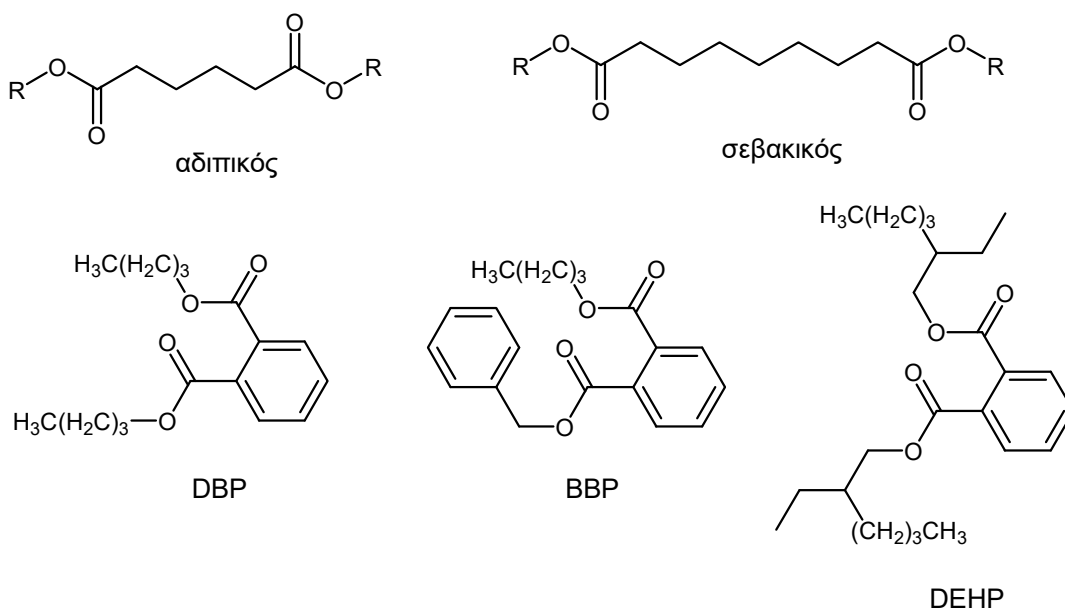


PCBs

Πλαστικοποιητές

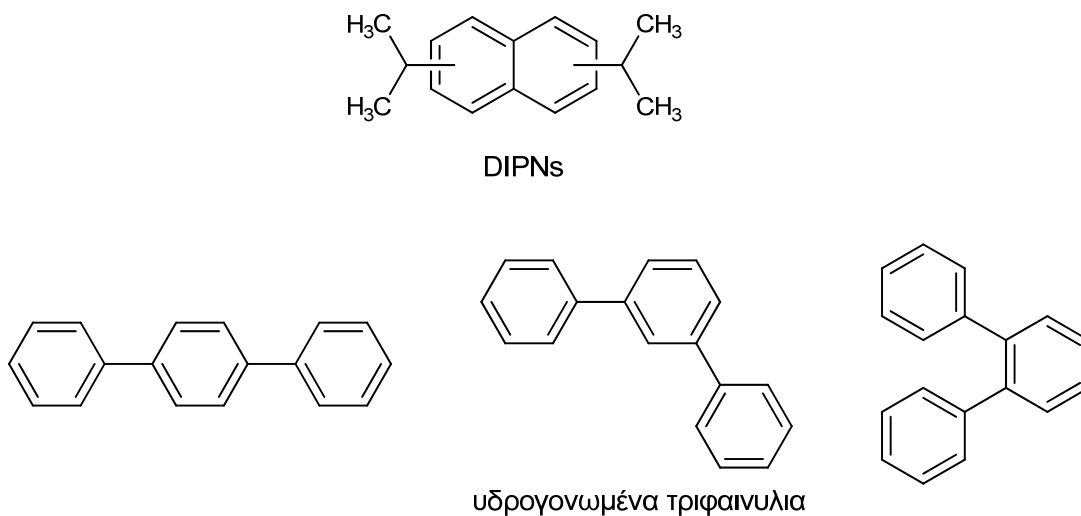
Πλαστικοποιητές όπως είναι ο αδιπικός εστέρας, ο κιτρικός εστέρας, ο σεβακικός εστέρας και οι φθαλικοί εστέρες δεν ανήκουν στις ουσίες που προστίθενται ηθελημένα στο χαρτί και στα χαρτόνι. Βρίσκονται σε βερνίκια, σε συγκολλητικές ύλες, κόλλες και μελάνια εκτύπωσης που χρησιμοποιούνται στη διαμορφοποίηση του χαρτιού πριν την τελική του μορφή για χρήση. Η απομάκρυνσή τους κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ανακύκλωσης δεν επιτυγχάνεται πλήρως, καθώς παρατηρήθηκε η μετανάστευση ουσιών όπως διβουτυλοφθαλικός εστέρας

(DBP), βενζυλοβουτυλοφθαλικός εστέρας και δι-2-αιθυλοεξυλο φθαλικός εστέρας (DEHP) σε βούτυρο και μαργαρίνη που είχε αποθηκευθεί σε ανακυκλωμένο χαρτί³⁰.



Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες

Οι συνήθως απαντώμενοι αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι τα δισοπροπυλοναφθαλένια (DIPNs), καθώς πρόκειται για τις ενώσεις οι οποίες αντικατέστησαν τους τοξικολογικά επικίνδυνους PCBs στο αντιγραφικό χαρτί και σε πειράματα που διεξήχθησαν από ορισμένους ερευνητές ανιχνεύθηκαν ως μετανάστες σε ξηρά τρόφιμα.³¹ Άλλοι αρωματικοί υδρογονάνθρακες που εντοπίστηκαν είναι και τα υδρογονωμένα τριφαινυλία.³²



Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες

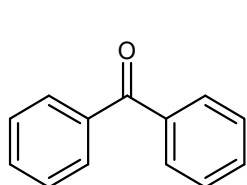
Το ανακυκλωμένο χαρτί περιέχει περίπου 350mg/Kg ορυκτέλαιο κορεσμένων υδρογονάνθρακων και περίπου 100mg/Kg ορυκτέλαιο αρωματικών υδρογοναθράκων με αριθμό ανθράκων στον ανθρακικό σκελετό τους κάτω από 24. Σημαντική πηγή αυτών των ορυκτελαίων αποτελούν οι χρωστικές που χρησιμοποιούνται στο χαρτί και κυρίως το μελάνι των εφημερίδων. Το ορυκτέλαιο των αρωματικών υδρογοναθράκων περιέχει πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες και αποτελεί πηγή επιμόλυνσης του χαρτιού.³³

Η χρήση υπερβολικής θερμότητας, πίεσης και χημικών κατά τη διάρκεια της παραγωγής χαρτιού οδηγεί στο σχηματισμό ανόργανων και οργανικών υποπροϊόντων όπως οι PAHs.³⁴ Οι υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται στη διάρκεια επεξεργασίας του χαρτοπολτού στη διαδικασία της ανακύκλωσης, δημιουργεί συνθήκες κατά τις οποίες συστατικά του ταλλελαίου, καθώς και ολεφινών με περισσότερους από ένα διπλό δεσμό, που υπάρχουν στον χαρτοπολτό, σχηματίζουν πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονανθράκες³⁵.

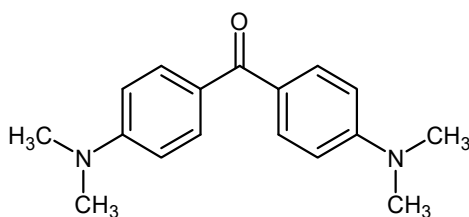
Πτητικές ενώσεις

Η μετανάστευση αυτής της ομάδας ενώσεων μπορεί εύκολα να γίνει αντιληπτή καθώς προκαλεί αλλοίωση στη γεύση των τροφίμων. Μεγάλος αριθμός ενώσεων έχει ανιχνευθεί στον υπερκείμενο χώρο πάνω από χαρτί ή χαρτόνι (αλκάνια, αλκένια, αλδεΐδες, εστέρες, κετόνες, τερπένια κ.α.). Από τις ενώσεις που απαντώνται πιο συχνά είναι η βενζοφαινόνη (BP) και η κετόνη Michler³⁶ καθώς και οι αλδεΐδες, πεντανάλη, επτανάλη, οκτανάλη και εννεανάλη, οι οποίες προκύπτουν από την οξείδωση και την αποικοδόμηση λιπιδίων που εντοπίζονται στο μελάνι των εκτυπώσεων στη συσκευασία, καθώς και βερνίκια ή πρόσθετα που χρησιμοποιούνται κατά τη διάρκεια της παραγωγικής διαδικασίας του χαρτιού. Γενικά, οι πτητικές ενώσεις μειώνονται ανάλογα σε σχέση με τις διαδικασίες που υπόκειται ο χαρτοπολτός με την παρακάτω σειρά:

Χαρτί μηχανικά και χημικά λευκασμένο > χαρτί μη λευκασμένο και χημικά λευκασμένο > χαρτί μη λευκασμένο χημικομηχανικά και λευκασμένο χημικά > χαρτί λευκασμένο χημικά.



BP



Michler's ketone

4.2 Νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τα Υλικά συσκευασίας

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το χαρτί και το χαρτόνι προέρχονται από φυτικές ύλες και ως υλικά συσκευασίας τροφίμων χρησιμοποιούνται σε επαφή κυρίως με ξηρά τρόφιμα³⁷. Οι ουσίες, οι οποίες χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα προκειμένου να βελτιστοποιηθούν οι ιδιότητες του εν λόγω υλικού, είναι πληρωτικά, άμυλο και παράγωγά του, υλικά που βελτιώνουν τις αντοχές όταν το χαρτί βραχεί, βοηθητικά κατακράτησης, βιοκτόνα, φθοριούχα λευκαντικά μέσα, και υλικά λιπόφιλα όπως γράσο για προστασία.

Ως προστατευτικό χρησιμοποιείται η επικάλυψη από λεπτή μεμβράνη (υμένα) πολυμερών υλικών, όπως είναι το πολυαιθυλένιο και κηροί. Στην πλειονότητα των περιπτώσεων όπου το χαρτί χρησιμοποιείται ως υλικό συσκευασίας, στην εξωτερική πλευρά χρησιμοποιούνται μελάνια για τη σήμανση. Κατά την παραλαβή επομένως και την κατεργασία των χαρτιών προκειμένου να ανακυκλωθούν, δεν είναι δυνατός ο διαχωρισμός και η πλήρης απομάκρυνση όλων αυτών των ουσιών, με αποτέλεσμα οι ανακυκλωμένες ίνες να θεωρούνται μείζονες πηγές ουσιών που μεταναστεύουν από το χαρτί στο τρόφιμο^{38,39,40}. Ο τρόπος της επιμόλυνσης τροφίμων αναγνωρίστηκε επισήμως με το ψήφισμα RESAEP (2002) 1 του Συμβουλίου της Ευρώπης που αφορούσε στη χρήση χαρτιού και χαρτονιού που έρχεται σε επαφή με τρόφιμα⁴¹. Στο εν λόγω ψήφισμα απαριθμούνταν μια σειρά από ενώσεις που απαντώνταν σε ανακυκλωμένο χαρτί και χαρτόνι: DIPNs, βενζοφαινόνη, μερικώς υδρογονωμένα τριφαινόλια, διαλύτες, φθαλικές ενώσεις, αζω-χρωστικές, πρωτοταγείς αρωματικές αμίνες και πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες. Ακόμη και το κυματοειδές χαρτόνι, το οποίο συχνά χρησιμοποιείται ως δευτερογενής συσκευασία για τη μεταφορά συσκευασμένων προϊόντων και ως εκ τούτου δεν αναμένεται να έρθει σε άμεση επαφή με τα τρόφιμα, μπορεί να προκαλέσει επιμόλυνση στο τρόφιμο, καθώς οι πτητικές ουσίες του εν λόγω υλικού, είναι πιθανόν να μεταφερθούν μέσω της πρωτογενούς συσκευασίας στα τρόφιμα⁴².

Η Ευρωπαϊκή Ένωση, ευαισθητοποιημένη στον τομέα της ποιότητας των τροφίμων, θέσπισε μια σειρά από νομοθετικές ρυθμίσεις προκειμένου να προστατεύσει τους πολίτες στον τομέα της υγείας και των καταναλωτικών συνηθειών. Οι πιο πρόσφατοι κανονισμοί είναι οι 1935/2004 και 2023/2006.

Η αρχή, η οποία διέπει τον κανονισμό 1935/2004 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 27^{ης} Οκτωβρίου 2004 σχετικά με τα υλικά και τα αντικείμενα που προορίζονται να έρθουν σε επαφή με τρόφιμα, είναι ότι: «κάθε υλικό ή αντικείμενο που

προορίζεται να έρθει σε επαφή άμεσα ή έμμεσα με τρόφιμα πρέπει να είναι επαρκώς αδρανές, ώστε να αποκλείεται η μεταφορά ουσιών στα τρόφιμα σε ποσότητες τέτοιες που να θέτουν σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία ή να επιφέρουν απαράδεκτες τροποποιήσεις στη σύσταση των τροφίμων ή αλλοίωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών της»⁴³.

Όπως αναφέρει ο κανονισμός στο άρθρο 3 για τις γενικές απαιτήσεις, σκοπός είναι «τα υλικά και αντικείμενα, συμπεριλαμβανομένων των ενεργών και των νοημόνων υλικών και αντικειμένων, να κατασκευάζονται σύμφωνα με τους κανόνες ορθής παραγωγής ώστε, υπό τις κανονικές ή προβλεπόμενες συνθήκες χρησιμοποίησής τους, να μην μεταφέρουν στα τρόφιμα συστατικά σε ποσότητα που είναι δυνατόν:

α) να θέσουν σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία ή

β) να επιφέρουν απαράδεκτη τροποποίηση στη σύσταση των τροφίμων ή

γ) να επιφέρουν αλλοίωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών τους»,

καθώς και «η επισήμανση, διαφήμιση και παρουσίαση του υλικού ή αντικειμένου δεν πρέπει να παραπλανά τους καταναλωτές».

Στο παράρτημα του εν λόγω κανονισμού το 9^ο υλικό είναι το χαρτί και το χαρτόνι.

Ειδική μνεία γίνεται και για τα ανακυκλωμένα υλικά, τα οποία πρόκειται να χρησιμοποιηθούν ως υλικά συσκευασίας. Όπως αναφέρεται στον κανονισμό 1935/2004 «η χρήση ανακυκλωμένων υλικών και αντικειμένων θα πρέπει να εννοείται από την Κοινότητα για λόγους προστασίας του περιβάλλοντος, με την προϋπόθεση ότι θα θεσπισθούν αυστηρές απαιτήσεις για την εξασφάλιση της ασφάλειας των τροφίμων και της προστασίας των καταναλωτών. Κατά τη θέσπιση των απαιτήσεων αυτών, θα πρέπει να συνυπολογίζονται τα τεχνολογικά χαρακτηριστικά των διαφόρων ομάδων υλικών και αντικειμένων».

Ο κανονισμός 2023/2006 έχει ως αντικείμενο να ορίσει «τους κανόνες ορθής πρακτικής παραγωγής (ΟΠΠ) για τις ομάδες υλικών και αντικειμένων που περιλαμβάνονται στο παράρτημα I του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1935/2004 και τους συνδυασμούς αυτών των υλικών και αντικειμένων ή τα ανακυκλωμένα υλικά και αντικείμενα που μπορούν να χρησιμοποιούνται σε αυτά τα υλικά και αντικείμενα».

4.2.1 Βιομηχανική Κατευθυντήρια Οδηγία για τη συμμόρφωση των υλικών από χαρτί & χαρτόνι που προορίζονται για επαφή με τρόφιμα (Industry Guideline for the Compliance of Paper & Board Materials and Articles for Food Contact)

Στους κανονισμούς της Ευρωπαϊκής Ένωσης που αφορούν τα υλικά συσκευασίας τα οποία έρχονται σε άμεση επαφή με τα τρόφιμα, βαρύτητα έχει δοθεί κυρίως στα πλαστικά υλικά, αφήνοντας έτσι νομικό κενό όσον αφορά το χαρτί και το χαρτόνι. Δεν υπάρχει, λοιπόν, κάποια ευρωπαϊκή οδηγία ή κανονισμός, όπου να αναφέρονται ποιοί επιμολυντές πρέπει να ελέγχονται στο χαρτί και από ποιά όρια συγκεντρώσεων και πάνω δεν δύναται να χρησιμοποιηθεί ως υλικό άμεσης συσκευασίας. Το «κενό» αυτό προσπάθησαν να το καλύψουν οι CEFIC (Ευρωπαϊκό Συμβούλιο Χημικής Βιομηχανίας), CEPI (Ευρωπαϊκή Συνομοσπονδία Βιομηχανιών Χαρτιού), CITPA (Διεθνής Συνομοσπονδία Τροποποίησης Χαρτιού και Χαρτονιού στην Ευρώπη) και FPE (Ευέλικτη Συσκευασία στην Ευρώπη)⁴⁴.

Το Μάρτιο του 2010 εκδόθηκε από κοινού από τους παραπάνω οργανισμούς ο πρώτος βιομηχανικός οδηγός που αφορούσε στη συμμόρφωση προϊόντων από χαρτί και χαρτόνι που προορίζονται για χρήση σε επαφή με τα τρόφιμα («Industry Guideline for the Compliance of Paper & Board Materials and Articles for Food Contact»). Ο εν λόγω οδηγός είχε ως στόχο να εναρμονίσει τις εταιρίες παραγωγής χάρτου με τον κανονισμό 1935/2004 της ΕΚ. Η σύνταξη του οδηγού έγινε λαμβάνοντας υπόψη τη φύση του χαρτιού που έρχεται σε επαφή με τα τρόφιμα, δίνοντας βαρύτητα κυρίως:

1. Το χαρτί και το χαρτόνι να συνίστανται κυρίως (περίπου κατά 99%) από ίνες κυτταρίνης, φυσικώς απαντώμενα αμέταλλα, όπως ανθρακικό ασβέστιο και φυσικά πολυμερή όπως άμυλο. Η κυτταρίνη, καθώς έχει ήδη αναφερθεί, αποτελεί ένα φυσικό πολυμερές με δομική μονάδα τη γλυκόζη. Οι ιδιότητες, οι οποίες απαιτούνται από ένα συγκεκριμένο είδος χαρτιού, επιτυγχάνονται με την προσθήκη χημικών, που στις περισσότερες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται σε ποσοστό μικρότερο από 1%w/w. Υπάρχουν δύο κατηγορίες χημικών πρόσθετων:

- Λειτουργικά πρόσθετα, με σκοπό να παραμένουν στο χαρτί και στο χαρτόνι προκειμένου να επιτευχθεί ένα τεχνικό αποτέλεσμα.
- Χημικά πρόσθετα, με σκοπό την επιτάχυνση και την αποτελεσματική βελτιστοποίηση της παραγωγικής διαδικασίας. Αυτές οι χημικές ουσίες δεν

προορίζονται να παραμείνουν στο χαρτί και στο χαρτόνι και συνήθως εκπλένονται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας κατασκευής χαρτιού.

2. Το χαρτί και το χαρτόνι, που προορίζονται για χρήση σε άμεση επαφή με τα τρόφιμα, συμπεριφέρονται διαφορετικά από το πλαστικό, στο οποίο έχουν επικεντρωθεί οι περισσότερες νομοθετικές διατάξεις μέχρι σήμερα. Για παράδειγμα:

- Η έκθεση των καταναλωτών είναι μικρή λόγω της χαμηλής αναλογίας της ως προς το σύνολο των συσκευασιών που έρχονται σε άμεση επαφή με τρόφιμα (η κύρια χρήση του είναι σε επαφή με ξηρά τρόφιμα).
- Η παραγωγική τους διαδικασία είναι εντελώς διαφορετική σε σύγκριση με αυτή των πλαστικών.
- Το κύριο πολυμερές στη σύστασή τους είναι η κυτταρίνη, της οποίας η βασική δομική μονάδα είναι η β-γλυκόζη, για την οποία δεν αναφέρονται ανεπιθύμητες ενέργειες στην ανθρώπινη υγεία.
- Οι πρότυπες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τη μετανάστευση ουσιών από πλαστικά υλικά δεν μπορούν εύκολα να εφαρμοστούν ή δεν είναι κατάλληλες για τον αντίστοιχο έλεγχο σε χαρτί και χαρτόνι.

Για τους παραπάνω λόγους η θεσμοθέτηση οδηγιών, μεθόδων και ελέγχων του χαρτιού και χαρτονιού, το οποίο πρόκειται να έρθει σε άμεση επαφή με τρόφιμα χρησιμοποιώντας το ως υλικό προσέγγισης, μέχρι στιγμής δεν είναι και η πιο ολοκληρωμένη. Η ήδη ευρέως χρησιμοποιούμενη σύσταση No XXXVI της γερμανικής BfR⁴⁵ θέτει όρια και είναι πιο κατάλληλη προκειμένου να χρησιμοποιηθεί για τη θεσμοθέτηση οδηγιών και μεθόδων ελέγχου. Η Recommendation αναφέρεται και σε οδηγίες άλλων χωρών, όπως για παράδειγμα στη Γαλλική «Guide de Bonnes Pratiques» και στη μετρολογία της «Industry Guideline for the Compliance of Paper & Board Materials and Articles for Food Contact», η οποία βασίζεται στη σύσταση της BfR.

Στον εν λόγω οδηγό, εκτός από τα προτεινόμενα όρια για τους επιμολυντές στο χαρτόνι, αναφέρονται και όρια που προτείνονται σχετικά με τη μετανάστευση των επιμολυντών από το χαρτόνι στο τρόφιμο, ώστε να είναι ασφαλές για τη χρήση του σε άμεση επαφή με τρόφιμα (Πίνακας 3).

Πίνακας 3. Προτεινόμενα όρια για τη χρήση χαρτιού ως υλικό συσκευασίας σε άμεση επαφή με τρόφιμα σύμφωνα με τον «Industry Guideline for the Compliance of Paper & Board Materials and Articles for Food Contact», Μάρτιος 2010.

Ουσία	Όριο σε τρόφιμο	Δοκιμή σε χαρτί και χαρτόνι	Σχόλια
	SML (mg/kg)	Όριο	
Κάδμιο	-	0,5 mg/kg	#
Μόλυβδος	-	3,0 mg/kg	#
Υδράργυρος	-	0,3 mg/kg	#
Πενταχλωροφαινόλη	-	0,15 mg/kg	
Αντιμικροβιακές ουσίες	-	Καμία αποδέσμευση σε ποσότητες οι οποίες έχουν αντιμικροβιακή δράση.	
Κετόνη Michler's	0,01 (μη ανιχνεύσιμο)	0,0016 mg/dm ²	♦
4,4- δι (διαθυλαμινο) βενζοφαινονη (DEAB)	0,01 (μη ανιχνεύσιμο)	0,0016 mg/dm ²	# ♦
Αζωχρωστικές	-	0,1 mg/kg ως αρωματική αμίνη (μη ανιχνεύσιμο)	# ♦
Βαφές και χρωστικές	-	καμία έκχυση	#
Φθορίζουσες λευκαντικές ύλες (FWA's)	-	καμία έκχυση	#
Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (PAH's)	0,01 (μη ανιχνεύσιμο)	0,0016 mg/dm ²	♦
Διβουτυλοφθαλικός εστέρας (DBP)	0,3	0,05 mg/dm ²	♦
Δι(2-αιθυλοεξά)φθαλικός εστέρας (DEHP)	1,5	0,25 mg/dm ²	♦
Δισοβούτυλοφθαλικός εστέρας (DiBP)	0,5 (βρεφικές τροφές)	0,08 mg/dm ²	♦
	1,0 (άλλες τροφές)	0,17 mg/dm ²	♦
DBP + DiBP	0,5 (βρεφικές τροφές)	0,08 mg/dm ²	♦
	1,0 (άλλες τροφές)	0,17 mg/dm ²	♦
Βενζυλοβουτυλοφθαλικός εστέρας (BBP)	30	5 mg/dm ²	♦
Δισοεννιανοφθαλικός εστέρας (DINP)	9	1,5 mg/dm ²	♦
Δισοδεκανοφθαλικός εστέρας (DIDP)	9	1,5 mg/dm ²	♦
Βενζοφαινόνη	0,6	0,1 mg/dm ²	♦
Βενζοφαινόνη + υδροξυ-βενζοφαινόνη + 4-μεθυλοβενζοφαινόνη	0,6	0,1 mg/dm ²	
Δισοπροπιλοναφθαλένια (DIPN)	-	Όσο χαμηλότερα είναι τεχνικά εφικτό	♦
Bisphenol A	0,6	0,1 mg/dm ²	# ♦

Ουσίες, οι οποίες στη στήλη σχόλια έχουν το σύμβολο ♦ εντοπίζονται μόνο σε ανακτημένο χαρτί και δεν χρειάζεται να ελεγχθεί για αυτές χαρτί ή χαρτόνι που παρασκευάζεται από παρθένες ίνες.
Ουσίες, οι οποίες στη στήλη σχόλια έχουν το σύμβολο #, χρειάζεται να ελεγχθούν μόνο εάν πρόκειται το χαρτί ή το χαρτόνι να χρησιμοποιηθεί σε επαφή με τρόφιμο με υψηλό ποσοστό υγρασίας και/ή λιπαρό τρόφιμο.

Το Σεπτέμβριο το 2012 δημοσιοποιήθηκε η δεύτερη έκδοση του βιομηχανικού οδηγού που αφορούσε στη συμμόρφωση προϊόντων από χαρτί και χαρτόνι που έρχονται σε επαφή με τα τρόφιμα. Στον οδηγό αυτό ο Πίνακας 3 έχει τροποποιηθεί και παρατίθεται παρακάτω (Πίνακας 4).

Πίνακας 4. Προτεινόμενα όρια για τη χρήση χαρτιού ως υλικό συσκευασίας σε άμεση επαφή με τρόφιμα σύμφωνα με τον «Industry Guideline for the Compliance of Paper & Board Materials and Articles for Food Contact», 2η έκδοση Σεπτέμβριος 2012.

Ουσία	Όριο σε τρόφιμο	Δοκιμή σε χαρτί και χαρτόνι	Σχόλια
	SML (mg/kg)	Όριο	
Κάδμιο	-	0,5 mg/kg	#
Μόλυβδος	-	3,0 mg/kg	#
Υδράργυρος	-	0,3 mg/kg	
Πενταχλωροφαινόλη	-	0,15 mg/kg	
Αντιμικροβιακές ουσίες	-	Καμία αποδέσμευση σε ποσότητες οι οποίες έχουν αντιμικροβιακή δράση.	
Κετόνη Michler's	0,01 (μη ανιχνεύσιμο)	0,0016 mg/dm ²	# ♦
4,4- δι (διαιθυλαμινο) βενζοφαινονη (DEAB)	0,01 (μη ανιχνεύσιμο)	0,0016 mg/dm ²	# ♦
Αζωχρωστικές ^a	-	0,1 mg/kg ως αρωματική αμίνη ^b (μη ανιχνεύσιμο)	#
Βαφές και χρωστικές ^c	-	καμία έκχυση	#
Φθορίζουσες λευκαντικές ύλες (FWA's) ^c	-	καμία έκχυση	#
Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (PAH's)	0,01 (μη ανιχνεύσιμο)	0,0016 mg/dm ² ^d	♦
Δι- <i>n</i> -βουτυλοφθαλικός εστέρας (DBP)	0,3	0,05 mg/dm ²	♦
Διαιθυλοεξαφθαλικός εστέρας (DEHP)	1,5	0,25 mg/dm ²	♦
Δισοβούτυλοφθαλικός εστέρας (DiBP)	0,3	0,05 mg/dm ²	♦
Σύνολο DBP + DiBP	0,3	0,05 mg/dm ²	♦
Βενζυλοβουτυλοφθαλικός εστέρας (BBP)	30	5 mg/dm ²	♦
Δισοεννιανοφθαλικός εστέρας (DINP)	9	1,5 mg/dm ²	♦
Δισοδεκανοφθαλικός εστέρας (DIDP)	9	1,5 mg/dm ²	♦
Βενζοφαινόνη	0,6	0,1 mg/dm ²	♦
Βενζοφαινόνη + υδροξυ-βενζοφαινόνη + 4-μεθυλοβανζοφαινόνη	0,6	0,1 mg/dm ²	
Δισοπροπυλοναφθαλένια (DIPN)	-	Όσο χαμηλότερα είναι τεχνικά εφικτό	♦
Bisphenol A	0,6	0,1 mg/dm ²	# ♦
Ουσίες, οι οποίες στη στήλη σχόλια έχουν το σύμβολο ♦ εντοπίζονται μόνο σε ανακτημένο χαρτί και δεν χρειάζεται να ελεγχθεί για αυτές χαρτί ή χαρτόνι που παρασκευάζεται από παρθένες ίνες.			
Ουσίες, οι οποίες στη στήλη σχόλια έχουν το σύμβολο #, χρειάζεται να ελεγχθούν μόνο εάν πρόκειται το χαρτί ή το χαρτόνι να χρησιμοποιηθεί σε επαφή με υγρασία και/ή λιπαρό τρόφιμο.			
^a Έλεγχος για αζωχρωστικές στο παρθένο χαρτί χρειάζεται μόνον εφόσον προστίθενται στον πολύτο παρθέτων ινών κατά την παραγωγή.			
^b Σύνολο αμινών, οι οποίες αναφέρονται στο Παράρτημα XVII Προσάρτημα 8 Κανονισμού ΕΚ 1907/2006 ⁴⁶ (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ XX).			
^c Έλεγχος απαιτείται μόνο εφόσον βαφές/ χρωστικές/ λευκαντικές ύλες προστίθενται.			
^d Άθροισμα PAHs που αναφέρονται (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ XX). Μέθοδος για της PAHs που προετοιμάζεται, αναφέρεται στο CEN/TC172/WG3.			

Η κύρια διαφορά που παρουσιάζεται σε αυτόν τον πίνακα, σε σύγκριση με αυτόν της πρώτης έκδοσης, είναι ότι στους φθαλικούς εστέρες DiBP και στο σύνολο DBP+BiBP δεν διακρίνονται τα τρόφιμα σε βρεφικές τροφές και τροφές για ενήλικες, αλλά προτείνεται ένα όριο για τις τροφές συνολικά.

Το χαρτόνι χρησιμοποιείται κυρίως για την αποθήκευση ξηράς τροφής και ως υλικό συσκευασίας έρχεται σε άμεση επαφή με τρόφιμα. Τα ρευστά τρόφιμα, όπως είναι φυσικό, με

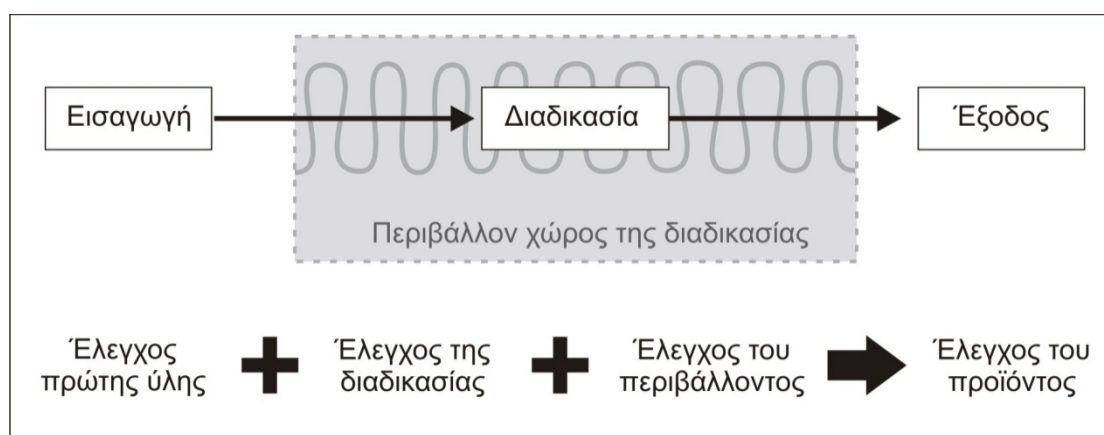
την πάροδο του χρόνου θα μουςκέψουν το χαρτόνι και θα προκληθεί διάρρηξη της συσκευασίας, οπότε δεν προτιμώνται.

4.2.2 Οδηγός ορθής πρακτικής παραγωγής

Good Manufacturing Practice

Στην κανονισμό 1935/2004 για τα υλικά που πρόκειται να έρθουν σε επαφή με τα τρόφιμα, ορίζεται ο «Οδηγός Ορθής Πρακτικής Παρασκευής» (Good Manufacturing Practice, GMP). Επειδή στον κανονισμό ο GMP ισχύει για όλους τους τύπους των υλικών που πρόκειται να έρθουν σε επαφή με τρόφιμα, υπάρχει η ανάγκη για πιο συγκεκριμένες κατευθυντήριες οδηγίες σχετικά με την εφαρμογή του σε κάθε τομέα της μεταποίησης. Για το λόγο αυτό το Σεπτέμβριο του 2010 δημοσιοποιήθηκε από τον CEPI ο «Good Manufacturing Practice Guide of Paper and Board for Food Contact» (Οδηγός ορθής πρακτικής παραγωγής χαρτιού και χαρτονιού που προορίζεται για επαφή με τρόφιμα), προκειμένου να δοθούν κατευθυντήριες οδηγίες για τις πρακτικές που πρέπει να εφαρμόζονται για τη μεταποιητική βιομηχανία χαρτιού και χαρτονιού.

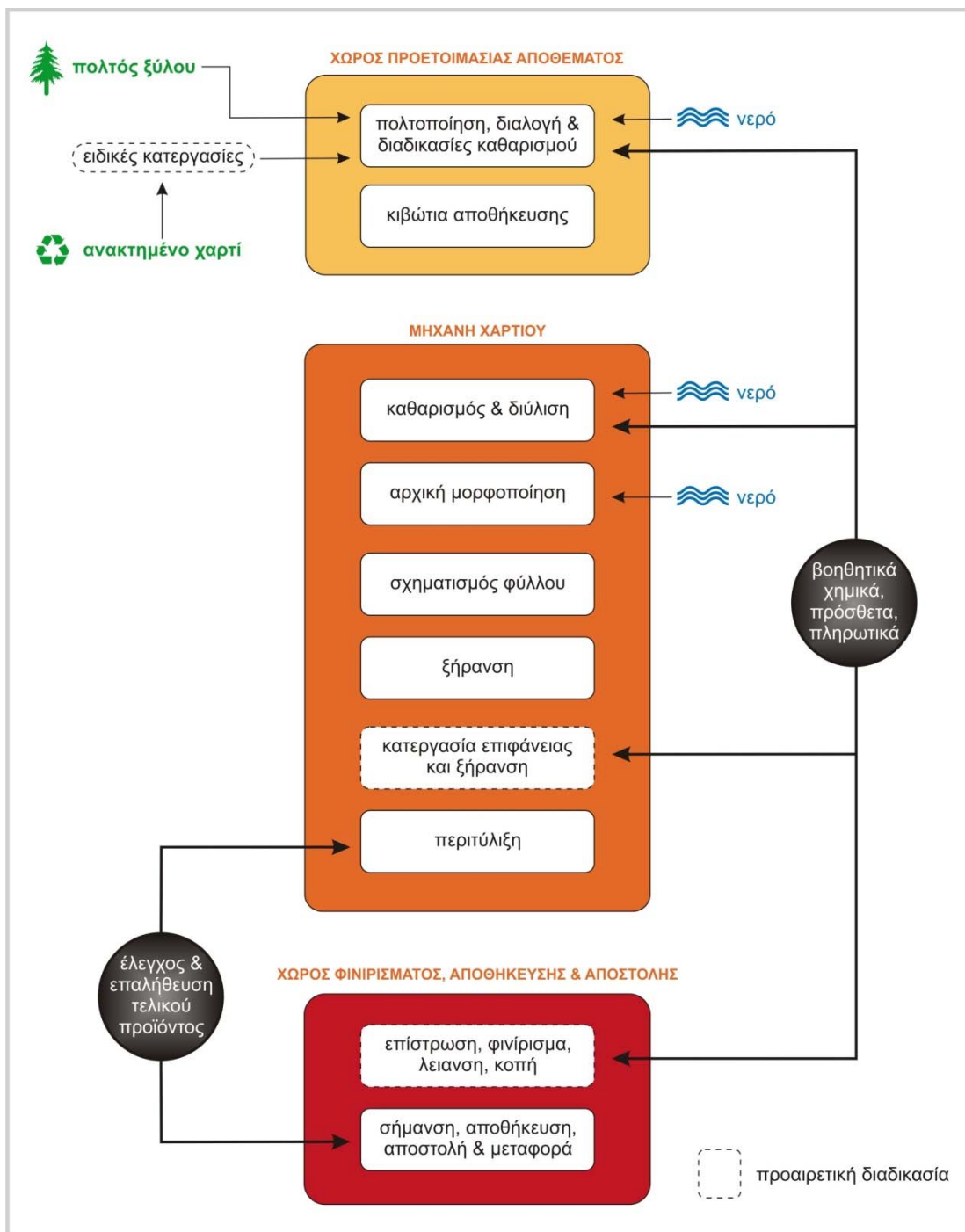
Ένα τεκμηριωμένο σύστημα διαχείρισης ποιότητας, όπως το ISO 9001 ή κάποιο παραπλήσιο και ισοδύναμο, αποτελεί τη βάση για τις διαδικασίες και οδηγίες που σχετίζονται με τον κανονισμό GMP και τις συγκεκριμένες απαιτήσεις που υπάρχουν για τα υλικά συσκευασίας τροφίμων. Το σύστημα διαχείρισης θα πρέπει να ελεγχθεί και αν χρειαστεί να αναθεωρηθεί και να τροποποιηθεί ώστε να εναρμονιστεί με τον οδηγό, ώστε να εξασφαλιστούν οι ποιοτικές απαιτήσεις που σχετίζονται με την εφαρμογή του στη συσκευασία τροφίμων.



Σχήμα 8: Αρχές ελέγχου μιας παραγωγικής διαδικασίας

Το σημείο εκκίνησης για την εφαρμογή του GMP σε ένα εργοστάσιο χαρτιού και χαρτονιού,

είναι η εκτέλεση μιας ανάλυσης κινδύνου. Ο έλεγχος των πρώτων υλών κατά την παραλαβή τους καθώς και ο έλεγχος της κύριας διαδικασίας και των παράπλευρων εργασιών στον περιβάλλοντα χώρο γύρω από την κύρια διαδικασία, είναι σημεία στα οποία πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη βαρύτητα ώστε να παράγεται το επιθυμητό προϊόν ποιοτικά αποδεκτό (Σχήμα 8).



Σχήμα 9. Διαδικασίες παραγωγής που πρέπει να ακολουθούνται σύμφωνα με τον GMP από τον CEPI.

Το αποτέλεσμα της ανάλυσης κινδύνου θα καθορίσει τα μέτρα που πρέπει να ληφθούν, για να εφαρμοστούν στο σύστημα διαχείρισης. Η ανάλυση κινδύνου θα πρέπει να λαμβάνει υπόψη τις συνθήκες στον τόπο παραγωγής και τη χρήση του τελικού προϊόντος.

Στο σχήμα 9 παρατίθενται σχηματικά οι διαδικασίες που πρέπει να ακολουθούνται σύμφωνα με τον GMP από τον CEPI.

4.3 Ελληνική Νομοθεσία

Στην Ελλάδα ό,τι σχετίζεται με τα τρόφιμα (ορισμοί, αποθήκευση, διάθεση, έλεγχοι) ορίζεται νομοθετικά από τον *Κώδικα Τροφίμων και Ποτών* (ΚΤΠ). Ο αρμόδιος φορέας, ο οποίος είναι υπεύθυνος για το σχετικό νομοθέτημα είναι το *Γενικό Χημείο του Κράτους – Ανώτατο Χημικό Συμβούλιο* (ΓΧΚ-ΑΧΣ). Το νομοθέτημα κωδικοποιήθηκε με την ΑΧΣ 3000/70 (ΦΕΚ Β' 677/24.8.1971). Κωδικοποιήθηκε και μεταγλωττίστηκε στην δημοτική γλώσσα με την ΑΧΣ 1100/87. Ο νόμος υπεγράφη της 09.09.1987 και τέθηκε σε ισχύ με τη δημοσίευσή του στο ΦΕΚ Β' 788/31.12.1987.

Από τις 31.12.1987, οπότε και ετέθη σε ισχύ ο ΚΤΠ, μέχρι και σήμερα αρκετά άρθρα του είτε τροποποιήθηκαν, είτε καταργήθηκαν, είτε προστέθηκαν νέα, προκειμένου να προσαρμόζεται στις ανάγκες και τις απαιτήσεις ώστε να προστατεύει και να προφυλάσσει τους καταναλωτές.

Στον ΚΤΠ γίνεται αναφορά και στο χαρτί ως υλικό συσκευασίας τροφίμων. Συγκεκριμένα στο *Κεφάλαιο II* με τίτλο «Υλικά και Αντικείμενα που προορίζονται να έλθουν σε επαφή με Τρόφιμα» στο *Άρθρο 21*, το οποίο αντικαταστάθηκε με την ΑΧΣ 1787/90 (ΦΕΚ Β' 348/24.5.91), με τίτλο «Γενικοί όροι χρήσης – Επισήμανση» στην *Παράγραφο 1^α*, αναφέρει:

«Το παρόν άρθρο ισχύει για υλικά και αντικείμενα που, ως τελικά προϊόντα, προορίζονται να έλθουν ή βρίσκονται σ' επαφή με τρόφιμα, σύμφωνα με τον προορισμό τους, εφεξής καλούμενα 'υλικά και αντικείμενα'».

ενώ στην *Παράγραφο 4*:

«Κατάλογος των κατηγοριών των υλικών και αντικειμένων περιλαμβάνεται στο *Παράρτημα Ι*».

και στο *Παράρτημα Ι* το τέταρτο κατά σειρά υλικό που αναφέρεται ως υλικό συσκευασίας τροφίμων είναι το «*Χαρτί και χαρτόνι*».

Στο Άρθρο 24, όπως αυτό τίθεται σε ισχύ από τις 16.12.2004 μετά την τελευταία

τροποποίηση με την ΑΧΣ 478/2003 (ΦΕΚ Β' 1868/16.12.2004) και τίτλο «Χαρτί συσκευασίας», καθορίζονται οι όροι για την «Αποθήκευση-Συσκευασία Τροφίμων» και αναφέρονται τα παρακάτω:

1. Το χαρτί συσκευασίας και περιτυλίγματος τροφίμων (οποιασδήποτε μορφής και ποιότητας, απλό, αδιάβροχο, από αναγεννημένη κυτταρίνη – CELLOPHANE) πρέπει, εφόσον έρχεται σε επαφή με τα τρόφιμα, να πληροί όλους τους όρους που ρητά αναφέρονται στα άρθρα 9 και 21.

2. Απαγορεύεται η τοποθέτηση τροφίμων μέσα σε χαρτί τυπωμένο με μαύρο χρώμα (εφημερίδες). Δεν θεωρείται τυπωμένο το χαρτί που φέρει από την μια επιφάνεια αυτού επιγραφές που αφορούν τον πωλητή ή το τρόφιμο.

3. Απαγορεύεται η χρησιμοποίηση άλλου χαρτιού εκτός από καινούριο, χρώματος λευκού ή αργυρού ή χρωματισμένου με αβλαβείς χρωστικές.

4. Απαγορεύεται η μεταφορά χρώματος από το χαρτί συσκευασίας στα τρόφιμα, είτε αυτή είναι άμεσα ορατή είτε ανιχνευόμενη.

5. Επιτρέπεται η χρησιμοποίηση χαρτιού επιστρωμένου με επιτρεπόμενες πλαστικές ύλες για συσκευασία των αντιστοίχων τροφίμων, μόνον εφόσον αυτό ρητά επιτρέπεται στα επιμέρους Κεφάλαια του παρόντα Κώδικα, διαφορετικά, μετά από έγκριση του Α.Χ.Σ.

6. Για τη συσκευασία νωπού γάλακτος, χυμών φρούτων και άλλων υγρών τροφίμων, επιτρέπεται η χρησιμοποίηση χαρτιού με τους παρακάτω όρους: α) Το χαρτί να προέρχεται από χημικά καθαρό πολτό χωρίς επιβάρυνση με γαιώδεις ουσίες, ή, εφόσον λόγω ειδικής κατασκευής του είναι απαραίτητο, να μην περιέχει βαρυτίνη (θειικό βάριο), ασβεστίτη ή άλατα βαρέων μετάλλων.

(β) Η εξωτερική επιφάνεια πρέπει να είναι επιστρωμένη με καθαρή παραφίνη ή πλαστικό βερνίκι.

(γ) «Η εσωτερική επιφάνεια πρέπει να είναι επικαλυμμένη με λεπτό φύλλο καθαρού αλουμινίου σύμφωνα με τους όρους του άρθρου 22, μέρος Α, παρ. 1,» στο οποίο έχει επικολληθεί λεπτό φύλλο πολυαιθυλενίου ή πρέπει να είναι απλά επικαλυμμένη με

λεπτό φύλλο πολυαιθυλενίου χωρίς την παρεμβολή φύλλου από αργίλιο.

7. Επιτρέπεται η χρησιμοποίηση χάρτου επιστρωμένου με πολυμερή, συμπολυμερή και μείγματά τους από βινυλοχλωρίδιο ή και βινυλιδενοχλωρίδιο σε ποσοστό μικρότερο ή ίσο των 50 mg/dm² συνολικό επί της όψεως που βρίσκεται σε επαφή με το τρόφιμο.

8. «Απαγορεύεται η περιεκτικότητα σε κάδμιο, μόλυβδο, υδράργυρο και πενταχλωροφαινόλη του χαρτιού και χαρτονιού που έρχεται σε επαφή με τα τρόφιμα, να υπερβαίνει τα ακόλουθα όρια:

- Κάδμιο 0,002 mg/dm² χαρτιού και χαρτονιού
- Μόλυβδος 0,003 mg/dm² χαρτιού και χαρτονιού
- Υδράργυρος 0,002 mg/dm² χαρτιού και χαρτονιού
- Πενταχλωροφαινόλη 0,15mg/kg χαρτιού και χαρτονιού

Τα όρια δεν ισχύουν για τις επιστρώσεις από πλαστικό ή άλλο υλικό όπως αλουμίνιο, κηρούς και παραφίνες, για χαρτιά φίλτρων και χαρτιά ή χαρτόνια που έρχονται σε επαφή αποκλειστικά με ξηρά τρόφιμα ή τρόφιμα τα οποία πριν τη χρήση τους θα αποφλοιωθούν, ξεφλουδιστούν ή πλυθούν.

Όταν τα υλικά και αντικείμενα συνίστανται από ένα ή περισσότερα στρώματα, αποκλειστικά ή όχι αποκλειστικά από χαρτί και χαρτόνι, για κάθε στρώμα που αποτελείται από χαρτί ή χαρτόνι ισχύουν τα ανωτέρω όρια».

Ιδιαίτερη σημασία πρέπει να δοθεί στην *Παράγραφο 3* του εν λόγω Άρθρου, καθότι απαγορεύει τη χρησιμοποίηση άλλου χαρτιού εκτός από καινούριου, συνεπώς στην Ελλάδα το ανακυκλωμένο χαρτί δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί, σύμφωνα με την ελληνική νομοθεσία, ως υλικό συσκευασίας τροφίμων.

5 Μέθοδοι προσδιορισμού ίνας

Κατά τη διάρκεια μιας δοκιμής, παγκοσμίως ακολουθείται η αρχή πως οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται πρέπει να είναι αναγνωρισμένες και επικυρωμένες (πχ EN, ISO ή ισοδύναμες), εφόσον είναι διαθέσιμες. Εάν ωστόσο πρότυπες μέθοδοι δεν είναι διαθέσιμες, τότε πρέπει να χρησιμοποιούνται μέθοδοι με ακρίβεια, διακριτική ικανότητα και υψηλή ευαισθησία.

Στον GMP που εκδόθηκε το Σεπτέμβριο του 2012, προκειμένου να επιτευχθούν τα όρια που προτείνονται για την ανίχνευση επιμολυντών στο χαρτί, παρατίθενται μια σειρά από προτεινόμενες αναλυτικές μεθόδους, οι οποίες φαίνονται παρακάτω. Για ουσίες για τις οποίες δεν υπάρχει διαπιστευμένη μέθοδος αναφέρονται βιβλιογραφικές αναφορές ως οδηγία μετρολογίας που μπορεί να εφαρμοστούν, μέχρις ότου αναπτυχθούν και επικυρωθούν νέες διαπιστευμένες μέθοδοι.

EN 645	Προετοιμασία εκχυλίσματος κρύου νερού
EN 647	Προετοιμασία εκχυλίσματος ζεστού νερού
EN 15519	Προετοιμασία εκχυλίσματος οργανικού διαλύτη
EN 14338	Συνθήκες για τον προσδιορισμό της μετανάστευσης από το χαρτί και το χαρτόνι με τη χρήση τροποποιημένου πολυφαινολικού οξειδίου (MPPO) ως προσομοιωτή
EN 12498	Προσδιορισμός καδμίου, μολύβδου και χρωμίου σε υδατικό εκχύλισμα
EN 12497	Προσδιορισμός υδραργύρου σε υδατικό εκχύλισμα
EN ISO 15320	Προσδιορισμός πενταχλωροφαινόλης σε υδατικό εκχύλισμα
EN 1104	Προσδιορισμός μεταφοράς αντιμικροβιακών συστατικών
Amtliche sammlung von untersuchungsverfahren nach §35 LFBG, Methode L 00-00-6	Πρωτοταγείς αρωματικές αμίνες
EN 646	Προσδιορισμός αντοχής χρώματος σε χρωστικά λευκασμένο χαρτί
EN 648	Προσδιορισμός αντοχής χρώματος σε λευκασμένο χαρτί από φθορίζουσες ουσίες
CEN υπό προετοιμασία	PAH's
Aurela, B et. Al; Phtalates in paper and board packagings and	Φθαλικοί εστέρες

their migration into Tenax and sugar. Food Additives and Contaminants 16:12 (1999)	
Castle, L. et.al Food Additives and Contaminants, 1997, Vol.14, No.1, 45-52 Migration studies from paper and board packaging materials.Part 2; Survey for residues of dialkylamino benzophenone UV-cured ink photoinitiators	Κετόνη Michler's & 4,4- δι (διαιθυλαμινο) βενζοφαινόνη
Castle, L. et.al Deutsche Lebensmittel.Rundschau, 91 Jahrg., Heft 3, 1995 Studies on functional barriers to migration. 1. Transfer of benzophenone from printed paperboard to microwaved food	Βενζοφαινόνη
CEN/TS 13130-13 (pre-standard)	Materials and articles in contact with foodstuffs – Plastics substances subject to limitation – Part 13: Determination of 2,2-bis (4-hydroxyphenyl)propane (Bisphenol A) in food simulants.

Παγκοσμίως η έρευνα κινείται προς την κατεύθυνση της ανάπτυξης νέων μεθόδων όλο και πιο ευαίσθητων με χαμηλότερα όρια ανιχνευσιμότητας και μεγαλύτερη ευαισθησία.

Στα επόμενα κεφάλαια παρατίθενται οι επικρατέστερες μέθοδοι ως προς την ανάκτηση και ανίχνευση τέτοιων ουσιών.

5.1 Μέθοδοι ανάκτησης ουσιών

Προκειμένου να ανακτηθούν μια σειρά από ουσίες και στη συνέχεια να προσδιοριστούν ποιοτικά και ποσοτικά, γίνεται συνήθως χρήση της πιο ευρέως διαδεδομένης τεχνικής, της *Εκχύλισης*. Πρόκειται για μία τεχνική διαχωρισμού που βασίζεται στην ισορροπία κατανομής μιας ουσίας μεταξύ δύο φάσεων, που αναμιγνύονται ελάχιστα μεταξύ τους. Η ευρύτητα της χρήσης της έγκειται στην απλότητα της μεθοδολογίας, την ταχύτητα, την ευελιξία και τη δυνατότητα εφαρμογής της σε δείγματα που περιέχουν ουσίες, την ανάλυση, είτε ιχνών είτε μεγάλων ποσοτήτων. Ορίζεται ως η κατανομή μιας ουσίας Α από μία φάση (1) στην οποία είναι διαλυμένη ή σε διασπορά σε μία άλλη φάση (2). Η αρχή της βασίζεται στο ότι μία ουσία, η οποία είναι διαλυτή σε δύο μέσα που δεν αναμιγνύονται μεταξύ τους, θα κατανεμηθεί μεταξύ των δύο με σταθερή αναλογία, η οποία καθορίζεται από τον συντελεστή κατανομής, *K*, και εκφράζεται συνήθως ως ο λόγος της συγκέντρωσης της εκχυλιζόμενης ουσίας στο ένα μέσο με την συγκέντρωση της ουσίας στο άλλο μέσο. Οι πιο γνωστές

τεχνικές στις οποίες εφαρμόζεται η αρχή της μεθόδου της εκχύλισης αναφέρονται στη συνέχεια:

5.1.1 Μικροεκχύλιση δια της στερεάς φάσης, SPME (Solid-Phase MicroExtraction)

Η SPME είναι μία τεχνική η οποία αναπτύχθηκε για την προετοιμασία του δείγματος της ανάλυσης, είτε αυτή γίνεται σε εργαστήριο, είτε κατά τη διάρκεια επιτόπιου ελέγχου. Πρόκειται για μία τεχνική εκχύλισης κατά την οποία είναι αναγκαία ελάχιστη ποσότητα από το δείγμα από το οποίο επιθυμείται η εκχύλιση ουσιών είναι. Συνήθως το δείγμα εκτίθεται σε κλειστό δοχείο και σε υλικό (το οποίο λόγω του λεπτού σχήματος καλείται ίνα) με όσο το δυνατόν εκλεκτικές προσροφητικές ιδιότητες για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Η εν λόγω τεχνική μικροεκχύλισης έχει τις ρίζες της στις αρχές της δεκαετίας του '90 και ο ερευνητής που την εισήγαγε στην αναλυτική χημεία είναι ο Καθηγητής Janusz Pawliszyn από το Πανεπιστήμιο του Waterloo στο Οντάριο του Καναδά⁴⁷. Η μέθοδος αυτή περιγράφεται σε πληθώρα επιστημονικών άρθρων και βιβλίων^{48,49,50,51,52} και η εφαρμογή της στη δειγματοληψία ενός μεγάλου εύρους αναλυτών από αέρια, υγρά και στερεά υποστρώματα ποικίλης σύνθεσης, έχει τύχει τεράστιας απήχησης.⁵³

Η κατασκευή μια συσκευής SPME είναι απλή και αποτελείται από μία ίνα από διοξείδιο του πυριτίου επικαλυμμένη από ένα λεπτό στρώμα (5-100 μm) κατάλληλου προσροφητικού πολυμερικού υλικού ή ακινητοποιημένου υγρού. Η επικαλυμμένη ίνα είναι τοποθετημένη μέσα σε μία βελόνα, και ο μηχανισμός της είναι αντίστοιχος μιας σύριγγας. Η SPME μπορεί να χρησιμοποιηθεί για άμεση εκχύλιση αναλυτών από αέρια και υγρά μέσα, με εμβάπτιση της ίνας εντός αυτών. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί και για άμεση εκχύλιση, προκειμένου να αναλυθεί η σύσταση υγρών και στερεών δειγμάτων, με προσρόφηση των ουσιών από τον υπερκείμενο χώρο του δείγματος (Head Space-SMPE, HS-SPME). Μετά την εκχύλιση των δειγμάτων η ίνα τοποθετείται στον εισαγωγέα κατάλληλου αναλυτικού οργάνου όπου εκροφώνται οι προσροφημένοι στην ίνα αναλύτες⁵⁴. Η SPME βασίζεται στο μηχανισμό κατανομής και την αποκατάσταση ισορροπίας μεταξύ της ανίχνευσης του αναλύτη και του δείγματος. Σε αυτού του είδους τις περιπτώσεις το τελικό αποτέλεσμα επηρεάζεται από δύο παραμέτρους: τον συντελεστή κατανομής μεταξύ του δείγματος και του προσροφητικού υλικού, K , και της αναλογίας των όγκων του προσροφητικού και του δείγματος, με την εξίσωση να διαμορφώνεται ως εξής:

$$K = \frac{C_e}{C_s}$$

όπου τα C_e και C_s υποδηλώνουν τις συγκεντρώσεις του αναλύτη στο μέσο εκχύλισης (το προσροφητικό υλικό) και στο δείγμα, αντίστοιχα, σε κατάσταση ισορροπίας.

Λαμβάνοντας υπόψη ότι οι περιπτώσεις να αυξηθεί ο όγκος του προσροφητή είναι ελάχιστες, ο συντελεστής κατανομής παραμένει ο βασικός παράγοντας για τις αποφάσεις στην τεχνική της SPME.

Από πρακτικής άποψης οι παρακάτω τρεις παράμετροι αποτελούν τις πιο ουσιώδεις, προκειμένου να δοθεί ποσοτική διάσταση στη διαδικασία της απομόνωσης των αναλυτών. Η ποσότητα του αναλύτη που εκχυλίζεται, n_e , η απόδοση της εκχύλισης, R , και ο συντελεστής εμπλουτισμού, E , που ορίζονται ως:

$$n_e = \frac{KV_eV_sC_s}{KV_e + V_s}$$

$$R = \frac{n_e}{n_s}$$

$$E = \frac{C_e}{C_s}$$

Όπου V_e και V_s είναι όγκοι, C_e και C_s συγκεντρώσεις και n_e και n_s οι ποσότητες του αναλύτη σε γραμμομόρια (moles) στην στατική φάση (δείκτης e) και στο αρχικό δείγμα (δείκτης s), αντίστοιχα.

Ο περιορισμός που υπάρχει όσον αφορά την εφαρμογή της τεχνικής της SPME είναι ο μικρός αριθμός των εμπορικά διαθέσιμων στατικών φάσεων και υλικών επικάλυψης των ινών.⁵⁵ Οι επιλογές περιορίζονται στα πολυμερή υλικά που αναγράφονται στον Πίνακα 5 και σε συνδυασμούς αυτών⁵⁶.

Πίνακας 5. Εμπορικά διαθέσιμα προσροφητικά υλικά επικάλυψης ινών

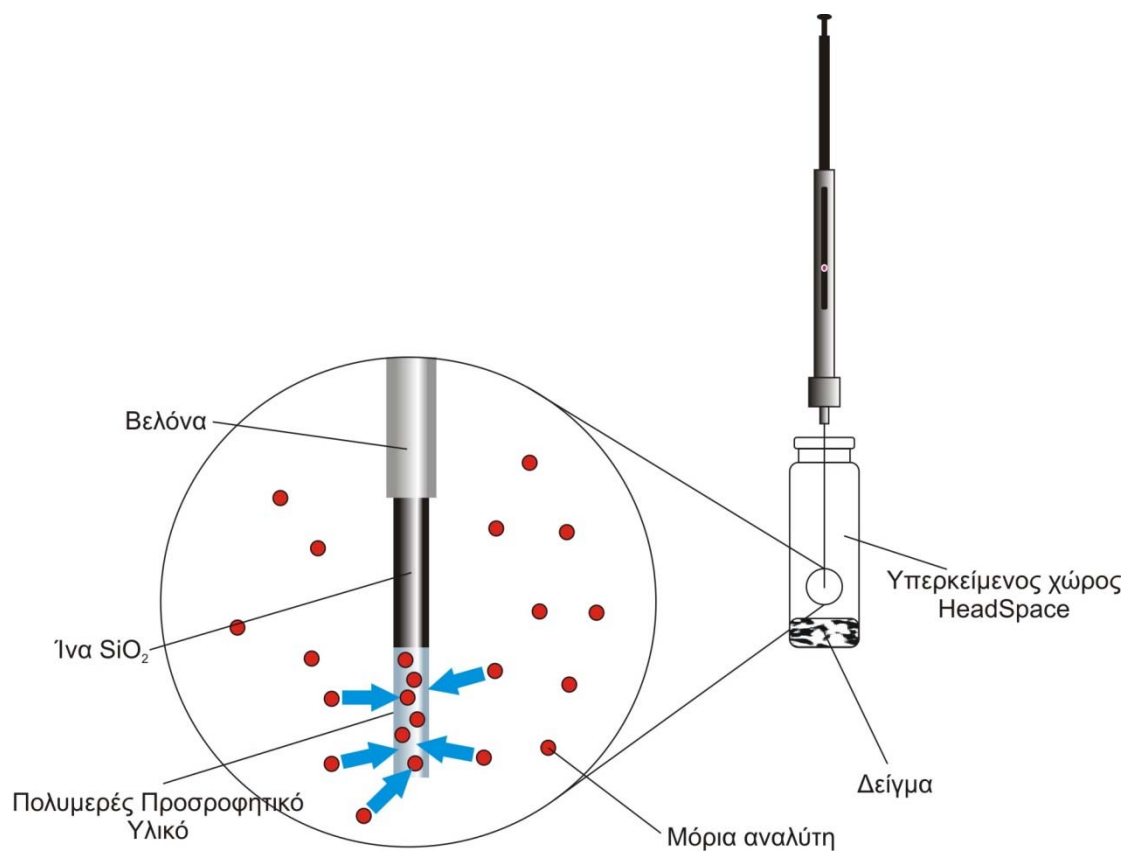
PDMS	Polydimethylsiloxane (πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο)
PA	Polyacrylate (πολυακρυλικός εστέρας)
CAR	Carboxen (Μοριακό κόσκινο άνθρακα)
CW (PEG)	Carbowax (πολυαιθυλενογλυκόλη)
DVB	Divinylbenzene (διβινυλοβενζόλιο)

Πίνακας 6. Εφαρμογές των εμπορικά διαθέσιμων SPME ινών

Υλικό επίστρωσης SMPE	Πάχος προσροφητικής Μembrανής (μm)	Τελική Τεχνική Προσδιορισμού	Αναλύτες
PDMS	100, 30, 7	GC/HPLC	VOC, BTEX Οργανοχλωριωμένα και φωσφορικά φυτοφάρμακα MAH, PAH PCB
PA	85	GC	Triazines, organophosphorus pesticides Nitrogen-containing herbicides
		HPLC	Phenols
PDMS/DVB	65, 60	GC, HPLC	PAH, aromatic amines, VOC, ketones, alcohols, aldehydes, terpenes
		GC	BTEX Chlorobenzenes MAH, PAH
CAR/PDMS	75, 85	GC	VOC, BTEX, hydrocarbons
		ICP	Metals: arsenic, selenium, antimony, tin
		GC	MAH, PAH
CW/DVB	65, 70	GC	Αλκοόλες, κετόνες, αρωματικές νιτροενώσεις Πτητικές αμίνες Χλωροβενζόλια
CW/TR	50	HPLC	Αρωματικές αμίνες

Όσον αφορά τον προσδιορισμό των αναλυτών που έχουν προσροφηθεί και συγκρατούνται από την ίνα, μπορούν να αποδεσμευθούν στον θάλαμο εκρόφησης πρακτικά από τις συνήθεις τεχνικές (αέρια χρωματογραφία, υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης ή ιοντο-

ανταλακτική). (Πίνακας 6)



Εικόνα 4. Απεικόνιση διάταξης της τεχνικής SPME.

5.1.2 Εκχύλιση στερεού-υγρού

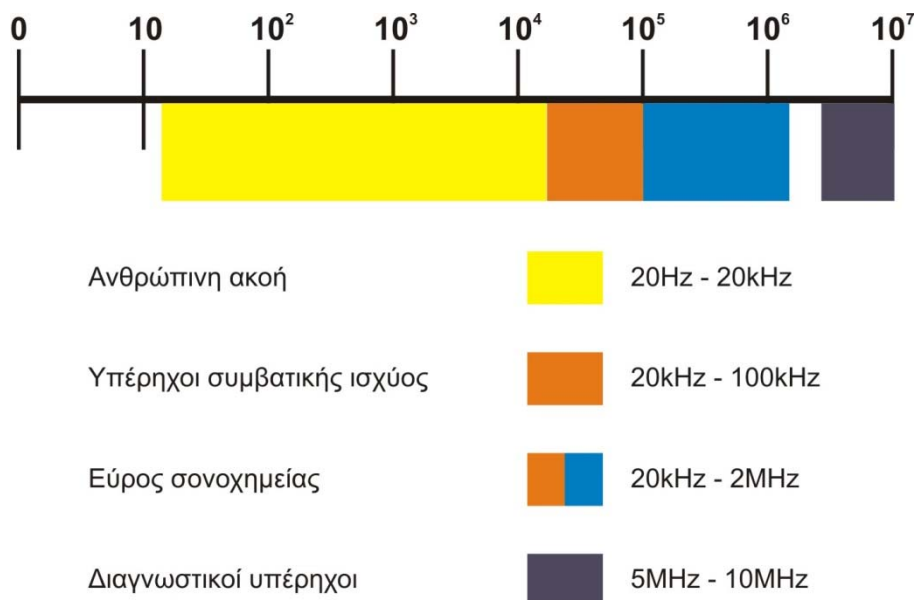
5.1.2.1 Εκχύλιση αναλυτών υποβοηθούμενη με υπέρηχους

Ultrasound Assisted Extraction (UAE)

Τα τελευταία χρόνια έχει προταθεί η μέθοδος εκχύλισης ουσιών υποβοηθούμενη με υπέρηχους και αποτελεί μια απλή, γρήγορη και αποτελεσματική μέθοδο με σχετικά χαμηλό κόστος.

Οι ρίζες της παραγωγής των υπέρηχων ανάγεται στο 1880 με την ανακάλυψη των πιεζοηλεκτρικών φαινομένων από τους Curies. Οι περισσότερες σύγχρονες συσκευές

βασίζονται σε αισθητήρες (μετατροπείς ενέργειας) που είναι κατασκευασμένοι από πιεζοηλεκτρικά υλικά και ουσιαστικά μετατρέπουν την ηλεκτρική ενέργεια σε μηχανική δονητική (ήχο) ενέργεια.



Εικόνα 5. Εύρος συχνοτήτων ήχου

Οι συχνότητες του ήχου μετρούνται σε μονάδες Hertz (1 Hertz = 1 κύκλος ανά δευτερόλεπτο). Η ηχοχημεία (sonochemistry), όπως έχει επικρατήσει ως όρος, ασχολείται με τις ιδιότητες και τις εφαρμογές που παρουσιάζονται κυρίως στις συχνότητες από 20kHz έως 2MHz και 5MHz έως 10MHz (

Εικόνα 5. **Εύρος συχνοτήτων ήχου**).

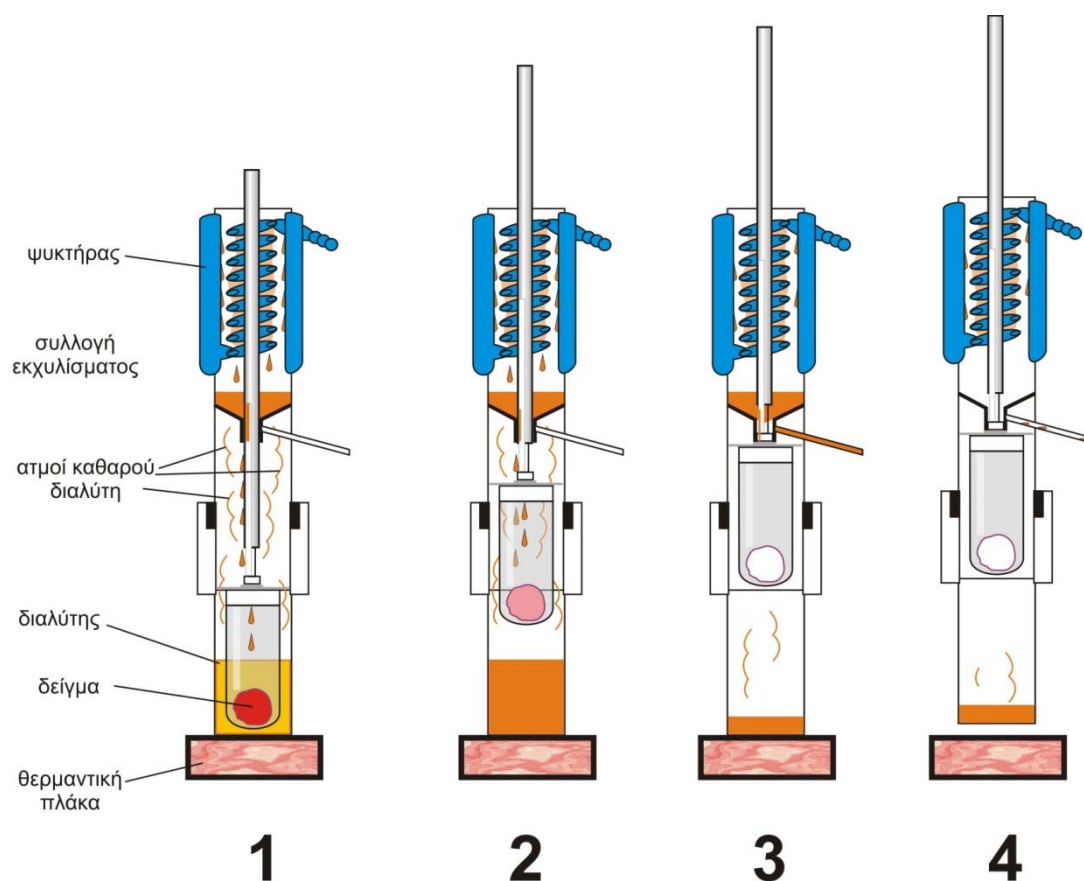
Το αυτί του νέου ανθρώπου μπορεί να ακούσει τις συχνότητες από 20Hz έως 20kHz (το ανώτατο όριο μειώνεται με την ηλικία). Άλλα ζώα μπορούν να ακούσουν μεγαλύτερο εύρος συχνοτήτων πχ τα σκυλιά από 40Hz έως περίπου τα 45kHz και οι νυχτερίδες από 1 kHz έως 150kHz.

Η UAE είναι μια μέθοδος εκχύλισης στερεού-υγρού και βασίζεται στις παρακάτω συνθήκες και φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα:

- i. Οι υψηλές θερμοκρασίες, οι οποίες αναπτύσσονται τοπικά στις μικροφουσαλίδες μέσα στο υγρό μέσο εκχύλισης, αυξάνουν με τον τρόπο αυτό τη διαλυτότητα των ουσιών στο διαλύτη και τη διάχυση του διαλύτη εντός των στερεών σωματιδίων του δείγματος.

- ii. Η υψηλή πίεση, η οποία αναπτύσσεται κατά τη διάρρηξη των μικροφουσαλίδων, βελτιώνει τη διατριτικότητα και εισχώρηση του διαλύτη και τη μεταφορά των ουσιών.
- iii. Η θραυσματοποίηση των σωματιδίων που προκαλείται από την έντονη δόνηση λόγω του συντονισμού, δημιουργεί νέες επιφάνειες στο δείγμα, αυξάνοντας έτσι την επιφάνεια επαφής του διαλύτη με το δείγμα, άρα και με τις ουσίες της εκχύλισης.
- iv. Ο σχηματισμός ελευθέρων ριζών (π.χ. $\bullet\text{OH}$) και η χρήση H_2O_2 υποβοηθούν στην οργανική οξείδωση του υποστρώματος.

5.1.2.2 Εκχύλιση με την τεχνική Soxtec



Εικόνα 7. Απεικόνιση σταδίων της εκχύλισης με τη χρήση της τεχνικής Soxtec. 1. Βρασμός (ταχεία διαλυτοποίηση σε ζέων διαλύτη, 2. Έκπλυση (απομάκρυνση εναπομένουσας διαλυμένης ουσίας) 3. Ανάκτηση (αυτοματοποιημένη συλλογή διαλύτη με απόσταξη προκειμένου να επαναχρησιμοποιηθεί) & 4. Προξήρανση (αφήνεται μικρή ποσότητα του διαλύτη στο εκχύλισμα για την αποφυγή ατυχήματος μέχρις ότου ψυχθεί εντελώς)⁵⁷.

Πρόκειται για μία εκχύλιση του τύπου στερεού - υγρού και ουσιαστικά είναι μια πιο εξελιγμένη μορφή της τεχνικής της εκχύλισης Soxhlet και ατμών, έχοντας το πλεονέκτημα

ότι είναι εντελώς αυτοματοποιημένη. Βασικό πλεονέκτημα, όπως και στην εκχύλιση Soxhlet, είναι η χρήση μικρής ποσότητας διαλύτη, ο οποίος εξατμίζεται, εκχυλίζει ποσότητα ουσιών, καθώς υγροποιείται και επαναρρέει και στη συνέχεια μόνο ατμοί του καθαρού διαλύτη επανεξατμίζονται κατά τη συνέχιση της διαδικασίας της εκχύλισης, αφήνοντας πίσω όλο και πιο πλούσιο μείγμα σε εκχυλιζόμενες ουσίες.

5.2 Μέθοδος ποιοτικού και ποσοτικού προσδιορισμού επιμολυντών⁵⁸

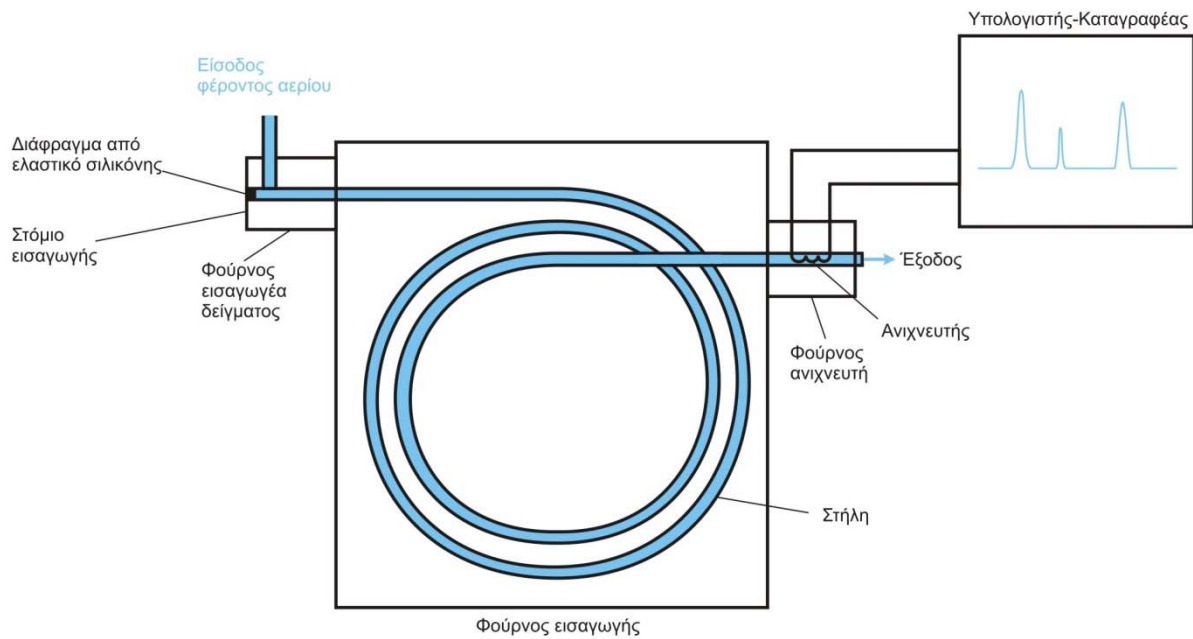
Η *χρωματογραφία* είναι χημική αναλυτική τεχνική διαχωρισμού ουσιών από το μείγμα της. Η χρωματογραφία βασίζεται στην κατανομή και τον διαχωρισμό ουσιών μεταξύ δύο φάσεων, όπου η μία φάση διατηρείται ακίνητη (στατική φάση), ενώ η δεύτερη βρίσκεται υπό συνεχή ροή (κινητή φάση).

5.2.1 Αέρια χρωματογραφία

Στην αέρια χρωματογραφία ο αέριος αναλυτής μεταφέρεται μέσω στήλης από μια αέρια κινητή φάση, που ονομάζεται *φέρων αέριο*. Στη *χρωματογραφία κατανομής αερίου-υγρού*, η στατική φάση είναι ένα μη πτητικό υγρό συνδεδεμένο στο εσωτερικό της στήλης ή σε ένα λεπτό στερεό υλικό στήριξης. Στη χρωματογραφία προσρόφησης αερίου-στερεού, ο αναλυτής προσροφάται απευθείας στα στερεά σωματίδια της στατικής φάσης.

Στο σχηματική διάταξη του αερίου χρωματογράφου (

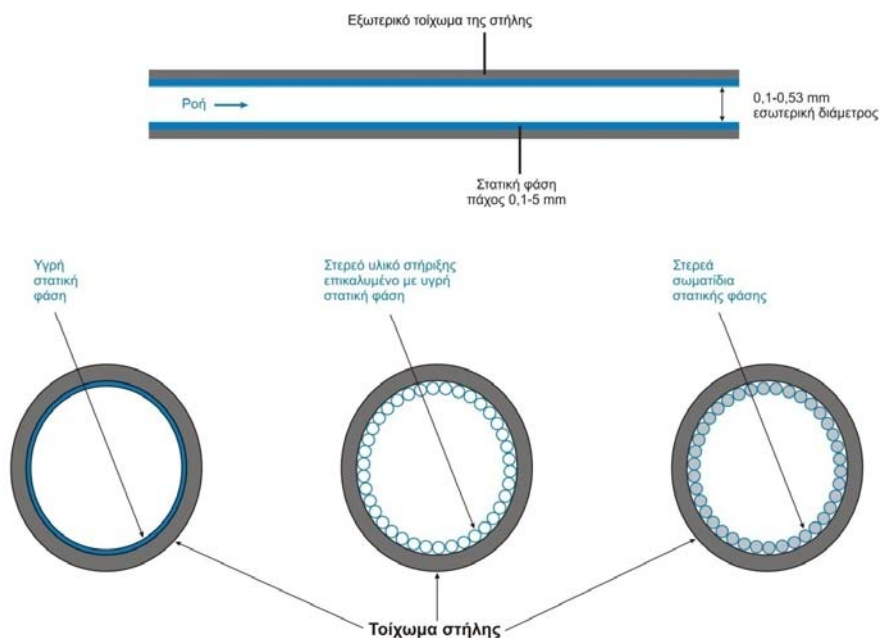
Εικόνα 6), το πτητικό υγρό ή αέριο μείγμα εισάγεται μέσω του (ελαστικού) διαφράγματος σε έναν θερμαινόμενο θάλαμο, στον οποίο εξατμίζεται απότομα. Ο ατμός παρασύρεται στη στήλη από το φέρον αέριο, που είναι He, N₂ ή H₂, όπου οι αναλύτες διαχωρίζονται και στη συνέχεια περνούν στον ανιχνευτή, του οποίου η απόκριση παρουσιάζεται σε έναν υπολογιστή-καταγραφέα. Η θερμοκρασία της στήλης πρέπει να είναι αρκετά υψηλή για να υπάρχει ικανοποιητική τάση ατμών, ώστε οι αναλύτες να εκλούνται σε εύλογο χρόνο. Ο ανιχνευτής διατηρείται σε υψηλότερη θερμοκρασία από τη στήλη, ώστε όλοι οι αναλύτες να βρίσκονται στην αέρια φάση.



Εικόνα 6. Σχηματικό απεικόνιση αέριου χρωματογράφου

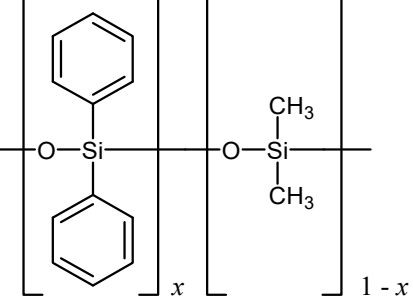
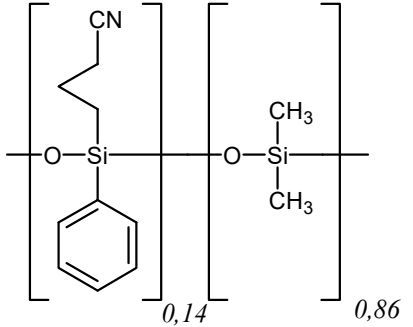
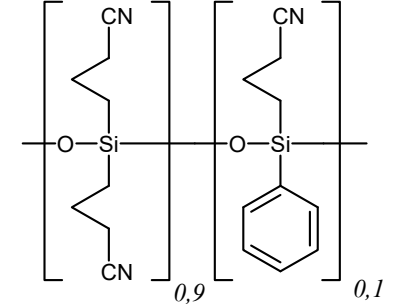
5.2.1.1 Στήλες διαχωρισμού

Οι στήλες διαχωρίζονται σε ανοικτές σωληνοειδείς στήλες και πληρωμένες στήλες.



Εικόνα 7. Συνήθεις διαστάσεις μιας ανοικτής σωληνοειδούς στήλης και απόψεις διατομής στήλης με επικαλυμμένα τοιχώματα, με επικαλυμμένο υλικό στήριξης και πορώδη επίστρωση.

Πίνακας 1. Συνήθεις στατικές φάσεις στην αεριοχρωματογραφία τριχοειδούς

Δομή	Πολικότητα	Εύρος θερμοκρασίας (°C)
 <p>(διφαινυλο)_x(διμεθυλο)_{1-x} πολυσιλοξάνιο</p>	<p>$x = 0$ Μη πολική</p> <p>$x = 0,05$ Μη πολική</p> <p>$x = 0,35$ Ενδιάμεσης πολικότητας</p> <p>$x = 0,65$ Ενδιάμεσης πολικότητας</p>	<p>-60 – 320</p> <p>-60 – 320</p> <p>0 – 300</p> <p>50 – 370</p>
 <p>(κυανοπροπυλοφαινυλο)_{0,14} (διμεθυλο)_{0,86} πολυσιλοξάνιο</p>	<p>Ενδιάμεσης πολικότητας</p>	<p>-20 – 280</p>
<p>$\text{---}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---O}]_n\text{---}$</p> <p>Carbowax (πολυ(αιθυλενογλυκόλη))</p>	<p>Ισχυρά πολική</p>	<p>40 – 250</p>
 <p>(δικυανοπροπυλοφαινυλο)_{0,1} (κυανοπροπυλοφαινυλο)_{0,9} πολυσιλοξάνιο</p>	<p>Ισχυρά πολική</p>	<p>0 – 275</p>

Στη συντριπτική πλειονότητα των αναλύσεων χρησιμοποιούνται μεγάλου μήκους και μικρής διαμέτρου ανοικτές σωληνοειδείς στήλες από πηγμένη πυριτία (SiO₂) καλυμμένες με πολυϊμίδιο (πλαστικό ικανό να αντέχει τους 350°C) για τη στήριξη και την προστασία από

την ατμοσφαιρική υγρασία. Οι ανοικτές σωληνοειδείς στήλες προσφέρουν μεγαλύτερη διαχωριστική ικανότητα, μικρότερους χρόνους ανάλυσης και μεγαλύτερη ευαισθησία από τις πληρωμένες στήλες, αλλά έχουν μικρότερη χωρητικότητα δείγματος.

Η στήλη με επικαλυμμένα τοιχώματα (Εικόνα 7) χαρακτηρίζεται από ένα στρώμα υγρής στατικής φάσης πάχους 0,1 έως 5μm στα εσωτερικά τοιχώματα της στήλης. Μια στήλη με επικαλυμμένο υλικό στήριξης έχει στερεά σωματίδια καλυμμένα με υγρή στατική φάση και συνδεδεμένα στα εσωτερικά τοιχώματα. Στη στήλη πορώδους επίστρωσης τα στερεά σωματίδια είναι η δραστική φάση. Λόγω του μεγάλου εμβαδού της επιφάνειας, οι στήλες με επικαλυμμένο υλικό στήριξης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μεγαλύτερα δείγματα από τις στήλες με επικαλυμμένα τοιχώματα.

Η επιλογή υγρής στατικής φάσης (Πίνακας 7) βασίζεται στον κανόνα «τα όμοια διαλύουν όμοια». Οι μη πολικές στήλες είναι κατάλληλες για μη πολικές ουσίες, ενώ οι στήλες ενδιάμεσης πολικότητας είναι καταλληλότερες για ουσίες ενδιάμεσης πολικότητας και οι ισχυρά πολικές για πολικές ουσίες.

5.2.1.2 Ανιχνευτές

Οι συνήθεις ανιχνευτές που ακολουθούν το διαχωρισμό ουσιών με τη χρήση αέριας χρωματογραφίας είναι οι παρακάτω:

θερμικής αγωγιμότητας (TCD)

ιοντισμού φλόγας (FID)

σύλληψης ηλεκτρονίων (ECD)

αζώτου-φωσφόρου (NPD)

φλογοφωτομετρικός (FPD)

χημειοφωτοδιάγνωσης και

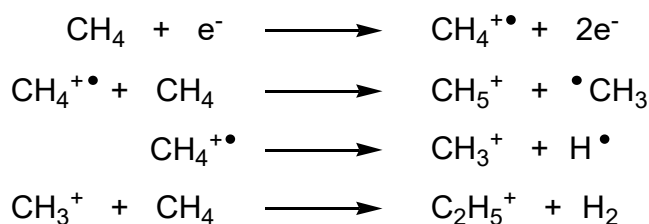
φασματομετρητής μάζας (MS)

5.2.2 Φασματομετρία μάζας

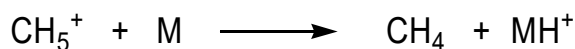
Η φασματομετρία μάζας είναι μια τεχνική για τη μελέτη των μαζών ατόμων, μορίων ή θραυσμάτων μορίων. Για να ληφθεί ένα φάσμα, ουσίες στην αέρια φάση οι οποίες έχουν εκροφηθεί από μια συμπυκνωμένη φάση ιονίζονται, στη συνέχεια τα ιόντα επιταχύνονται από

ένα ηλεκτρικό πεδίο και κατόπιν διαχωρίζονται βάσει του λόγου μάζα-φορτίο, m/z . Εάν όλα τα φορτία είναι +1, τότε ο m/z είναι αριθμητικά ίσος με τη μάζα. Εάν το ιόν έχει φορτίο +2, για παράδειγμα, το m/z είναι το $\frac{1}{2}$ της μάζας. Τα φάσμα μάζας δείχνει την απόκριση του ανιχνευτή ως προς τον m/z , το δε εμβαδό της κορυφής είναι ανάλογο της αφθονίας του κάθε ισοτόπου.

Οι συνήθεις τρόποι για τον ιοντισμό των μορίων στην αναλυτική είναι δύο. Στον πρώτο τα μόρια που εισέρχονται στην περιοχή ιονισμού μετατρέπονται σε ιόντα μέσω *ηλεκτρονικού ιονισμού* (πρόσκρουση με ηλεκτρόνια). Τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από ένα θερμό νήμα (όπως εκείνο του κοινού λαμπτήρα φωτισμού) επιταχύνονται μέσω μιας διαφοράς δυναμικού της τάξης των 70V πριν αλληλεπιδράσουν με τα μόρια. Ο δεύτερος, ο οποίος επιφέρει λιγότερη θραυσματοποίηση από τον ηλεκτρονικό ιονισμό, είναι ο *χημικός ιονισμός*. Σε αυτόν η πηγή ιονισμού είναι πληρωμένη με ένα *δραστικό αέριο*, όπως μεθάνιο, ισοβουτάνιο ή αμμωνία, σε πίεση ~1mbar. Ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας (100-200eV) μετατρέπουν το CH₄ σε μια σειρά από δραστικά προϊόντα:



Το CH₅⁺ είναι δότης ηλεκτρονίων που αντιδρά με τον αναλύτη για να δώσει το *πρωτονιωμένο μόριο*, MH⁺, που συνήθως είναι το ιόν με τη μεγαλύτερη αφθονία στο φάσμα χημικού ιοντισμού.



Τα είδη των φασματομέτρων, αναλόγως με τον τρόπο που επιταχύνουν τα παραγόμενα ιόντα και τον τρόπο που τα ανιχνεύουν, διακρίνονται στους παρακάτω τύπους:

Φασματόμετρο μάζας μαγνητικού τομέα: ιόντα με διαφορετικές μάζες, αλλά ίδια κινητική ενέργεια, που διαχωρίζονται βάση των τροχιών τους στο μαγνητικό πεδίο.

Φασματόμετρο διπλής εστίασης: τα ιόντα που εξέρχονται από την πηγή, περνούν από ένα ηλεκτρικό πεδίο, καθώς κι ένα μαγνητικό πεδίο. Με τα δύο πεδία σε σειρά, μπορεί να επιτευχθεί διαχωριστική ισχύς ~10⁵, που αντιστοιχεί σε διακριτική ικανότητα 0,001 σε m/z 100.

Τετραπολικό φασματόμετρο μάζας διαπερατότητας: οι ουσίες διέρχονται από έναν θερμαινόμενο σύνδεσμο στην πηγή ιοντισμού, η οποία διατηρείται σε πίεση $\sim 10^{-9}$ bar, με τη χρήση τουρμπομοριακής αντλίας υψηλής ταχύτητας ή αντλίας διάχυσης ελαίου. Τα ιόντα επιταχύνονται μέσω δυναμικού 5-15V πριν εισέλθουν στο τετραπολικό φίλτρο.

Φασματόμετρο μάζας χρόνου πτήσεως

Τετραπολικό φασματόμετρο μάζας παγίδευσης ιόντων

Φασματόμετρο κινητικότητας ιόντος

Η φασματομετρία μάζας συνιστά τη βέλτιστη επιλογή ανιχνευτή στη χρωματογραφία, εν τούτοις αποτελεί τεχνική με το μεγαλύτερο κόστος. Το φάσμα μάζας είναι ευαίσθητο και παρέχει τόσο ποιοτικές όσο και ποσοτικές πληροφορίες. Με την παρακολούθηση επιλεγμένου ιόντος μπορεί να προσδιοριστεί κάποιο συστατικό σε ένα πολύπλοκο χρωματογράφημα ενώσεων που δεν διαχωρίζονται ικανοποιητικά. Με την παρακολούθηση επιλεγμένου ιόντος, το όριο ανίχνευσης μειώνεται κατά ένα παράγοντα 10^2 - 10^3 σε σχέση με τη σάρωση m/z , επειδή στην παρακολούθηση επιλεγμένου ιόντος δαπανάται περισσότερος χρόνος για τη συλλογή των ιόντων που ενδιαφέρουν.

6 Αντικείμενο της Διατριβής

Το παγκόσμιο ενδιαφέρον για την προστασία της υγείας και την προστασία των φυσικών πόρων, σε συνάρτηση με την απληστία της ανθρώπινης φύσης, είναι παράγοντες που σχετίζονται σε μεγάλο βαθμό με την παρούσα έρευνα. Είναι βέβαια θετικό κι ελπιδοφόρο ότι γίνονται προσπάθειες για την ανάπτυξη μεθόδων, οι οποίες είτε ελέγχουν διαδικασίες και προϊόντα, προκειμένου να προστατεύουν τον άνθρωπο από κάθε είδους αρνητικές επιπτώσεις, είτε αναπτύσσουν συστήματα παραγωγής υλικών αγαθών που δεν επιβαρύνουν το περιβάλλον, με ό,τι αυτό συνεπάγεται, είτε ακόμη προνοούν για τη σύνταξη οδηγιών συμπεριφοράς απέναντι στον άνθρωπο και το περιβάλλον.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή γίνεται μια προσπάθεια προσέγγισης του προβλήματος, και μελέτη της δυνατότητας χρήσης ανακυκλωμένου χαρτιού ως υλικό συσκευασίας σε άμεση επαφή του με ξηρά τρόφιμα.

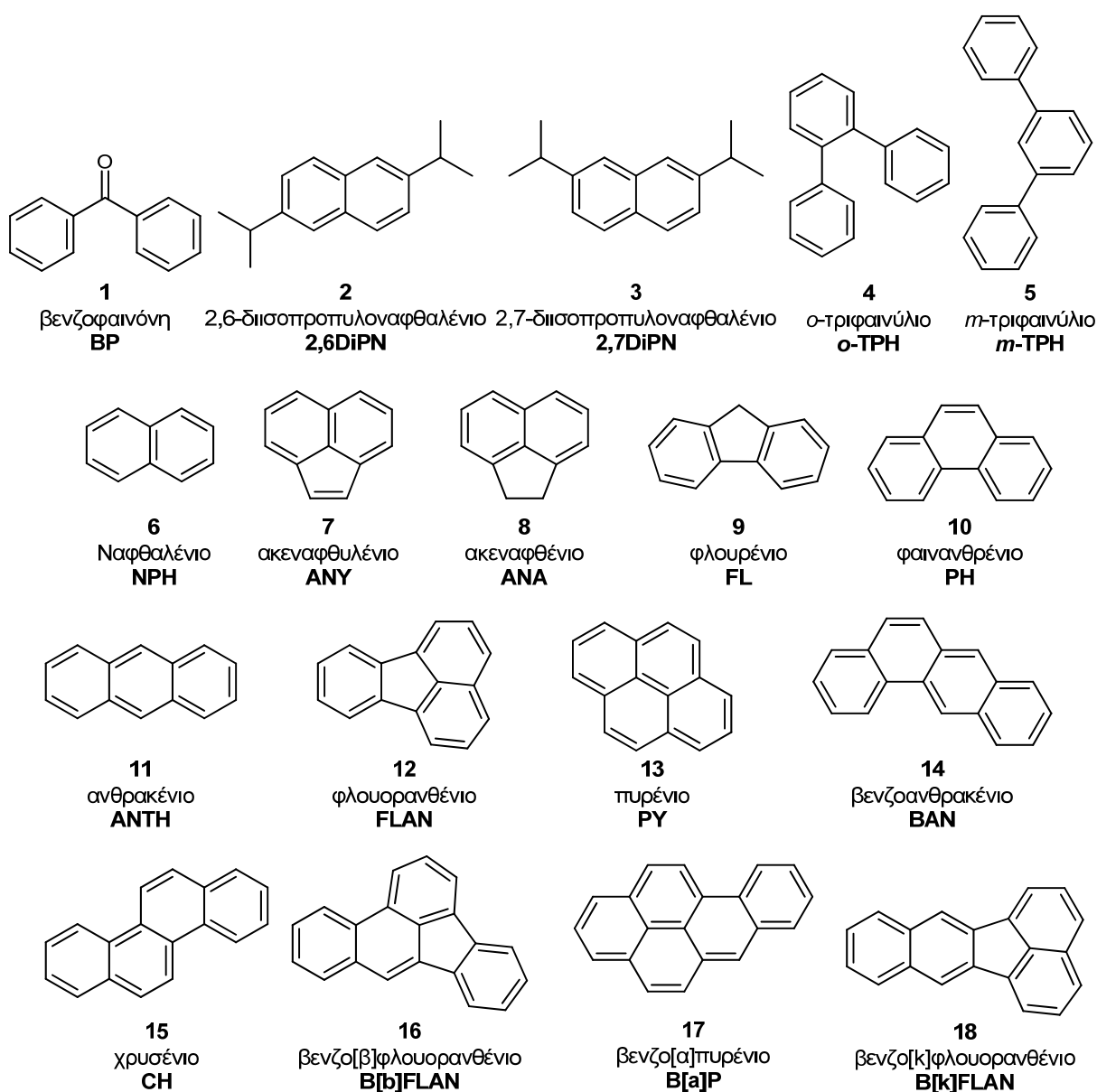
Κύριος στόχος είναι να αναδείξει το πόσο ασφαλές είναι να χρησιμοποιηθεί το ανακυκλωμένο χαρτί ως υλικό συσκευασίας σε άμεση επαφή με στερεά τρόφιμα. Η έρευνα αυτή, λοιπόν, έχει διττή φύση: από τη μία την ανάπτυξη μιας ασφαλούς μεθοδολογίας ποιοτικού και ποσοτικού προσδιορισμού των πιο συνηθισμένων επιμολυντών του χαρτιού, οι οποίοι παραμένουν εγκλωβισμένοι μετά τη διαδικασία της ανακύκλωσης και από την άλλη σε τι ποσοστό αυτοί οι επιμολυντές βρίσκονται στο ανακυκλωμένο χαρτί (που συσκευάζεται το τρόφιμο) στο οποίο θα φυλάσσεται εντός αυτού και θα βρίσκεται σε άμεση επαφή το τρόφιμο.

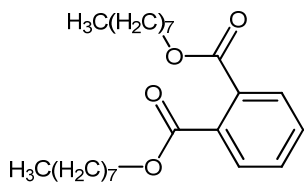
Ως έναυσμα για την προσέγγιση του προβλήματος χρησιμοποιήθηκαν κυρίως οι ήδη υπάρχουσες εθνικές και ευρωπαϊκές νομοθετικές ρυθμίσεις και οδηγίες, με τις οποίες οφείλει να είναι εναρμονισμένη η χώρα μας, αλλά και ο τρόπος με τον οποίο αντιμετωπίζεται σε παγκόσμια κλίμακα.

Η μεθοδολογία που αναπτύχθηκε αποτελεί το συνεργητικό συνδυασμό μιας συμβατικής μεθόδου εκχύλισης και μιας πλέον εφαρμοσμένης ασφαλούς και δοκιμασμένης αναλυτικής μεθόδου, της αέριας χρωματογραφίας σε συνδιασμό με ανιχνευτή μαζών (GC/MS).

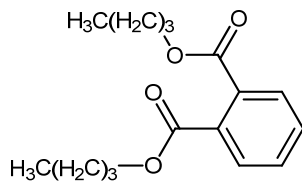
Τα βήματα που ακολουθήθηκαν κατά την διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής παρατίθενται παρακάτω:

Αρχικά επιλέχθηκαν οι ενώσεις της μελέτης με βάση τη συχνότητα που απαντώνται στα ανακυκλωμένα χαρτιά και την επικινδυνότητά τους για την ανθρώπινη υγεία. Οι ενώσεις ομαδοποιήθηκαν αναλόγως με τη χημική τους δομή και την ομόλογη σειρά τους. Επιλέχθηκαν συνολικά 35 ενώσεις: η βενζοφαινόνη, 2 υδρογονωμένα τριφαινόλια, 2 δισοπρόπυλοναφθαλένια (DiPNs), 13 Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονόνηρακες (PAH's), 7 Εστέρες (6 Φθαλικοί Εστέρες), και 10 Αζωτούχες ενώσεις, οι δομές των οποίων φαίνονται παρακάτω.

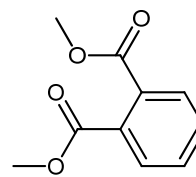




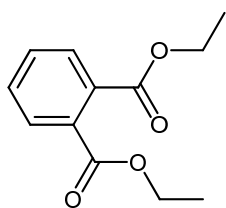
19
δι-η-οκτυλοφθαλικός εστέρας
DOP



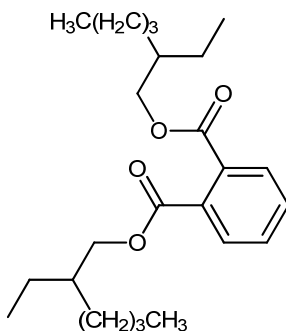
20
δι-η-βουτυλοφθαλικός εστέρας
DBP



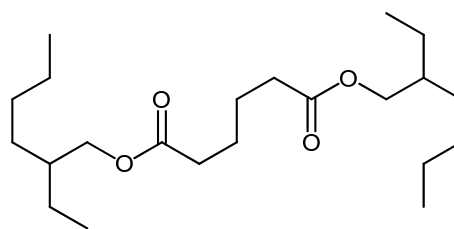
21
διμεθυλοφθαλικός εστέρας
DMP



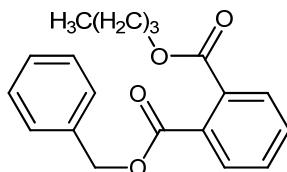
22
δι-αιθυλοφθαλικός εστέρας
DEP



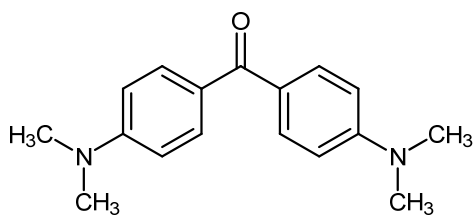
23
δι(2-αιθυλοεξυλο) φθαλικός εστέρας
DEHP



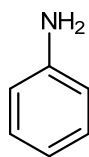
24
δι(2-αιθυλοεξυλο) αδιπτικός εστέρας
DEHA



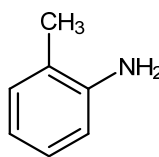
25
Βενζυλο βουτυλοφθαλικός εστέρας
BBP



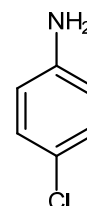
26
Κετόνη Michler



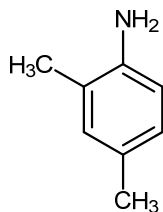
27
Ανιλίνη



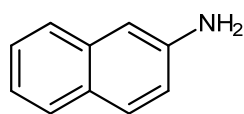
28
2-μεθυλοανιλίνη



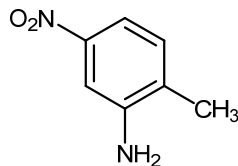
29
4-χλωροανιλίνη



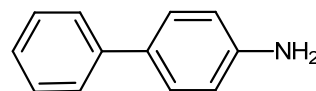
30
2,4-διμεθυλοανιλίνη



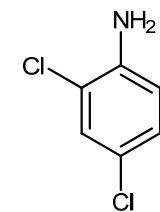
31
2-αμινοναφθαλένιο



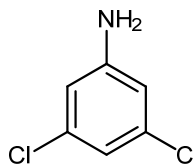
32
5-νιτρο-2-μεθυλοανιλίνη



33
4-αμινοδιφαινύλιο



34
2,4-διχλωροανιλίνη



35
3,5-διχλωροανιλίνη

Στη συνέχεια τέθηκαν τα κριτήρια επιλογής των τριών μεθόδων που ήταν:

- α. η ευκολία εφαρμογής της μεθόδου
- β. ο χρόνος που απαιτείται για την ανάκτηση των επιμολυντών
- γ. το κόστος της εφαρμοζόμενης μεθοδολογίας και
- δ. το πόσο φιλικές είναι προς το περιβάλλον.

Με βάση τα παραπάνω οι μέθοδοι που επιλέχθηκαν να μελετηθούν ήταν:

1. Εκχύλιση με υπερήχους σε θερμοκρασία περιβάλλοντος
2. Μικροεκχύλιση στερεάς φάσης υπερκείμενου χώρου (Head Space Solid Phase MicroExtraction, HS-SPME)
3. Εκχύλιση με τη χρήση συσκευής Soxtec

Ακολούθησε, βελτιστοποίηση των τριών μεθόδων ανάκτησης και σύγκριση των αποτελεσμάτων.

Ταυτόχρονα αναπτύχθηκε στον αέριο χρωματογράφο ένα σύντομο θερμοκρασιακό πρόγραμμα όπου μπορούν να διαχωριστούν οι προς ανάλυση ενώσεις και να μπορεί να γίνει ασφαλής ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός τους.

Τέλος, έγινε ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των επικίνδυνων ουσιών σε τρία διαφορετικά είδη ανακυκλωμένων εμπορικά διαθέσιμων χαρτονιών.

Είναι γεγονός ότι οι διατροφικές συνήθειες και κυρίως τα παραγόμενα βιομηχανοποιημένα προϊόντα αλλάζουν και προσαρμόζονται διαρκώς. Ιδιαίτερα σημαντικός στόχος της έρευνας πρέπει πάντοτε να είναι η διασφάλιση της δημόσιας υγείας. Κι αυτό μόνον η επιστήμη μπορεί και οφείλει να το προστατέψει.

7 Πειραματικό μέρος

7.1 Αντιδραστήρια – Οργανολογία – Συσκευές - Υλικά Συσκευασίας.

7.1.1 Αντιδραστήρια

Για τα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν τα εξής αντιδραστήρια:

- (1) BP
- (2) Μείγμα από ισομερή DIPNs
- (3) Μείγμα από ισομερή HTPs
- (4) Μείγμα από φθαλικούς εστέρες
- (5) Μείγμα από PAH'S
- (6) Μείγμα από πρωτοταγείς αμίνες
- (7) Κετόνη Michler

Οι παραπάνω χημικές ουσίες ήταν αναλυτικού βαθμού, αγοράστηκαν από τις εταιρείες Sigma – Aldrich, Fluka, Supelco και Merck και αποτέλεσαν τις πρότυπες ουσίες-μολυντές, μείγμα των οποίων αποτέλεσε τα διαλύματα επιμόλυνσης. Στις μεθόδους εκχύλισης, η ικανότητα εκχύλισης των μολυντών από το χαρτόνι εξαρτάται από τον διαλύτη. Οι διάφοροι διαλύτες εμφανίζουν διαφορετική απόδοση εκχύλισης για κάθε δείγμα. Η επιλογή του διαλύτη εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως: η ποιότητα των φασμάτων σε περίπτωση που χρησιμοποιείται στη συνέχεια κάποια φασματοσκοπική μέθοδος, οι παράμετροι της μεθόδου (θερμοκρασία χρόνος κλπ), η απόδοση της εκχύλισης, η διαθεσιμότητα και το κόστος. Το διχλωρομεθάνιο αποτελεί μια συνήθη επιλογή διαλύτη για την ανάλυση των περισσότερων ημιπτητικών ενώσεων εξαιτίας της υψηλής απόδοσης της εκχύλισης, του χαμηλού κόστους και διότι γίνεται αποδεκτό από τις οδηγίες των περισσότερων κρατών της ΕΕ, αλλά και των περισσότερων πολιτειών των ΗΠΑ⁵⁹. Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα (αιθανόλη, οξικός αιθυλεστέρας, διχλωρομεθάνιο, εξάνιο) ήταν όλοι καθαρότητας GC >99,8% και υδατικό διάλυμα HCL 35,5%.

7.1.2 Οργανολογία – Ανάπτυξη Θερμοκρασιακών Προγραμμάτων

Η ανίχνευση και η γνώση των επιπέδων συγκέντρωσης των προαναφερόμενων ουσιών-μολυντών που μπορεί να βρίσκονται στα χαρτόνια και να τα καθιστούν επικίνδυνα για την

δημόσια υγεία είναι ιδιαίτερα σημαντική. Εξαιτίας της ημι-πτητικής και πτητικής φύσης των περισσότερων ουσιών, οι μέθοδοι ανάλυσής των είναι κυρίως αυτές που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των ημι-πτητικών ουσιών. Για την μέτρηση των ουσιών αυτών χρησιμοποιούνται διάφορες οργανολογίες, με συνηθέστερες την αέρια χρωματογραφία με ανιχνευτή ιοντισμού φλόγας ή φασματομετρία μάζας και την υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης με ανιχνευτές φθορισμού και υπεριώδους. Η μέθοδος επιλέγεται κάθε φορά με γνώμονα τις ιδιότητες του δείγματος, τις παρεμποδίσεις, τον εξοπλισμό του εργαστηρίου και τα όρια ανίχνευσης που επιδιώκονται. Στην περίπτωση που στο δείγμα υπάρχουν παρεμποδίσεις και επιδιώκονται χαμηλά όρια ανίχνευσης, τότε η καταλληλότερη μέθοδος είναι η αέρια χρωματογραφία με ανιχνευτή φασματομετρίας μάζας με ανίχνευση επιλεγμένων ιόντων⁵⁸.

Αέριος χρωματογράφος με ανιχνευτή φασματογράφο μάζας

Αέριος χρωματογράφος/Φασματογράφος μάζας Hewlett-Packard 6890

Φέρον αέριο ήλιο καθαρό 99,999%

Ροή 0,8 ml min⁻¹

Ενέργεια ιοντισμού 200eV

Εύρος μάζας μάζας/ φορτίο (m/z): 29–550

Αριθμός σαρώσεων 2,92 scans s⁻¹

Θερμοκρασία συστήματος έγχυσης 280°C

Στήλη DB-5 (5%-Phenyl)-methylpolysiloxane capillary column, μήκους 60m και 0,32mm εσωτερικής διαμέτρου με πάχος μεμβράνης 1 μm της εταιρίας J&W Scientific, Folsom, USA.

- i) Θερμοκρασιακό πρόγραμμα για την ανίχνευση των ουσιών BP, DIPNs, HTPs, PAHs, φθαλικοί εστέρες, πρωτοταγείς αμίνες, κετόνη Michler, 4,4-δι(διαιθυλοαμινο)βενζοφαινόνη.

Θερμοκρασία °C	Ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας °C/ min	Χρόνος (min)
40		3
100	4	0
340	9	0

Συνολικός χρόνος 45 min

- ii) Θερμοκρασιακό πρόγραμμα για την ανίχνευση των ουσιών BP, DIPNs, HTPs, PAHs, φθαλικοί εστέρες.

Θερμοκρασία °C	Ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας °C/ min	Χρόνος (min)
100		2
340	6	3

Συνολικός χρόνος 45 min

- iii) Θερμοκρασιακό πρόγραμμα για την ανίχνευση των ουσιών πρωτοταγείς αμίνες, κετόνη Michler, 4,4- δι(διαιθυλοαμινο)βενζοφαινόνη.

Θερμοκρασία °C	Ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας °C/ min	Χρόνος (min)
60		1
190	20	0
300	5	1

Συνολικός χρόνος 31 min

Στήλη HP5-MS 5% Phenyl Methyl Siloxane, μήκους 30m και 0,25mm εσωτερικής διαμέτρου με πάχος μεμβράνης 0,25 μm της εταιρίας Hewlett-Packard.

- iv) Θερμοκρασιακό πρόγραμμα για την ανίχνευση των ουσιών BP, DIPNs, HTPs, PAHs, φθαλικοί εστέρες, πρωτοταγείς αμίνες, κετόνη Michler's, 4,4- δι(διαιθυλοαμινο)βενζοφαινόνη.

Θερμοκρασία °C	Ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας °C/ min	Χρόνος (min)
70		3
340	16	3

Συνολικός χρόνος 23 min

- v) Θερμοκρασιακό πρόγραμμα για την ανίχνευση των ουσιών BP, DIPNs, HTPs, PAHs, φθαλικοί εστέρες.

Θερμοκρασία °C	Ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας °C/ min	Χρόνος (min)
70		3
240	30	0
300	15	0
340	30	0

Συνολικός χρόνος 14 min

- vi) Θερμοκρασιακό πρόγραμμα για την ανίχνευση των ουσιών πρωτοταγείς αμίνες, κετόνη Michlers, 4,4- δι(διαιθυλοαμινο)βενζοφαινόνη.

Θερμοκρασία °C	Ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας °C/ min	Χρόνος (min)
60		2
70	5	3
230	15	0

Συνολικός χρόνος 17 min

Στήλη INNOWAX (πολυ(αιθυλενο)γλυκόλη) μήκους 30m και εσωτερικής διαμέτρου 0,32mm με πάχος μεμβράνης 0,5μm της εταιρίας Supelco.

- vii) Θερμοκρασιακό πρόγραμμα για την ανίχνευση των ουσιών BP, DIPNs, HTPs, PAHs, φθαλικοί εστέρες, πρωτοταγείς αμίνες, κετόνη Michler's, 4,4- δι(διαιθυλοαμινο)βενζοφαινόνη

viii)

Θερμοκρασία °C	Ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας °C/ min	Χρόνος (min)
60		1
190	5	0
260	5	1

Συνολικός χρόνος 42 min

7.1.3 Συσκευές

1) Η εκχύλιση στερεού – υγρού των χάρτινων δειγμάτων έγινε με χρήση υδατόλουτρου υπερήχων (Elmasonic S10 H, Elma GmbH, Singen/Htw, Germany, 37 kHz).

2) Η εκχύλιση Soxtec των χάρτινων δειγμάτων έγινε με χρήση συσκευής της εταιρίας VELP SCIENTIFICA, μοντέλο SER 148 solvent extractor.

3) Οι ίνες που χρησιμοποιήθηκαν είναι της εταιρίας Supelco

I. 100µm PDMS

II. 85 µm PA

III. 75 µm CAR-PDMS

IV. 65 µm PDMS/DVB

4) Χρησιμοποιήθηκαν γυάλινα φιαλίδια όγκου 10 ml και septa από Teflon που αγοράστηκαν από την Supelco (USA).

5) Γυάλινες φιάλες Schott duran όγκου 50 ml με καπάκια (PP) θερμοκρασιακής αντοχής από - 40°C έως +140°C.

7.1.4 Υλικά Συσκευασίας

Χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω υλικά συσκευασίας:

R1→ ΧΑΡΤΟΝΙ (R KRAFT), 100% ανακυκλωμένο με επιφανειακή πυκνότητα (γνωστή και ως grammage) 440 g/m² και πάχος 541 µm. Το υλικό αυτό εμφανίζει αυξανόμενη ζήτηση, κυρίως στη Δυτική Ευρώπη και χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά για τη συσκευασία τροφίμων. Μπορεί να διακριθεί εύκολα από το ζεστό καφέ χρώμα της οπίσθιας πλευράς, που είναι αποτέλεσμα της χρήσης της ανακτημένης ίνας τύπου Kraft.

R2→ ΧΑΡΤΟΝΙ (BR), 100% ανακυκλωμένο με επιφανειακή πυκνότητα (γνωστή και ως grammage) 400 g/m² και πάχος 485 µm. Το προϊόν αυτό παρουσιάζει ευρεία εφαρμογή στη συσκευασία τροφίμων και ζαχαροπλαστικής. Οι άριστες προδιαγραφές καθώς και οι υψηλές τιμές λευκότητας στην πίσω πλευρά οδήγησε τα τελευταία χρόνια στη χρήση του σε νέους τομείς όπως τα φάρμακα και τα καλλυντικά.

R3→ ΧΑΡΤΟΝΙ (R), 100% ανακυκλωμένο με επιφανειακή πυκνότητα (γνωστή και ως grammage) 400 g/m² και πάχος 485 µm. Ο τύπος «R», όπως και ο τύπος «BR» είναι ένα τριπλό επιχρισμένο χαρτόνι, με ένα ελαφρύ γκρι χρώμα στην πίσω πλευρά. Όντας μια ιδανική λύση για γενική συσκευασία, μπορεί να βρεθεί στα καταστήματα λιανικής πώλησης σε όλη

την Ευρώπη, προσφέροντας προστασία και διαφήμιση σε μεγάλη ποικιλία προϊόντων.

V1→ XAPTONI (B1.kraft+ CTMP), παρθένο χαρτόνι, 0% ανακυκλωμένο με επιφανειακή πυκνότητα (γνωστή και ως grammage) 273 g/m² και πάχος 486 μm. Το χαρτόνι αυτό έχει ως μόνο χημικό πρόσθετο την πιο διαδεδομένη ουσία αλκαλικής αδιαβροχοποίησης που είναι το διμερισμένο αλκυλοκετένιο (AKD).

Για τον έλεγχο της απόδοσης της εκχύλισης συνήθως προστίθενται εσωτερικά πρότυπα εκχύλισης (συστατικά γνωστής δομής και συγκέντρωσης) ή χρησιμοποιούνται υλικά αναφοράς τα οποία περιέχουν γνωστή συγκέντρωση ενώσεων-ρυπαντών προκειμένου να διαπιστωθεί εάν και κατά πόσο τα προς ανάλυση συστατικά παραλαμβάνονται με την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη μέθοδο εκχύλισης ή συγκρατούνται από το δείγμα⁵⁹.

Για την ταυτοποίηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των επιλεγμένων ουσιών, τον έλεγχο ανάκτησης των μεθόδων εκχύλισης, έγιναν επιμολύνσεις των χαρτονιών V1, R1, R2, R3. Αρχικά παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα των επιλεγμένων ουσιών, συγκέντρωσης 1 g/L. Από τα διαλύματα αυτά παρασκευάστηκαν δύο πρότυπα διαλύματα όλων των ουσιών τελικής συγκέντρωσης 10 mg/L και 1 mg/L και από αυτά έγιναν επιμολύνσεις του παρθένου χαρτονιού V1 με έγχυση των επιθυμητών όγκων ώστε να επιτευχθούν συγκεντρώσεις από 20 μg/l έως 20.000 μg/l. Πειράματα επιμολύνσης έγιναν και με έγχυση γνωστής ποσότητας των πρότυπων ουσιών στα ανακυκλωμένα χαρτιά R1, R2, R3, τα οποία προηγουμένως είχαν ‘καθαριστεί’ με την μέθοδο εκχύλισης λουτρού υπερήχων, με σκοπό την δημιουργία πρότυπης καμπύλης αναφοράς γνωστών συγκεντρώσεων για κάθε ουσία και εξαγωγή συμπερασμάτων όσο αναφορά την δυσκολία ανάκτησης αυτής από το κάθε είδος χαρτονιού (R KRAFT, BR, R).

7.2 Πειράματα εκχύλισης

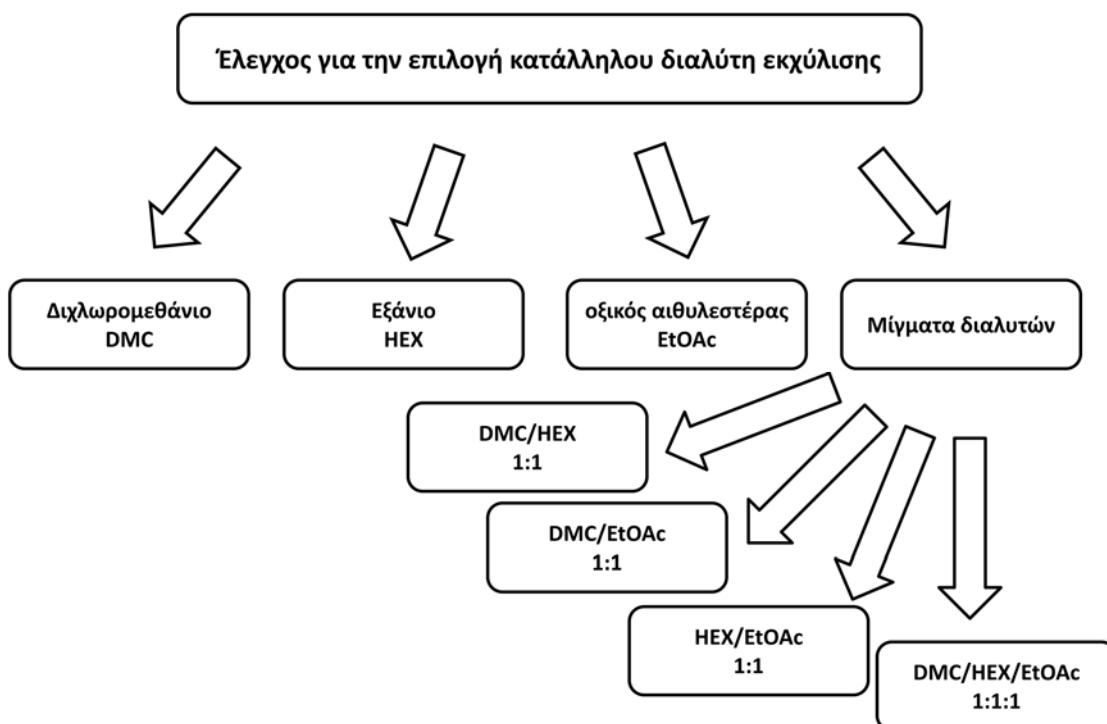
Ανεξάρτητα από τον σκοπό της ανάλυσης, σε πρώτο στάδιο, είναι απαραίτητος ο διαχωρισμός των αναλυόμενων συστατικών από το υλικό δείγμα.

Για την ανάκτηση των ουσιών από τα δείγματα χαρτονιού, (επιμολυσμένο παρθένο χαρτί και εμπορικά διαθέσιμο) χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι της εκχύλισης στερεού-υγρού με χρήση υπερήχων, εκχύλισης στερεού – υγρού με την χρήση της τεχνικής Soxtec και μικροεκχύλισης δια της στερεάς φάσης.

7.2.1 Εκχύλιση με εφαρμογή θερμοστατούμενου λουτρού υπερήχων (Ultrasonic-assisted solvent extraction).

Η εκχύλιση με εφαρμογή υπερήχων χρησιμοποιείται για την εκχύλιση ημι-πτητικών ενώσεων από στερεά δείγματα. Είναι απλή και γρήγορη μέθοδος, ενώ ταυτόχρονα είναι πιο ήπια από άλλες μεθόδους εκχύλισης ενώσεων-ρυπαντών από στερεά δείγματα. Προκειμένου να γίνει η βελτιστοποίηση της μεθόδου έγινε έλεγχος της επίδρασης που ασκούν ο διαλύτης εκχύλισης, ο χρόνος εκχύλισης και ο αριθμός εκχυλίσεων στην ανάκτηση των ουσιών από τα χαρτιά.

Σε αναλυτικό ζυγό ζυγίστηκαν με ακρίβεια 1 g των επιμολυσμένων χαρτονιών V1 τα οποία τοποθετήθηκαν σε γυάλινες φιάλες Schott duran 100 ml. Οι φιάλες τοποθετήθηκαν σε θερμοστατούμενο λουτρό υπερήχων και η διαδικασία (στους $20^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$) για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών ήταν η εξής:





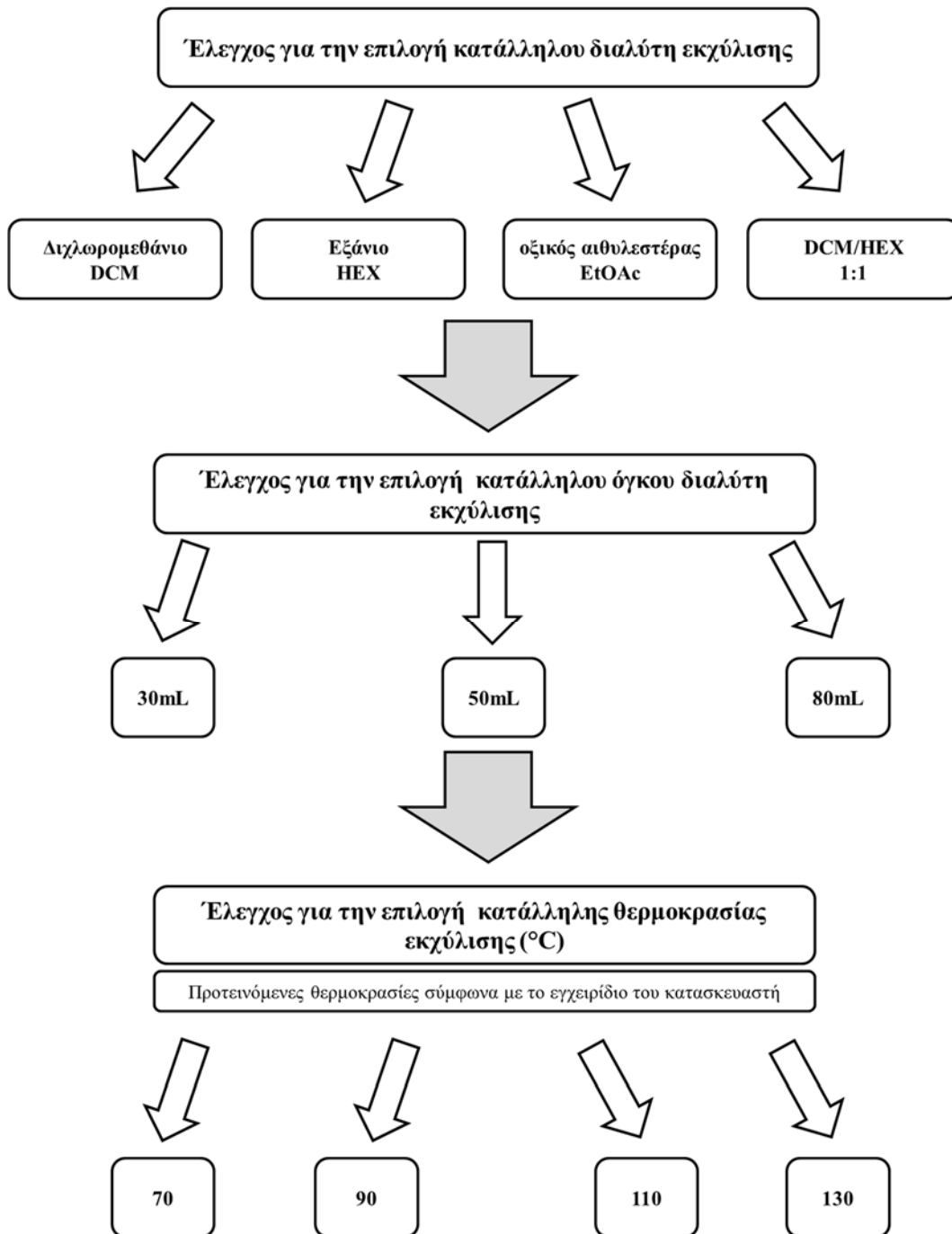
Στο τέλος κάθε διαδικασίας έγινε διήθηση και έκπλυση του χαρτονιού με 1 ml διχλωρομεθάνιο. Ακολουθούσε εξάτμιση σε ρεύμα συνθετικού αέρα μέχρι ξηρού, επαναδιάλυση σε 1 ml ακετονιτριλίου ώστε να αυξηθεί η προσυγκέντρωση. Η προσυγκέντρωση βοηθά στην επίτευξη χαμηλότερων ορίων ανίχνευσης στο δείγμα. Συνήθως το στάδιο της προσυγκέντρωσης του εκχυλίσματος είναι απαραίτητο ώστε να λαμβάνονται όρια ανίχνευσης τα οποία ικανοποιούν τα όρια ελέγχου. Μία τεχνική προσυγκέντρωσης που επιτρέπει την εξάτμιση των πτητικών διαλυτών και τις μικρότερες απώλειες των πτητικών και ημι-πτητικών συστατικών που μας ενδιαφέρουν, είναι με εξάτμιση σε ήπιο ρεύμα ατμόσφαιρας αζώτου. Τοποθετώντας το δοχείο σε γλιάρο νερό αυξάνεται η ταχύτητα της διαδικασίας αλλά είναι πιθανό να υπάρξουν μεγάλες απώλειες πτητικών ενώσεων. Άλλη τεχνική προσυγκέντρωσης είναι η εξάτμιση της περίσσειας του διαλύτη υπό κενό, με χρήση για παράδειγμα περιστροφικού εξατμιστήρα. Η τεχνική αυτή μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την απώλεια των πτητικών και κάποιων ημι-πτητικών ενώσεων κατά την πορεία της διαδικασίας. Τέλος πρέπει να σημειωθεί ότι η εξάτμιση με οποιοδήποτε τρόπο δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως τεχνική προσυγκέντρωσης του εκχυλίσματος εάν ο στόχος είναι ο ποσοτικός προσδιορισμός ιδιαίτερα πτητικών ενώσεων. Στη συνέχεια έγινε έγχυση 1,0 μl του μείγματος με κατάλληλη σύριγγα στον αέριο χρωματογράφο με ανιχνευτή φασματογράφο μάζας GC-MS. Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε για το ίδιο δείγμα χαρτονιού V1

απαλλαγμένο από επιμολυντές.

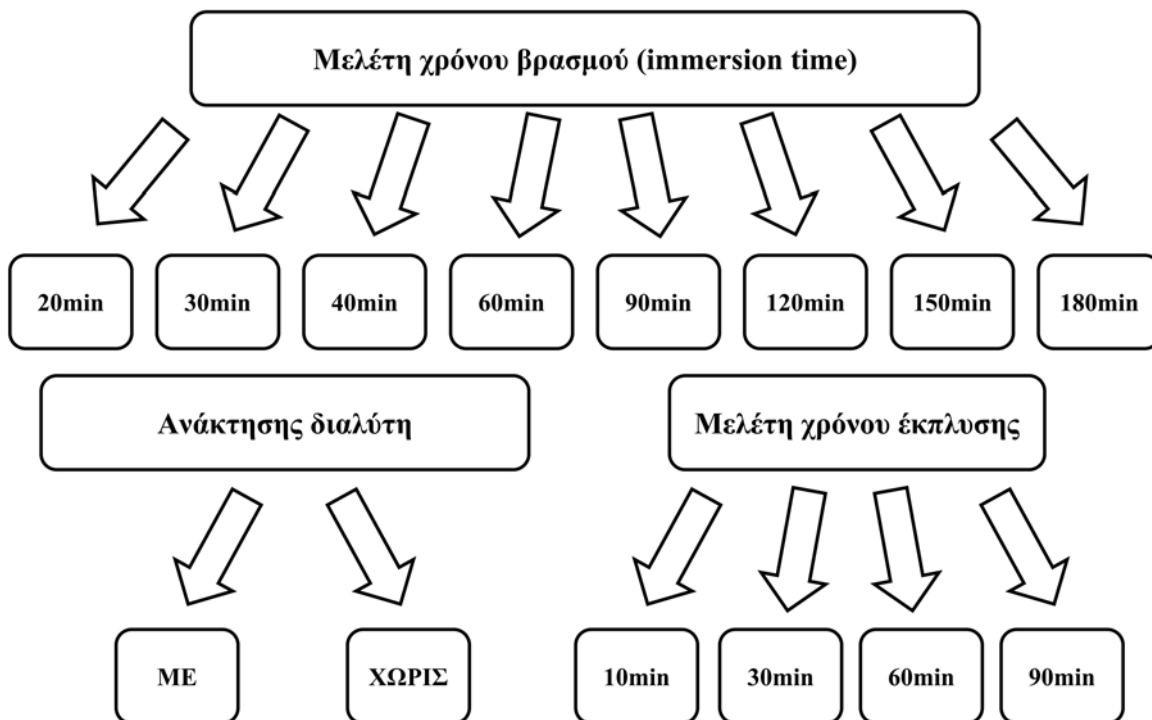
7.2.2 Εκχύλιση με τεχνική Soxtec

Τα συστήματα Soxtec περιλαμβάνουν αυτοματοποιημένους ή ημι-αυτοματοποιημένους αναλυτές, οι οποίοι εκχυλίζουν τις ουσίες γρήγορα και με ακρίβεια. Η ανάκτηση του διαλύτη στο τέλος της εκχύλισης αγγίζει το 75%. Προκειμένου να γίνει η βελτιστοποίηση της μεθόδου έγινε έλεγχος της επίδρασης που ασκούν ο διαλύτης εκχύλισης, ο χρόνος εκχύλισης, η θερμοκρασία εκχύλισης και ο αριθμός εκχυλίσεων στην ανάκτηση των ουσιών από τα χαρτιά.

Σε αναλυτικό ζυγό ζυγίστηκαν με ακρίβεια 1g των επιμολυσμένων V1 χαρτονιών, τα οποία τοποθετήθηκαν σε προζυγισμένες φύσιγγες 33X80mm για να μελετηθούν οι βέλτιστες συνθήκες της μεθόδου ως εξής:



Έπειτα από την επιλογή του κατάλληλου διαλύτη, του όγκου και της κατάλληλης θερμοκρασίας εκχύλισης, πραγματοποιήθηκε μελέτη για την εφαρμογή κατάλληλου προγράμματος της συσκευής Soxtec, ως προς τον χρόνο βύθισης των φυσιγγίων, το χρόνο εκχύλισης στον επιλεγμένο διαλύτη για τον βρασμό του δείγματος, τον χρόνο έκπλυσης του δείγματος και έπειτα την ολοκλήρωση του βρασμού (μερική ανύψωση του δείγματος από το ποτήρι βρασμού) και τον χρόνο ανάκτησης του διαλύτη (ολοκληρωμένη ανύψωση του δείγματος από το δοχείο βρασμού).



Στην συνέχεια έλαβε χώρα εξάτμιση σε ρεύμα συνθετικού αέρα μέχρι ξηρού, επαναδιάλυση σε 1 ml ακετονιτριλίου και έγχυση 1,0 μl του μείγματος με κατάλληλη σύριγγα στον αέριο χρωματογράφο με ανιχνευτή φασματογράφο μάζας GC-MS. Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε για το ίδιο δείγμα χαρτονιού V1 απαλλαγμένο από επιμολυντές.

7.2.3 Εκχύλιση με την τεχνική της μικροεκχύλισης υπερκείμενου χώρου δια της στερεάς φάσης (head-space solid phase micro-extraction, HS-SPME)

Η τεχνική μικροεκχύλισης HS-SPME, αποτελεί μια καλή εναλλακτική μέθοδο εκχύλισης καθώς η δειγματοληψία μπορεί να γίνει άμεσα, γρήγορα και χωρίς την χρήση διαλύτη. Η τεχνική εφαρμόστηκε σε δείγματα χαρτονιών V1, τα οποία είχαν επιμολυνθεί με 1 ml ανά 1g χαρτιού από πρότυπο διάλυμα συγκέντρωσης 1 mg/L, για την ταυτοποίηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των επιλεγμένων ουσιών.

Σε αναλυτικό ζυγό ζυγίστηκαν με ακρίβεια 100 mg των επιμολυσμένων χαρτονιών V1, τα οποία αφού τεμαχίστηκαν σε μικρά κομμάτια (5x5 mm) τοποθετήθηκαν σε τέσσερα γυάλινα φιαλίδια όγκου 10 ml που σφραγίστηκαν με septum από Teflon. Το περιεχόμενο των φιαλιδίων ήταν:

1^ο φιαλίδιο→100 mg επιμολ. Χαρτονιού V1

2^ο φιαλίδιο→100 mg επιμολ. Χαρτονιού V1 + 1 ml δις απεσταγμένο νερό

3^ο φιαλίδιο→100 mg επιμολ. Χαρτονιού V1 + 1 ml δις απεσταγμένο νερό + 3στυ. 2N HCl

4^ο φιαλίδιο→100 mg επιμολ. Χαρτονιού V1 + 1 ml δις απεσταγμένο νερό + 3στυ. 2N HCl + 0,5g NaCl.

Τα φιαλίδια τοποθετήθηκαν σε ελαιόλουτρο 80°C. Η μικροεκχύλιση έγινε με διάτρηση του septum από την βελόνα που περιέχει την ίνα και στην συνέχεια έκθεση της ίνας στον υπερκείμενο χώρο του δείγματος για 30 min. Μετά το πέρας του απαιτούμενου χρόνου έκθεσης της ίνας, έγινε εισαγωγή της ίνας στη βελόνα και μεταφορά της άμεσα στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου για την εκρόφιση των ουσιών. Η πειραματική πορεία έγινε εις τριπλούν.

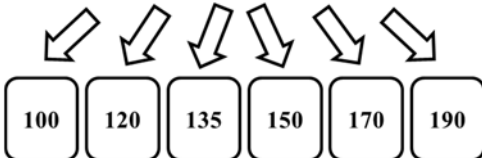
Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το δείγμα το οποίο δεν ήταν εμποτισμένο σε νερό έδινε καλύτερα αποτελέσματα.

Για τη βελτιστοποίηση της μεθόδου έγινε έλεγχος της επίδρασης που ασκούν ο χρόνος έκθεσης της ίνας και η θερμοκρασία στην οποία εκτίθεται η ίνα στην ανάκτηση των ουσιών από τα επιμολυσμένα χαρτόνια.

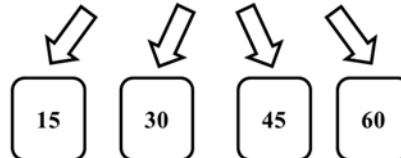
Σε αναλυτικό ζυγό ζυγίστηκαν με ακρίβεια 300 mg των επιμολυσμένων χαρτονιών V1, τα οποία αφού τεμαχίστηκαν σε μικρά κομμάτια (5x5 mm) τοποθετήθηκαν σε γυάλινα φιαλίδια όγκου 10 ml που σφραγίστηκαν με septa από Teflon. Τα φιαλίδια τοποθετήθηκαν σε ελαιόλουτρο. Η μικροεκχύλιση έγινε με διάτρηση του septum από την βελόνα που περιέχει την ίνα και στην συνέχεια έκθεση της ίνας στον υπερκείμενο χώρο του δείγματος. Χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις διαφορετικές ίνες και για την κάθε ίνα έγιναν δοκιμές σε διαφορετικές θερμοκρασίες και διαφορετικούς χρόνους εκχύλισης, όπως φαίνεται παρακάτω.^{60, 61}

Μη πολική ίνα πολυδιμεθυλοσιλοξανίου πάχους 100μm ιδανική για μη πολικές ουσίες εύρους μοριακών βαρών 60-275

Θερμοκρασίες εκχύλισης (°C)

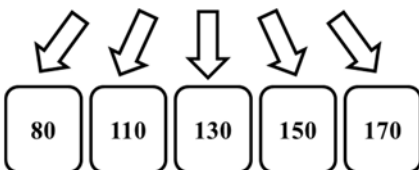


Χρόνοι εκχύλισης (min)

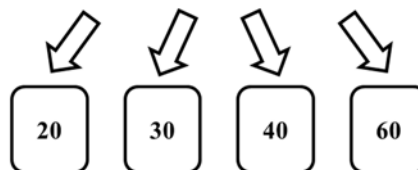


Πολική 85 μm πολυακρυλικός εστέρας ίνα πάχους ιδανική για γενική χρήση για ουσίες μοριακού βάρους 80-300

Θερμοκρασίες εκχύλισης (°C)

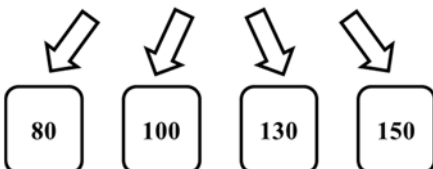


Χρόνοι εκχύλισης (min)

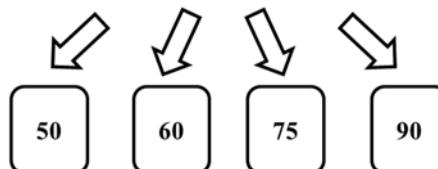


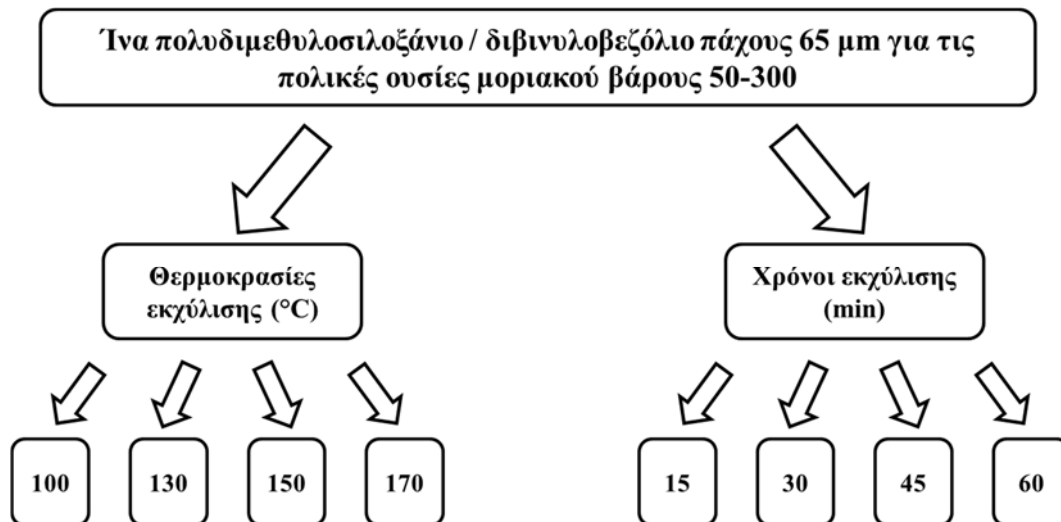
Ημι-πολική carboxen- πολυδιμεθυλοσιλοξανίου ίνα πάχους 75 μm για πτητικές και ημιπτητικές ουσίες χαμηλού μοριακού βάρους 30-225

Θερμοκρασίες εκχύλισης (°C)



Χρόνοι εκχύλισης (min)





7.2.4 Δοκιμές σε εμπορικά διαθέσιμα ανακυκλωμένα χαρτόνια.

7.2.4.1 Διαδικασία εκχύλισης των επιλεγμένων ουσιών από τα χαρτόνια R1, R2, R3 με την τεχνική της μικροεκχύλισης υπερκείμενου χώρου δια της στερεάς φάσης (head-space solid phase micro-extraction, HS-SPME).

Η ίνα που χρησιμοποιήθηκε για την μικρο-εκχύλιση των επιλεγμένων ενώσεων από τα ανακυκλωμένα χαρτόνια ήταν η μη-πολική ίνα πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο / διβινυλοβενζόλιο. Σε αναλυτικό ζυγό ζυγίστηκαν με ακρίβεια 3 g των ανακυκλωμένων χαρτονιών R1, R2, R3, τα οποία αφού τεμαχίστηκαν σε μικρά κομμάτια (9x9mm) τοποθετήθηκαν σε γυάλινα φιαλίδια όγκου 10 ml που σφραγίστηκαν με septa από Teflon. Τα φιαλίδια τοποθετήθηκαν σε ελαιόλουτρο θερμοκρασίας 150 °C. Η μικροεκχύλιση έγινε με διάτρηση του septum από την βελόνα που περιέχει την ίνα και στην συνέχεια έκθεση της ίνας στον υπερκείμενο χώρο του δείγματος για 35 min. Μετά το πέρας των 35min έγινε εισαγωγή της ίνας στη βελόνα και μεταφέρθηκε άμεσα στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου για την εκρόφιση των ουσιών. Η παραπάνω διαδικασία εφαρμόστηκε εις τριπλούν για την διεξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ανακτημένων ουσιών από τα χαρτόνια έγινε σύμφωνα με τις καμπύλες αναφοράς που κατασκευάστηκαν με τις συγκεντρώσεις των πρότυπων ουσιών από τα επιμολυσμένα V1 χαρτόνια τα οποία περνούσαν την ανωτέρω διαδικασία για την κάθε επιθυμητή συγκέντρωση.

8 Αποτελέσματα και Συζήτηση

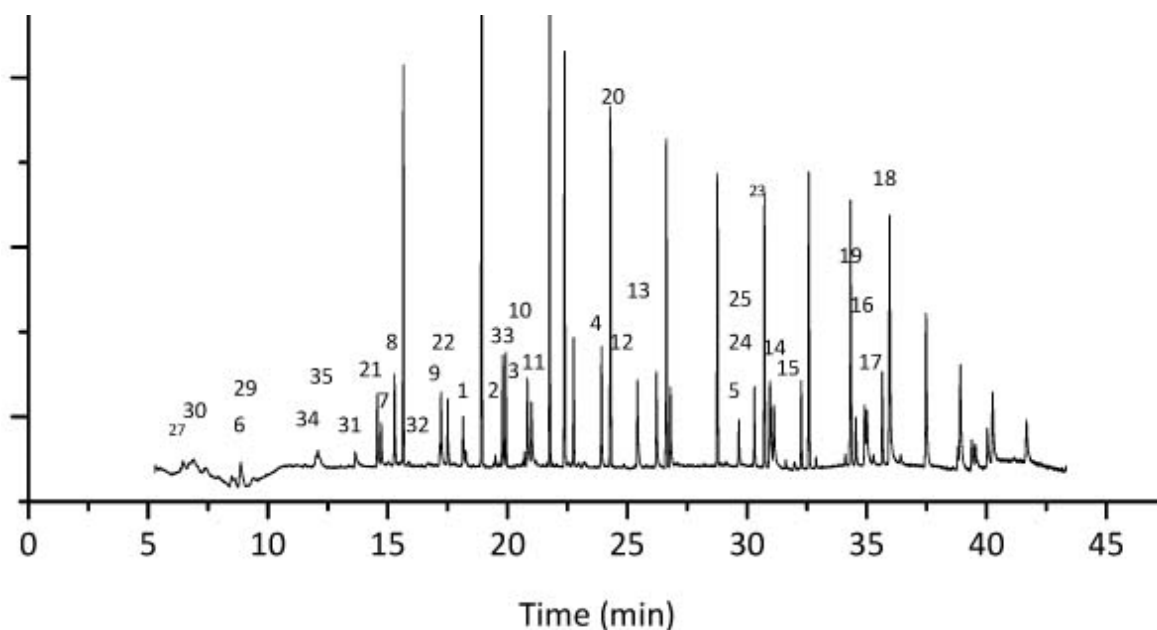
8.1 Βελτιστοποίηση Μεθόδων

8.1.1 Ανάπτυξη βέλτιστων συνθηκών στον αέριο χρωματογράφο

Αρχικά έγινε ποιοτικός προσδιορισμός των προς μελέτη χημικών επιμολυντών με τη χρήση αέριας χρωματογραφίας – φασματοσκοπίας μάζας (GC/MS). Έγινε έγχυση ποσότητας 1 ml από πρότυπο διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης των χημικών επιμολυντών (1 mg/L) και δοκιμάστηκαν ως προς τη διαχωριστική τους ικανότητα 2 τριχοειδείς στήλες και διαφορετικά θερμοκρασιακά προγράμματα, όπως αυτά αναφέρονται στο υποκεφάλαιο 7.1.2. Ο προσδιορισμός έγινε με τη χρήση ανιχνευτή μάζας με ένα τετραπολικό φίλτρο μάζας (λόγος m/z).

Η πρώτη στήλη που χρησιμοποιήθηκε για το σκοπό αυτό ήταν η στήλη DB-5(5%-Phenyl)-methylpolysiloxane^{62,63}.

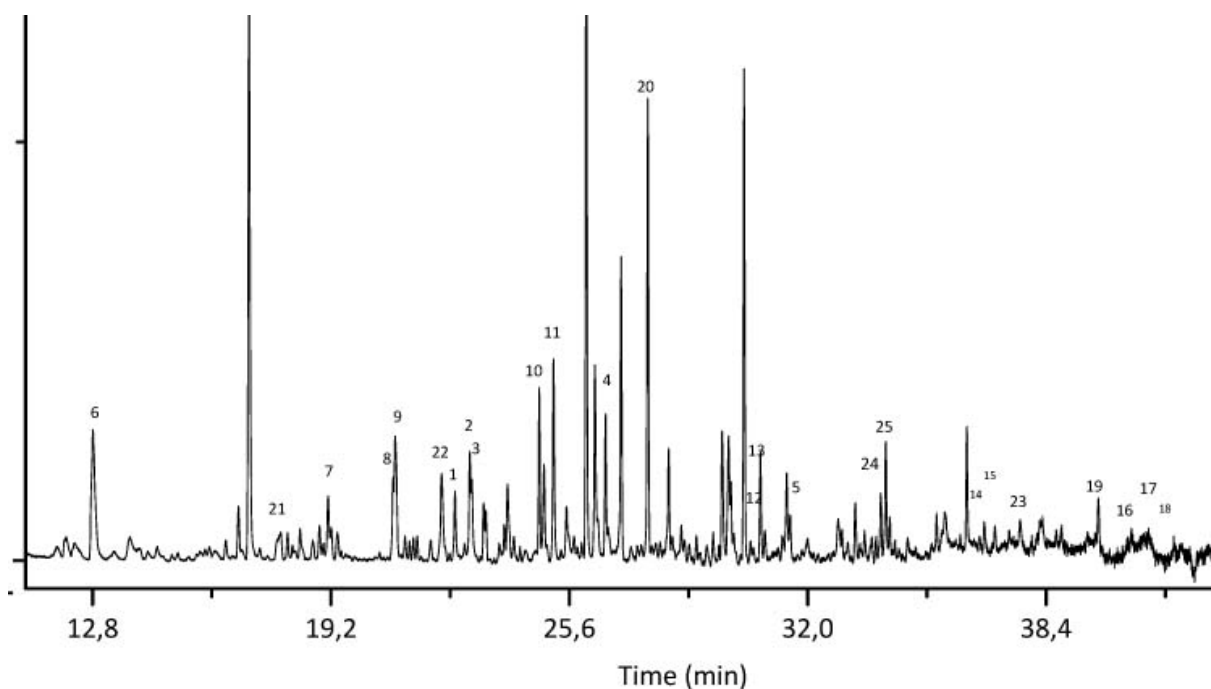
Με το πρώτο θερμοκρασιακό πρόγραμμα διάρκειας 43 λεπτών που εφαρμόστηκε στον αέριο χρωματογράφο GC προκειμένου να προσδιορισθούν οι ουσίες 1 – 35, ανιχνεύθηκαν πολλές ενώσεις της ομάδας των επιμολυντών 26 – 35 τα πρώτα 14 λεπτά, ενώ από τα 14 λεπτά και μετά ανιχνεύθηκαν οι υπόλοιπες ουσίες. Η ομάδα των φθαλικών εστέρων^{64,65,66,67} ανιχνεύθηκε από τα 17–33 λεπτά περίπου.



Εικόνα 8. Χρωματογράφημα όλων των υπό μελέτη ενώσεων με το θερμοκρασιακό πρόγραμμα i

Με το θερμοκρασιακό αυτό πρόγραμμα επετεύχθη ο ποιοτικός προσδιορισμός σχεδόν όλων των επιμολυντών στην ίδια συγκέντρωση, δεν ήταν όμως δυνατό να γίνει ποσοτικός προσδιορισμός για τις ουσίες 26–35. Για τις ενώσεις αυτές απαιτούνται υψηλές συγκεντρώσεις προκειμένου να είναι δυνατή η ποσοτικοποίησή τους, γεγονός το οποίο υποδεικνυε ότι οι ενώσεις αυτές έχουν σημαντικά υψηλότερα όρια ανιχνευσιμότητας και ποσοτικοποίησης από τις ενώσεις 1-25. Προκειμένου να διευκολυνθεί η μελέτη, οι ενώσεις διακρίθηκαν σε 2 ομάδες: στην πρώτη ομάδα ανήκαν οι ενώσεις που αναμενόταν να έχουν χαμηλά όρια ανιχνευσιμότητας (1-25) και στην δεύτερη ομάδα οι ενώσεις που αναμενόταν να έχουν υψηλότερα όρια ανιχνευσιμότητας (26-35).

Στην Εικόνα 9 φαίνεται το χρωματογράφημα που ελήφθη για την πρώτη ομάδα των ενώσεων με το θερμοκρασιακό πρόγραμμα ii.

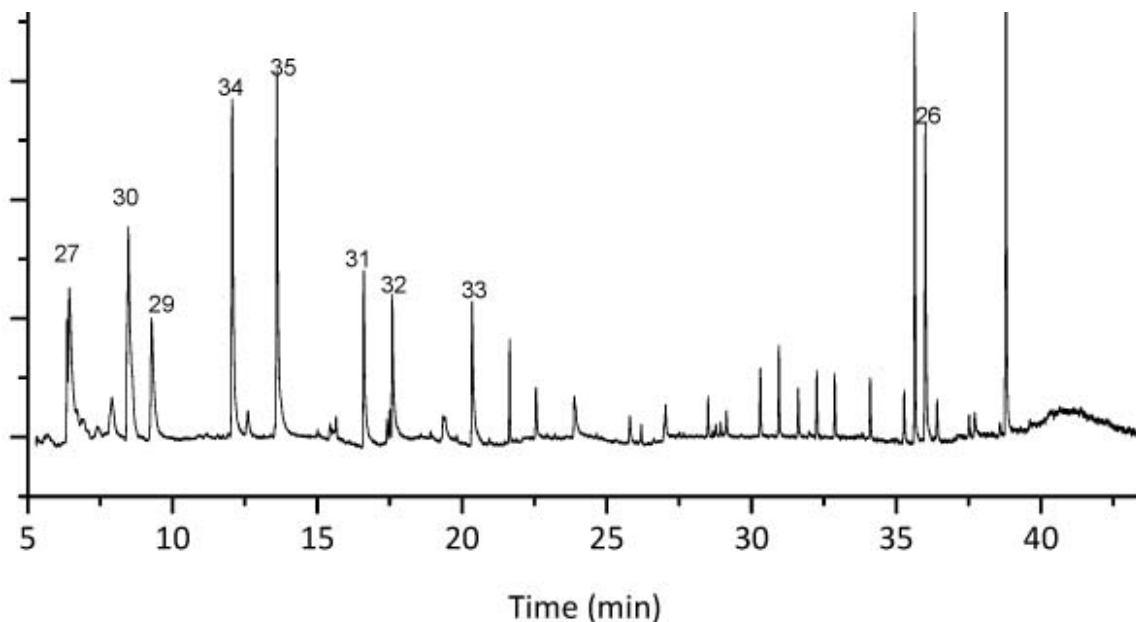


Εικόνα 9. Χρωματογράφημα των ενώσεων 1-25 με τη χρήση του θερμοκρασιακού προγράμματος ii

Με την εφαρμογή του θερμοκρασιακού προγράμματος ii προσδιορίστηκαν και οι 25 επιμολυντές. Οι ουσίες 1 έως 5 εμφανίστηκαν από τα 21 έως τα 31 λεπτά. Η ανίχνευση των φθαλικών εστέρων (19-25) έγινε σε ευρύτερη περιοχή του χρωματογραφήματος, από τα 18 έως τα 36 λεπτά και τέλος η ομάδα των PAH's εμφανίζεται σε όλη σχεδόν την περιοχή του χρωματογραφήματος, αφού η ανίχνευση του πρώτου, του Ναφθαλένιου (6), έγινε στα 13 λεπτά, ενώ η ανίχνευση του βενζο[κ]φλουορανθενίου (18) έγινε στα 43 λεπτά.

Το ίδιο θερμοκρασιακό πρόγραμμα εφαρμόστηκε για την ανίχνευση της δεύτερης ομάδας

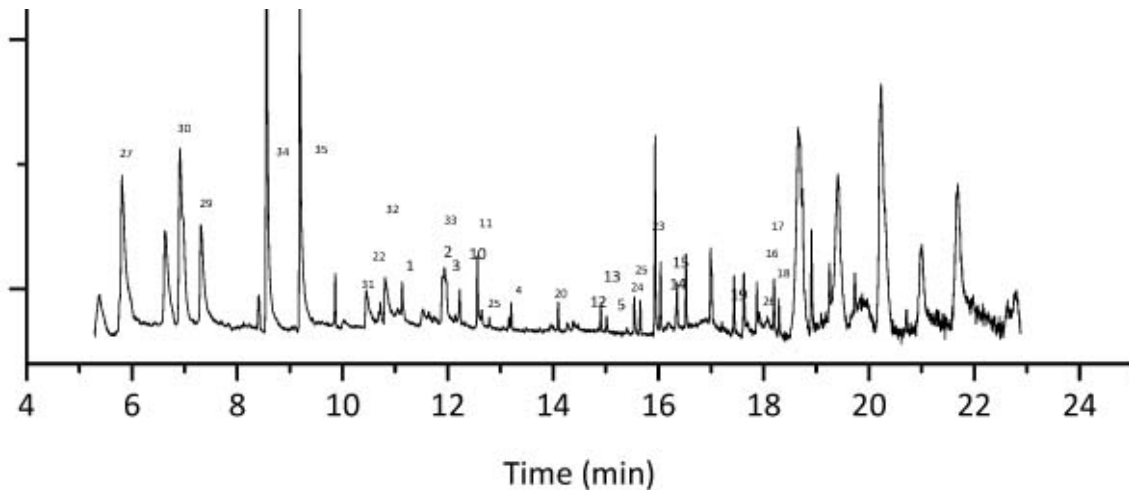
ενώσεων (26–35). Ο ποσοτικός προσδιορισμός ήταν εφικτός μόνο για υψηλές συγκεντρώσεις των επιμολυντών. Αντί, λοιπόν, του διαλύματος συγκέντρωσης 1 mg/L που αρχικώς είχε σχεδιαστεί να χρησιμοποιηθεί, οι δοκιμές έγιναν για αυτή την ομάδα ενώσεων με διάλυμα συγκέντρωσης 10 mg/L.



Εικόνα 10. Χρωματογράφημα των ενώσεων 26-35 με τη χρήση του θερμοκρασιακού προγράμματος ii

Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές ποιοτικού και ποσοτικού προσδιορισμού των δύο ομάδων των επιμολυντών με τη στήλη HP-5-MS⁶⁸ η οποία έχει ίδιο πληρωτικό υλικό, αλλά μικρότερο μήκος, εσωτερική διάμετρο και πάχος μεμβράνης απ' ότι η στήλη DB-5, με σκοπό να μειωθεί ο χρόνος των θερμοκρασιακών προγραμμάτων για τον προσδιορισμό των επιμολυντών.

Το νέο θερμοκρασιακό πρόγραμμα iv που εφαρμόστηκε προκειμένου να ανιχνευθούν όλοι οι επιμολυντές διήρκησε 23 λεπτά. Στο χρωματογράφημα της Εικόνα 11 η ομάδα των επιμολυντών 26-35 έχει συγκέντρωση 10 φορές μεγαλύτερη από αυτή των 1-25.



Εικόνα 11. Χρωματογράφημα των ενώσεων 1-35 με τη χρήση του θερμοκρασιακού προγράμματος iv

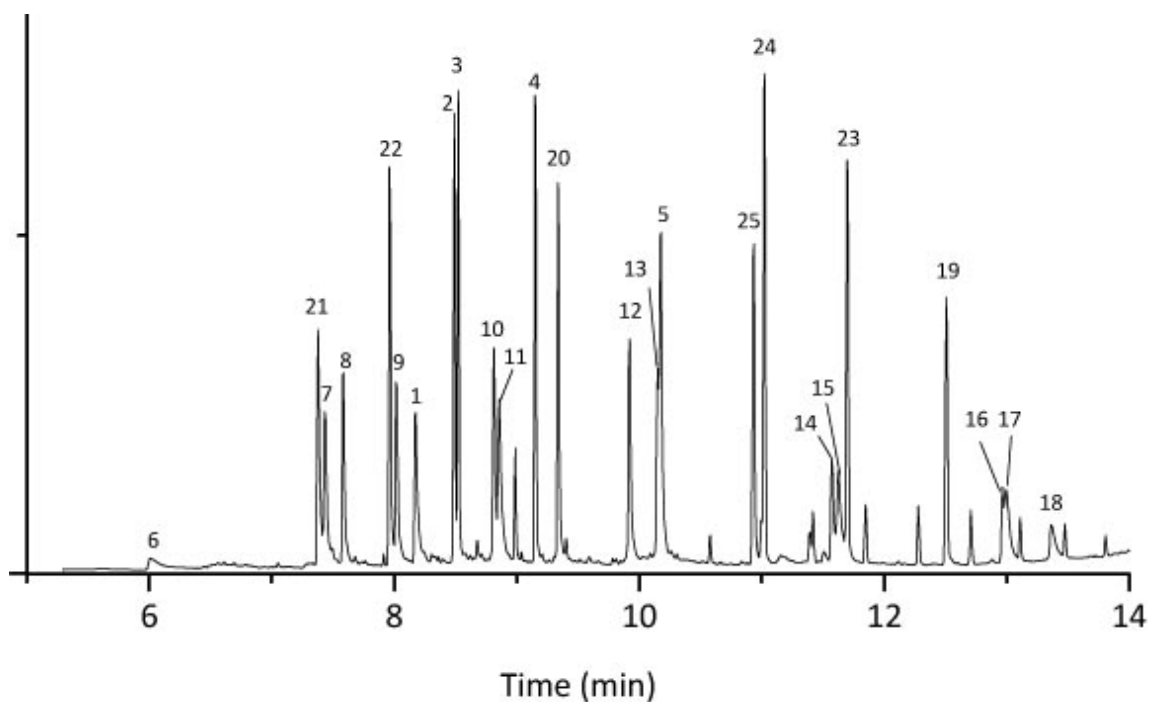
Το μεγαλύτερο μέρος των επιμολυντών ανιχνεύθηκε μέχρι τα 19 λεπτά αλλά παρατηρήθηκε εν μέρει επικάλυψη ορισμένων ουσιών της πρώτης ομάδας από κάποιες της δεύτερης ομάδας.

Οι αλληλοεπικαλύψεις που παρατηρήθηκαν ήταν των ουσιών της πρώτης ομάδας [Ναφθαλένιο (6), Ακεναφθυλένιο (7), Ακεναφθένιο (8), Φλουρένιο (9) και διμέθυλοφθαλικός εστέρας (21)] των οποίων οι χρόνοι κατακράτησης ήταν πολύ κοντά με αυτούς της δεύτερης ομάδας [Ανιλίνη (27), 2-χλωροανιλίνη (29), 2,4-διμεθυλαανιλίνη (30), 2,4-διχλωροανιλίνη (34) και 3,5-διχλωροανιλίνη (35)].

Αλληλοεπικάλυψη συνέβη και μεταξύ των 2,6 και 2,7 δισοπροπυλοναφθαλένιο (2, 3) με το 4-αμινο ναφθαλένιο. Καθώς και μεταξύ κάποιων ουσιών της πρώτης ομάδας π.χ ο δι-n-βουτυλοφθαλικός εστέρας (20) με τα φαινανθρένιο (10) και ανθρακένιο (11) καθώς και τα βενζο[β]φλουορανθένιο (16) με το βενζο[α]πυρένιο (17) και το βενζο[κ]φλουορανθένιο (18).

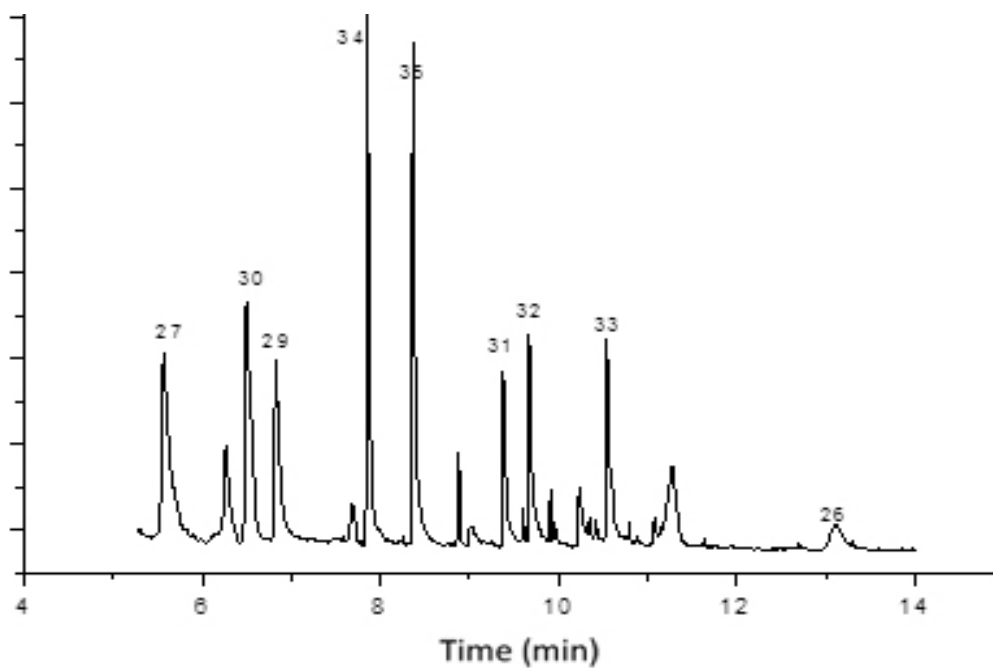
Για την αποφυγή προβλημάτων λόγω της αλληλοεπικάλυψης οι επιμολυντές 1-25 και οι επιμολυντές 26-35 δεν μελετήθηκαν ταυτόχρονα. Έτσι, δύο διαφορετικά θερμοκρασιακά προγράμματα αναπτύχθηκαν για την κάθε ομάδα ενώσεων.

Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα v των 14 λεπτών εφαρμόστηκε μόνο για τον προσδιορισμό των επιμολυντών 1–25. Επετεύχθη ο προσδιορισμός όλων των επιμολυντών της πρώτης ομάδας, όπως φαίνεται και στο χρωματογράφημα της Εικόνα 12 χωρίς προβλήματα αλληλοεπικάλυψης παρά την σύντομη χρονική διάρκεια του θερμοκρασιακού προγράμματος.



Εικόνα 12. Χρωματογράφημα των ενώσεων 1-25 με τη χρήση του θερμοκρασιακού προγράμματος ν

Τέλος, στο θερμοκρασιακό πρόγραμμα νί που εφαρμόστηκε μόνο για τις ουσίες 26 -35 ο ποιοτικός προσδιορισμός ήταν άριστος, αλλά ο ποσοτικός ήταν εφικτός μόνο για υψηλές συγκεντρώσεις αυτών, μακριά από τις επιθυμητές.



Εικόνα 13. Χρωματογράφημα των ενώσεων 26-35 με τη χρήση του θερμοκρασιακού προγράμματος νί

Επειδή η μελέτη αφορά ανακυκλωμένα χαρτιά τα οποία προέρχονται από χημικό πολτό, ο οποίος έχει επεξεργαστεί – καθαριστεί και επομένως τα υπολείμματα των χημικών επιμολυντών βρίσκονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις σύμφωνα με τον Πίνακα 4, συνεχίστηκε η βελτιστοποίηση των μεθόδων που αναπτύχθηκαν μόνο για την πρώτη ομάδα των ουσιών 1-25.

Η στήλη που προτιμήθηκε ήταν η HP-5-MS (5% Phenyl Methyl Siloxane) καθώς σε 14 μόλις λεπτά έδινε αξιόπιστα αποτελέσματα.

8.1.2 Βελτιστοποίηση μεθόδων εκχύλισης

Για τη βελτιστοποίηση των μεθόδων εκχύλισης ανακυκλωμένο χαρτί απαλάχθηκε με επανηλημένες εκχυλίσεις πλήρως από τους επιμολυντές που περιείχε και στη συνέχεια επιμολύνθηκε με διάλυμα 1 mg/L ώστε η τελική συγκέντρωση των επιμολυντών στο χαρτί να είναι 1 mg/Kg.

Η βελτιστοποίηση των μεθόδων έγινε με σύγκριση των σχετικών ποσοστών ανάκτησης που προέκυπταν από την ολοκλήρωση των κορυφών των επιμολυντών στα χρωματογραφήματα.

Για να μπορεί να γίνει πιο εύκολη η διαχείριση και αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, οι 25 επιμολυντές χωρίστηκαν σε τρεις ομάδες ενώσεων. Η πρώτη ομάδα περιλαμβάνει τις ενώσεις από 1-5, η δεύτερη τις ενώσεις 6-18 (PAH's) και η τρίτη τους φθαλικούς εστέρες 19-25.

8.1.2.1 Βελτιστοποίηση μεθόδου εκχύλισης με χρήση θερμοστατούμενου λουτρού υπερήχων (*Ultrasonic-assisted solvent extraction*)

Κατά τη διάρκεια της εκχύλισης η συγκέντρωση του εκχυλιζόμενου συστατικού στο στερεό μεταβάλλεται. Όταν ο διαλύτης έρθει σε επαφή με το στερεό πραγματοποιείται μια σειρά από βήματα που επηρεάζουν το διαχωρισμό του συστατικού από το στερεό και την παραλαβή του κυρίως στον όγκο του διαλύτη. Τα βήματα αυτά περιλαμβάνουν :

1. Είσοδο του διαλύτη στη μήτρα του στερεού
2. Διαλυτοποίηση του συστατικού
3. Μεταφορά του συστατικού στην εξωτερική επιφάνεια του στερεού
4. Μεταφορά του συστατικού από την εξωτερική επιφάνεια του στερεού, μέσω του στατικού υμένα που περιβάλλει το στερεό, στον κύριο όγκο του διαλύτη
5. Μετακίνηση του συστατικού με τον κύριο όγκο του διαλύτη

6. Διαχωρισμό του εκχυλίσματος (διαλύτης και διαλυμένο συστατικό) από το στερεό.

Οι παράμετροι των οποίων ο ρόλος μελετήθηκε στην προκειμένη περίπτωση ήταν *το είδος του διαλύτη, ο όγκος του διαλύτη και ο χρόνος εκχύλισης*.

8.1.2.1.1 Είδος διαλύτη

Οι τρεις διαλύτες⁴⁰ και τα μείγματα αυτών που επιλέχθηκαν για την εκχύλιση των επιμολυντών από τα χαρτόνια, ανήκουν στην κατηγορία των οργανικών διαλυτών, αφού και οι επιμολυντές ανήκουν στην κατηγορία των οργανικών ενώσεων χαμηλής πολικότητας. Ως διαλύτες εκχύλισης δοκιμάστηκαν το διχλωρομεθάνιο (DCM), το εξάνιο (HEX) και ο οξικός αιθυλεστέρας (EtOAc), ώστε οι οργανικοί επιμολυντές που μελετήθηκαν να απομακρύνονται γρήγορα και εύκολα από το υπόστρωμα και επιπλέον να αποφεύγεται η ταυτόχρονη εκχύλιση των ανόργανων ουσιών, οι οποίες πιθανά να λειτουργήσουν παρεμποδιστικά στην ανίχνευση. Ο διαλύτης οξικός αιθυλεστέρας αναμενόταν να έχει καλύτερη απόδοση εκχύλισης για τις ενώσεις που περιέχουν εστερικές ομάδες, όπως οι φθαλικοί εστέρες και οι διαλύτες εξάνιο, διχλωρομεθάνιο αναμένεται να έχουν καλύτερη εκχυλιστική ικανότητα σε ενώσεις υδρογονανθρακικής δομής όπως οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, η βενζοφαινόνη, τα τριφαινύλια και τα δισοπροπυλοναφθαλένια. Δοκιμές πραγματοποιήθηκαν και με υψηλότερης πολικότητας διαλύτες, οργανικούς διαλύτες όπως το ακετονιτρίλιο (ACN), το διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF), το διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO) και η μεθανόλη (MeOH) χωρίς ιδιαίτερα ικανοποιητικά αποτελέσματα τόσο γιατί οι επιμολυντές είναι χαμηλής πολικότητας ουσίες, όσο και γιατί έχουν υψηλά σημεία βρασμού γεγονός που καθιστά δύσκολη και χρονοβόρα την απομάκρυνσή τους με αποτέλεσμα να παρατηρείται σημαντική απώλεια των πτητικότερων επιμολυντών. Τέλος, είναι πολύ πιο ακριβοί. Ο τελευταίος οικονομοτεχνικός παράγοντας δεν είναι σημαντικός σε ερευνητικές εργαστηριακές αναλύσεις, παίζει όμως σημαντικό ρόλο όταν πρόκειται για αναλύσεις ρουτίνας που διεξάγονται στον ποιοτικό έλεγχο προϊόντων στη βιομηχανία.

Κάθε διαλύτης δοκιμάστηκε σε καθαρά χαρτόνια τα οποία επιμολύνθηκαν με γνωστές συγκεντρώσεις ουσιών-μολυντών.

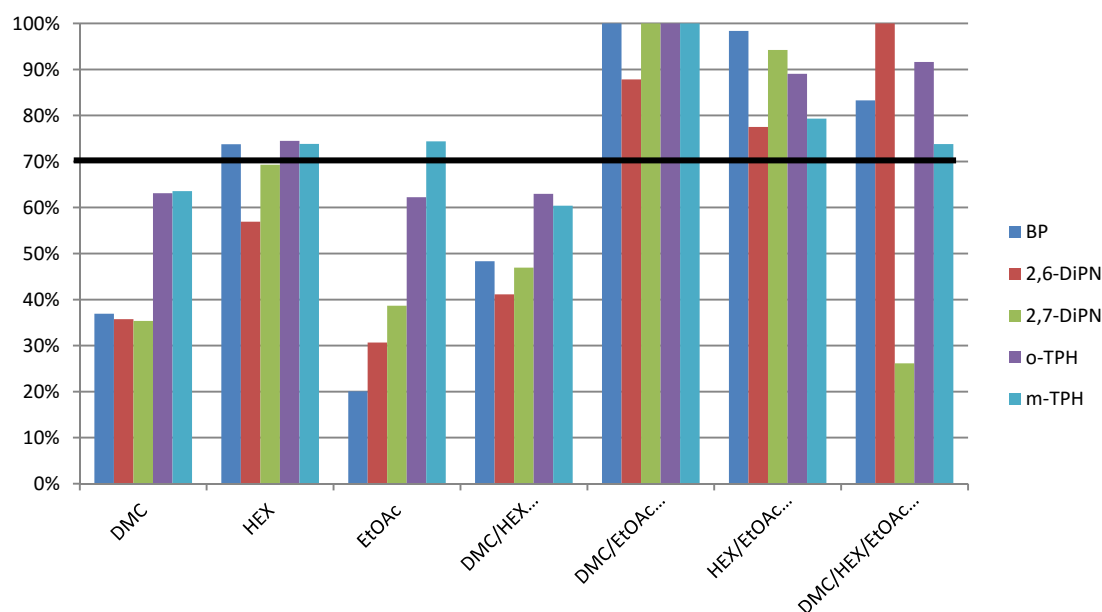
Η απόδοση της εκχύλισης των τριών διαλυτών για τις ουσίες 1-25 κυμάνθηκε σε μέτρια επίπεδα. Για τον λόγο αυτόν πραγματοποιήθηκε εκχύλιση με συνδυασμό των τριών διαλυτών αναμένοντας ότι ο συνδυασμός των ιδιοτήτων τους θα οδηγήσει σε μεγαλύτερα ποσοστά ανάκτησης των ουσιών.

Σύμφωνα με τον Πίνακα 8 τα καλύτερα σχετικά ποσοστά ανάκτησης για την πρώτη ομάδα των επιμολυντών ελήφθησαν με διαλύτη εκχύλισης το HEX παρόλο που αναμενόταν ο DCM να έχει καλύτερα αποτελέσματα επειδή είναι σχετικά ενδιάμεσης πολικότητας διαλύτης και επειδή εξατμίζεται πολύ εύκολα. Ο συνδυασμός του DCM με χαμηλότερης πολικότητας διαλύτη τελικά έδωσε τα καλύτερα σχετικά ποσοστά ανάκτησης για τους επιμολυντές της πρώτης ομάδας.

Πίνακας 8. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης πρώτης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαλυτών DCM, HEX, EtOAc και μείγματα αυτών

		DCM	HEX	EtOAc	DCM/HEX (1:1)	DCM/EtOAc (1:1)	HEX/EtOAc (1:1)	DCM/HEX/EtOAc (1:1:1)
1	BP	37%	74%	20%	48%	100%	98%	83%
2	2,6-DiPN	36%	57%	30%	41%	88%	77%	100%
3	2,7-DiPN	35%	69%	39%	47%	100%	94%	26%
4	<i>o</i> -TPH	63%	74%	62%	63%	100%	89%	92%
5	<i>m</i> -TPH	64%	74%	74%	60%	100%	79%	74%

Στο Διάγραμμα 1 φαίνεται καθαρά ότι ενώ το εξάνιο δίνει καλύτερα σχετικά ποσοστά ανάκτησης, εν τέλει δρα καλύτερα ο συνδυασμός διαλυτών για την εκχύλιση των επιμολυντών της πρώτης ομάδας είναι DCM/ EtOAc σε αναλογία 1:1.



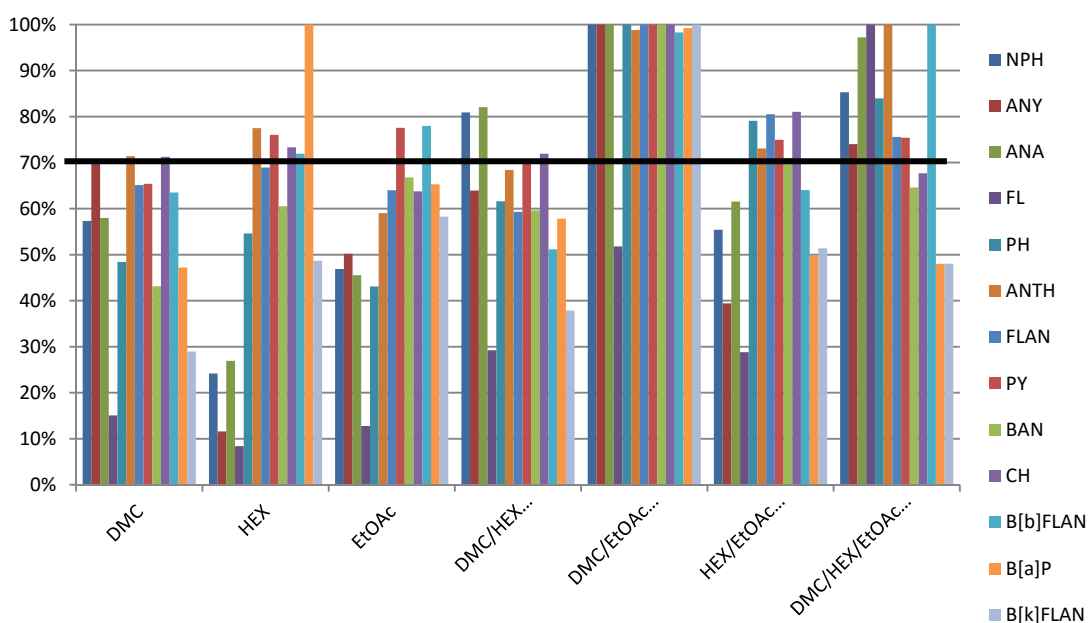
Διάγραμμα 1. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης πρώτης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαλυτών DMC, HEX, EtOAc και μείγματα αυτών

Μελετώντας τα αντίστοιχα σχετικά ποσοστά για την ομάδα των PAH's παρατηρήθηκε ότι τα

αποτελέσματα των εκχυλίσεων με τους διαλύτες DCM και EtOAc είναι παρόμοια, ενώ το εξάνιο είναι ο διαλύτης που έχει τα περισσότερα σχετικά ποσοστά ανάκτησης πάνω από το 70%. Παρόλα αυτά τα καλύτερα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και πάλι από τον συνδυασμό των δύο άλλων διαλυτών DCM/EtOAc (**Error! Reference source not found.**, Διάγραμμα 2).

Πίνακας 9. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης δεύτερης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαλυτών DMC, HEX, EtOAc και μείγματα αυτών

		DMC	HEX	EtOAc	DMC/HEX (1:1)	DMC/EtOAc (1:1)	HEX/EtOAc (1:1)	DMC/HEX/EtOAc (1:1:1)
6	NPH	57%	24%	47%	81%	100%	55%	85%
7	ANY	70%	12%	50%	64%	100%	39%	74%
8	ANA	58%	27%	46%	82%	100%	62%	97%
9	FL	15%	8%	13%	29%	52%	29%	100%
10	PH	48%	55%	43%	62%	100%	79%	84%
11	ANTH	71%	78%	59%	68%	99%	73%	100%
12	FLAN	65%	69%	64%	59%	100%	81%	76%
13	PY	65%	76%	78%	71%	100%	75%	75%
14	BAN	43%	61%	67%	60%	100%	71%	65%
15	CH	71%	73%	64%	72%	100%	81%	68%
16	B[b]FLAN	64%	72%	78%	51%	98%	64%	100%
17	B[a]P	47%	100%	65%	58%	99%	50%	48%
18	B[k]FLAN	29%	49%	58%	38%	100%	51%	48%

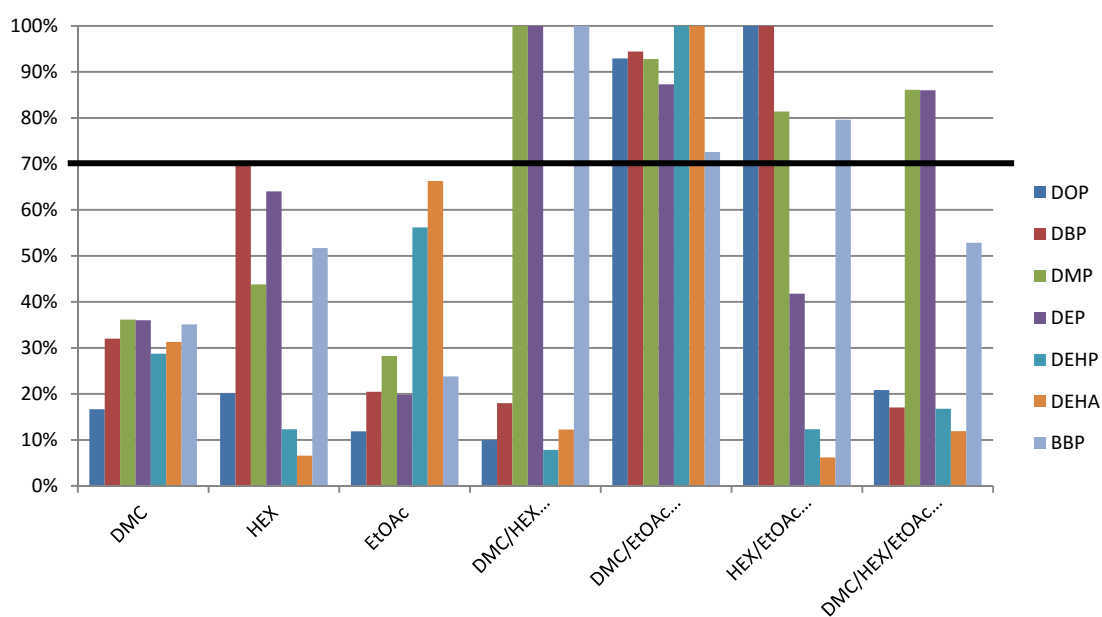


Διάγραμμα 2. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης δεύτερης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαλυτών DCM, HEX, EtOAc και μείγματα αυτών

Τέλος, για την ομάδα των φθαλικών εστέρων τα αποτελέσματα ήταν παρόμοια με αυτά των δύο άλλων ομάδων.

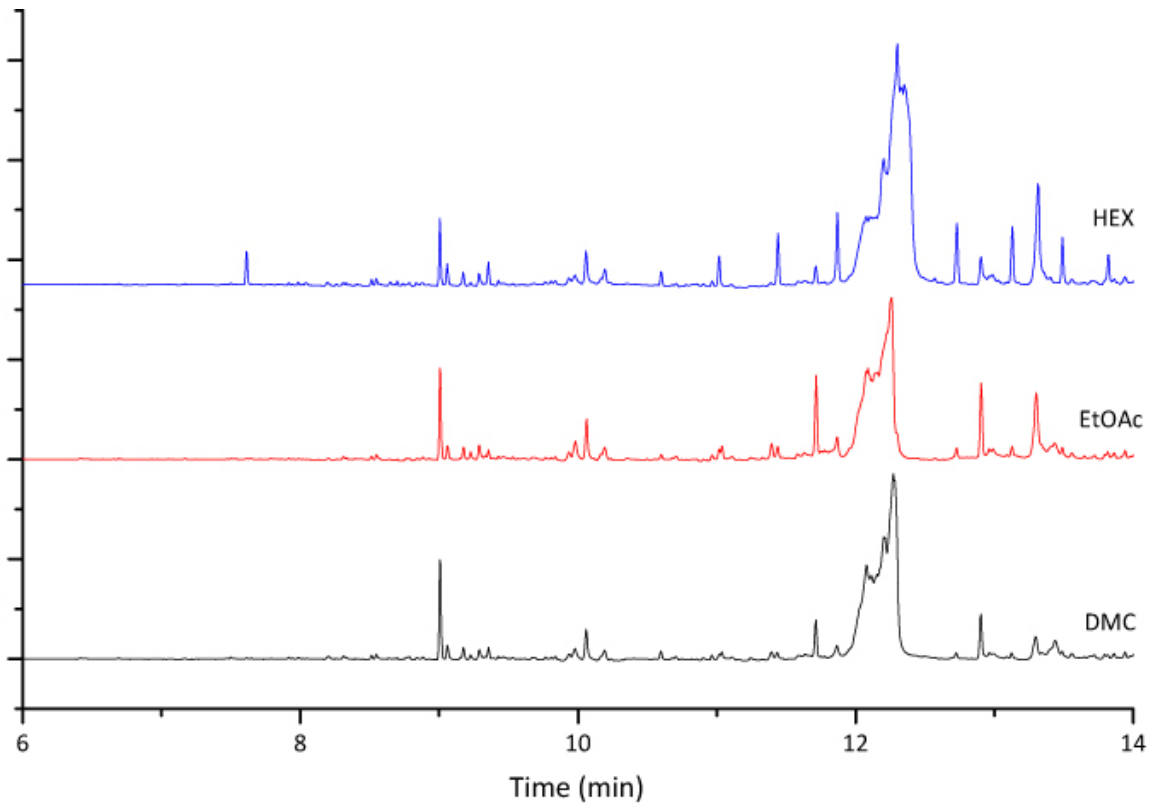
Πίνακας 10. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης τρίτης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαλυτών DCM, HEX, EtOAc και μείγματα αυτών.

		DMC	HEX	EtOAc	DCM/HEX (1:1)	DCM/EtOAc (1:1)	HEX/EtOAc (1:1)	DCM/HEX/EtOAc (1:1:1)
19	DOP	17%	20%	12%	10%	93%	100%	21%
20	DBP	32%	70%	20%	18%	94%	100%	17%
21	DMP	36%	44%	28%	100%	93%	81%	86%
22	DEP	36%	64%	20%	100%	87%	42%	86%
23	DEHP	29%	12%	56%	8%	100%	12%	17%
24	DEHA	31%	7%	66%	12%	100%	6%	12%
25	BBP	35%	52%	24%	100%	73%	80%	53%

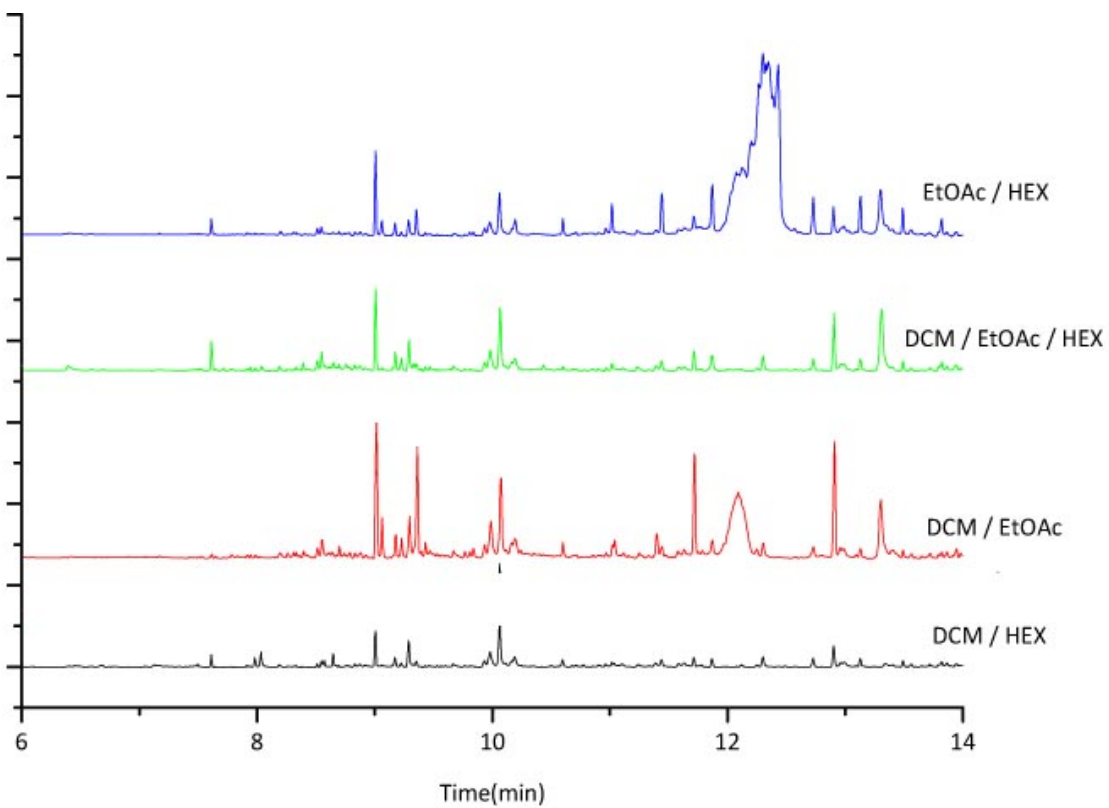


Διάγραμμα 3. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης τρίτης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαλυτών DCM, HEX, EtOAc και μείγματα αυτών.

Στις εικόνες 14 και 15 φαίνονται και τα συγκριτικά χρωματογραφήματα των διαλυτών.



Εικόνα 14. Σύγκριση χρωματογραφημάτων των ενώσεων 1-25 ύστερα από ανάκτησή τους από επιμολυσμένο χαρτί με τη χρήση διαλυτών DCM, HEX και EtOAc.



Εικόνα 15. Σύγκριση χρωματογραφημάτων των ενώσεων 1-25 ύστερα από ανάκτησή τους από επιμολυσμένο χαρτί με τη χρήση μειγμάτων των διαλυτών DCM, HEX και EtOAc.

Ως κατάλληλος διαλύτης για την εκχύλιση της μέγιστης ποσότητας επιμολυντών επιλέχθηκε το μείγμα *DCM:EtOAc 1:1*.

8.1.2.1.2 Όγκος Διαλύτη

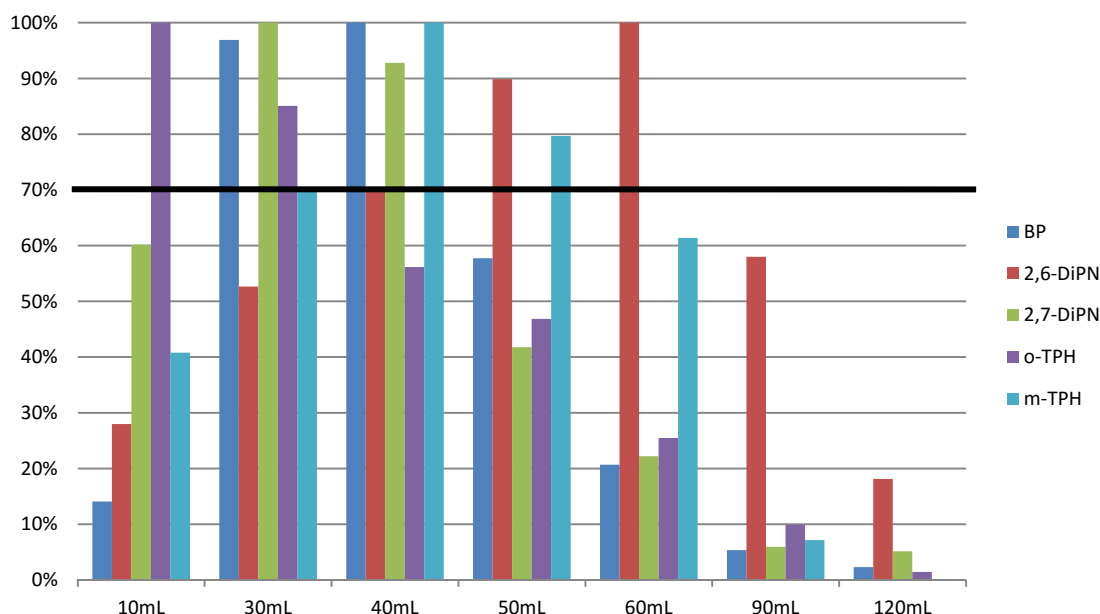
Ακολούθησαν δοκιμές για την επιλογή του κατάλληλου όγκου που πρέπει να χρησιμοποιηθεί από το επιλεγμένο μείγμα διαλυτών καθώς και του κατάλληλου χρόνου εκχύλισης.

Για την πρώτη ομάδα των προς μελέτη ουσιών διαπιστώθηκε ότι οι κατάλληλοι όγκοι εκχύλισης με το μείγμα διαλυτών DCM /EtOAc 1:1 είναι στο εύρος από 30 έως 50 ml (**Error! Reference source not found.**,

Διάγραμμα 3).

Πίνακας 11. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης πρώτης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαφορετικών όγκων διαλύτη εκχύλισης.

		10mL	30mL	40mL	50mL	60mL	90mL	120mL
1	BP	14%	97%	100%	58%	21%	5%	2%
2	2,6-DiPN	28%	53%	70%	90%	100%	58%	18%
3	2,7-DiPN	60%	100%	93%	42%	22%	6%	5%
4	<i>o</i> -TPH	100%	85%	56%	47%	25%	10%	1%
5	<i>m</i> -TPH	41%	70%	100%	80%	61%	7%	ανιχνεύσιμο

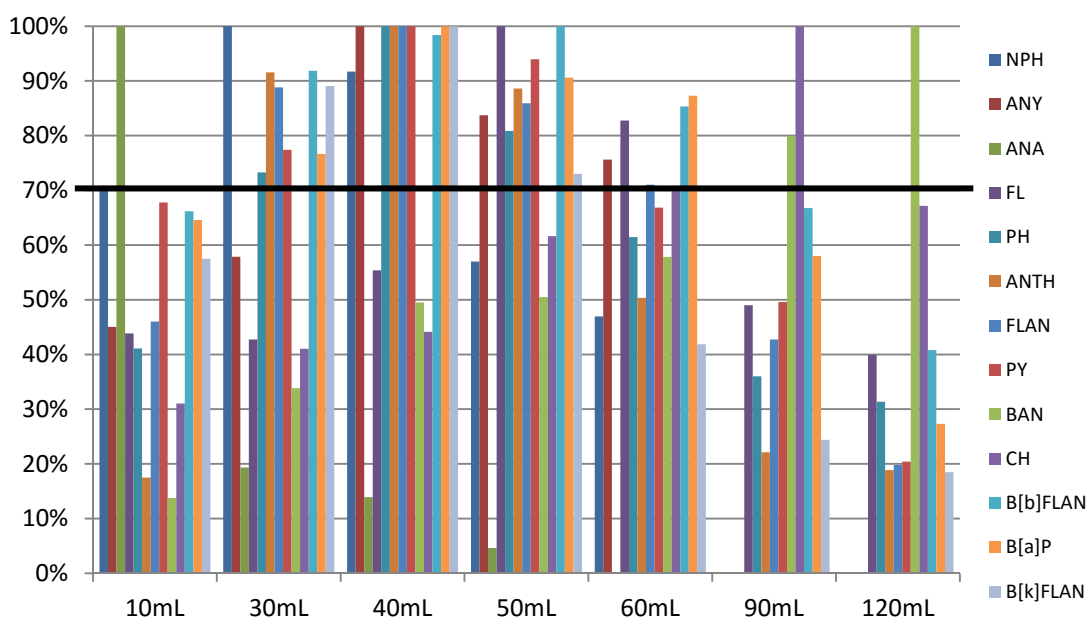


Διάγραμμα 3. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης πρώτης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαφορετικών όγκων διαλύτη εκχύλισης.

Για την ομάδα των PAH's παρατηρήθηκε ότι τα καλύτερα σχετικά ποσοστά ανάκτησης ελήφθησαν για τους όγκους 40 και 50 ml του μείγματος των διαλυτών DMC /EtOAc 1:1 (**Error! Reference source not found.**, Διάγραμμα 4).

Πίνακας 12. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης δεύτερης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαφορετικών όγκων διαλύτη εκχύλισης

		10mL	30mL	40mL	50mL	60mL	90mL	120mL
6	NPH	70%	100%	92%	57%	47%	ανιχνεύσιμο	ανιχνεύσιμο
7	ANY	45%	58%	100%	84%	76%	ανιχνεύσιμο	ανιχνεύσιμο
8	ANA	100%	19%	14%	5%	ανιχνεύσιμο	ανιχνεύσιμο	ανιχνεύσιμο
9	FL	44%	43%	55%	100%	83%	49%	40%
10	PH	41%	73%	100%	81%	61%	36%	31%
11	ANTH	17%	92%	100%	89%	50%	22%	19%
12	FLAN	46%	89%	100%	86%	71%	43%	20%
13	PY	68%	77%	100%	94%	67%	50%	20%
14	BAN	14%	34%	49%	50%	58%	80%	100%
15	CH	31%	41%	44%	62%	70%	100%	67%
16	B[b]FLAN	66%	92%	98%	100%	85%	67%	41%
17	B[a]P	65%	77%	100%	91%	87%	58%	27%
18	B[k]FLAN	57%	89%	100%	73%	42%	24%	18%



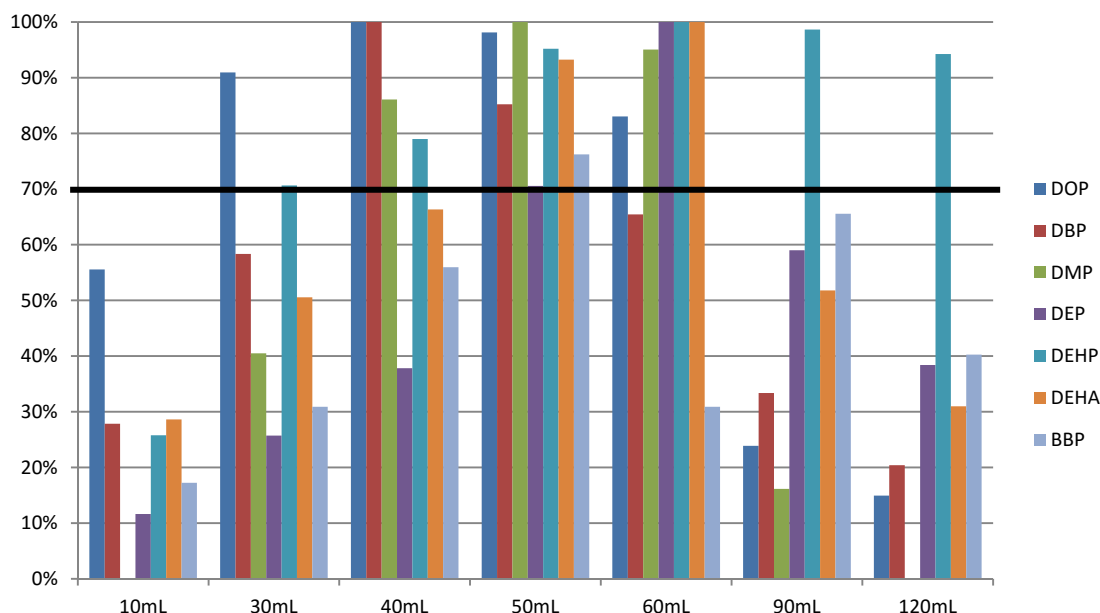
Διάγραμμα 4. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης δεύτερης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαφορετικών όγκων διαλύτη εκχύλισης

Τέλος για την ομάδα των φθαλικών εστέρων τα καλύτερα σχετικά ποσοστά ανάκτησης

διαπιστώθηκαν σε εύρος όγκου 40 έως 60 ml (**Error! Reference source not found.**, Διάγραμμα 5).

Πίνακας 13. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης τρίτης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαφορετικών όγκων διαλύτη εκχύλισης.

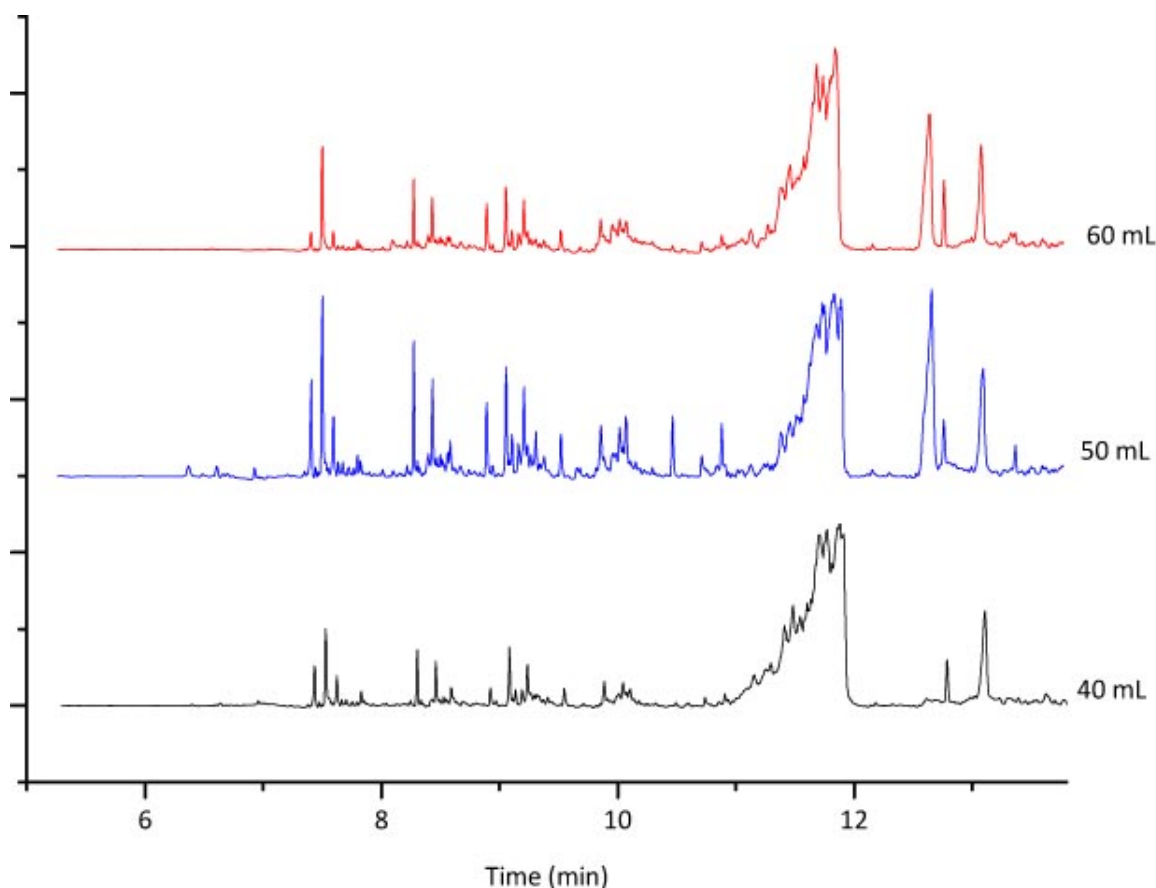
		10mL	30mL	40mL	50mL	60mL	90mL	120mL
19	DOP	56%	91%	100%	98%	83%	24%	15%
20	DBP	28%	58%	100%	85%	65%	33%	20%
21	DMP	ίχνη	40%	86%	100%	95%	16%	ίχνη
22	DEP	12%	26%	38%	71%	100%	59%	38%
23	DEHP	26%	71%	79%	95%	100%	99%	94%
24	DEHA	29%	51%	66%	93%	100%	52%	31%
25	BBP	17%	31%	56%	76%	31%	66%	40%



Διάγραμμα 5. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης τρίτης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαφορετικών όγκων διαλύτη εκχύλισης.

Σε μικρότερους όγκους από τα 40 ml παρατηρήθηκε ότι μέρος των επιμολυντών δεν μπορεί εκχυλιστεί, διότι πιθανόν ο όγκος του διαλύτη δεν είναι αρκετός ώστε να παραλαμβάνει το σύνολο των ενώσεων και γι' αυτό οι πιο συγγενείς προς αυτόν, εκχυλίζονταν πρώτα σε μεγάλο ποσοστό (πχ 3, 4, 5, 6, 8, 11) με αποτέλεσμα να επέλθει κορεσμός στο σύστημα. Αντίθετα, από όγκους άνω των 60 ml παρατηρήθηκε ότι σταδιακά υπάρχει μείωση του ποσοστού ανάκτησης των πιο πηκτικών επιμολυντών καθώς αυξάνονταν ο χρόνος εξάτμισης

του διαλύτη και κατά συνέπεια υπήρχε απώλεια ποσοστού των πτητικότερων επιμολυντών. Το ιδανικότερο εύρος των χρησιμοποιηθέντων όγκων ήταν από 30 έως 50 ml, με την πλειοψηφία των προς μελέτη ουσιών να εκχυλίζονται ικανοποιητικά *σε όγκο 50 ml*, ο οποίος επιλέχθηκε για τη συνέχεια. Στην εικόνα 16 απεικονίζονται τα συγκριτικά χρωματογραφήματα για τους διάφορους όγκους διαλύτη.



Εικόνα 16. Σύγκριση χρωματογραφημάτων των ενώσεων 1-25 ύστερα από ανάκτησή τους από επιμολυσμένο χαρτί με τη χρήση διαφόρων όγκων εκχύλισης.

8.1.2.1.3 Χρόνος εκχύλισης

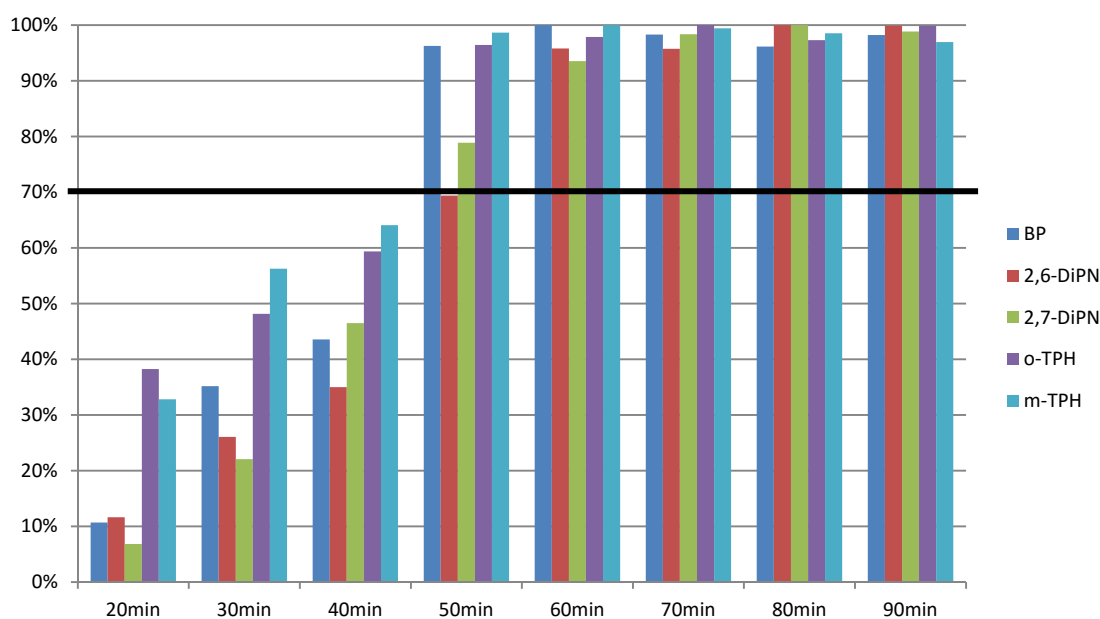
Στη συνέχεια ακολούθησαν δοκιμές για την εύρεση του κατάλληλου χρόνου εκχύλισης των επιμολυντών στο σύστημα διαλυτών DCM:EtOAc 1:1 όγκου 50 ml. Οι χρόνοι που μελετήθηκαν ήταν από 20 έως 90 λεπτά και έγινε σύγκριση των σχετικών ποσοστών ανάκτησης των ουσιών της κάθε ομάδας.

Για την πρώτη ομάδα ουσιών τα καλύτερα αποτελέσματα εμφανίστηκαν από τα 60 λεπτά και

πάνω, ενώ σε χρόνους κάτω των 60 λεπτών οι επιμολυντές και κυρίως οι 2, 3 δεν εκχυλίζονται στο μεγαλύτερο δυνατό ποσοστό. (Error! Reference source not found., Διάγραμμα 6).

Πίνακας 14. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης πρώτης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαφορετικών χρόνων εκχύλισης

		20min	30min	40min	50min	60min	70min	80min	90min
1	BP	11%	35%	44%	96%	100%	98%	96%	98%
2	2,6-DiPN	12%	26%	35%	69%	96%	96%	100%	100%
3	2,7-DiPN	7%	22%	46%	79%	94%	98%	100%	99%
4	<i>o</i> -TPH	38%	48%	59%	96%	98%	100%	97%	100%
5	<i>m</i> -TPH	33%	56%	64%	99%	100%	99%	99%	97%

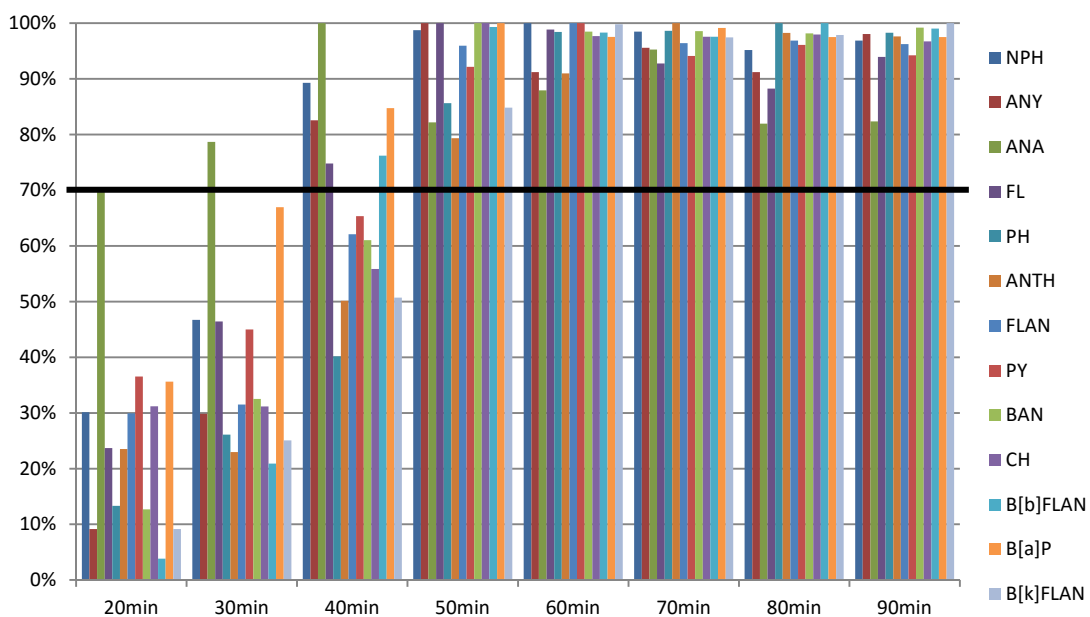


Διάγραμμα 6. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης πρώτης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαφορετικών χρόνων εκχύλισης

Ομοίως για την ομάδα των PAH's από τα 50 λεπτά και πάνω έχει εκχυλιστεί το μεγαλύτερο ποσοστό των επιμολυντών, σε υψηλά ποσοστά ανάκτησης (Πίνακας 15, Διάγραμμα 7).

Πίνακας 15. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης δεύτερης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαφορετικών χρόνων εκχύλισης

		20min	30min	40min	50min	60min	70min	80min	90min
6	NPH	30%	47%	89%	99%	100%	98%	95%	97%
7	ANY	9%	30%	83%	100%	91%	96%	91%	98%
8	ANA	70%	79%	100%	82%	88%	95%	82%	82%
9	FL	24%	46%	75%	100%	99%	93%	88%	94%
10	PH	13%	26%	40%	86%	98%	99%	100%	98%
11	ANTH	24%	23%	50%	79%	91%	100%	98%	98%
12	FLAN	30%	32%	62%	96%	100%	96%	97%	96%
13	PY	37%	45%	65%	92%	100%	94%	96%	94%
14	BAN	13%	33%	61%	100%	98%	99%	98%	99%
15	CH	31%	31%	56%	100%	98%	98%	98%	97%
16	B[b]FLAN	4%	21%	76%	99%	98%	98%	100%	99%
17	B[a]P	36%	67%	85%	100%	98%	99%	98%	98%
18	B[k]FLAN	9%	25%	51%	85%	100%	97%	98%	100%

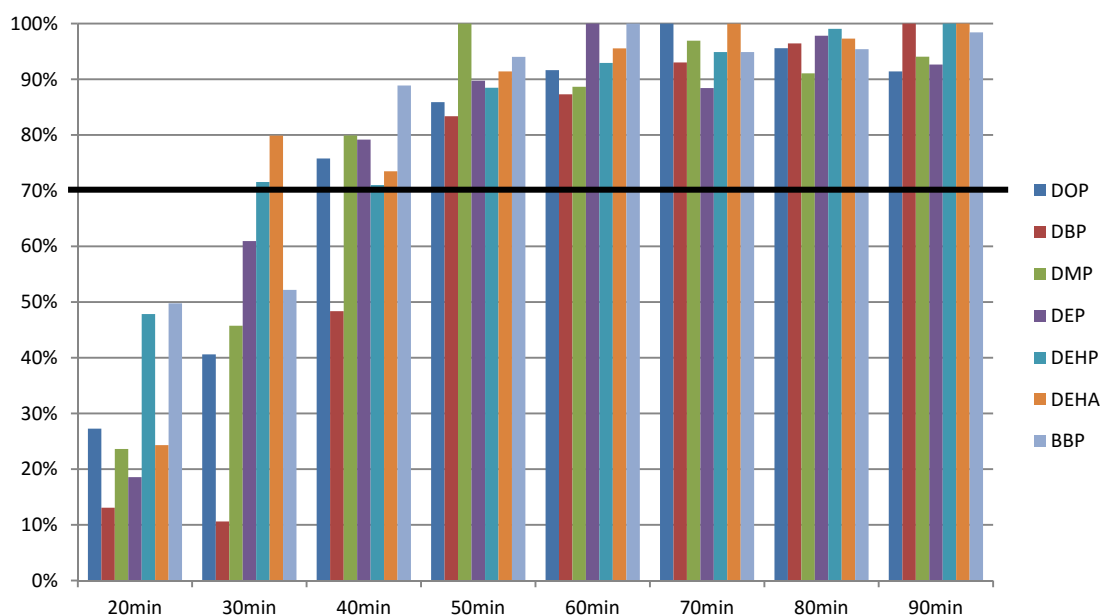


Διάγραμμα 7. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης δεύτερης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαφορετικών χρόνων εκχύλισης.

Για την ομάδα των φθαλικών εστέρων από τα 50 λεπτά και πάνω, έχει εκχυλιστεί το μεγαλύτερο ποσοστό των επιμολυντών. Οι φθαλικοί εστέρες σε αντίθεση με τις προηγούμενες ομάδες εμφανίζουν ικανοποιητικές τιμές των σχετικών ποσοστών ανάκτησης ήδη από τα 40 λεπτά (Πίνακας 16, Διάγραμμα 8).

Πίνακας 16. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης τρίτης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαφορετικών χρόνων εκχύλισης

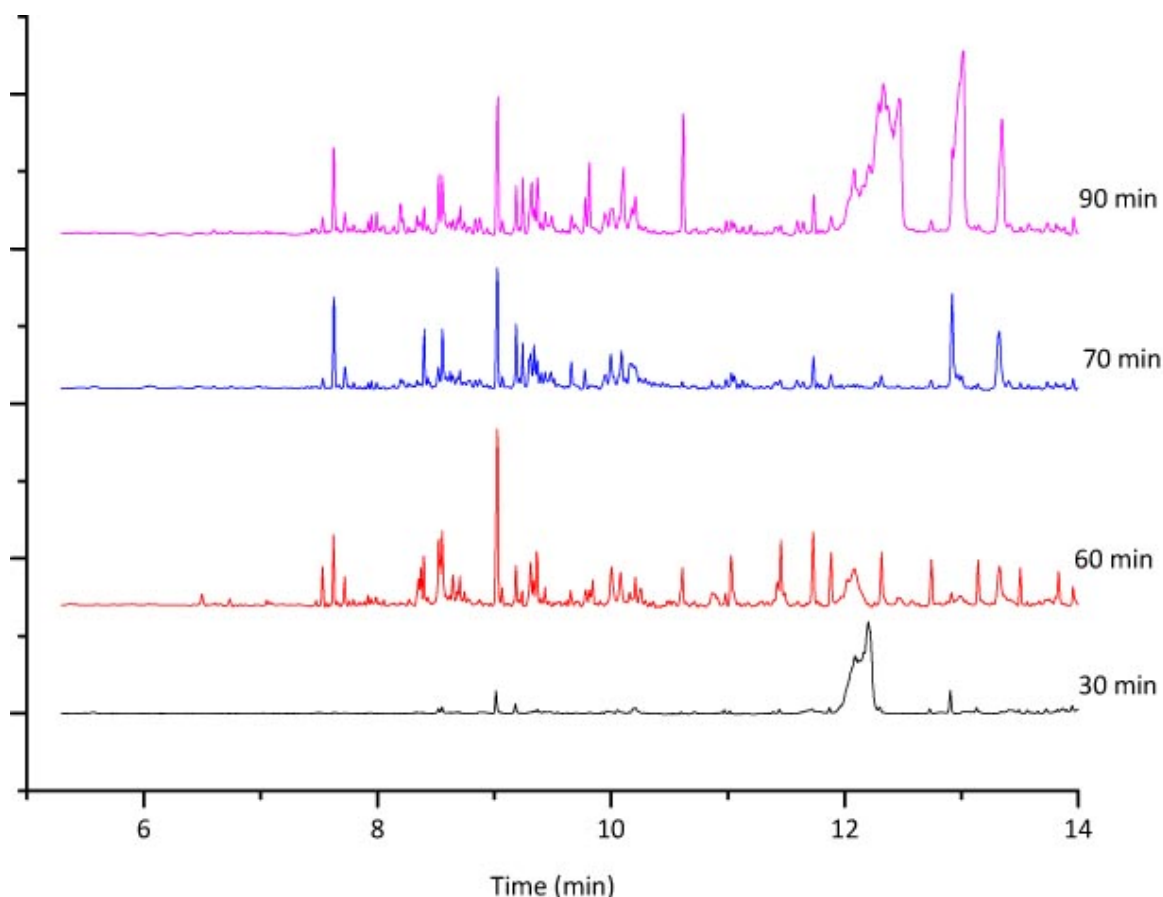
		20min	30min	40min	50min	60min	70min	80min	90min
19	DOP	27%	41%	76%	86%	92%	100%	96%	91%
20	DBP	13%	11%	48%	83%	87%	93%	96%	100%
21	DMP	24%	46%	80%	100%	89%	97%	91%	94%
22	DEP	19%	61%	79%	90%	100%	88%	98%	93%
23	DEHP	48%	72%	71%	88%	93%	95%	99%	100%
24	DEHA	24%	80%	73%	91%	96%	100%	97%	100%
25	BBP	50%	52%	89%	94%	100%	95%	95%	98%



Διάγραμμα 8. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης τρίτης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαφορετικών χρόνων εκχύλισης

Σύμφωνα με τα παραπάνω στα **60 λεπτά** έχουν εκχυλιστεί τα μεγαλύτερα δυνατά ποσοστά των προς μελέτη επιμολυντών. Στην εικόνα 17 απεικονίζονται τα συγκριτικά

χρωματογραφήματα των χρόνων εκχύλισης.



Εικόνα 17. Σύγκριση χρωματογραφημάτων των ενώσεων 1-25 ύστερα από ανάκτησή τους από επιμολυσμένο χαρτί σε διαφορετικούς χρόνους εκχύλισης.

Κατά τη διάρκεια των δοκιμών μεγάλη προσοχή δόθηκε στην θερμοκρασία του υδατόλουτρου, καθώς σε θερμοκρασίες άνω των 20°C παρατηρήθηκε σταδιακή εξάτμιση των διαλυτών καθώς και απώλεια ποσοστού των πτητικών ενώσεων.

8.1.2.1.4 Σύνοψη μελέτης της εκχύλισης με υπερήχους

Συνοψίζοντας, για τη μέθοδο εκχύλισης με χρήση θερμοστατούμενου λουτρού υπερήχων οι βέλτιστες συνθήκες είναι η εκχύλιση του δείγματος για 60 λεπτά με 50 ml μείγματος διαλυτών DCM/ EtOAc σε αναλογία 1:1. Οι παραπάνω συνθήκες δεν διαφοροποιούνται σημαντικά για τους τέσσερις διαφορετικούς τύπους χαρτονιών.

Η πλειοψηφία των σχετικών ποσοστών ανάκτησης κυμαίνεται από 80% έως 100%, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η μέθοδος εκχύλισης με υπερήχους σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι μία ικανή μέθοδος για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των ουσιών-μολυντών που μπορούν να βρεθούν στο χαρτί.

8.1.2.2 Βελτιστοποίηση μεθόδου εκχύλισης με συσκευή Soxtec

Με τη μέθοδο Soxtec μελετήθηκε η πιθανότητα αύξησης των σχετικών ποσοστών ανάκτησης λόγω της εφαρμογής θερμότητας σε κλειστό κύκλωμα χωρίς τον κίνδυνο της απώλειας των πτητικών ενώσεων στο περιβάλλον. Η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της κινητικότητας των μορίων των ενώσεων και του διαλύτη οπότε αυξάνεται η διαλυτότητα των συστατικών στο διαλύτη και κατά συνέπεια οδηγεί σε πιθανά ευκολότερη και αποδοτικότερη εκχύλιση των ουσιών από το υπόστρωμα. Επιπλέον με την συσκευή Soxtec η εξάτμιση του διαλύτη γίνεται μέσα στο κλειστό κύκλωμα στο οποίο γίνεται η εκχύλιση, σε αντίθεση με την μέθοδο του λουτρού υπερήχων, όπου πιθανόν να σημειώνονται απώλειες πτητικών ενώσεων κατά τη μεταφορά και την έκθεση του διαλύτη στο περιβάλλον.

Οι παράμετροι των οποίων ο ρόλος μελετήθηκε για αυτή τη μέθοδο ήταν *το είδος του διαλύτη, ο όγκος του διαλύτη, η θερμοκρασία, ο χρόνος εκχύλισης, η ανάκτηση και ο χρόνος έκλουσης του υποστρώματος.*

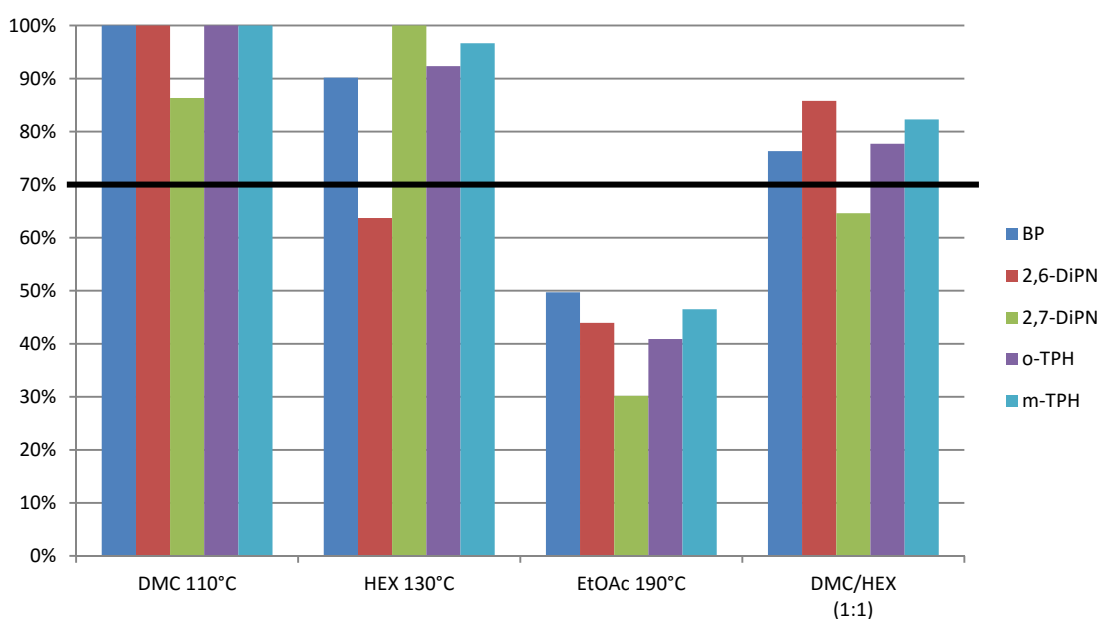
8.1.2.2.1 Είδος διαλύτη

Το είδος του διαλύτη είναι πολύ σημαντικό σε κάθε διεργασία εκχύλισης. Γενικά πρέπει να επιλέγεται διαλύτης που είναι εκλεκτικός για το συστατικό που πρέπει να απομακρυνθεί, και να έχει χαμηλό ιξώδες για να εξασφαλίζεται καλή κυκλοφορία. Έχοντας ως δεδομένα τα αποτελέσματα των προηγούμενων πειραμάτων με το λουτρό υπερήχων, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές με διαλύτες εκχύλισης που έδωσαν τα καλύτερα σχετικά ποσοστά ανάκτησης των προς μελέτη χημικών ουσιών-μολυντών. Οι διαλύτες που επιλέχθηκαν ήταν το DCM, το HEX και ο EtOAc, που, όπως προαναφέρθηκε, λόγω χημικής συμπεριφοράς δίνουν τις καλύτερες αποδόσεις για την εκχύλιση των συγκεκριμένων επιμολυντών με την εφαρμογή θερμοστατούμενου λουτρού υπερήχων. Μείγμα των DCM και HEX με EtOAc δεν μπορεί να εφαρμοστεί στην συσκευή soxtec γιατί ενώ οι θερμοκρασίες λειτουργίας της συσκευής για το DCM και το HEX είναι κοντινές, 110°C και 130°C αντίστοιχα, η θερμοκρασία για τον EtOAc διαφέρει πολύ (190°C). Επιπλέον χρησιμοποιείται διαφορετικός εξοπλισμός (o-ring) για διαφορετικές ομάδες διαλυτών. Οι τέσσερις συνδυασμοί που δοκιμάστηκαν ήταν ο κάθε διαλύτης μόνος του και το μείγμα DCM/HEX σε αναλογία 1:1. Για την πρώτη ομάδα επιμολυντών τα καλύτερα αποτελέσματα (**Error! Reference source not found.**,

Διάγραμμα 9) παρατηρήθηκαν με χρήση του διαλύτη DCM ενώ τα χειρότερα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν με χρήση του EtOAc, εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας βρασμού (190°C) γεγονός που υποδηλώνει την απώλεια των πτητικότερων επιμολυντών, παρά το γεγονός πως πρόκειται για ένα κλειστό σύστημα. Επιπλέον, ο συνδυασμός EtOAc με θέρμανση οδήγησε στην εκχύλιση και άλλων άσχετων με την μελέτη ενώσεων, οι οποίες επικάλυπταν τους προς μελέτη επιμολυντές και δρούσαν παρεμποδιστικά.

Πίνακας 17. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης πρώτης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαλυτών DCM, HEX, EtOAc και μείγματα αυτών.

		DCM 110°C	HEX 130°C	EtOAc 190°C	DCM/HEX (1:1)
1	BP	100%	90%	50%	76%
2	2,6-DiPN	100%	64%	44%	86%
3	2,7-DiPN	86%	100%	30%	65%
4	<i>o</i> -TPH	100%	92%	41%	ανιχνεύσιμο
5	<i>m</i> -TPH	ανιχνεύσιμο	ανιχνεύσιμο	ανιχνεύσιμο	ανιχνεύσιμο



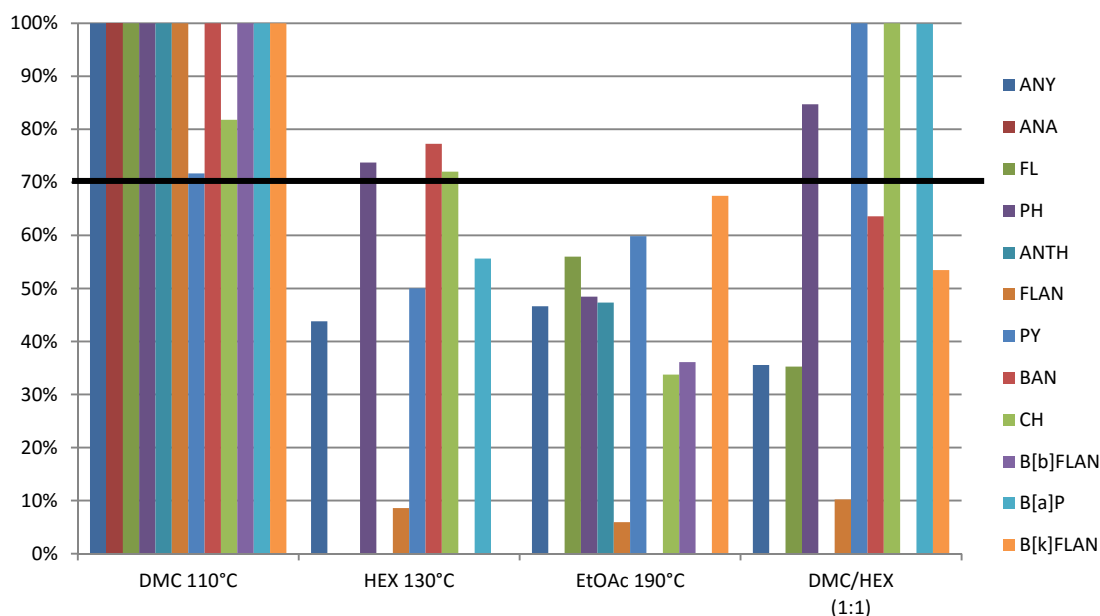
Διάγραμμα 9. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης πρώτης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαλυτών DCM, HEX, EtOAc και μείγματα αυτών.

Για τη δεύτερη ομάδα των επιμολυντών, όπως και για την πρώτη, καλύτερος διαλύτης

εκχύλισης είναι ο DCM. Η διαφορά με την πρώτη ομάδα ουσιών είναι ότι το μείγμα DCM/HEX φαίνεται να λειτουργεί για ορισμένους PAH's π.χ για τους 13, 15 και 17 (, Διάγραμμα 10).

Πίνακας 18. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης δεύτερης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαλυτών DCM, HEX, EtOAc και μείγματα αυτών.

		DCM 110°C	HEX 130°C	EtOAc 190°C	DCM/HEX 120°C
6	NPH	100%	97%	47%	82%
7	ANY	100%	44%	47%	ανιχνεύσιμο
8	ANA	100%	ανιχνεύσιμο	ανιχνεύσιμο	ανιχνεύσιμο
9	FL	100%	ανιχνεύσιμο	56%	ανιχνεύσιμο
10	PH	100%	74%	48%	85%
11	ANTH	100%	ανιχνεύσιμο	47%	ανιχνεύσιμο
12	FLAN	100%	9%	6%	10%
13	PY	72%	50%	60%	100%
14	BAN	100%	77%	ανιχνεύσιμο	64%
15	CH	82%	72%	34%	100%
16	B[b]FLAN	100%	ανιχνεύσιμο	36%	ανιχνεύσιμο
17	B[a]P	100%	56%	ανιχνεύσιμο	100%
18	B[k]FLAN	100%	ανιχνεύσιμο	67%	53%

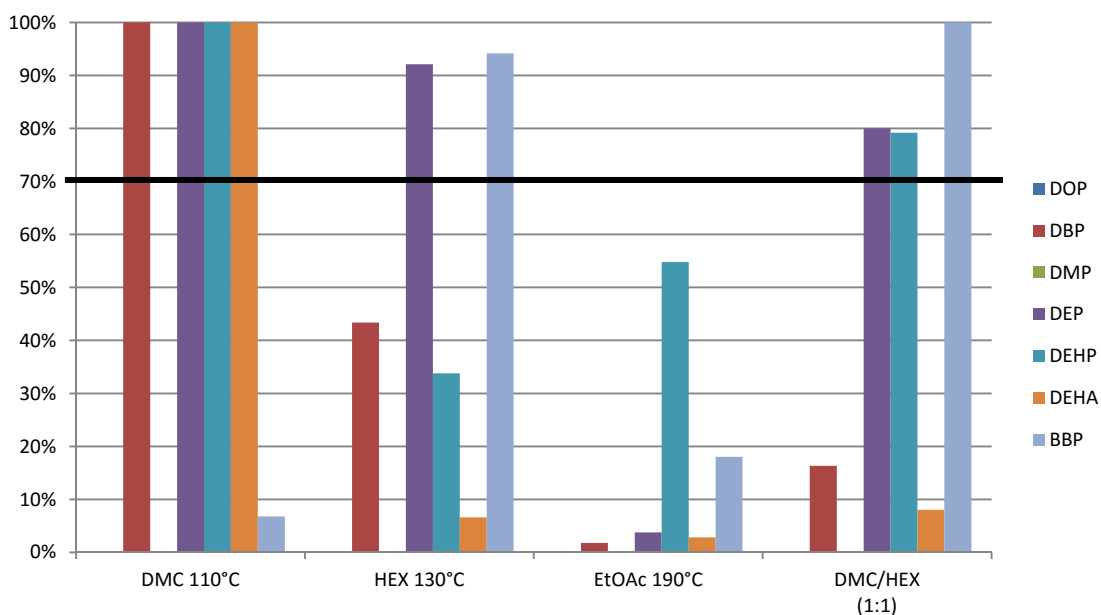


Διάγραμμα 10. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης δεύτερης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαλυτών DCM, HEX, EtOAc και μείγματα αυτών.

Τα σχετικά ποσοστά ανάκτησης που ελήφθησαν και για την τρίτη ομάδα επιμολυντών (**Error! Reference source not found.**, Διάγραμμα 11) οδηγούν στο συμπέρασμα ότι, με εξαίρεση τον επιμολυντή 25, ο καλύτερος διαλύτης εκχύλισης είναι ο DCM. Όμως, δεν μπορούσαν να εκχυλιστούν οι ενώσεις 19 και 21.

Πίνακας 19. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης τρίτης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαλυτών DCM, HEX, EtOAc και μείγματα αυτών.

		DCM 110°C	HEX 130°C	EtOAc 190°C	DCM/HEX 120°C
19	DOP	-	-	-	-
20	DBP	100%	43%	2%	16%
21	DMP	-	-	-	-
22	DEP	100%	92%	4%	80%
23	DEHP	100%	34%	55%	79%
24	DEHA	100%	7%	3%	8%
25	BBP	7%	94%	18%	100%

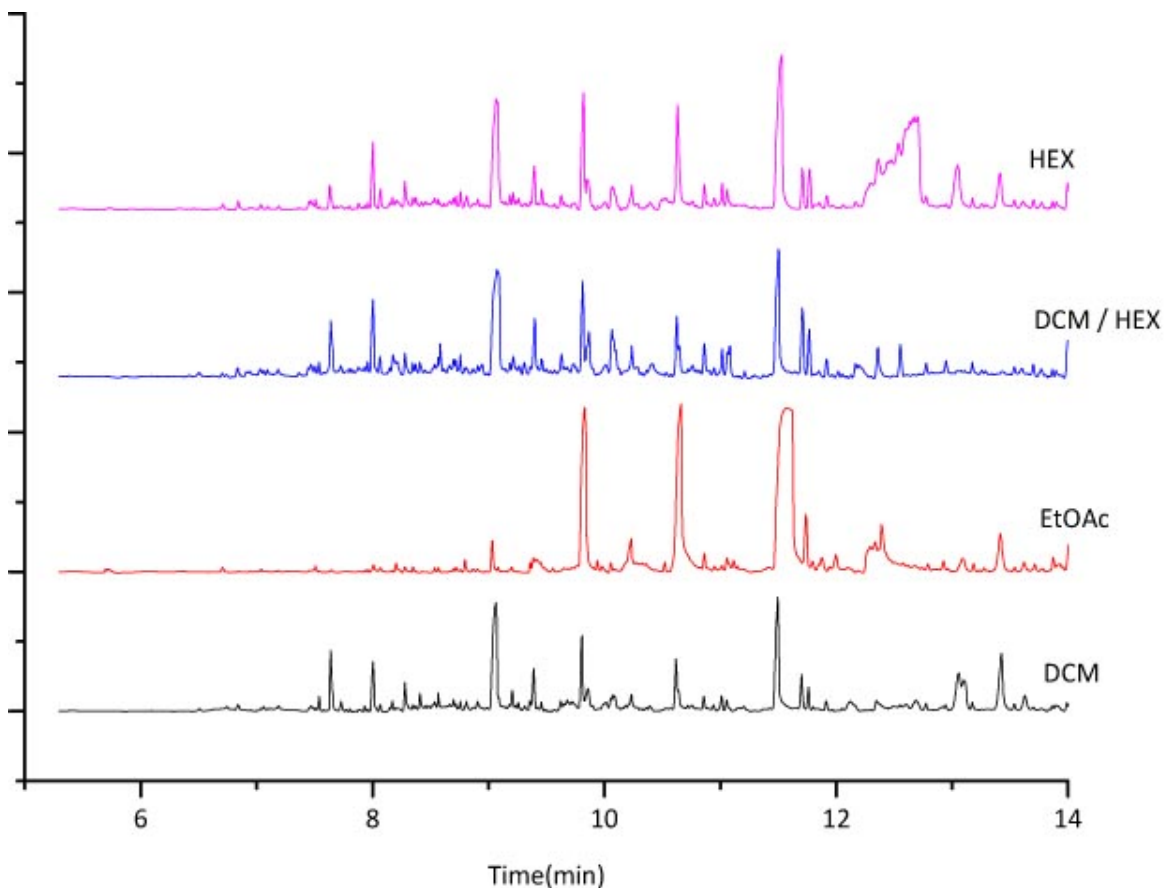


Διάγραμμα 11. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης τρίτης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαλυτών DCM, HEX, EtOAc και μείγματα αυτών.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω αποτελέσματα, ως καταλληλότερος διαλύτης εκχύλισης για τη μέθοδο της Soxhlet επιλέχθηκε το **διχλωρομεθάνιο** (DCM) ο οποίος εξατμίζεται γρηγορότερα και συνεπώς μειώνεται ο κίνδυνος απώλειας ποσοστού των πτητικών

επιμολυντών και επιπλέον εξοικονομείται ενέργεια.

Στην εικόνα 18 απεικονίζεται η σύγκριση των χρωματογραφημάτων για διάφορους διαλύτες.



Εικόνα 18. Σύγκριση χρωματογραφημάτων των ενώσεων 1-25 ύστερα από ανάκτησή τους από επιμολυσμένο χαρτί σε διαφορετικούς διαλύτες με τη μέθοδο soxtec.

8.1.2.2.2 Όγκος διαλύτη

Δοκιμές πραγματοποιήθηκαν για την εύρεση του κατάλληλου όγκου του διαλύτη που πρέπει να χρησιμοποιηθεί.

Τα ληφθέντα αποτελέσματα (**Error! Reference source not found.**,

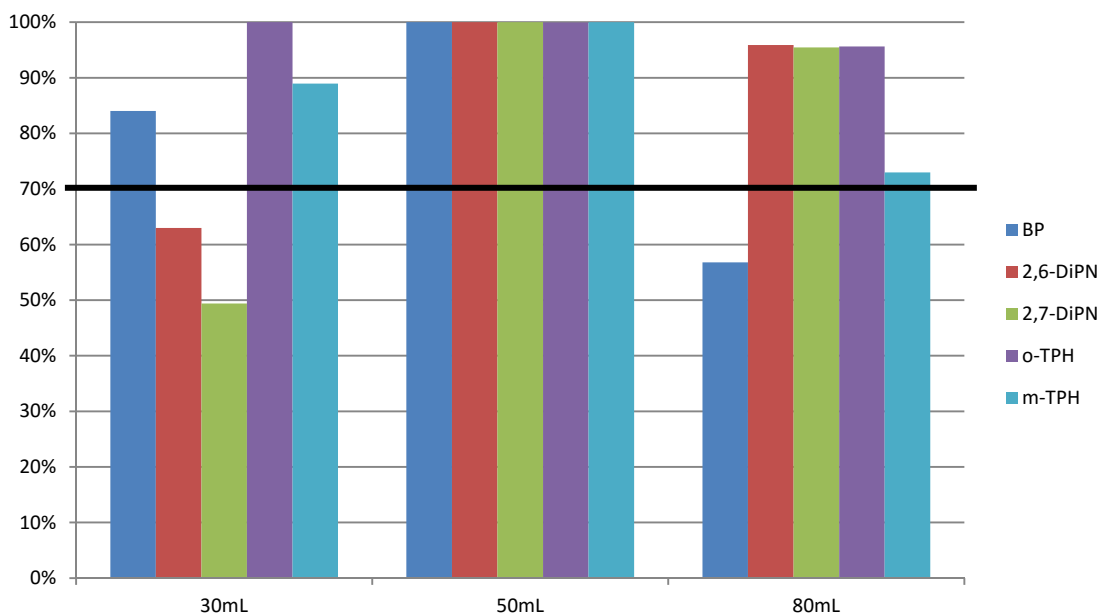
Διάγραμμα 12) για την πρώτη ομάδα ενώσεων, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα των δοκιμών για την εύρεση του κατάλληλου όγκου διαλύτη εκχύλισης με τη χρήση UAE διέφεραν. Μικρότερος όγκος διαλύτη απαιτείται για την εκχύλιση στο κλειστό σύστημα της συσκευής soxtec, και επιπρόσθετα η εκχύλιση με επιπλέον όγκο διαλύτη δεν επέφερε σημαντικές απώλειες των πτητικών επιμολυντών με ελάχιστες εξαιρέσεις όπως στους επιμολυντές 1, 23

και 24, όπου τα σχετικά ποσοστά ανάκτησής τους έπεσαν κάτω του 70% με τη χρήση όγκου από 80 ml.

Από τα σχετικά ποσοστά ανάκτησης είναι φανερό ότι ο ιδανικός όγκος διαλύτη για την εκχύλιση των επιμολυντών της πρώτης ομάδος είναι στα 50 ml.

Πίνακας 20. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης πρώτης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαλυτών διαφορετικών όγκων διαλύτη.

		30mL	50mL	80mL
1	BP	84%	100%	57%
2	2,6-DiPN	63%	100%	96%
3	2,7-DiPN	49%	100%	95%
4	<i>o</i> -TPH	100%	100%	96%
5	<i>m</i> -TPH	89%	100%	73%

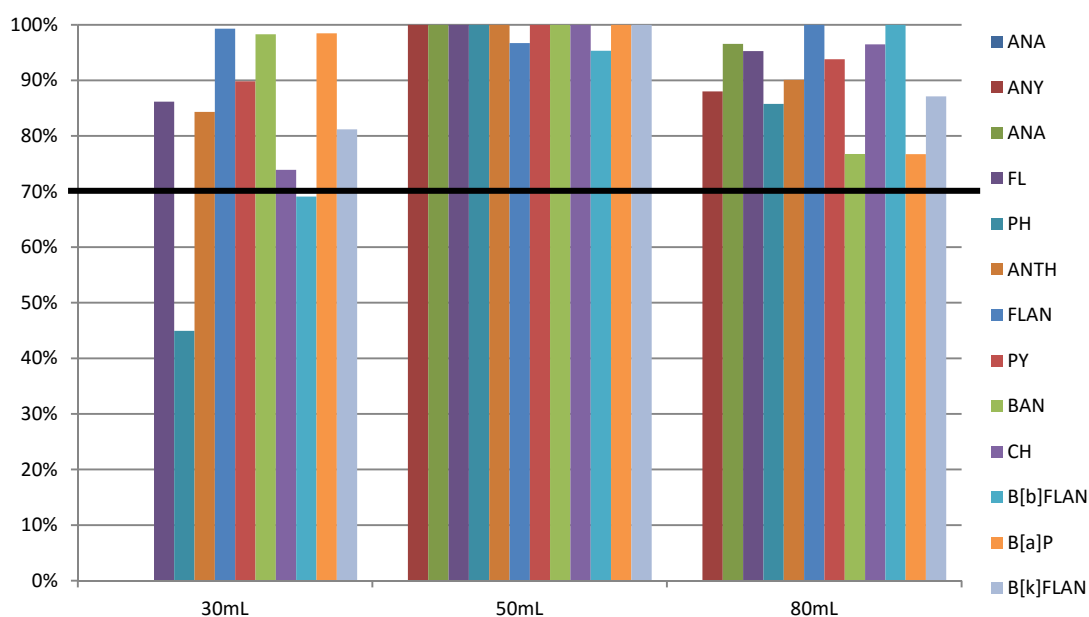


Διάγραμμα 12. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της πρώτης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαλυτών διαφορετικών όγκων διαλύτη.

Τα σχετικά ποσοστά ανάκτησης των PAH's δείχνουν ότι και για την ομάδα αυτή, ο όγκος των 50 ml είναι ιδανικός για την εκχύλιση του συνόλου των ουσιών, εξαίρεση αποτελεί η ουσία 6 που δεν μπορεί να εκχυλιστεί (Πίνακας 21, Διάγραμμα 13).

Πίνακας 21. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης δεύτερης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαλυτών διαφορετικών όγκων διαλύτη

		30mL	50mL	80mL
6	NPH	-	-	-
7	ANY	ανιχνεύσιμο	100%	88%
8	ANA	ανιχνεύσιμο	100%	97%
9	FL	86%	100%	95%
10	PH	45%	100%	86%
11	ANTH	84%	100%	90%
12	FLAN	99%	97%	100%
13	PY	90%	100%	94%
14	BAN	98%	100%	77%
15	CH	74%	100%	96%
16	B[b]FLAN	69%	95%	100%
17	B[a]P	98%	100%	77%
18	B[k]FLAN	81%	100%	87%



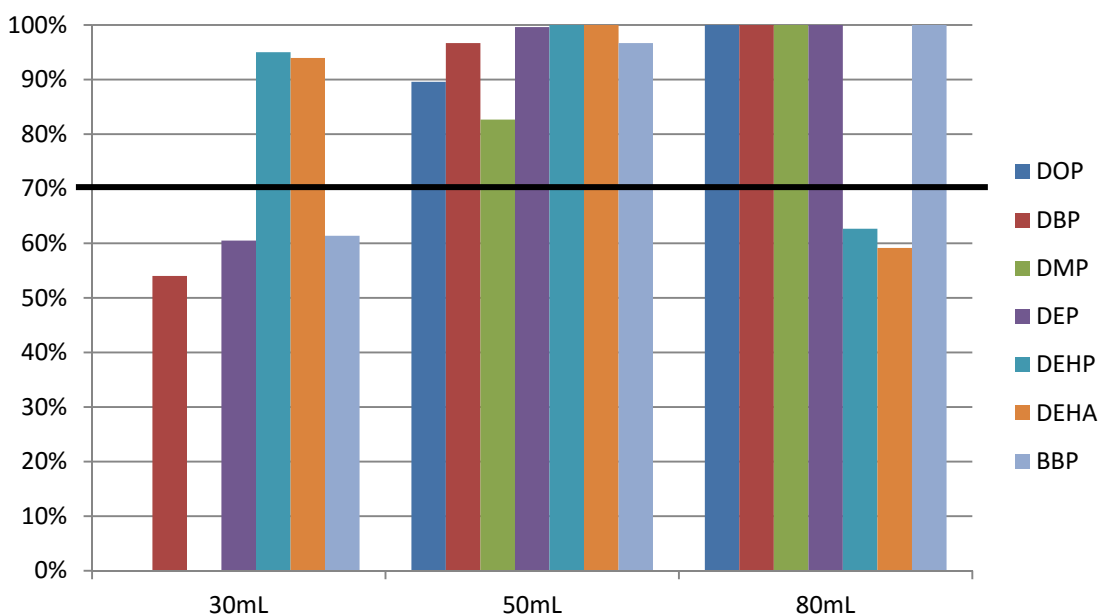
Διάγραμμα 13. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της δεύτερης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαλυτών διαφορετικών όγκων διαλύτη

Σε αντίθεση με τις δύο προηγούμενες ομάδες ενώσεων, τα σχετικά ποσοστά ανάκτησης των περισσότερων φθαλικών εστέρων αυξάνονται όσο αυξάνεται ο όγκος του διαλύτη. Το γεγονός αυτό αιτιολογεί ο κορεσμός που υφίστανται οι μικρότεροι όγκοι διαλύτη από τις ενώσεις των άλλων ομάδων (Πίνακας 22, Διάγραμμα 15).

Πίνακας 22. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της τρίτης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαλυτών διαφορετικών όγκων διαλύτη.

		30mL	50mL	80mL
19	DOP	ανιχνεύσιμο	90%	100%
20	DBP	54%	97%	100%
21	DMP	ανιχνεύσιμο	83%	100%
22	DEP	60%	100%	100%
23	DEHP	95%	100%	63%
24	DEHA	94%	100%	59%
25	BBP	61%	97%	100%

Οι φθαλικοί εστέρες και οι δύο προηγούμενες ομάδες εκχυλίζονται σε αρκετά ικανοποιητικό ποσοστό στα 50 ml, ενώ το μέγιστο σχετικό ποσοστό ανάκτησης στην πλειοψηφία τους παρουσιάζεται στα 80 ml με εξαίρεση τους φθαλικούς 23 και 24.

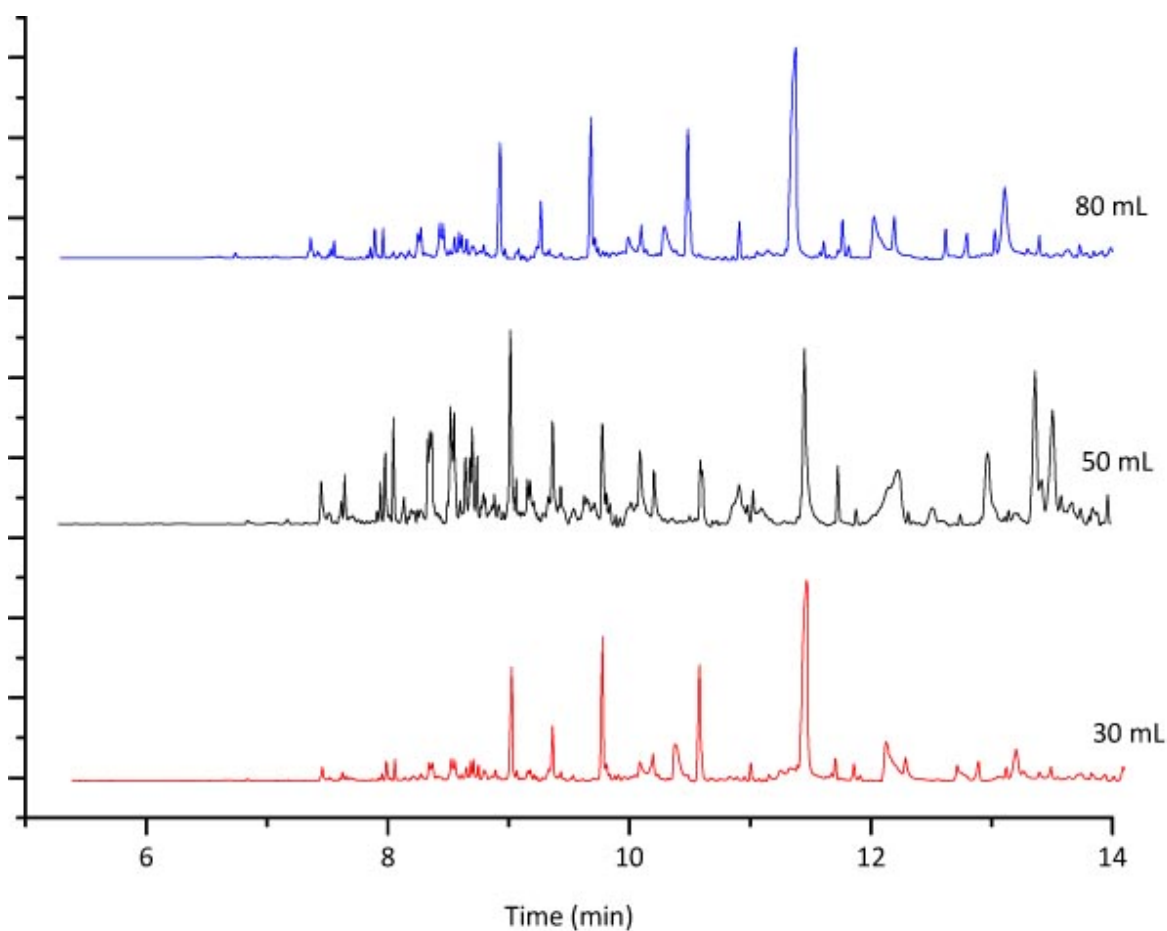


Διάγραμμα 14. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της τρίτης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαλυτών διαφορετικών όγκων

διαλύτη.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω αποτελέσματα ως καταλληλότερος όγκος εκχύλισης για τη μέθοδο της soxtec επιλέχθηκαν τα **50 mL**.

Στην εικόνα 19 απεικονίζονται τα συγκριτικά χρωματογραφήματα των όγκων.



Εικόνα 19. Σύγκριση χρωματογραφήματων των ενώσεων 1-25 ύστερα από ανάκτησή τους από επιμολυσμένο χαρτί σε διαφορετικούς όγκους διαλύτη με τη μέθοδο soxtec.

8.1.2.2.3 Θερμοκρασία εκχύλισης

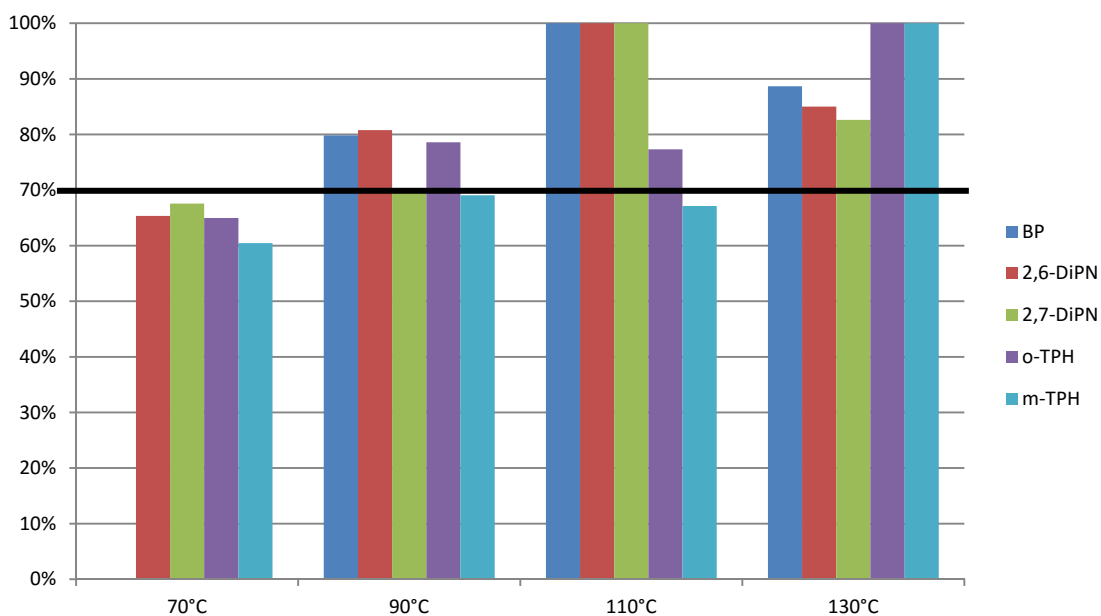
Η θερμοκρασία βρασμού του διαλύτη αποτελεί το αδύνατο σημείο για την εφαρμογή της τεχνικής soxtec σε ένα τόσο μεγάλο εύρος διαφορετικών επιμολυντών. Οι προδιαγραφές της συσκευής δίνουν συγκεκριμένες θερμοκρασίες λειτουργίας και δεν επιτρέπουν την χρήση μεγάλου εύρους θερμοκρασιών, δυσκολεύοντας σε αυτόν τον τομέα την μελέτη. Παρά τους περιορισμούς έγιναν κάποιες θερμοκρασιακές δοκιμές σε τιμές υψηλότερες και χαμηλότερες

της συνιστώμενης των 110°C για το DCM.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων για την πρώτη ομάδα ενώσεων δείχνουν ότι τα μέγιστα ποσοστά ανάκτησης των ενώσεων 1-3 υποδηλώνουν ικανοποιητική εκχυλιστική ικανότητα στη θερμοκρασία των 110°C, ενώ οι επιμολυντές 4-5 εκχυλίζονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Δεν μπορεί, λοιπόν, να επιτευχθεί το μέγιστο ποσοστό εκχύλισης των ενώσεων αυτών σε μία θερμοκρασία (**Error! Reference source not found.**, Διάγραμμα 15).

Πίνακας 23. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της πρώτης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαφορετικών θερμοκρασιών βρασμού.

		70°C	90°C	110°C	130°C
1	BP	ανιχνεύσιμο	80%	100%	89%
2	2,6-DiPN	65%	81%	100%	85%
3	2,7-DiPN	68%	70%	100%	83%
4	<i>o</i> -TPH	65%	79%	77%	100%
5	<i>m</i> -TPH	60%	69%	67%	100%



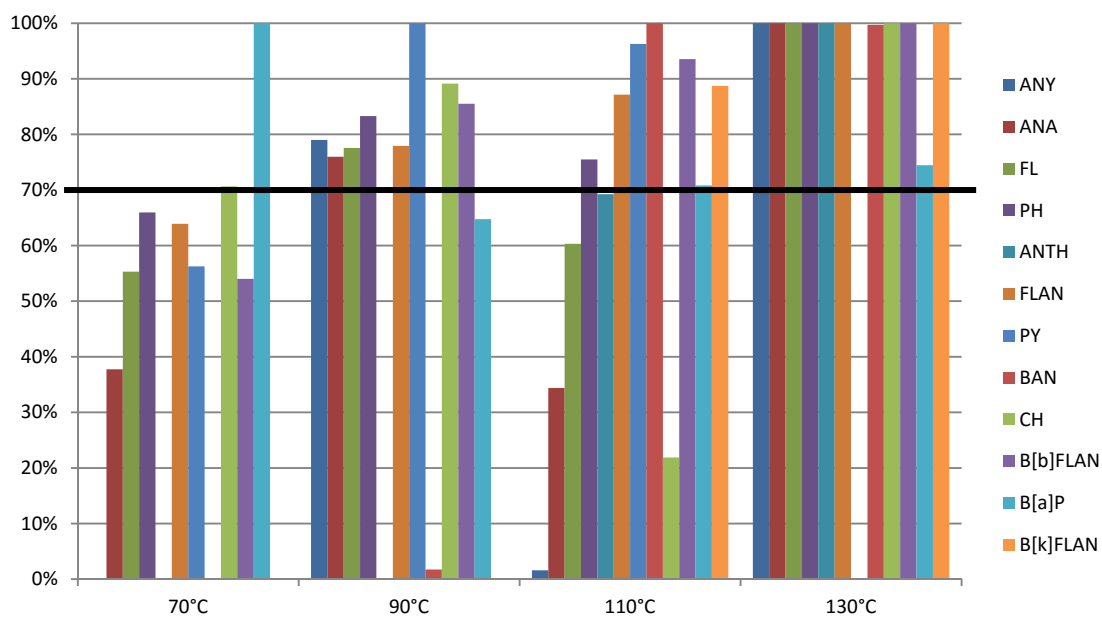
Διάγραμμα 15. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της πρώτης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαφορετικών θερμοκρασιών βρασμού.

Στην ομάδα των PAH's τα ποσοστά ανάκτησης φαίνεται να φτάνουν στο μέγιστο τη θερμοκρασία των 130°C, εκτός από τους επιμολυντές NPH και PY (**Error! Reference**

source not found., Διάγραμμα 16).

Πίνακας 24. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της δεύτερης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαφορετικών θερμοκρασιών βρασμού.

		70°C	90°C	110°C	130°C
6	NPH	-	-	-	-
7	ANY	det	79%	2%	100%
8	ANA	38%	76%	34%	100%
9	FL	55%	78%	60%	100%
10	PH	66%	83%	76%	100%
11	ANTH	ανιχνεύσιμο	ανιχνεύσιμο	69%	100%
12	FLAN	64%	78%	87%	ανιχνεύσιμο
13	PY	56%	100%	96%	det
14	BAN	det	2%	100%	100%
15	CH	71%	89%	22%	100%
16	B[b]FLAN	54%	86%	94%	100%
17	B[a]P	100%	65%	71%	74%
18	B[k]FLAN	ανιχνεύσιμο	ανιχνεύσιμο	89%	100%



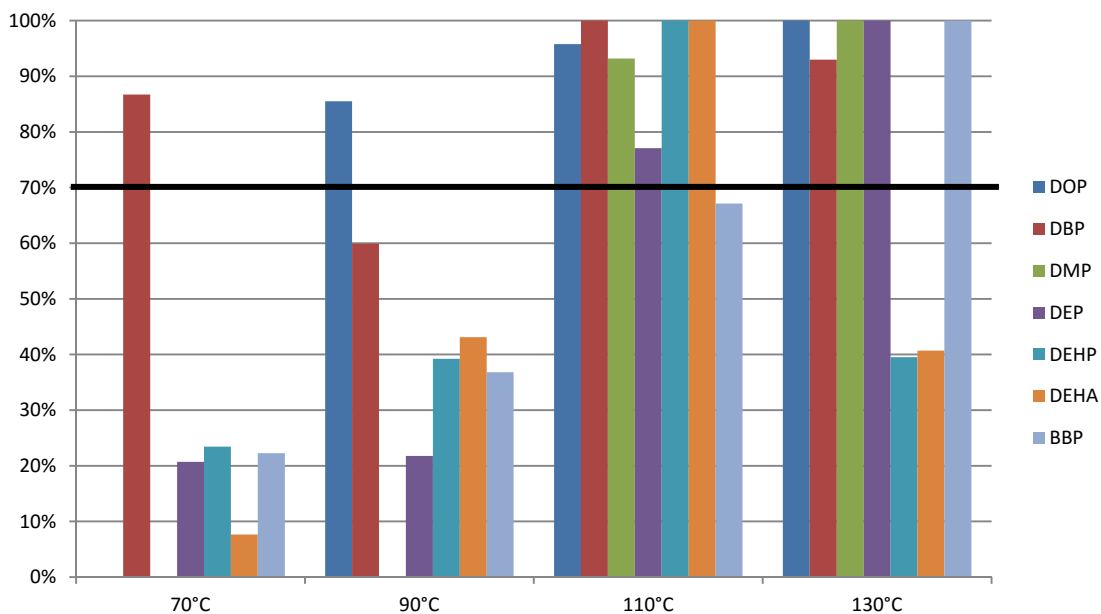
Διάγραμμα 16. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της δεύτερης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαφορετικών θερμοκρασιών βρασμού

Τα μέγιστα σχετικά ποσοστά ανάκτησης των φθαλικών εστέρων, παρατηρούνται μεταξύ των θερμοκρασιών 110 και 130°C. Για το σύνολο όμως των ενώσεων τα καλύτερα αποτελέσματα προκύπτουν στους 110°C. (**Error! Reference source not found.**, Διάγραμμα 17).

Πίνακας 25. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της τρίτης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαφορετικών θερμοκρασιών βρασμού.

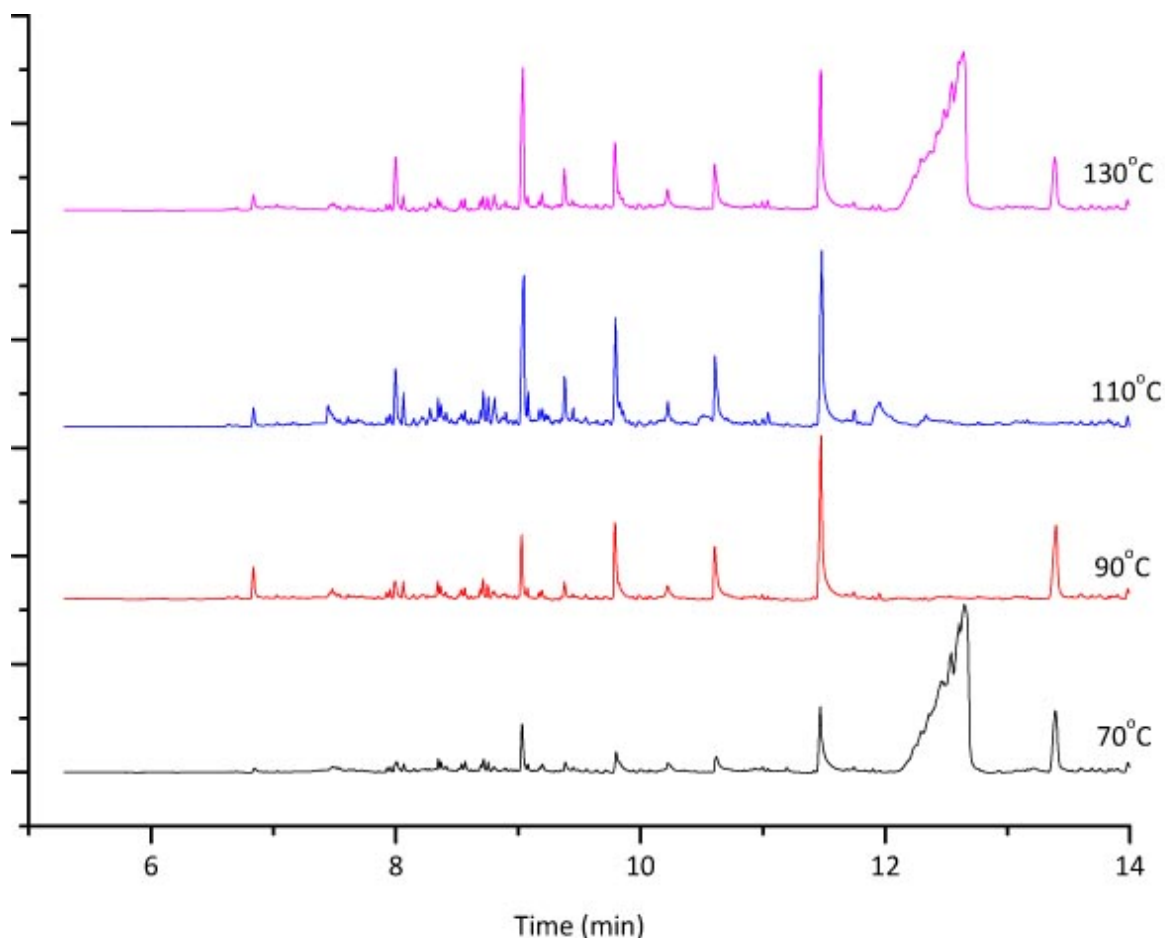
		70°C	90°C	110°C	130°C
19	DOP	ανιχνεύσιμο	86%	96%	100%
20	DBP	87%	60%	100%	93%
21	DMP	0%	0%	93%	100%
22	DEP	21%	22%	77%	100%
23	DEHP	23%	39%	100%	40%
24	DEHA	8%	43%	100%	41%
25	BBP	22%	37%	67%	100%

Οι φθαλικοί εστέρες 20, 23 και 24 εκχυλίζονται σε θερμοκρασία 110°C στο μέγιστο βαθμό ενώ οι 19, 21, 22 και 25 εκχυλίζονται σε μεγαλύτερο ποσοστό όσο αυξάνεται η θερμοκρασία (Διάγραμμα 17).



Διάγραμμα 17. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της τρίτης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαφορετικών θερμοκρασιών βρασμού.

Στην εικόνα 20 απεικονίζονται τα συγκριτικά χρωματογραφήματα των θερμοκρασιών.



Εικόνα 20. Σύγκριση χρωματογραφημάτων των ενώσεων 1-25 ύστερα από ανάκτησή τους από επιμολυσμένο χαρτί σε διαφορετικές θερμοκρασίες με τη μέθοδο soxhlet

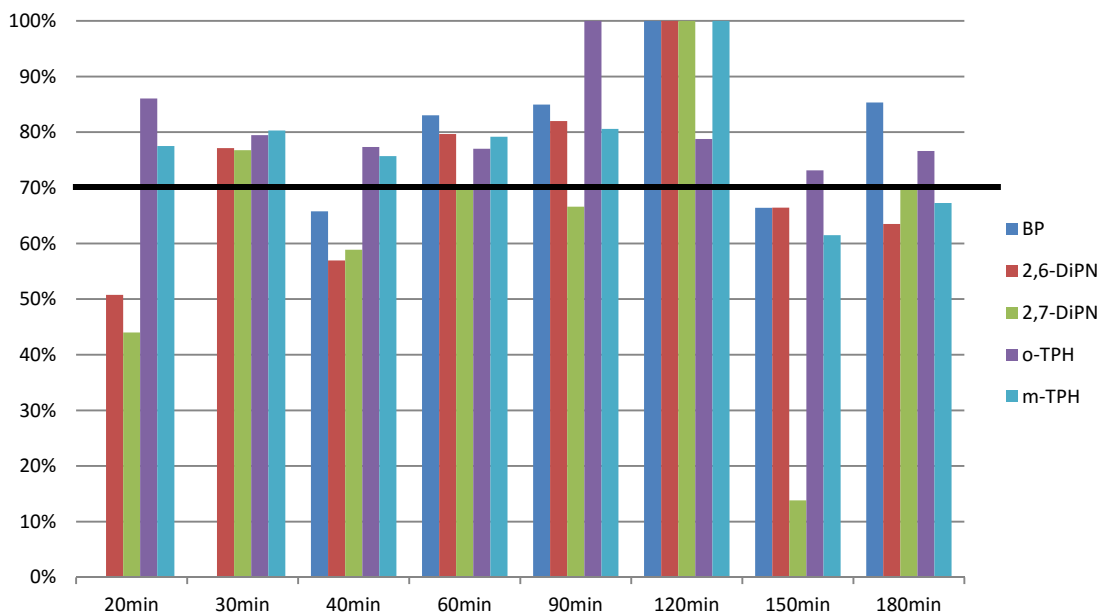
Εφόσον στις θερμοκρασίες 110 και 130°C ανακτώνται στο σύνολο 20 ουσίες με σχετικά ποσοστά ανάκτησης από περίπου 70% και πάνω, επιλέχθηκε ως βέλτιστη η θερμοκρασία των 130°C στην οποία εμφανίζονται τα περισσότερα μέγιστα.

8.1.2.2.4 Χρόνος εκχύλισης

Τα μέγιστα σχετικά ποσοστά ανάκτησης της πρώτης ομάδας των ουσιών παρατηρούνται στα 120 λεπτά για τους 4 επιμολυντές της ομάδος και ο χρόνος αυτός είναι ο ιδανικός για το σύνολο των ενώσεων. (**Error! Reference source not found.**, Διάγραμμα 18).

Πίνακας 26. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης πρώτης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαφορετικών χρόνων εκχύλισης

		20min	30min	40min	60min	90min	120min	150min	180min
1	BP	-	-	66%	83%	85%	100%	66%	85%
2	2,6-DiPN	51%	77%	57%	80%	82%	100%	66%	64%
3	2,7-DiPN	44%	77%	59%	70%	67%	100%	14%	70%
4	<i>o</i> -TPH	86%	79%	77%	77%	100%	79%	73%	77%
5	<i>m</i> -TPH	78%	80%	76%	79%	81%	100%	61%	67%



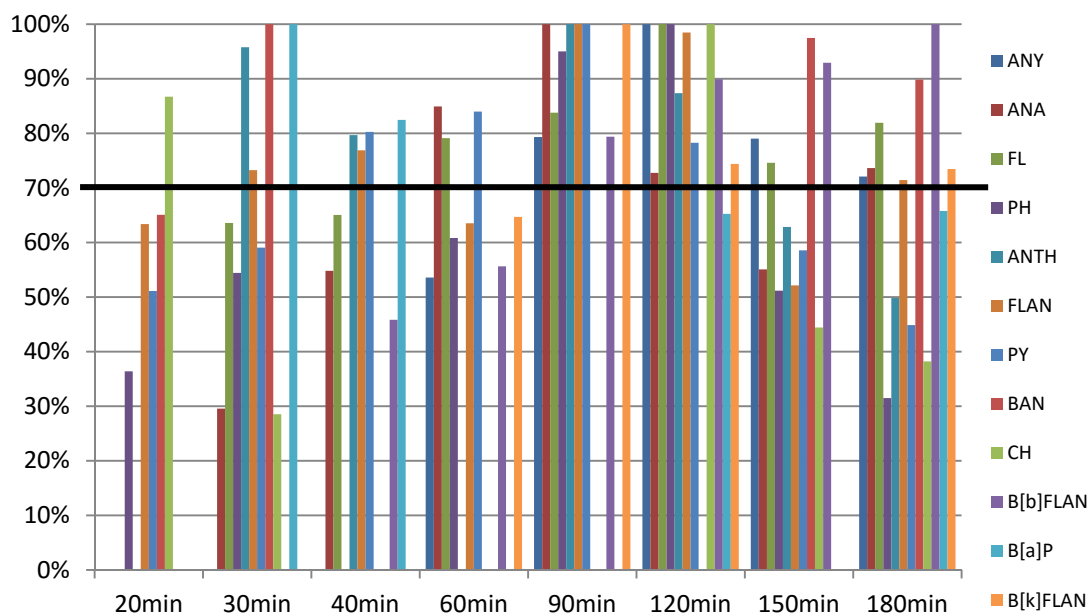
Διάγραμμα 18. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της πρώτης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαφορετικών χρόνων εκχύλισης.

Η ομάδα των PAH's στην πλειοψηφία των ενώσεων που την απαρτίζουν παρουσίασαν μέγιστα ποσοστά ανάκτησης για χρόνους από 90 έως 120 λεπτά. Ως βέλτιστος χρόνος εκχύλισης των επιμολυντών, επιλέχθηκαν 120 λεπτά, καθώς ανιχνεύθηκαν 11 ενώσεις έναντι των 9 που ανιχνεύθηκαν στα 90 λεπτά (**Error! Reference source not found.**,

Διάγραμμα 19).

Πίνακας 27. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της δεύτερης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαφορετικών χρόνων εκχύλισης.

		20min	30min	40min	60min	90min	120min	150min	180min
6	NPH	-	-	-	-	-	-	-	-
7	ANY	-	-	-	54%	79%	100%	79%	72%
8	ANA	-	30%	55%	85%	100%	73%	55%	74%
9	FL	-	64%	65%	79%	84%	100%	75%	82%
10	PH	36%	54%	-	61%	95%	100%	51%	31%
11	ANTH	-	96%	80%	-	100%	87%	63%	50%
12	FLAN	63%	73%	77%	64%	100%	98%	52%	71%
13	PY	51%	59%	80%	84%	100%	78%	59%	45%
14	BAN	65%	100%	-	-	-	-	97%	90%
15	CH	87%	29%	-	-	-	100%	44%	38%
16	B[b]FLAN	-	-	46%	56%	79%	90%	93%	100%
17	B[a]P	-	100%	82%	-	-	65%	-	66%
18	B[k]FLAN	-	-	-	65%	100%	74%	-	73%

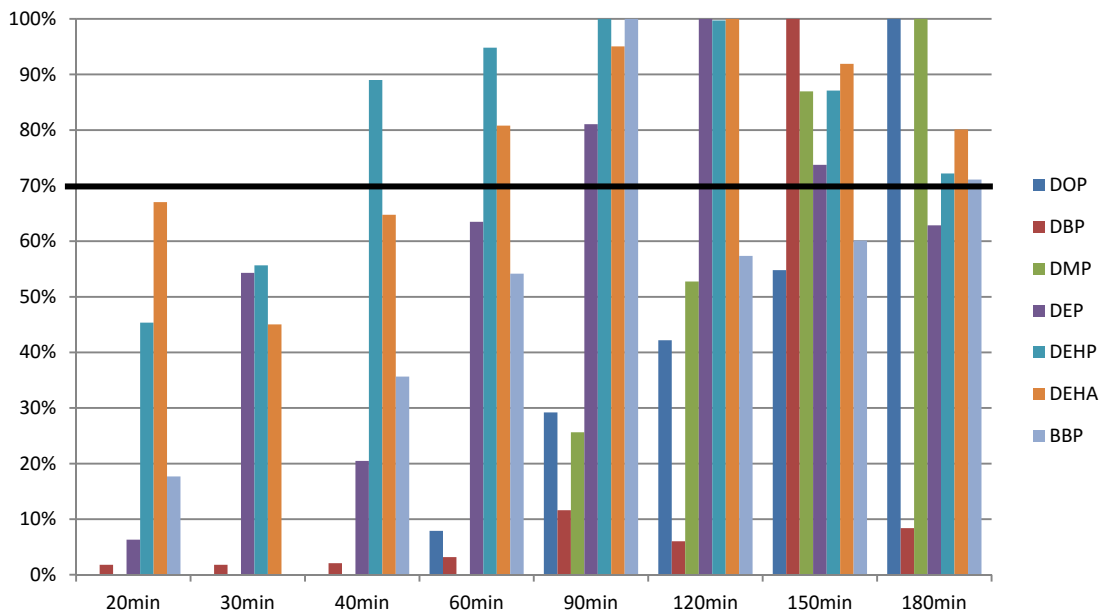


Διάγραμμα 19. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της δεύτερης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαφορετικών χρόνων εκχύλισης

Τέλος, για την τρίτη ομάδα, αυτή των φθαλικών εστέρων, το εύρος θερμοκρασιών μεγαλώνει πολύ, καθώς το μέγιστο ποσοστό ανάκτησης για τους τέσσερις φθαλικούς εστέρες από 22 έως 25 κυμαίνεται από 90 έως 120 λεπτά, ενώ για τους εστέρες 19 έως 21 απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος εκχύλισης (Πίνακας 29, Διάγραμμα 20).

Πίνακας 28. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της τρίτης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαφορετικών χρόνων εκχύλισης.

		20min	30min	40min	60min	90min	120min	150min	180min
19	DOP	-	-	-	8%	29%	42%	55%	100%
20	DBP	2%	2%	2%	3%	12%	6%	100%	8%
21	DMP	-	-	-	-	26%	53%	87%	100%
22	DEP	6%	54%	20%	64%	81%	100%	74%	63%
23	DEHP	45%	56%	89%	95%	100%	100%	87%	72%
24	DEHA	67%	45%	65%	81%	95%	100%	92%	80%
25	BBP	18%	0%	36%	54%	100%	57%	60%	71%

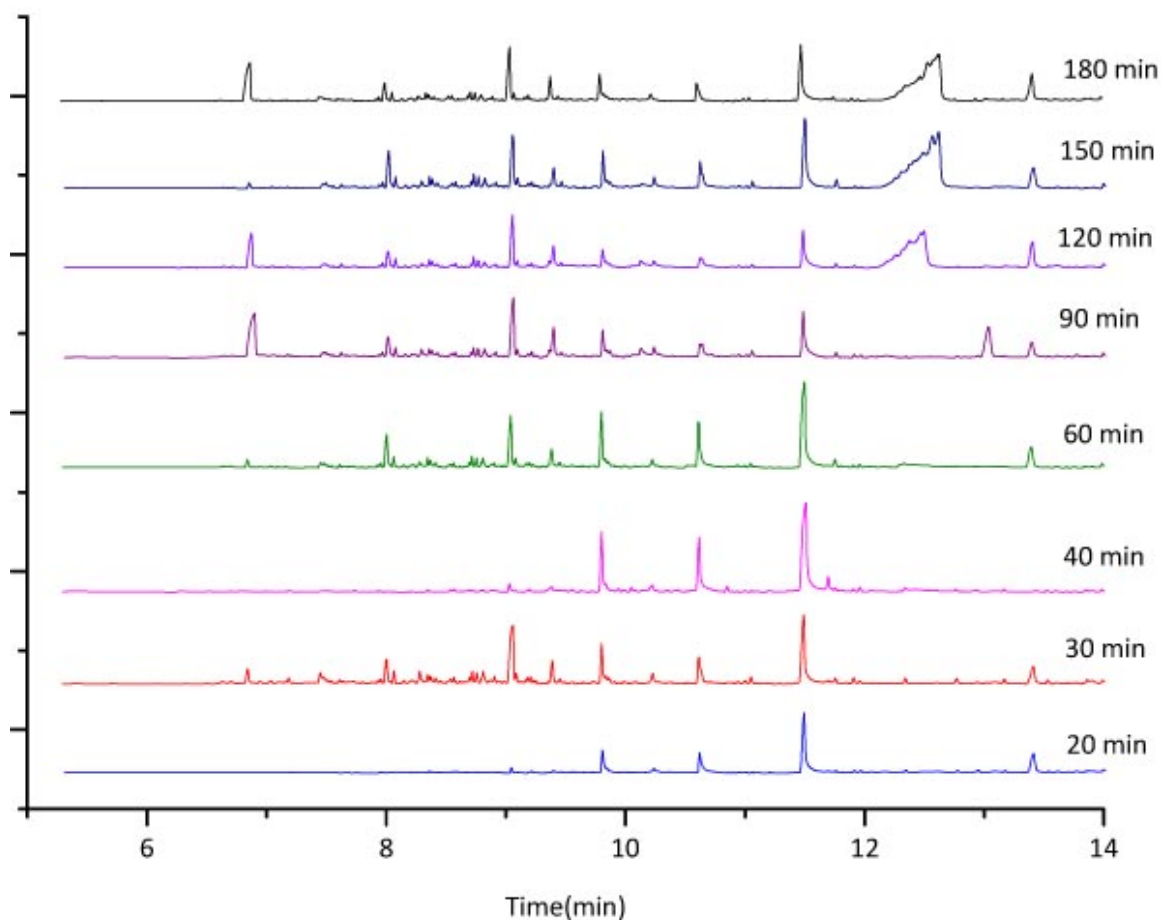


Διάγραμμα 20. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της τρίτης ομάδας ενώσεων με τη χρήση διαφορετικών χρόνων εκχύλισης.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η πλειοψηφία των ενώσεων της τρίτης ομάδας εκχυλίζεται ικανοποιητικά για χρόνους από 90 έως 150 λεπτά. Για το σύνολο των ενώσεων τα περισσότερα καλά σχετικά ποσοστά ανάκτησης παρατηρήθηκαν στα 150 λεπτά.

Λαμβάνοντας όμως υπόψη τα αποτελέσματα και των 3 ομάδων, ως καταλληλότερος χρόνος εκχύλισης για τη μέθοδο της soxtec επιλέχθηκαν τα **120min**.

Στην εικόνα 21 απεικονίζονται τα συγκριτικά χρωματογραφήματα των χρόνων εκχύλισης.



Εικόνα 21. Σύγκριση χρωματογραφήματων των ενώσεων 1-25 ύστερα από ανάκτησή τους από επιμολυσμένο χαρτί σε διαφορετικούς χρόνους εκχύλισης με τη μέθοδο soxtec

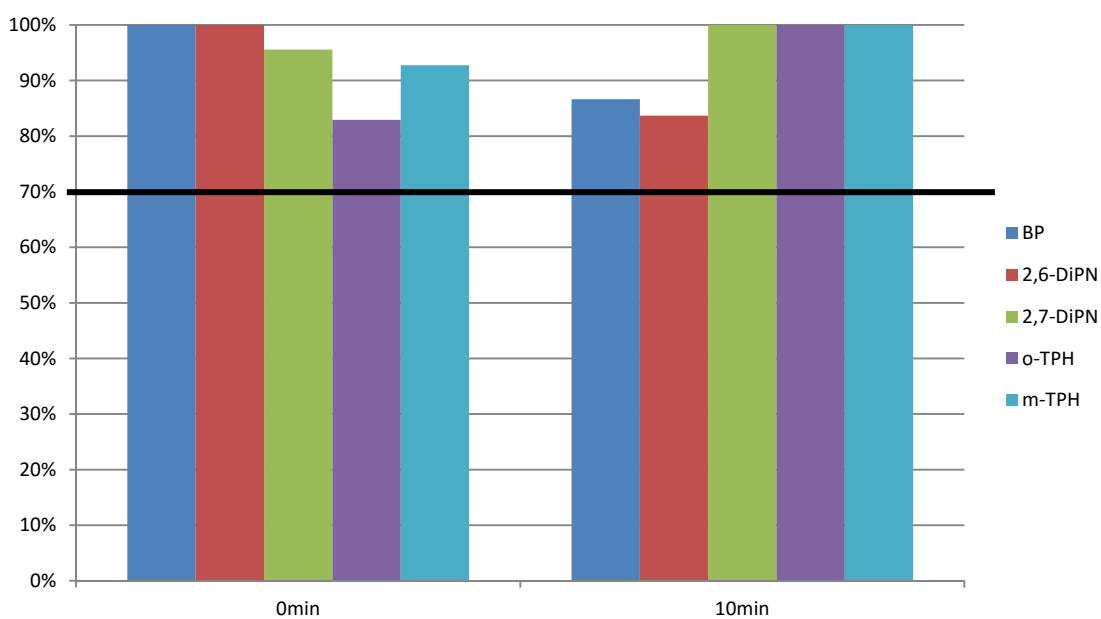
8.1.2.2.5 Ανακτώμενος και μη διαλύτης

Μια επιπλέον μελέτη στη λειτουργία της τεχνικής soxtec ήταν το να διαπιστωθεί εάν ένα σημαντικό ποσοστό των επιμολυντών εξατμίζεται λόγω της μεγάλης θερμοκρασίας και υγροποιείται στον ανακτώμενο διαλύτη. Για το λόγο αυτό θεωρήθηκε σκόπιμη η συγκριτική μελέτη των σχετικών ποσοστών ανάκτησης που προκύπτουν χωρίς να γίνει το βήμα της απομάκρυνσης-ανάκτησης του διαλύτη στη συσκευή αλλά με τη συνήθη διαδικασία συμπύκνωσης με εξάτμιση σε ήπιο ρεύμα ατμόσφαιρας αζώτου, έναντι αυτών που προκύπτουν κατόπιν ανάκτησης του διαλύτη με βάση την τεχνική soxtec.

Από τα αποτελέσματα που ελήφθησαν για την πρώτη ομάδα των ουσιών προκύπτει ότι είτε σταματήσει κανείς την εκχύλιση soxtec πριν το στάδιο της ανάκτησης του διαλύτη, είτε συνεχίσει τη διαδικασία δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές στα σχετικά ποσοστά ανάκτησης (Πίνακας 29, Διάγραμμα 21).

Πίνακας 29. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της πρώτης ομάδας ενώσεων με τη χρήση ή μη της διαδικασίας ανάκτησης του διαλύτη εκχύλισης.

		Χωρίς ανάκτηση	Με ανάκτηση
1	BP	100%	87%
2	2,6-DiPN	100%	84%
3	2,7-DiPN	96%	100%
4	<i>o</i> -TPH	83%	100%
5	<i>m</i> -TPH	93%	100%

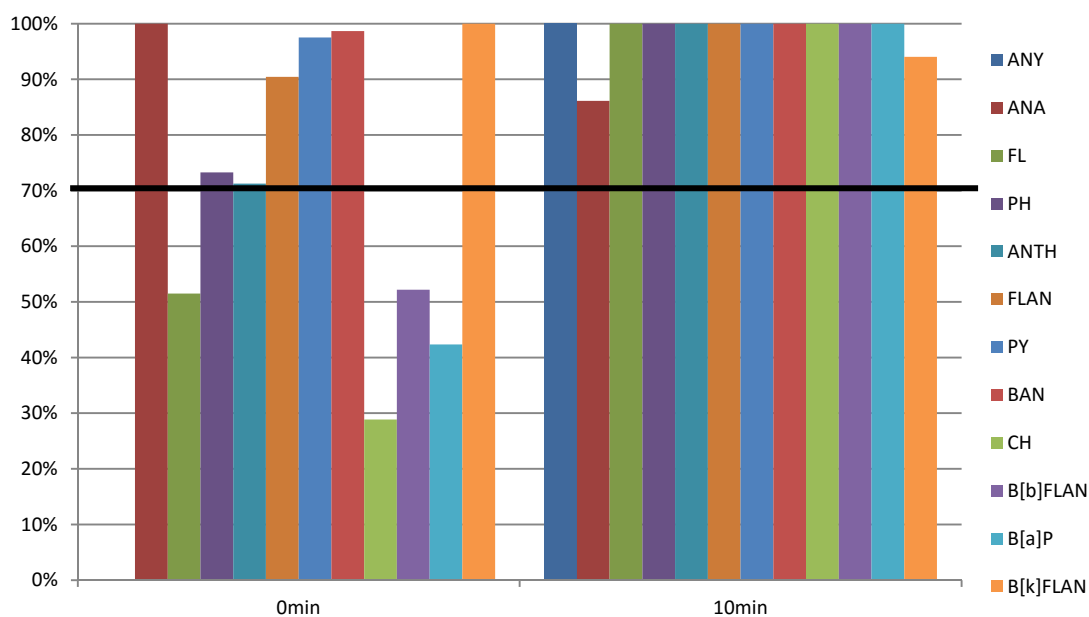


Διάγραμμα 21. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της πρώτης ομάδας ενώσεων με τη χρήση ή μη της διαδικασίας της ανάκτησης του διαλύτη εκχύλισης.

Παρατηρώντας τα σχετικά ποσοστά ανάκτησης της ομάδας των PAH's η ανάκτηση του διαλύτη από τη συσκευή επιφέρει λιγότερες απώλειες πτητικών επιμολυντών απ' ό τι η εξάτμιση του διαλύτη υπό ατμόσφαιρα αζώτου (Πίνακας 30, Διάγραμμα 22).

Πίνακας 30. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της δεύτερης ομάδας ενώσεων με τη χρήση ή μη της διαδικασίας της ανάκτησης του διαλύτη εκχύλισης

		Χωρίς ανάκτηση	Με ανάκτηση
6	NPH	-	-
7	ANY	ανιχνεύσιμο	100%
8	ANA	100%	86%
9	FL	52%	100%
10	PH	73%	100%
11	ANTH	71%	100%
12	FLAN	90%	100%
13	PY	98%	100%
14	BAN	99%	100%
15	CH	29%	100%
16	B[b]FLAN	52%	100%
17	B[a]P	42%	100%
18	B[k]FLAN	100%	94%



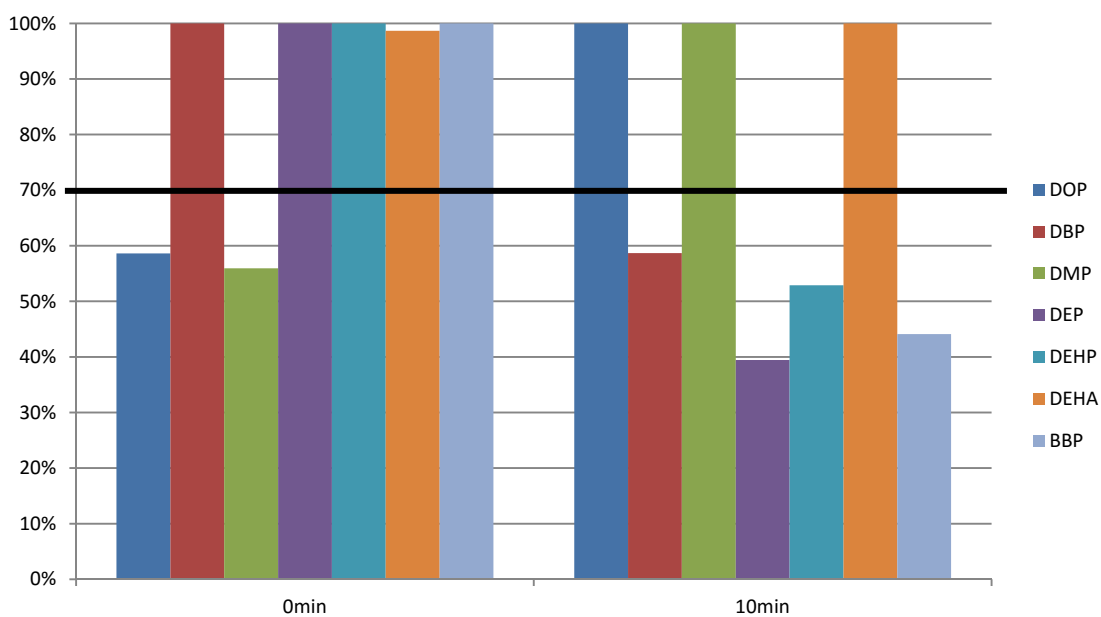
Διάγραμμα 22. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της δεύτερης ομάδας ενώσεων με τη χρήση ή μη της διαδικασίας της ανάκτησης του διαλύτη εκχύλισης.

Από τις δοκιμές που έγιναν στην τρίτη ομάδα των φθαλικών εστέρων εντοπίστηκε ένα τρωτό σημείο της τεχνικής Soxhlet καθώς, συγκρίνοντας τα μέγιστα ποσοστά ανάκτησης, προκύπτει το συμπέρασμα ότι με εξαίρεση τους επιμολυντές 19 και 21, η πλειοψηφία των υπολοίπων εξατμίζεται σε μεγάλο ποσοστό μαζί με τον διαλύτη (**Error! Reference source not found.**,

Διάγραμμα 23).

Πίνακας 31. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της τρίτης ομάδας ενώσεων με τη χρήση ή μη της διαδικασίας της ανάκτησης του διαλύτη εκχύλισης

		Χωρίς ανάκτηση	Με ανάκτηση
19	DOP	59%	100%
20	DBP	100,00%	59%
21	DMP	56%	100%
22	DEP	100%	39%
23	DEHP	100%	53%
24	DEHA	99%	100%
25	BBP	100%	44%



Διάγραμμα 23. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της τρίτης ομάδας ενώσεων με τη χρήση ή μη της διαδικασίας της ανάκτησης του διαλύτη εκχύλισης.

8.1.2.2.6 Χρόνος έκπλυσης

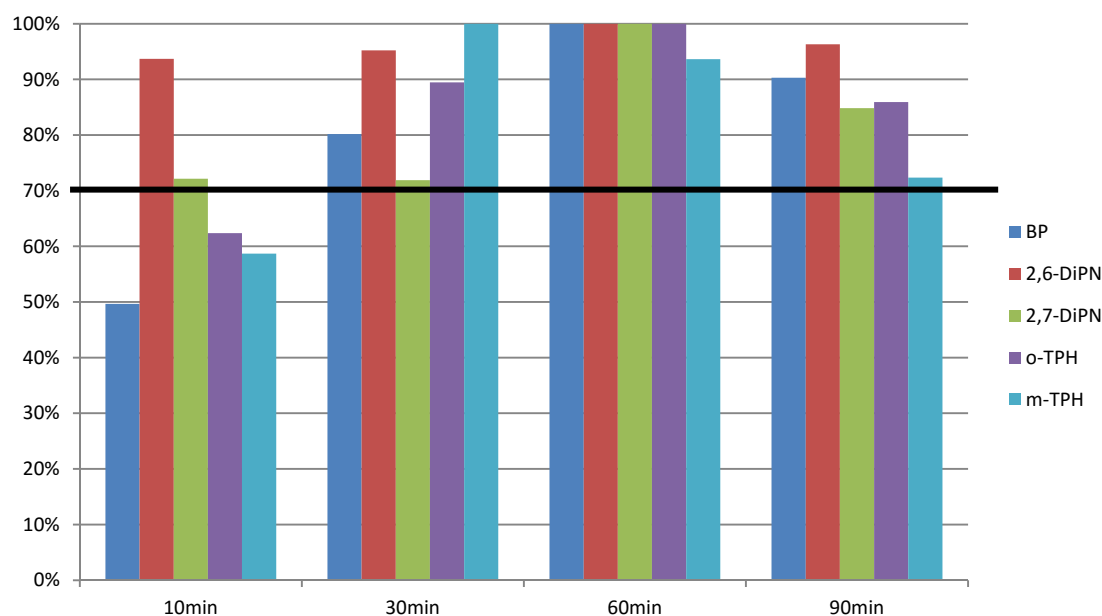
Οι τελευταίες δοκιμές που έγιναν με σκοπό να βελτιστοποιηθεί η μέθοδος εκχύλισης με την τεχνική Soxhlet αφορούσαν στην εύρεση του ρόλου του χρόνου έκπλυσης στη διαδικασία. Έγιναν, λοιπόν, πειράματα σε διάφορους χρόνους έκπλυσης του υποστρώματος.

Σύμφωνα με τα μέγιστα ποσοστά ανάκτησης των ενώσεων της πρώτης ομάδας ο βέλτιστος

χρόνος έκπλυσης ήταν τα 60 min (Πίνακας 32, Διάγραμμα 24).

Πίνακας 32. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της πρώτης ομάδας ενώσεων σε διαφορετικούς χρόνους έκπλυσης.

		10min	30min	60min	90min
1	BP	50%	80%	100%	90%
2	2,6-DiPN	93,70%	95%	100%	96%
3	2,7-DiPN	72%	72%	100%	85%
4	<i>o</i> -TPH	62%	89%	100%	86%
5	<i>m</i> -TPH	59%	100%	94%	72%

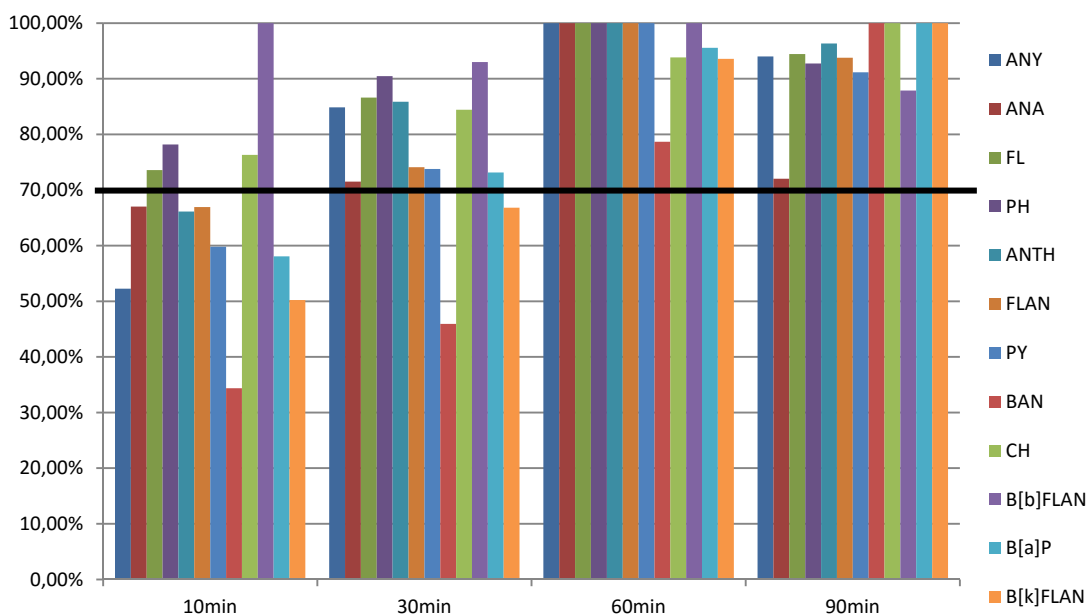


Διάγραμμα 24. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της πρώτης ομάδας ενώσεων σε διαφορετικούς χρόνους έκπλυσης.

Τα σχετικά ποσοστά ανάκτησης των επιμολυντών 7 έως 13 έχουν φτάσει στη μέγιστη τιμή σε χρόνο 60 λεπτών ενώ οι επιμολυντές 14 έως 18 φτάνουν το μέγιστο σχετικό ποσοστό ανάκτησης στα 90 λεπτά (Πίνακας 33, Διάγραμμα 25). Για το σύνολο των ουσιών καλύτερος χρόνος ανάκτησης φαίνεται να είναι τα 90 λεπτά αφού όλες οι ουσίες έχουν σχετικά ποσοστά ανάκτησης άνω του 70%.

Πίνακας 33. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της δεύτερης ομάδας ενώσεων σε διαφορετικούς χρόνους έκπλυσης.

		10min	30min	60min	90min
6	NPH	-	-	-	-
7	ANY	52%	85%	100%	94%
8	ANA	67%	71%	100%	72%
9	FL	74%	87%	100%	94%
10	PH	78%	90%	100%	93%
11	ANTH	66%	86%	100%	96%
12	FLAN	67%	74%	100%	94%
13	PY	60%	74%	100%	91%
14	BAN	34%	46%	79%	100%
15	CH	76%	84%	94%	100%
16	B[b]FLAN	100%	93%	64%	88%
17	B[a]P	58%	73%	58%	100%
18	B[k]FLAN	50%	67%	94%	100%



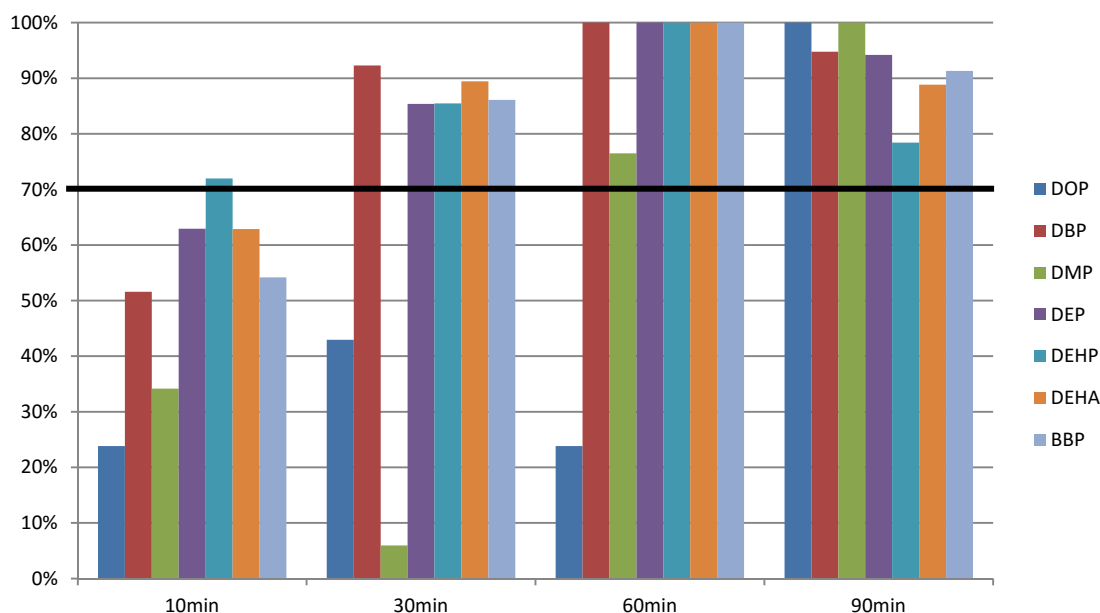
Διάγραμμα 25. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της δεύτερης ομάδας ενώσεων σε διαφορετικούς χρόνους έκπλυσης.

Η τρίτη ομάδα των φθαλικών εστέρων, παρουσίασε μέγιστα ποσοστά ανάκτησης σε χρόνο έκπλυσης 60 λεπτών με εξαίρεση τους επιμολυντές 19 και 21 που παρουσίασαν τη μέγιστη τιμή για χρόνο έκπλυσης των 90 λεπτών (Πίνακας 34, Διάγραμμα 26). Για το σύνολο των

ουσιών ο καλύτερος χρόνος είναι τα 90 λεπτά καθώς όλοι οι επιμολυντές έχουν σχετικά ποσοστά ανάκτησης άνω του 70%.

Πίνακας 34. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της τρίτης ομάδας ενώσεων σε διαφορετικούς χρόνους έκπλυσης.

		10min	30min	60min	90min
19	DOP	24%	43%	24%	100%
20	DBP	52%	92%	100%	95%
21	DMP	34%	6%	76%	100%
22	DEP	63%	85%	100%	94%
23	DEHP	72%	85%	100%	78%
24	DEHA	63%	89%	100%	89%
25	BBP	54%	86%	100%	91%



Διάγραμμα 26. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της τρίτης ομάδας ενώσεων σε διαφορετικούς χρόνους έκπλυσης.

Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα των σχετικών ποσοστών ανάκτησης και των τριών ομάδων, ως καταλληλότερος χρόνος έκπλυσης για τη μέθοδο της Soxtec επιλέχθηκαν τα **60 min**.

8.1.2.2.7 Σύνοψη μελέτης της εκχύλισης με Soxtec

Συνοψίζοντας τα παραπάνω αποτελέσματα η εκχύλιση με την μέθοδο Soxtec, σε αντίθεση με την μέθοδο λουτρού υπερήχων, λειτουργεί καλύτερα για καθαρό διαλύτη DCM έναντι του

μείγματος με τους διαλύτες HEX και EtOAc, ενώ ο τελευταίος χάνει μεγάλο ποσοστό της εκχυλιστικής του ικανότητας λόγω της πολύ υψηλής συνιστώμενης θερμοκρασίας λειτουργίας της συσκευής προκειμένου να εξατμιστεί, με αποτέλεσμα να συμπαράσφρει μεγάλο ποσοστό των πτητικών επιμολυντών.

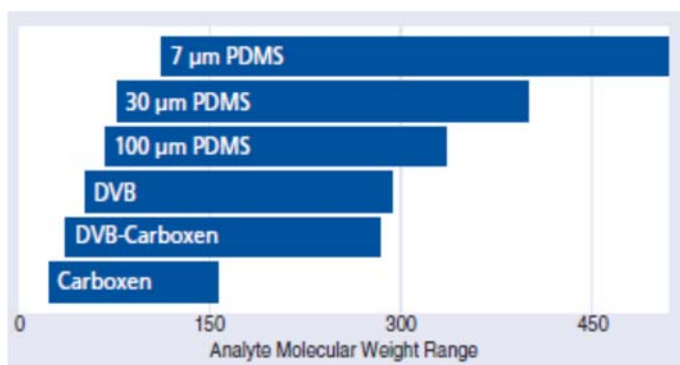
Ο ελάχιστος όγκος διαλύτη που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκχύλιση με την τεχνική Soxhlet είναι τα 50 mL χωρίς να υπάρχει κίνδυνος αν χρησιμοποιηθεί μεγαλύτερος όγκος να παρατηρηθεί σημαντική απώλεια πτητικών επιμολυντών, όπως στη μέθοδο του λουτρού υπερήχων.

Τέλος, για τη συνιστώμενη θερμοκρασία λειτουργίας της συσκευής για τον διαλύτη DCM (110°C) ο ιδανικότερος χρόνος λειτουργίας ώστε να εκχυλιστεί ένα ικανοποιητικό ποσοστό του συνόλου των ουσιών είναι τα 120 λεπτά. Ιδανικός χρόνος έκπλυσης παρατηρήθηκε να είναι ο χρόνος των 60 λεπτών όταν πρόκειται για το σύνολο των ενώσεων των τριών ομάδων.

8.1.2.3 Βελτιστοποίηση μεθόδου μικροεχύλισης υπερκείμενου χώρου δια της στερεάς φάσης (HS-SPME).

Στη μέθοδο της HS-SPME το σημαντικότερο ρόλο παίζει η επιλογή του υλικού της ίνας που θα χρησιμοποιηθεί. Από το είδος του υλικού και το μέγεθος των πόρων αυτού εξαρτάται η προσροφητική ικανότητα και η εκλεκτικότητα ως προς την προσρόφηση των αναλυτών. Η επιλογή των ινών που εξετάστηκαν έγινε με γνώμονα την κάλυψη όλου του εύρους των επιμολυντών που μελετήθηκαν. Πρόκειται για ενώσεις οι οποίες ποικίλουν σε μέγεθος και πολικότητα, γεγονός που δυσκολεύει την επιλογή του καταλληλότερου υλικού.

Στο σχήμα 9 απεικονίζεται διαγραμματικά πως συμπεριφέρονται τα πιο γνωστά εμπορικά διαθέσιμα υλικά κάλυψης ινών σε συνάρτηση με το μοριακό βάρος των προς ανάλυση ενώσεων.⁶⁹



Σχήμα 9. Εύρος μοριακών βαρών που καλύπτουν τα πιο γνωστά εμπορικά διαθέσιμα υλικά επίστρωσης ινών.

Για τους PAH's η συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη ίνα είναι η 100 μm PDMS^{70,71,72,73}, η οποία έχει δώσει καλά αποτελέσματα και για τον προσδιορισμό της βενζοφαινόνης^{74,75,76}, ενώ για τους φθαλικούς εστέρες η PDMS/DVB^{77,78}. Όσον αφορά τις υπόλοιπες ενώσεις (πτητικές οργανικές ενώσεις χαμηλής και μέσης πολικότητας) η συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη ίνα είναι η Carboxen / πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, μελετήθηκαν μια σειρά από υλικά επίστρωσης προκειμένου να βρεθεί εάν μπορεί μια ίνα να προσροφήσει όλους τους επιμολυντές ώστε να προσδιορίζονται με μία μέτρηση, γρήγορα και ασφαλώς, καθώς μελετήθηκε και η συμπεριφορά των ενώσεων σε σχέση με τα υλικά, όταν πια βρίσκονται μαζί στο ίδιο υπόστρωμα.

Για τους αναλύτες που διερευνήθηκαν επιλέχθηκαν και μελετήθηκαν οι παρακάτω εμπορικά διαθέσιμες ίνες:

1. Πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο PDMS (100 μm)
2. Πολυακρυλικός εστέρας PA (85 μm)
3. Carboxen / πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο CAR/PDMS (75 μm)
4. Πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο / διβινυλοβενζόλιο PDMS/DVB (65 μm)

Σημαντικό ρόλο στη μέθοδο παίζουν οι ισορροπίες κατανομής των αναλυτών μεταξύ του υποστρώματος στο οποίο είναι επιθυμητή η μέτρηση των επιμολυντών και του υπερκείμενου χώρου, καθώς και η ισορροπία μεταξύ του υπερκείμενου χώρου της ίνας. Για τη μεν πρώτη ισορροπία επιδιώχθηκε η μετατόπισή της στον υπερκείμενο χώρο με τη χρήση θερμότητας, προκειμένου να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή εκρόφιση των επιμολυντών, για τη δε δεύτερη επιδιώχθηκε η μετατόπισή της στη δέσμευση των επιμολυντών με τον παρατεταμένο χρόνο έκθεσης της ίνας στον υπερκείμενο χώρο.

Οι παράμετροι, λοιπόν, των οποίων ο ρόλος μελετήθηκε για την κάθε ίνα, ήταν η θερμοκρασία εκρόφισης των αναλυτών από το χαρτί και ο χρόνος έκθεσης της ίνας .

8.1.2.3.1 Πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο PDMS .

8.1.2.3.1.1 Θερμοκρασία έκθεσης της ίνας.

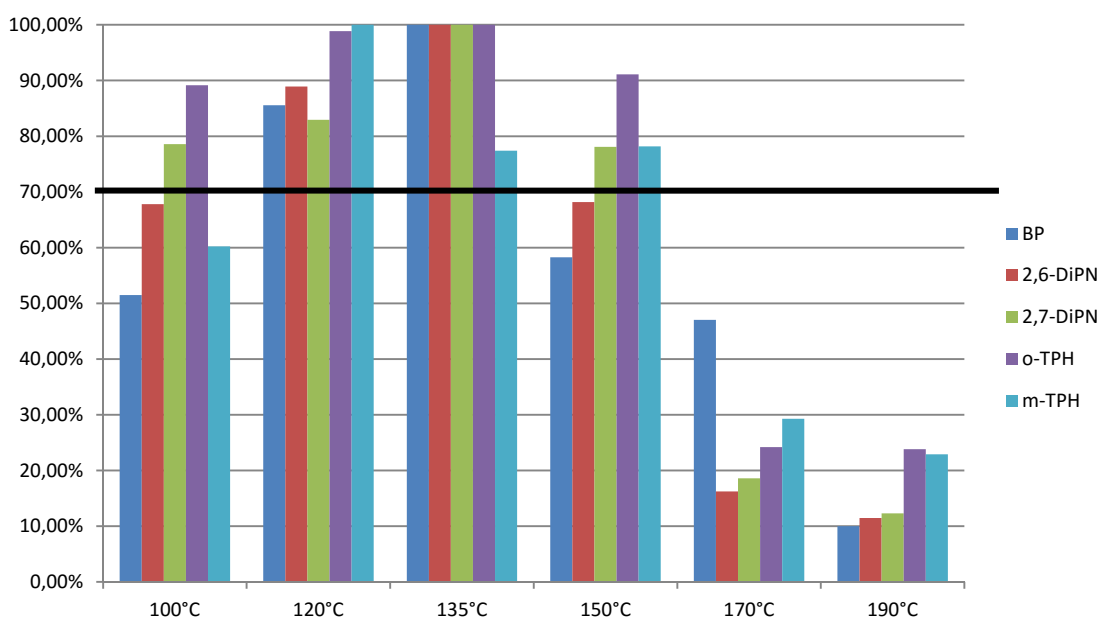
Έγιναν δοκιμές σε εύρος θερμοκρασιών από 100 έως 190°C προκειμένου να βρεθεί σε ποια θερμοκρασία επιτυγχάνεται ο προσδιορισμός των περισσοτέρων αναλυτών στο μεγαλύτερο ποσοστό.

Από την πρώτη ομάδα ενώσεων επιτεύχθηκαν ποσοστά ανάκτησης μεγαλύτερα του 70% για τις θερμοκρασίες έως 150°C. Τα μέγιστα ποσοστά ελήφθησαν στους 135°C για όλες τις ενώσεις πλην του *m*-TPH που ανακτήθηκε σε ποσοστό περίπου 77%, το οποίο κρίνεται ικανοποιητικό. (

, Διάγραμμα 27).

Πίνακας 35. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της πρώτης ομάδας ενώσεων για διαφορετικές θερμοκρασίες έκθεσης της ίνας PDMS.

		100°C	120°C	135°C	150°C	170°C	190°C
1	BP	51%	86%	100%	58%	47%	10%
2	2,6-DiPN	68%	89%	100%	68%	16%	11%
3	2,7-DiPN	79%	83%	100%	78%	19%	12%
4	<i>o</i> -TPH	89%	99%	100%	91%	24%	24%
5	<i>m</i> -TPH	60%	100%	77%	78%	29%	23%



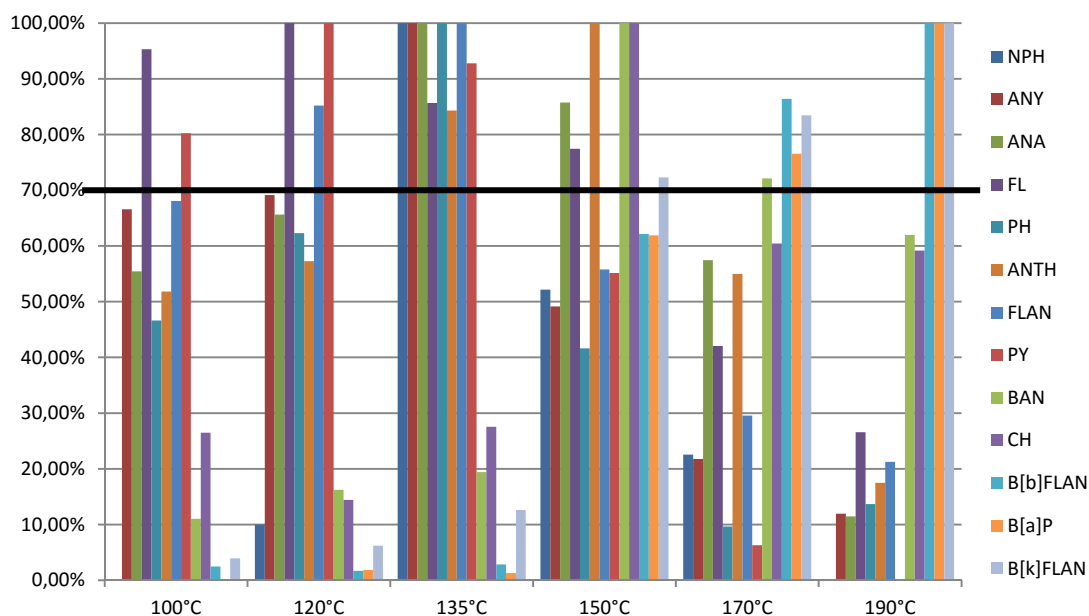
Διάγραμμα 27. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της πρώτης ομάδας ενώσεων για διαφορετικές θερμοκρασίες έκθεσης της ίνας PDMS.

Για τη δεύτερη ομάδα ενώσεων δεν υπήρξε κάποια θερμοκρασία στην οποία να είναι ικανοποιητικά τα αποτελέσματα για όλους τους επιμολυντές. Τα καλύτερα ποσοστά για τις ενώσεις 6-13 ελήφθησαν όταν η θερμοκρασία ήταν 135°C και κυμαινόταν από 85 έως 100%, ενώ για τις υπόλοιπες όταν πολύ χαμηλά (1-27%). Οι ενώσεις 14-18 έδειξαν καλύτερη ανάκτηση σε θερμοκρασίες των 150° C και άνω χωρίς όμως να επιτευχθούν ικανοποιητικά

σχετικά ποσοστά σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία (Πίνακας 36, Διάγραμμα 28).

Πίνακας 36. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της δεύτερης ομάδας ενώσεων για διαφορετικές θερμοκρασίες έκθεσης της ίνας PDM.

		100°C	120°C	135°C	150°C	170°C	190°C
6	NPH	-	10%	100%	52%	23%	-
7	ANY	67%	69%	100%	49%	22%	12%
8	ANA	55%	66%	100%	86%	57%	11%
9	FL	95%	100%	86%	77%	42%	27%
10	PH	47%	62%	100%	42%	10%	14%
11	ANTH	52%	57%	84%	100%	55%	18%
12	FLAN	68%	85%	100%	56%	30%	21%
13	PY	80%	100%	93%	55%	6%	-
14	BAN	11%	16%	19%	100%	72%	62%
15	CH	26%	14%	28%	100%	60%	59%
16	B[b]FLAN	2%	2%	3%	62%	86%	100%
17	B[a]P	-	2%	1%	62%	77%	100%
18	B[k]FLAN	4%	6%	13%	72%	83%	100%



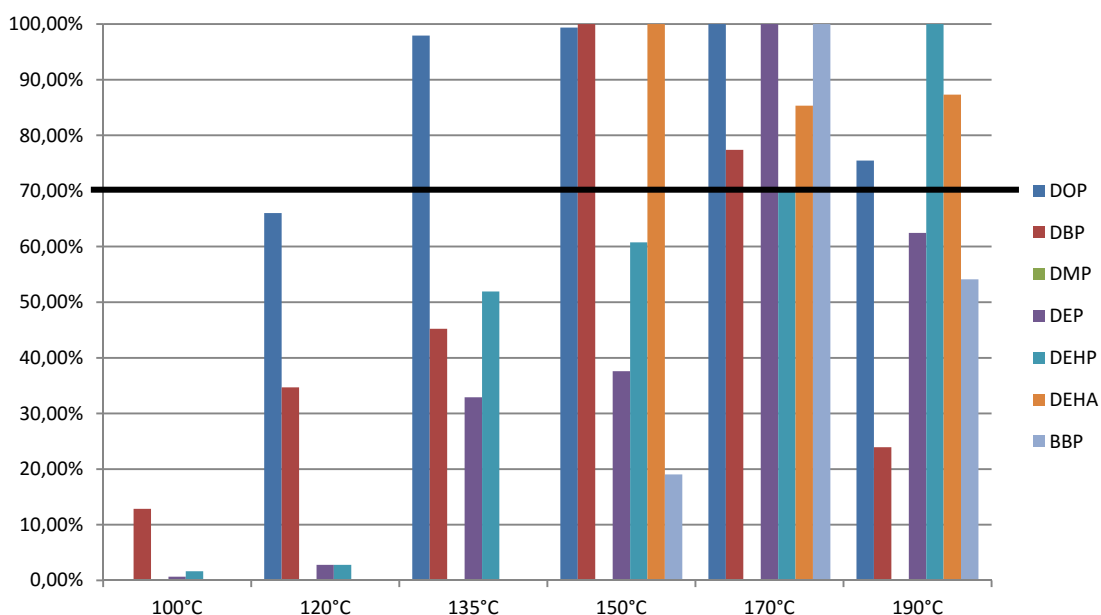
Διάγραμμα 28. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της δεύτερης ομάδας ενώσεων για διαφορετικές θερμοκρασίες έκθεσης της ίνας PDMS.

Η ομάδα των φθαλικών εστέρων έδειξε να συμπεριφέρεται καλύτερα όσον αφορά τη

θερμοκρασία. Στη θερμοκρασία των 170°C εμφανίζουν ικανοποιητικά σχετικά ποσοστά ανάκτησης οι περισσότερες ενώσεις, ενώ ο DMP δεν ανχνεύεται καθόλου. Ο τελευταίος δεν είναι ανιχνεύσιμος σε καμία θερμοκρασία (Πίνακας 37, Διάγραμμα 29).

Πίνακας 37. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της τρίτης ομάδας ενώσεων για διαφορετικές θερμοκρασίες έκθεσης της ίνας PDMS.

		100°C	120°C	135°C	150°C	170°C	190°C
19	DOP	-	66%	98%	99%	100%	75%
20	DBP	13%	35%	45%	100%	77%	24%
21	DMP	-	-	-	-	-	-
22	DEP	1%	3%	33%	38%	100%	62%
23	DEHP	2%	3%	52%	61%	70%	100%
24	DEHA	-	-	-	100%	85%	87%
25	BBP	-	-	-	19%	100%	54%

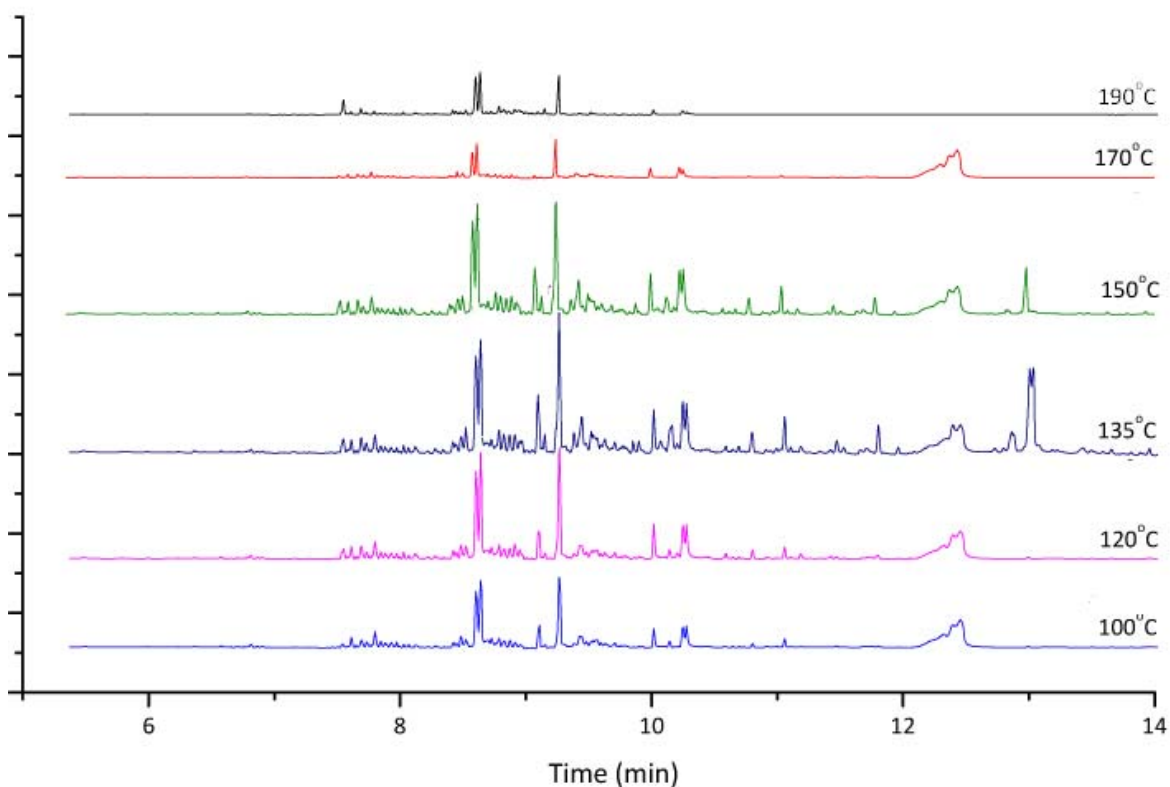


Διάγραμμα 29. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της τρίτης ομάδας ενώσεων για διαφορετικές θερμοκρασίες έκθεσης της ίνας PDMS.

Η ίνα PDMS δίνει ικανοποιητικά ποσοστά ανάκτησης για το σύνολο των ενώσεων της πρώτης και της δεύτερης ομάδας. Η θερμοκρασία στην οποία επιτεύχθηκαν τα μεγαλύτερα σχετικά ποσοστά για το μέγιστο αριθμό επιμολυντών ήταν οι 135°C. Ξεχωριστά η ομάδα των φθαλικών εστέρων δίνει ικανοποιητικά ποσοστά στους 170°C. Ακολούθησε ο έλεγχος του

ρόλου του χρόνου έκθεσης του υλικού στον υπερκείμενο χώρο στη θερμοκρασία των 135°C.

Στην εικόνα 22 απεικονίζεται η σύγκριση των χρωματογραφημάτων των ενώσεων 1-25 ύστερα από μικροεκχύλιση τους από επιμολυσμένο χαρτόνι σε διαφορετικές θερμοκρασίες έκθεσης της ίνας PDMS.



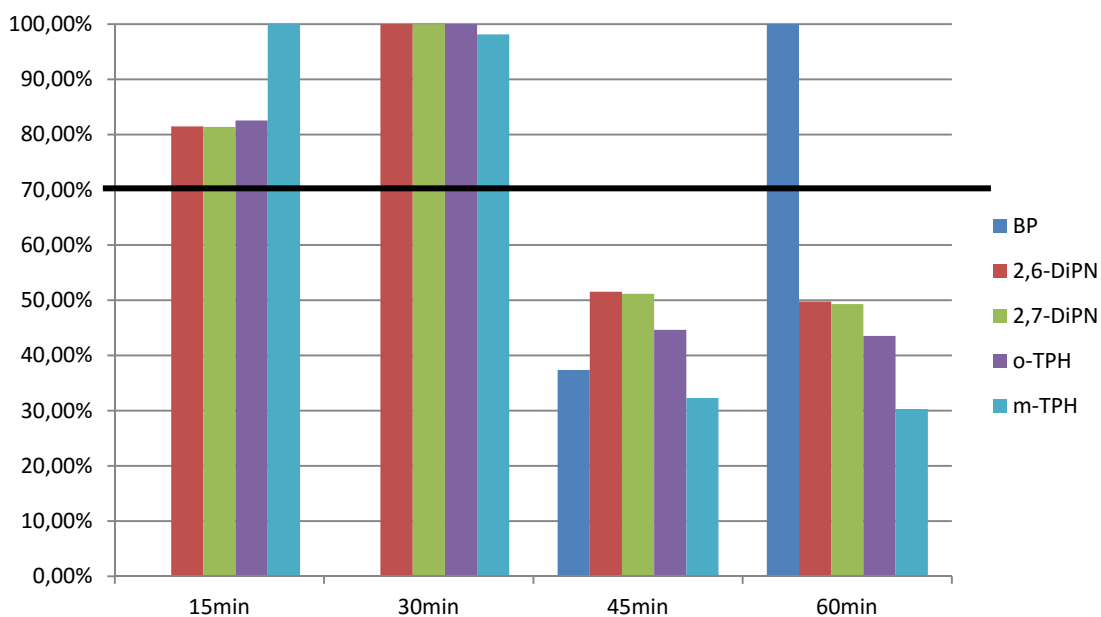
Εικόνα 22. Σύγκριση χρωματογραφημάτων των ενώσεων 1-25 ύστερα από μικροεκχύλιση τους από επιμολυσμένο χαρτόνι σε διαφορετικές θερμοκρασίες έκθεσης της ίνας PDMS

8.1.2.3.1.2 Χρόνος

Η πρώτη ομάδα ενώσεων εμφανίζει μεγαλύτερα ποσοστά ανάκτησης σε χρόνο έκθεσης 30min, εκτός της BP η οποία χρειάζεται διπλάσιο χρόνο (Πίνακας 38, Διάγραμμα 30).

Πίνακας 38. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της πρώτης ομάδας ενώσεων για διαφορετικούς χρόνους έκθεσης της ίνας PDMS.

		15min	30min	45min	60min
1	BP	-	-	37%	100%
2	2,6-DiPN	81%	100%	52%	50%
3	2,7-DiPN	81%	100%	51%	49%
4	<i>o</i> -TPH	83%	100%	45%	44%
5	<i>m</i> -TPH	100%	98%	32%	30%

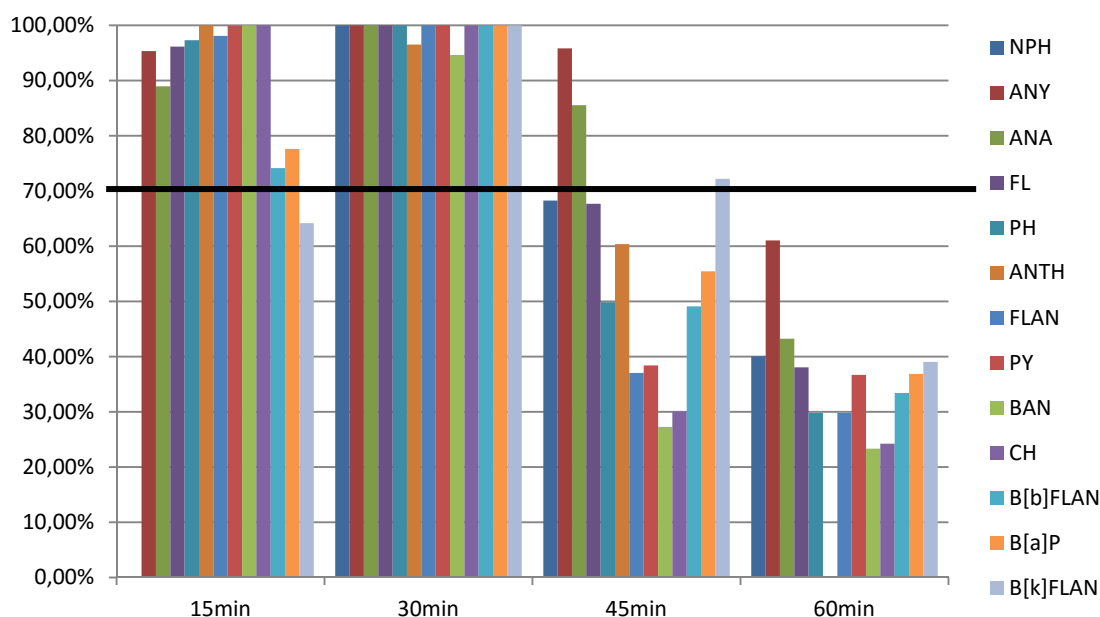


Διάγραμμα 30. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της πρώτης ομάδας ενώσεων για διαφορετικούς χρόνους έκθεσης της ίνας PDMS.

Για τις ενώσεις της ομάδας των PAH's ο χρόνος των 30min κρίθηκε ως ο καλύτερος, αφού στο σύνολο των επιμολυντών το μικρότερο σχετικό ποσοστό ανάκτησης που παρατηρήθηκε ήταν περίπου 95% για το BAN (**Error! Reference source not found.**, Διάγραμμα 31).

Πίνακας 39. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της δεύτερης ομάδας ενώσεων για διαφορετικούς χρόνους έκθεσης της ίνας PDMS.

		15min	30min	45min	60min
6	NPH	-	100%	68%	40%
7	ANY	95%	100%	96%	61%
8	ANA	89%	100%	86%	43%
9	FL	96%	100%	68%	38%
10	PH	97%	100%	50%	30%
11	ANTH	100%	97%	60%	-
12	FLAN	98%	100%	37%	30%
13	PY	100%	100%	38%	37%
14	BAN	100%	95%	27%	23%
15	CH	100%	100%	30%	24%
16	B[b]FLAN	74%	100%	49%	33%
17	B[a]P	78%	100%	55%	37%
18	B[k]FLAN	64%	100%	72%	39%

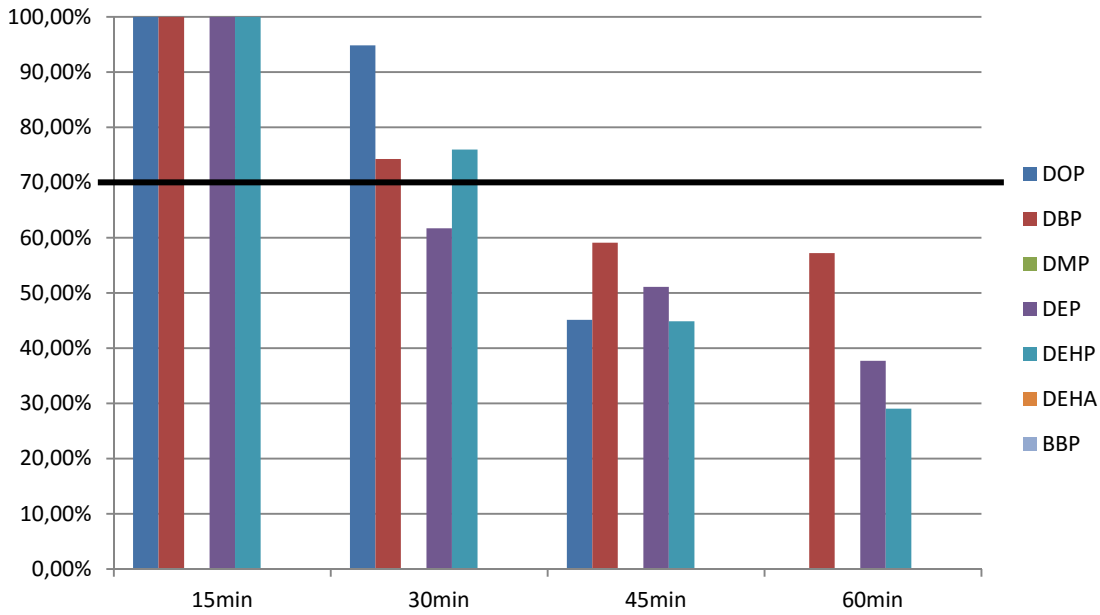


Διάγραμμα 31. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της δεύτερης ομάδας ενώσεων για διαφορετικούς χρόνους έκθεσης της ίνας PDMS.

Στην ομάδα των φθαλικών εστέρων τα καλύτερα αποτελέσματα του συνόλου των επιμολυντών (DOP, DBP, DEP και DEHP) παρατηρήθηκαν στα 15min έκθεσης, ενώ οι ενώσεις DMP, DEHA και BBP δεν ανιχνεύθηκαν καθόλου (**Error! Reference source not found.**, Διάγραμμα 32). Τα σχετικά ποσοστά ανάκτησης των φθαλικών εστέρων σε χρόνο 30 min, ο οποίος είναι ο βέλτιστος χρόνος ανάκτησης για τις ουσίες των δύο άλλων ομάδων, κρίνεται αρκετά ικανοποιητικός καθώς τρεις από τους τέσσερις φθαλικούς εστέρες ανιχνεύτηκαν σε ποσοστά άνω του 70%.

Πίνακας 40. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της τρίτης ομάδας ενώσεων για διαφορετικούς χρόνους έκθεσης της ίνας.

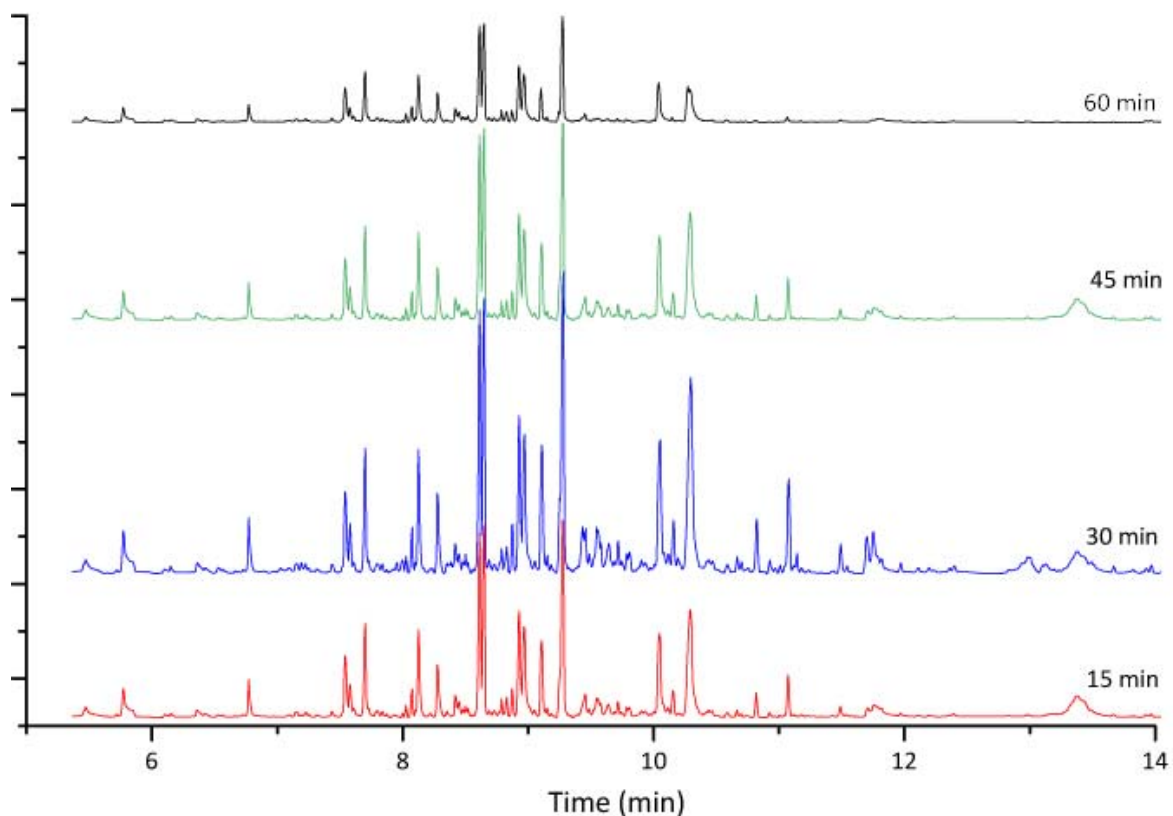
		15min	30min	45min	60min
19	DOP	100%	95%	45%	0%
20	DBP	100%	74%	59%	57%
21	DMP	-	-	-	-
22	DEP	100%	62%	51%	38%
23	DEHP	100%	76%	45%	29%
24	DEHA	-	-	-	-
25	BBP	-	-	-	-



Διάγραμμα 32. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της τρίτης ομάδας ενώσεων για διαφορετικούς χρόνους έκθεσης της ίνας PDMS.

Για το σύνολο των ενώσεων οι βέλτιστες συνθήκες ανάκτησης για την ίνα PDMS 100 μm ήταν: θερμοκρασία εκρόφησης 135°C και χρόνος έκθεσης της ίνας στον υπερκείμενο χώρο 30min, αφού συνολικά ανακτήθηκαν, σε ποσοστά μεγαλύτερα του 94%, 18 από τους 25 επιμολυντές ενώ δεν ανιχνεύθηκαν τέσσερις.

Στην εικόνα 23 απεικονίζεται η σύγκριση των χρωματογραφημάτων των ενώσεων 1-25 ύστερα από μικροεκχύλισή τους από επιμολυσμένο χαρτόνι σε διαφορετικούς χρόνους έκθεσης της ίνας PDMS



Εικόνα 23. Σύγκριση χρωματογραφημάτων των ενώσεων 1-25 ύστερα από μικροεκχύλισή τους από επιμολυσμένο χαρτόνι σε διαφορετικούς χρόνους έκθεσης της ίνας PDMS

8.1.2.3.2 Πολυακρυλικός Εστέρας PA

8.1.2.3.2.1 Θερμοκρασία έκθεσης της ίνας

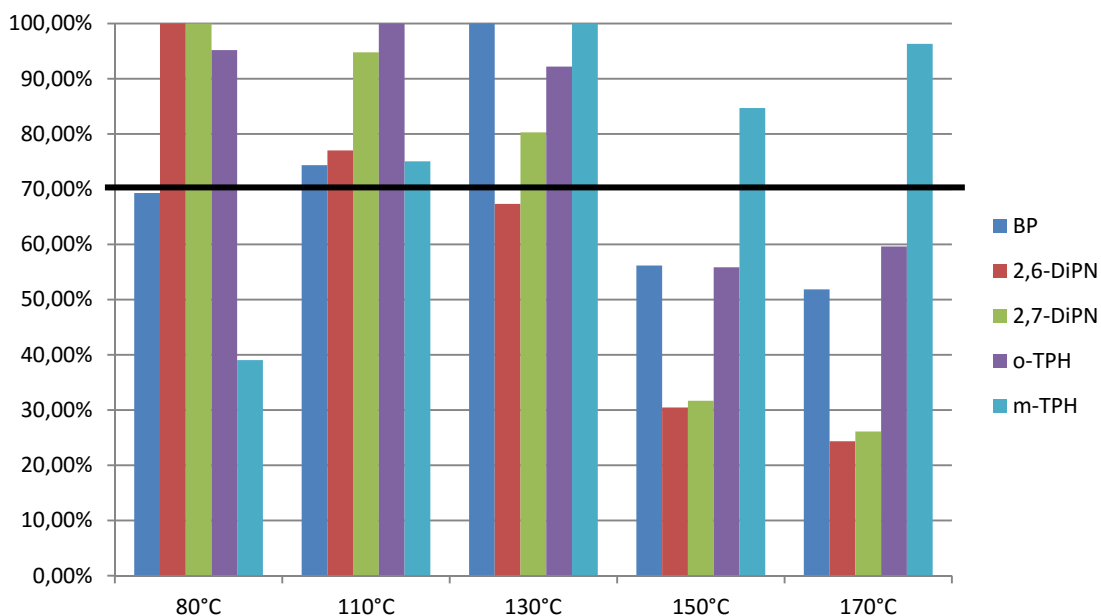
Έγιναν δοκιμές σε εύρος θερμοκρασιών από 80 έως 170°C προκειμένου να βρεθεί σε ποια θερμοκρασία επιτυγχάνεται ο προσδιορισμός των περισσότερων αναλυτών στο μεγαλύτερο σχετικό ποσοστό ανάκτησής τους.

Πίνακας 41 . Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της πρώτης ομάδας ενώσεων για διαφορετικές θερμοκρασίες έκθεσης της ίνας PA.

		80°C	110°C	130°C	150°C	170°C
1	BP	69%	74%	100%	56%	52%
2	2,6-DiPN	100%	77%	67%	30%	24%
3	2,7-DiPN	100%	95%	80%	32%	26%
4	<i>o</i> -TPH	95%	100%	92%	56%	60%
5	<i>m</i> -TPH	39%	75%	100%	85%	96%

Για την πρώτη ομάδα ενώσεων παρατηρείται ότι το μέγιστο σχετικό ποσοστό ανάκτησης για όλους τους επιμολυντές επιτυγχάνεται στη θερμοκρασία των 110°C. Και στους 130°C τα

σχετικά ποσοστά ανάκτησης κρίθηκαν αρκετά ικανοποιητικά αφού το σύνολο των ουσιών παρουσιάζει σχετικά ποσοστά άνω του 70% (Πίνακας 41, Διάγραμμα 33).



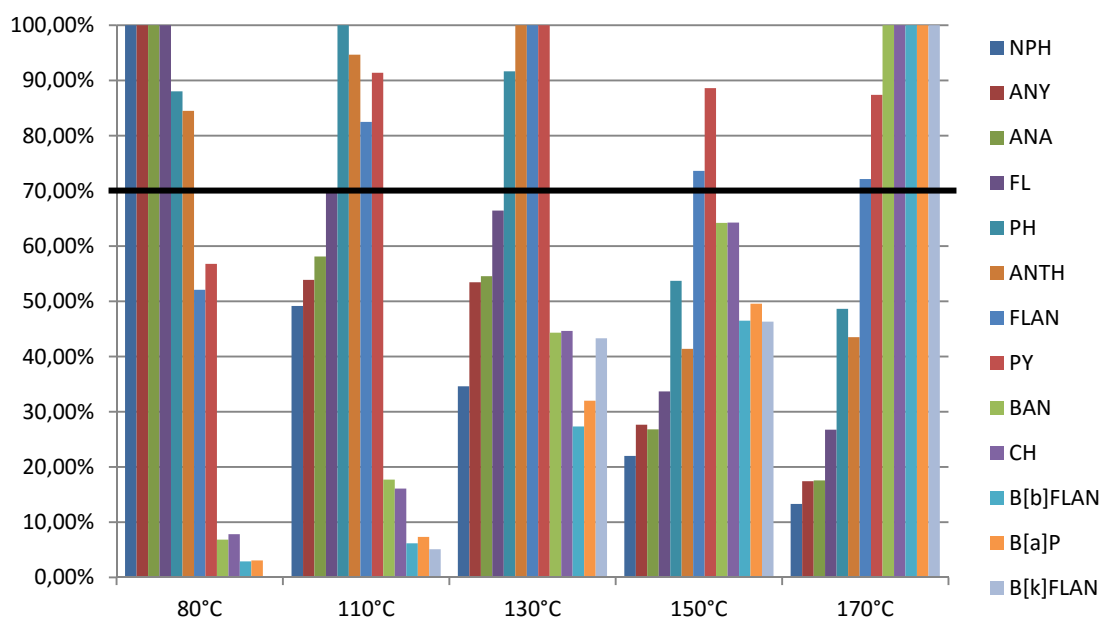
Διάγραμμα 33. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της πρώτης ομάδας ενώσεων για διαφορετικές θερμοκρασίες έκθεσης της ίνας PA.

Οι ενώσεις 6-10 της ομάδας των PAH's δίνουν σχετικά ποσοστά ανάκτησης πάνω από 80% σε χαμηλή θερμοκρασία (80°C), ενώ με την αύξηση της θερμοκρασίας τα ποσοστά των ουσιών 6-9 μειώθηκαν σταδιακά. Στις δε υψηλές θερμοκρασίες η προσρόφησή τους στο υλικό της ίνας μειώθηκε σημαντικά. Για τις ενώσεις 14-18 παρατηρήθηκε το ακριβώς αντίθετο φαινόμενο. Αυξανόμενης της θερμοκρασίας, οι αναλύτες με τη μεγαλύτερη πτητικότητα (6-10) δυσκολεύονται να δεσμευθούν στο υλικό της ίνας, ενώ αυτές με τη χαμηλότερη πτητικότητα στις χαμηλές θερμοκρασίες δυσκολεύονται να εκροφηθούν από το υπόστρωμα προκειμένου να διαφύγουν στον υπερκείμενο χώρο και να προσροφηθούν στην ίνα. Από την σειρά των PAH's που μελετήθηκαν, οι μέσης πτητικότητας ουσίες (11-13) εμφανίζουν ποσοστά σχετικής ανάκτησης πάνω από 50% σε αυτές τις θερμοκρασίες. Συνοψίζοντας για την μελέτη των PAH's σε ποσοστό άνω του 70% προτιμώμενες θερμοκρασίες είναι ή οι χαμηλές (80°C) για τους 6 πρώτους PAH's ή οι υψηλές (170°C) για τους 7 τελευταίους. Τα καλύτερα ποσοστά ανάκτησης για το σύνολο των επιμολυντών

παρατηρήθηκαν στη θερμοκρασία των 130°C (Πίνακας 42, Διάγραμμα 34).

Πίνακας 42. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της δεύτερης ομάδας ενώσεων για διαφορετικές θερμοκρασίες έκθεσης της ίνας PA.

		80°C	110°C	130°C	150°C	170°C
6	NPH	100%	49%	35%	22%	13%
7	ANY	100%	54%	53%	28%	17%
8	ANA	100%	58%	55%	27%	18%
9	FL	100%	70%	66%	34%	27%
10	PH	88%	100%	92%	54%	49%
11	ANTH	85%	95%	100%	41%	44%
12	FLAN	52%	83%	100%	74%	72%
13	PY	57%	91%	100%	89%	87%
14	BAN	7%	18%	44%	64%	100%
15	CH	8%	16%	45%	64%	100%
16	B[b]FLAN	3%	6%	27%	46%	100%
17	B[a]P	3%	7%	32%	50%	100%
18	B[k]FLAN	-	5%	43%	46%	100%



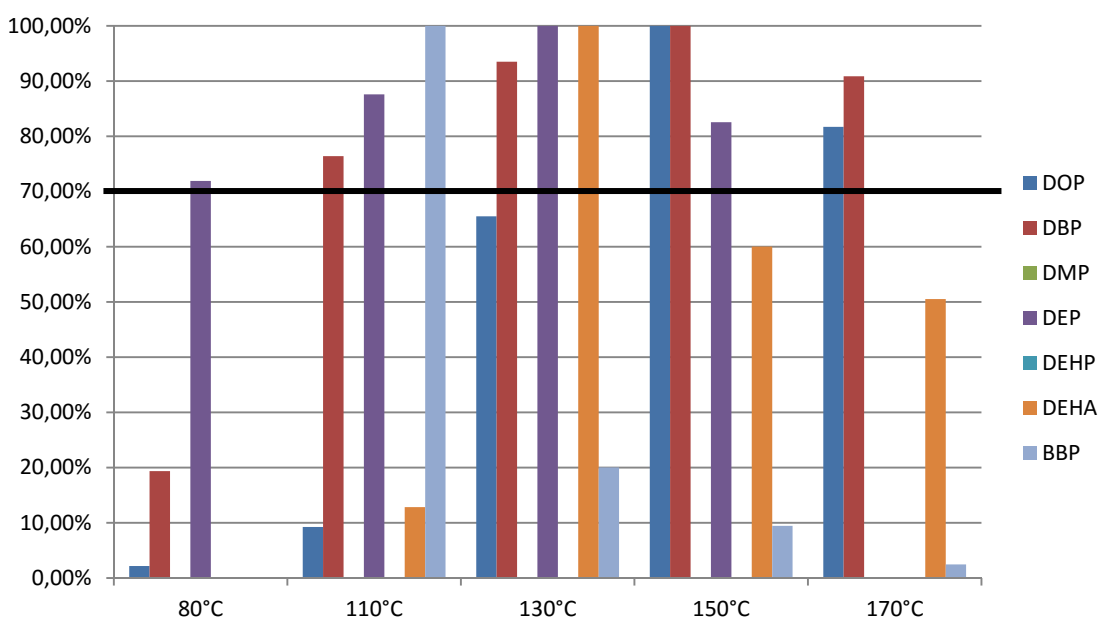
Διάγραμμα 34. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της δεύτερης ομάδας ενώσεων για διαφορετικές θερμοκρασίες έκθεσης της ίνας PA.

Για την ομάδα των φθαλικών εστέρων τα αποτελέσματα δεν ήταν ικανοποιητικά για το σύνολο των επιμολυντών, καθότι οι DMP και DEHP δεν ανιχνεύθηκαν σε καμία θερμοκρασία. Για τις υπόλοιπες ενώσεις τα καλύτερα σχετικά ποσοστά παρατηρήθηκαν στους 130°C με ποσοστά από περίπου 70% και άνω, εκτός του BBP που το καλύτερο

ποσοστό το παρουσιάζει σε χαμηλότερη θερμοκρασία (Πίνακας 43, Διάγραμμα 35). Δυσφθάλικοί εστέρες δεν ανιχνεύθηκαν καθόλου.

Πίνακας 43. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της τρίτης ομάδας ενώσεων για διαφορετικές θερμοκρασίες έκθεσης της ίνας PA.

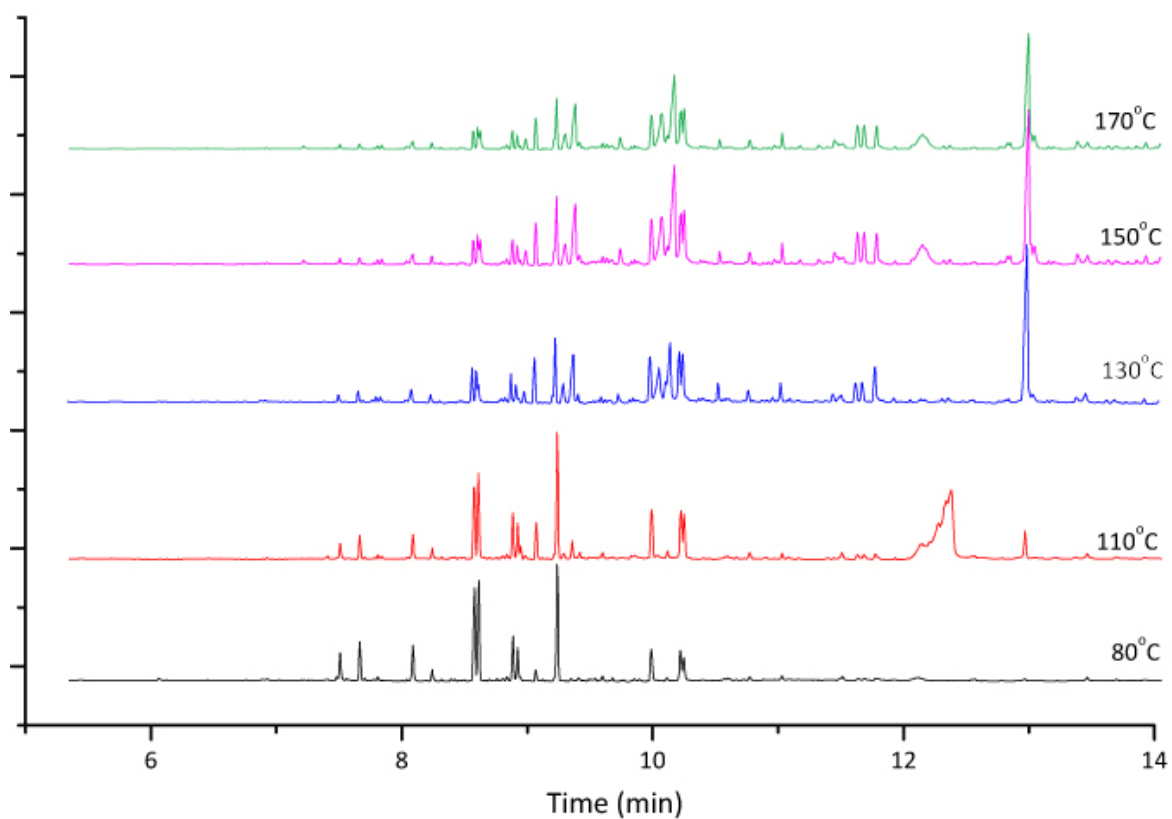
		80°C	110°C	130°C	150°C	170°C
19	DOP	2%	9%	66%	100%	82%
20	DBP	19%	76%	93%	100%	91%
21	DMP	-	-	-	-	-
22	DEP	72%	88%	100%	83%	-
23	DEHP	-	-	-	-	-
24	DEHA	-	13%	100%	60%	51%
25	BBP	-	100%	20%	9%	2%



Διάγραμμα 35. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της τρίτης ομάδας ενώσεων για διαφορετικές θερμοκρασίες έκθεσης της ίνας PA.

Το σύνολο των επιμολυντών έδειξε να συμπεριφέρεται καλύτερα στη θερμοκρασία των 130°C, καθώς κατά μέσο όρο παρατηρήθηκαν τα καλύτερα σχετικά ποσοστά ανάκτησης. Ακολούθησε η μελέτη της συμπεριφοράς των αναλυτών σε συνάρτηση με το χρόνο σε αυτή τη θερμοκρασία.

Στην εικόνα 24 απεικονίζεται η σύγκριση χρωματογραφημάτων των ενώσεων 1-25 ύστερα από μικροεκχύλισή τους από επιμολυσμένο χαρτόνι σε διαφορετικές θερμοκρασίες έκθεσης της ίνας PA.



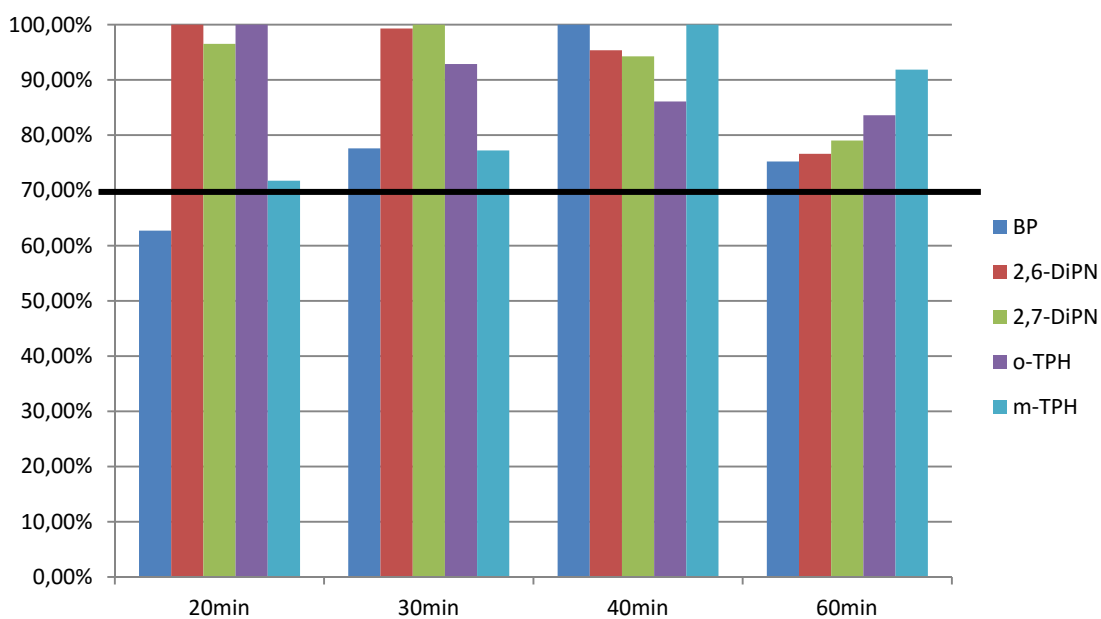
Εικόνα 24. Σύγκριση χρωματογραφημάτων των ενώσεων 1-25 ύστερα από μικροεκχύλισή τους από επιμολυσμένο χαρτόνι σε διαφορετικές θερμοκρασίες έκθεσης της ίνας PA

8.1.2.3.2.2 Χρόνος έκθεσης

Ο PA έδειξε πως αποτελεί ένα καλό προσροφητικό υλικό για την πρώτη ομάδα ενώσεων, επειδή και τα σχετικά ποσοστά ανάκτησης που προσδιορίστηκαν για όλες τις θερμοκρασίες δοκιμών ήταν πάνω από 63% για όλους τους επιμολυντές. Τα δε υψηλότερα ποσοστά παρατηρήθηκαν σε χρόνο 40min (Πίνακας 44, Διάγραμμα 36).

Πίνακας 44. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της πρώτης ομάδας ενώσεων για διαφορετικούς χρόνους έκθεσης της ίνας PA.

		20min	30min	40min	60min
1	BP	63%	78%	100%	75%
2	2,6-DiPN	100%	99%	95%	77%
3	2,7-DiPN	97%	100%	94%	79%
4	<i>o</i> -TPH	100%	93%	86%	84%
5	<i>m</i> -TPH	72%	77%	100%	92%

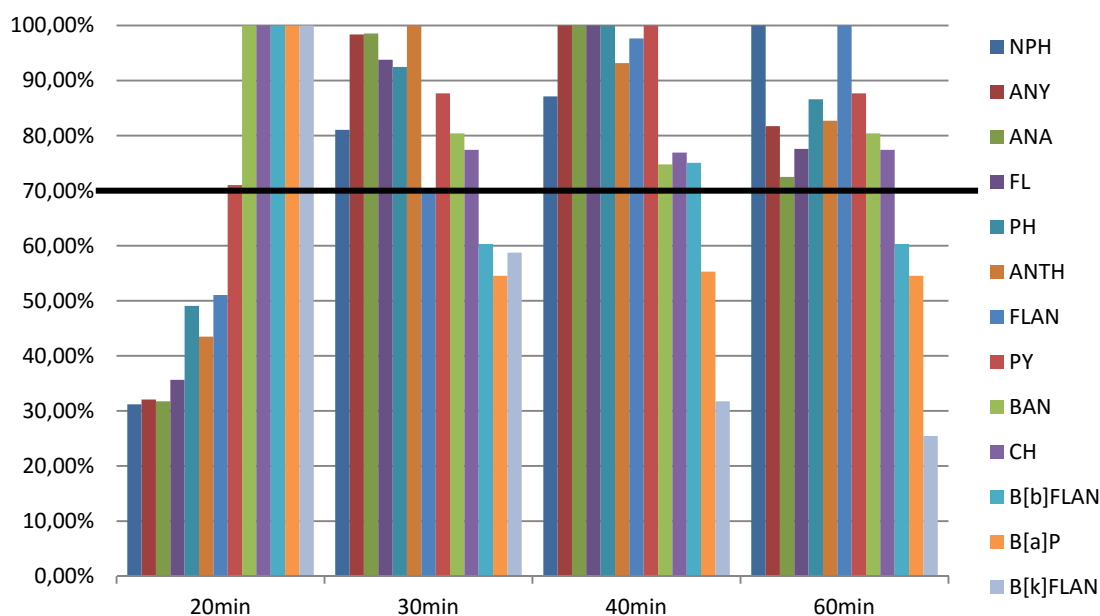


Διάγραμμα 36. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της πρώτης ομάδας ενώσεων για διαφορετικούς χρόνους έκθεσης της ίνας PA.

Και οι PAH's έδειξαν να έχουν καλή σχετική ανάκτηση στο σύνολό τους με τα καλύτερα ποσοστά να εμφανίζονται στα 40min πλην των B[a]P και B[k]FLAN των οποίων τα ποσοστά ανάκτησης ήταν κάτω από 70% (**Error! Reference source not found.**, Διάγραμμα 37).

Πίνακας 45. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της δεύτερης ομάδας ενώσεων για διαφορετικούς χρόνους έκθεσης της ίνας PA.

		20min	30min	40min	60min
6	NPH	31%	81%	87%	100%
7	ANY	32%	98%	100%	82%
8	ANA	32%	99%	100%	73%
9	FL	36%	94%	100%	78%
10	PH	49%	92%	100%	87%
11	ANTH	44%	100%	93%	83%
12	FLAN	51%	70%	98%	100%
13	PY	71%	88%	100%	88%
14	BAN	100%	80%	75%	80%
15	CH	100%	77%	77%	77%
16	B[b]FLAN	100%	60%	75%	60%
17	B[a]P	100%	55%	55%	55%
18	B[k]FLAN	100%	59%	32%	25%

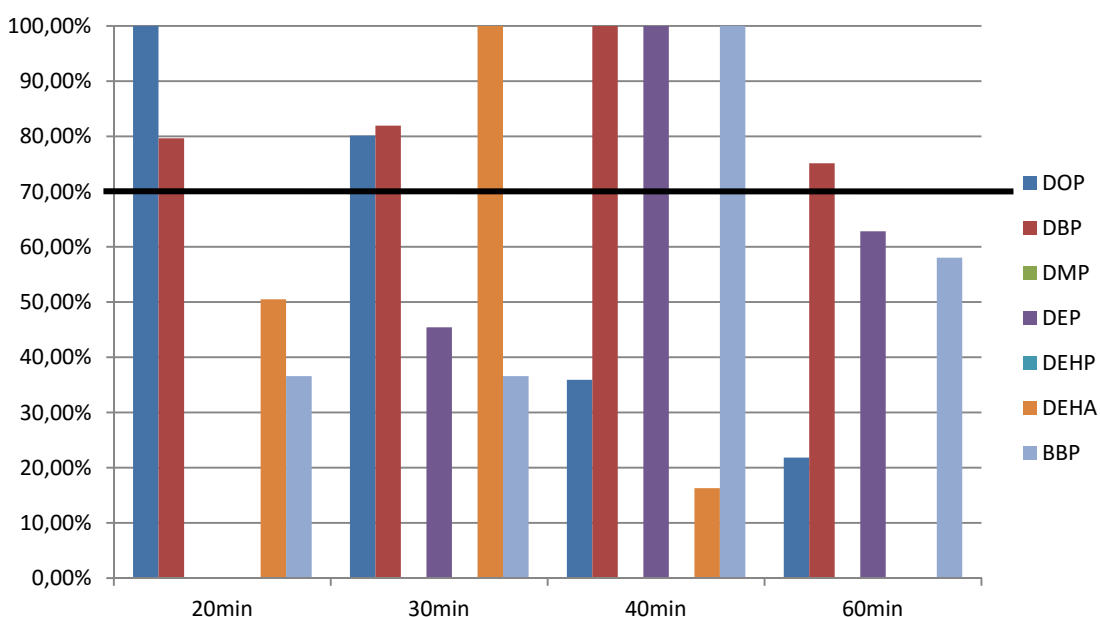


Διάγραμμα 37. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της δεύτερης ομάδας ενώσεων για διαφορετικούς χρόνους έκθεσης της ίνας PA.

Πρόβλημα παρουσίασαν οι φθαλικοί εστέρες, όπως ήταν αναμενόμενο σύμφωνα με τα αποτελέσματα που ελήφθησαν στα προηγούμενα πειράματα που αφορούσαν τη θερμοκρασία. Ο χρόνος που ελήφθησαν τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα ήταν τα 40min, όπου παρατηρήθηκαν τα μέγιστα ποσοστά ανάκτησης, για 3 από τους 7 αναλύτες (DBP, DEP και BBP), 2 ανακτήθηκαν σε χαμηλά ποσοστά, κάτω από 36% (DOP και DEHA), ενώ 2 (DMP, DEMP) δεν ανιχνεύθηκαν καθόλου (Πίνακας 46, Διάγραμμα 38).

Πίνακας 46. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της τρίτης ομάδας ενώσεων για διαφορετικούς χρόνους έκθεσης της ίνας PA.

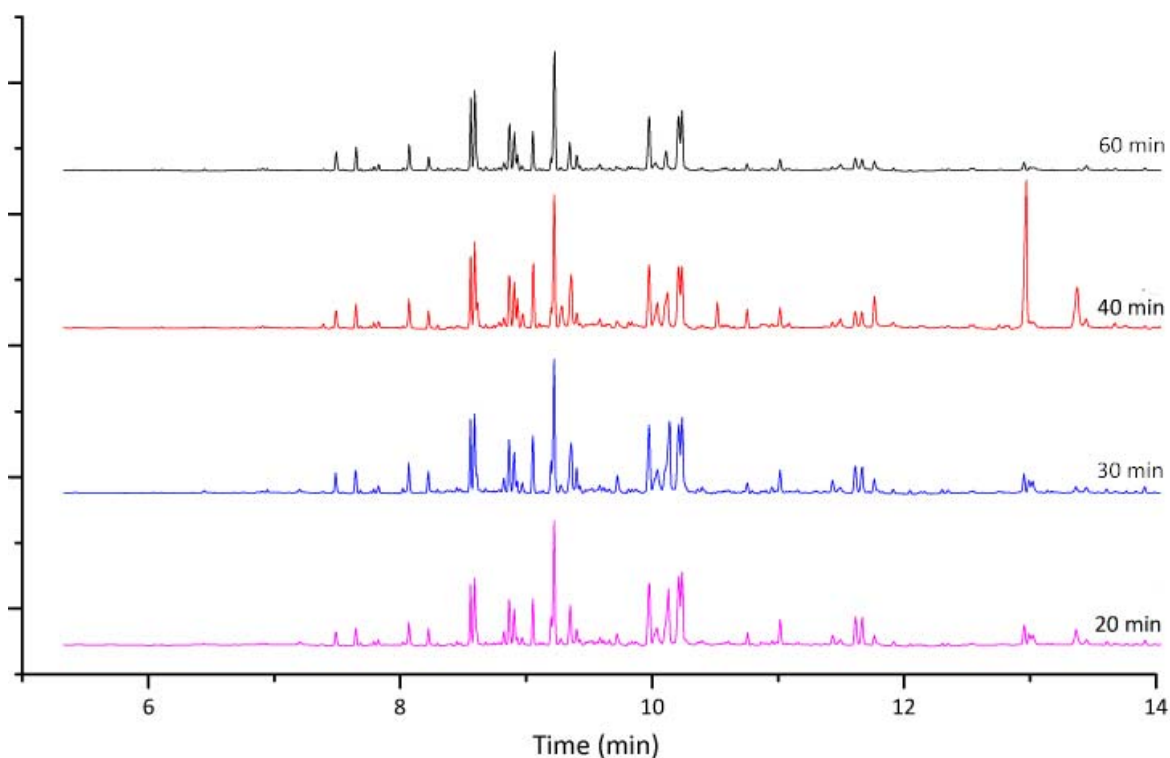
		20min	30min	40min	60min
19	DOP	100%	80%	36%	22%
20	DBP	80%	82%	100%	75%
21	DMP	-	-	-	-
22	DEP	-	45%	100%	63%
23	DEHP	-	-	-	-
24	DEHA	51%	100%	16%	-
25	BBP	37%	37%	100%	58%



Διάγραμμα 38. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της τρίτης ομάδας ενώσεων για διαφορετικούς χρόνους έκθεσης της ίνας PA.

Για το σύνολο των ενώσεων οι βέλτιστες συνθήκες για την ίνα PA 85 μm φάνηκαν να είναι οι 130°C θερμοκρασία εκρόφησης από το υπόστρωμα και 40 min χρόνος έκθεσης της ίνας στον υπερκείμενο χώρο, αφού συνολικά ανακτήθηκαν σε μεγάλα σχετικά ποσοστά (75-100%) 19 από τους 25 επιμολυντές, ενώ δεν ανιχνεύθηκαν 2 φθαλικοί εστέρες. Οι συνθήκες αυτές δεν ήταν καλές κυρίως για την ομάδα των φθαλικών εστέρων.

Στην εικόνα 25 απεικονίζεται η σύγκριση χρωματογραφημάτων των ενώσεων 1-25 ύστερα από μικροεκχύλισή τους από επιμολυσμένο χαρτόνι σε διαφορετικούς χρόνους έκθεσης της ίνας PA.



Εικόνα 25. Σύγκριση χρωματογραφήματων των ενώσεων 1-25 ύστερα από μικροεκχύλισή τους από επιμολυσμένο χαρτόνι σε διαφορετικούς χρόνους έκθεσης της ίνας PA

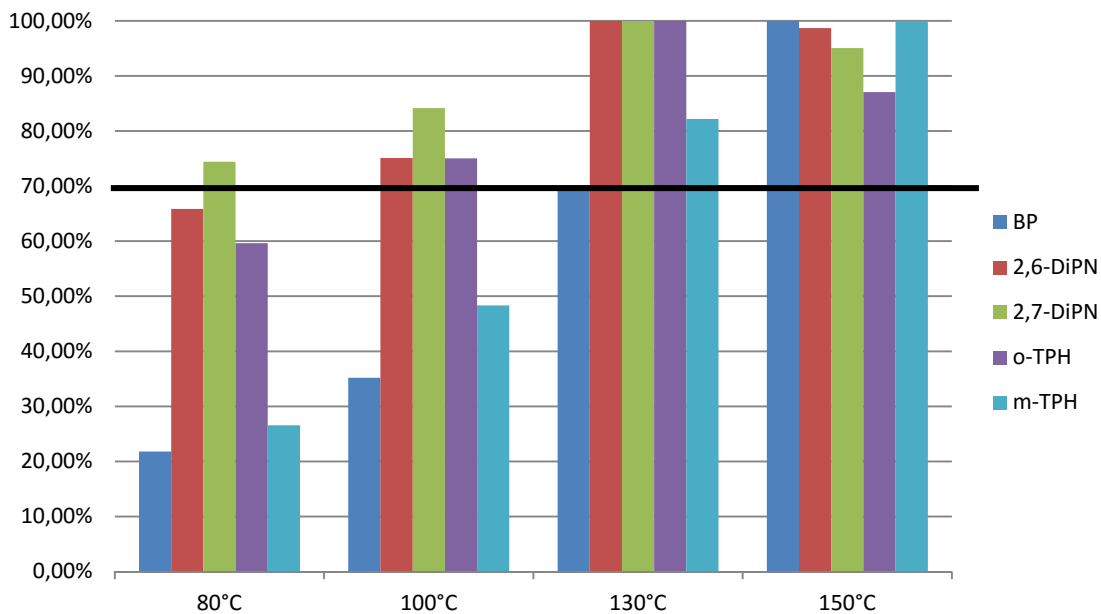
8.1.2.3.3 *Ίνα Carboxen / Πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο (CAR/PDMS).*

8.1.2.3.3.1 *Θερμοκρασία*

Η ίνα CAR/PDMS για την πρώτη ομάδα ενώσεων έδειξε πολύ ικανοποιητικά σχετικά ποσοστά ανάκτησης στις θερμοκρασίες 130 και 150 °C (Πίνακας 47, Διάγραμμα 39).

Πίνακας 47. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της πρώτης ομάδας ενώσεων για διαφορετικές θερμοκρασίες έκθεσης της ίνας CAR/PDMS.

		80°C	100°C	130°C	150°C
1	BP	22%	35%	70%	100%
2	2,6-DiPN	66%	75%	100%	99%
3	2,7-DiPN	74%	84%	100%	95%
4	<i>o</i> -TPH	60%	75%	100%	87%
5	<i>m</i> -TPH	27%	48%	82%	100%

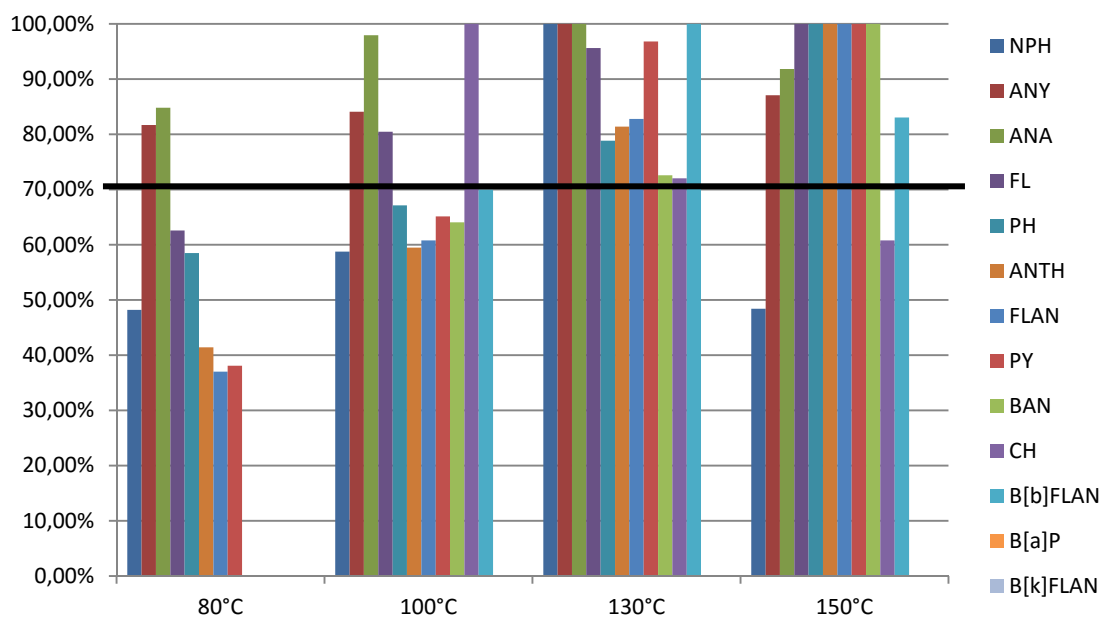


Διάγραμμα 39. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της πρώτης ομάδας ενώσεων για διαφορετικές θερμοκρασίες έκθεσης της ίνας CAR/PDMS.

Οι PAH's εμφανίζουν στο σύνολό τους την τάση να ανακτώνται σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα μέγιστα ποσοστά ανάκτησης για τους περισσότερους μολυντές, παρατηρήθηκαν στους 150°C, αλλά στο σύνολό τους τα καλύτερα σχετικά ποσοστά ανάκτησης φάνηκε να εμφανίζονται στη θερμοκρασία των 130°C (μεγαλύτερα του 70%). Δεν ανιχνεύθηκαν σε καμία θερμοκρασία οι B[a]P και B[k]FLAN (Πίνακας 48, Διάγραμμα 40).

Πίνακας 48. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της δεύτερης ομάδας ενώσεων για διαφορετικές θερμοκρασίες έκθεσης της ίνας CAR/PDMS.

		80°C	100°C	130°C	150°C
6	NPH	48%	59%	100%	48%
7	ANY	82%	84%	100%	87%
8	ANA	85%	98%	100%	92%
9	FL	63%	80%	96%	100%
10	PH	59%	67%	79%	100%
11	ANTH	41%	59%	81%	100%
12	FLAN	37%	61%	83%	100%
13	PY	38%	65%	97%	100%
14	BAN	-	64%	73%	100%
15	CH	-	100%	72%	61%
16	B[b]FLAN	-	70%	100%	83%
17	B[a]P	-	-	-	-
18	B[k]FLAN	-	-	-	-

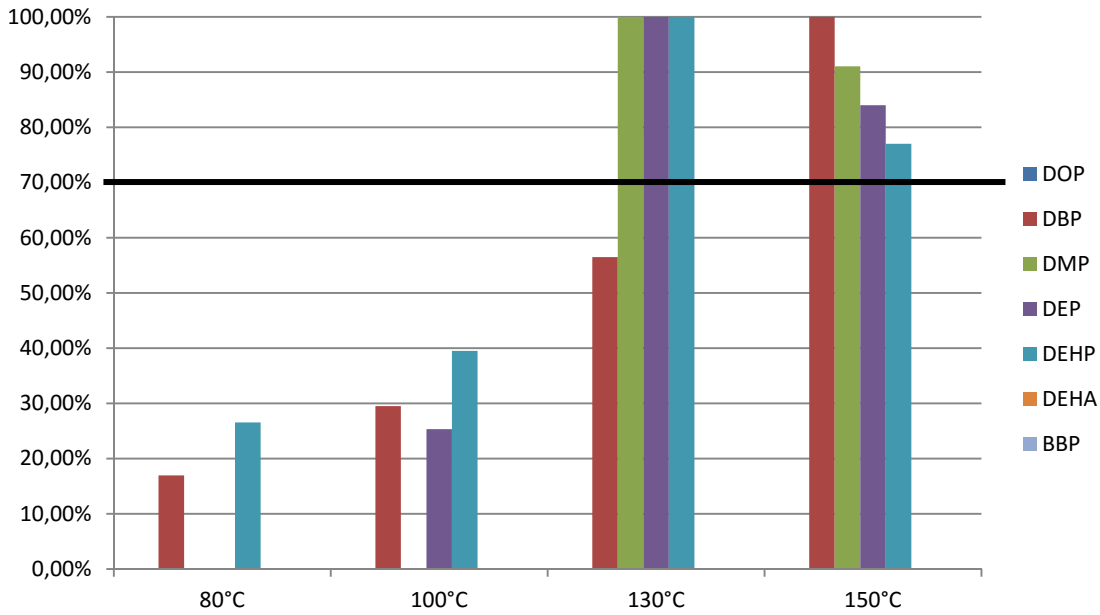


Διάγραμμα 40. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της δεύτερης ομάδας ενώσεων για διαφορετικές θερμοκρασίες έκθεσης της ίνας CAR/PDMS.

Για τους φθαλικούς εστέρες η θερμοκρασία των 130°C φάνηκε να είναι η βέλτιστη για τη συγκεκριμένη ίνα καθώς οι τρεις από τις επτά ουσίες έχουν το μέγιστο ποσοστό ανάκτησης, αλλά στο σύνολο των τεσσάρων από τους επτά φθαλικούς εστέρες τα καλύτερα σχετικά ποσοστά εμφανίζονται στη θερμοκρασία των 150°C (Πίνακας 49, Διάγραμμα 41).

Πίνακας 49. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της τρίτης ομάδας ενώσεων για διαφορετικές θερμοκρασίες έκθεσης της ίνας CAR/PDMS.

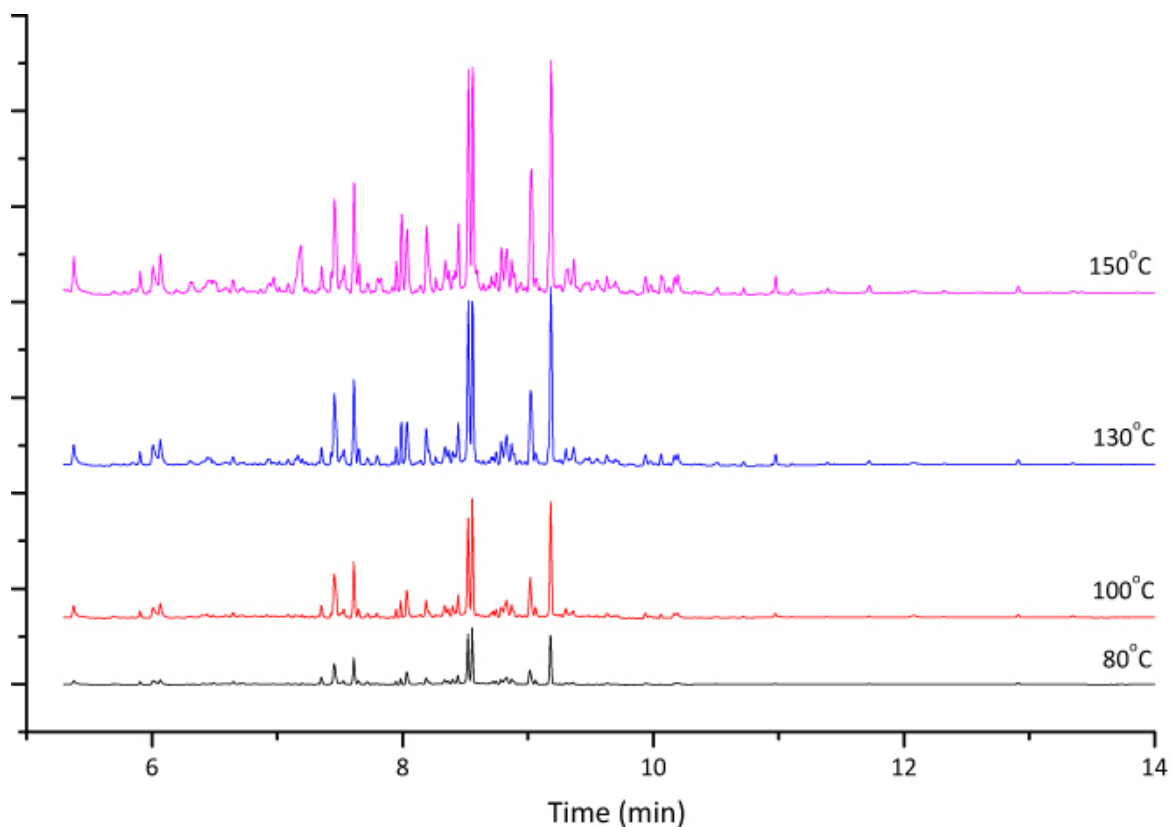
		80°C	100°C	130°C	150°C
19	DOP	-	-	-	-
20	DBP	17%	30%	56%	100%
21	DMP	-	-	100%	91%
22	DEP	-	25%	100%	84%
23	DEHP	27%	40%	100%	77%
24	DEHA	-	-	-	-
25	BBP	-	-	-	-



Διάγραμμα 41. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της τρίτηομάδας ενώσεων για διαφορετικές θερμοκρασίες έκθεσης της ίνας CAR/PDMS.

Στη μελέτη της συμπεριφοράς των επιμολυντών κατά την εφαρμογή της μεθόδου όταν το υλικό επίστρωσης της ίνας είναι CAR/PDMS, το σύνολο σχεδόν των επιμολυντών έδειξε να ανακτάται καλύτερα στις θερμοκρασίες 130 και 150°C, επειδή εκεί κατά μέσο όρο παρατηρήθηκαν τα καλύτερα σχετικά ποσοστά ανάκτησης. Επιλέχθηκε η θερμοκρασία των 150°C, στην οποία το σύνολο των ενώσεων ανακτάται σε σχετικά ποσοστά άνω του 70%. Ακολούθησε η μελέτη της συμπεριφοράς των αναλυτών σε συνάρτηση με το χρόνο σε αυτή τη θερμοκρασία.

Στην εικόνα 26 απεικονίζεται η σύγκριση χρωματογραφημάτων των ενώσεων 1-25 ύστερα από μικροεκχύλισή τους από επιμολυσμένο χαρτόνι σε διαφορετικές θερμοκρασίες έκθεσης της ίνας CAR/PDMS.



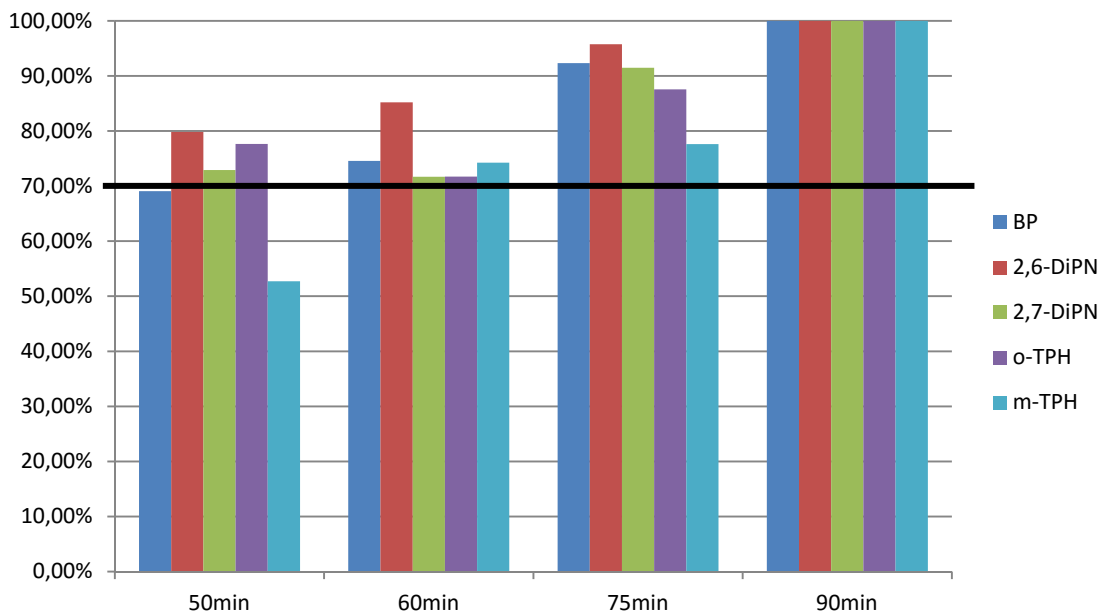
Εικόνα 26. Σύγκριση χρωματογραφημάτων των ενώσεων 1-25 ύστερα από μικροεκχύλισή τους από επιμολυσμένο χαρτόνι σε διαφορετικές θερμοκρασίες έκθεσης της ίνας CAR/PDMS

8.1.2.3.3.2 Χρόνος

Η πρώτη ομάδα ενώσεων έδειξε τα καλύτερα αποτελέσματα σε χρόνο έκθεσης της ίνας 90 min. Στη θερμοκρασία αυτή ήταν ικανοποιητικά τα αποτελέσματα καθώς όλα τα σχετικά ποσοστά ανάκτησης παρουσίασαν τη μέγιστη τιμή (Πίνακας 50, Διάγραμμα 42).

Πίνακας 50. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της πρώτης ομάδας ενώσεων για διαφορετικούς χρόνους έκθεσης της ίνας CAR/PDMS.

		50min	60min	75min	90min
1	BP	69%	75%	92%	100%
2	2,6-DiPN	80%	85%	96%	100%
3	2,7-DiPN	73%	72%	91%	100%
4	<i>o</i> -TPH	78%	72%	88%	100%
5	<i>m</i> -TPH	53%	74%	78%	100%

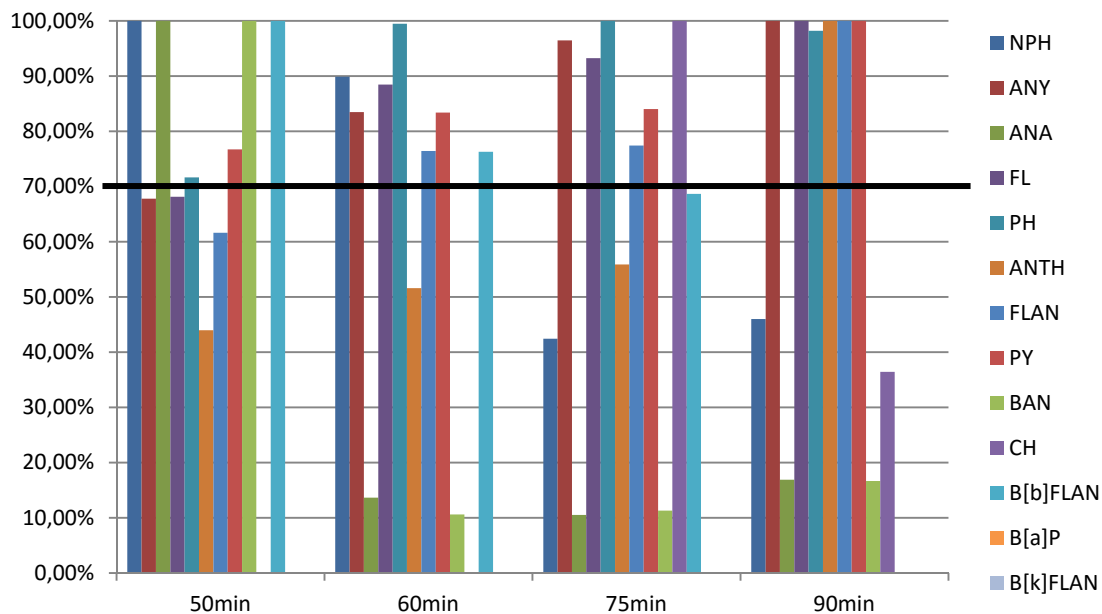


Διάγραμμα 42. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της πρώτης ομάδας ενώσεων για διαφορετικούς χρόνους έκθεσης της ίνας CAR/PDMS.

Και για την ομάδα των PAH's ο χρόνος των 90 min δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα για την πλειονότητα των επιμολυντών. Με την αύξηση της παραμονής της ίνας στον υπερκείμενο χώρο δεν κατέστη δυνατή η προσρόφηση και ανίχνευση της ένωσης B [k]FLAN (Πίνακας 51, Διάγραμμα 43).

Πίνακας 51. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της δεύτερης ομάδας ενώσεων για διαφορετικούς χρόνους έκθεσης της ίνας CAR/PDMS.

		50min	60min	75min	90min
6	NPH	100%	90%	42%	46%
7	ANY	68%	83%	96%	100%
8	ANA	100%	14%	11%	17%
9	FL	68%	88%	93%	100%
10	PH	72%	99%	100%	98%
11	ANTH	44%	52%	56%	100%
12	FLAN	62%	76%	77%	100%
13	PY	77%	83%	84%	100%
14	BAN	100%	11%	11%	17%
15	CH	-	-	100%	36%
16	B[b]FLAN	100%	76%	69%	-
17	B[a]P	-	-	-	-
18	B[k]FLAN	-	-	-	-

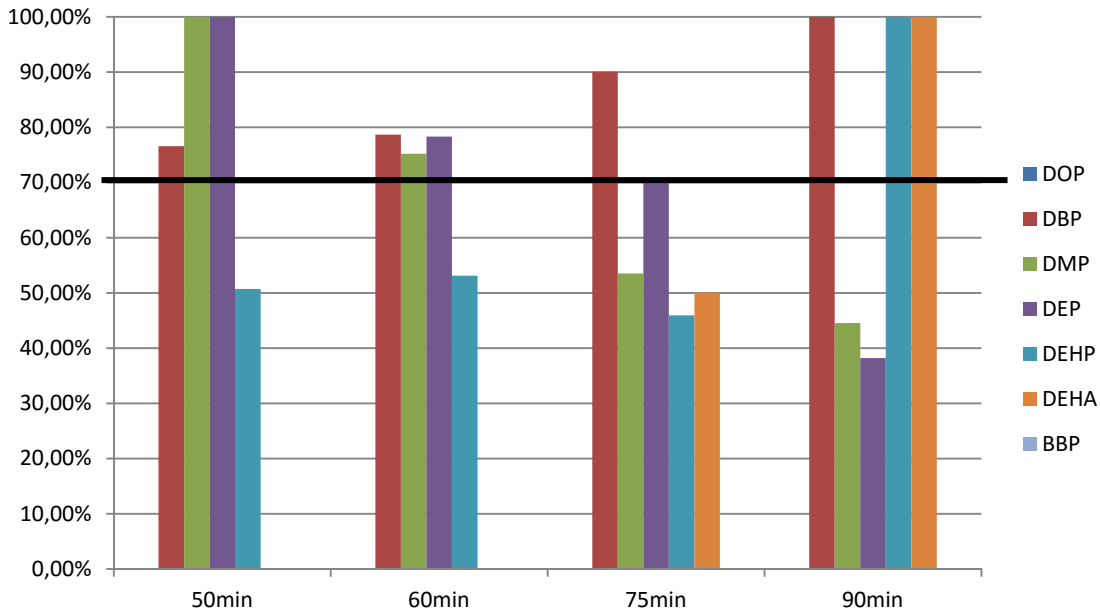


Διάγραμμα 43. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της δεύτερης ομάδας ενώσεων για διαφορετικούς χρόνους έκθεσης της ίνας CAR/PDMS.

Η αυξημένη χρονικά παραμονή της ίνας στον υπερκείμενο χώρο έδωσε καλά αποτελέσματα για τους φθαλικούς εστέρες, αφού τελικά στα 90 min, 5 από 7 μπόρεσαν να ανακτηθούν, ενώ σε χαμηλό χρόνο (50, 60 min) δεν κατέστη δυνατό να ανακτηθεί ο DEHA. Τα δε σχετικά ποσοστά ανάκτησης ήταν επαρκώς ικανοποιητικά, αφού 3 ενώσεις (DBP, DEHP και DEHA) έχουν το μέγιστο ποσοστό ανάκτησης (Πίνακας 52, Διάγραμμα 44).

Πίνακας 52. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της τρίτης ομάδας ενώσεων για διαφορετικούς χρόνους έκθεσης της ίνας CAR/PDMS.

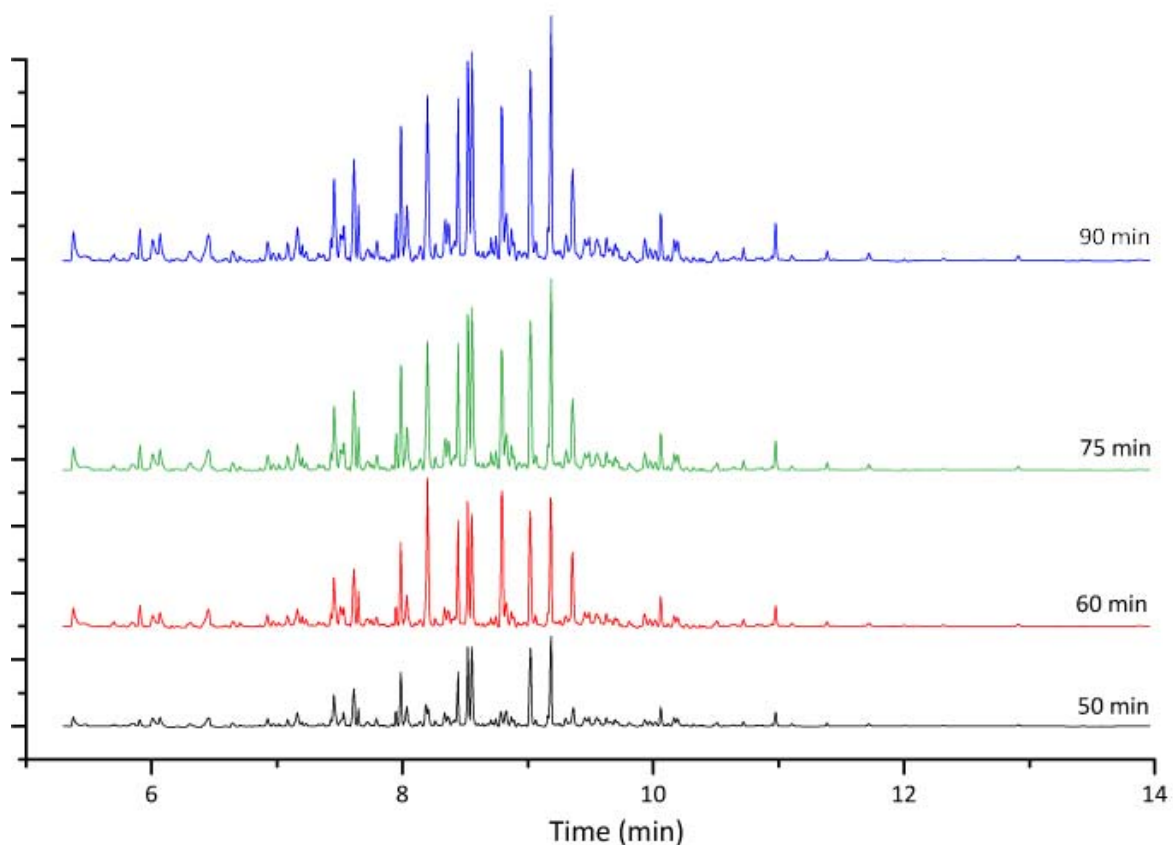
		50min	60min	75min	90min
19	DOP	-	-	-	-
20	DBP	77%	79%	90%	100%
21	DMP	100%	75%	54%	45%
22	DEP	100%	78%	71%	38%
23	DEHP	51%	53%	46%	100%
24	DEHA	-	-	50%	100%
25	BBP	-	-	-	-



Διάγραμμα 44. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της τρίτης ομάδας ενώσεων για διαφορετικούς χρόνους έκθεσης της ίνας CAR/PDMS.

Για το σύνολο των ενώσεων οι βέλτιστες συνθήκες για την ίνα CAR/PDMS 75 μm φάνηκαν να είναι οι 150°C θερμοκρασία εκρόφησης από το υπόστρωμα και 90 min χρόνος έκθεσης της ίνας στον υπερκείμενο χώρο, αφού συνολικά ανακτήθηκαν σε υψηλά σχετικά ποσοστά 14 από τους 25 επιμολυντές, μόλις 7 σε ποσοστά κάτω του 70% και δεν μπόρεσαν να ανιχνευθούν 4 επιμολυντές.

Στην εικόνα 27 απεικονίζεται η σύγκριση χρωματογραφημάτων των ενώσεων 1-25 ύστερα από μικροεκχύλισή τους από επιμολυσμένο χαρτόνι σε διαφορετικούς χρόνους έκθεσης της ίνας CAR/PDMS.



Εικόνα 27. Σύγκριση χρωματογραφημάτων των ενώσεων 1-25 ύστερα από μικροεκχύλισή τους από επιμολυσμένο χαρτόνι σε διαφορετικούς χρόνους έκθεσης της ίνας CAR/PDMS

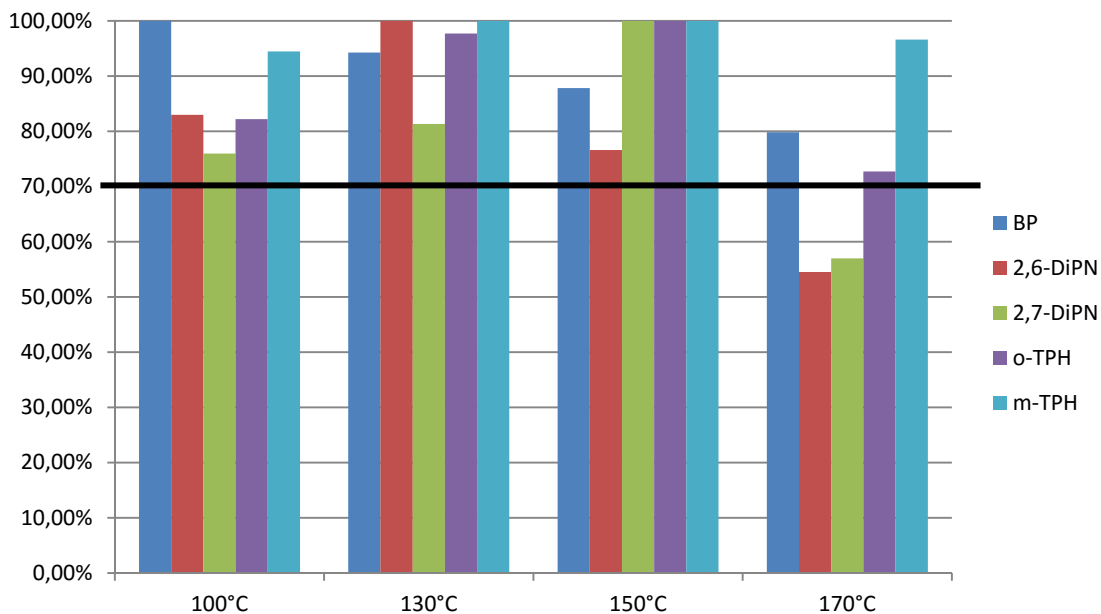
8.1.2.3.4 Ίνα Πολυδιμεθυλοσιλοζάνιο / διβινυλοβενζόλιο PDMS/DVB .

8.1.2.3.4.1 Θερμοκρασία

Η ίνα με υλικό επίστρωσης PDMS/DVB (65 μ m) έδειξε ικανοποιητικά αποτελέσματα για το σύνολο των ενώσεων της πρώτης ομάδας επιμολυντών στους 150°C. Εξίσου ικανοποιητικά φαίνονται τα σχετικά ποσοστά ανάκτησης και στους 130°C (Πίνακας 53, Διάγραμμα 45).

Πίνακας 53. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της πρώτης ομάδας ενώσεων για διαφορετικές θερμοκρασίες έκθεσης της ίνας PDMS/DVB.

		100°C	130°C	150°C	170°C
1	BP	100%	94%	88%	80%
2	2,6-DiPN	83%	100%	77%	55%
3	2,7-DiPN	76%	81%	100%	57%
4	<i>o</i> -TPH	82%	98%	100%	73%
5	<i>m</i> -TPH	94%	100%	100%	97%

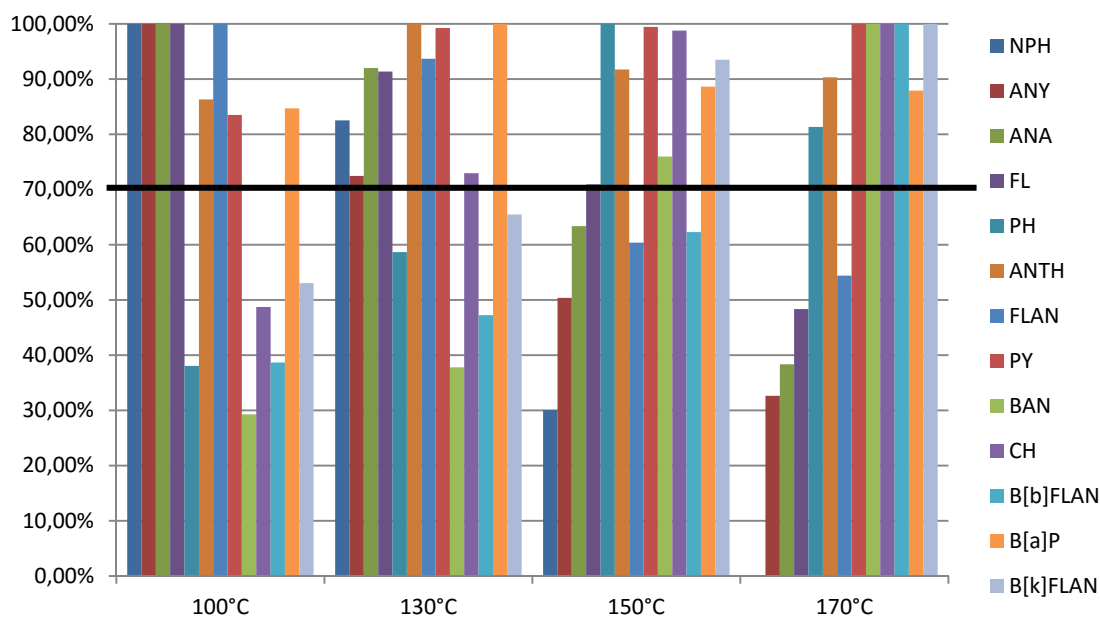


Διάγραμμα 45. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της πρώτης ομάδας ενώσεων για διαφορετικές θερμοκρασίες έκθεσης της ίνας PDMS/DVB.

Σε όλες σχεδόν τις θερμοκρασίες τα σχετικά ποσοστά ανάκτησης ήταν ικανοποιητικά για την πλειοψηφία των ενώσεων που απαρτίζουν την ομάδα των PAH's. Στους 130°C παρατηρήθηκαν τα καλύτερα αποτελέσματα για το σύνολο των ενώσεων με σχετικά ποσοστά ανάκτησης πάνω από 70% κατά μέσο όρο. Ιδιαίτερα ικανοποιητικά ήταν τα αποτελέσματα και στους 150°C (Πίνακας 54, Διάγραμμα 46).

Πίνακας 54. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της δεύτερης ομάδας ενώσεων για διαφορετικές θερμοκρασίες έκθεσης της ίνας PDMS/DVB.

		100°C	130°C	150°C	170°C
6	NPH	100%	83%	30%	0%
7	ANY	100%	72%	50%	33%
8	ANA	100%	92%	63%	38%
9	FL	100%	91%	71%	48%
10	PH	38%	59%	100%	81%
11	ANTH	86%	100%	92%	90%
12	FLAN	100%	94%	60%	54%
13	PY	84%	99%	99%	100%
14	BAN	29%	38%	76%	100%
15	CH	49%	73%	99%	100%
16	B[b]FLAN	39%	47%	62%	100%
17	B[a]P	85%	100%	89%	88%
18	B[k]FLAN	53%	65%	94%	100%

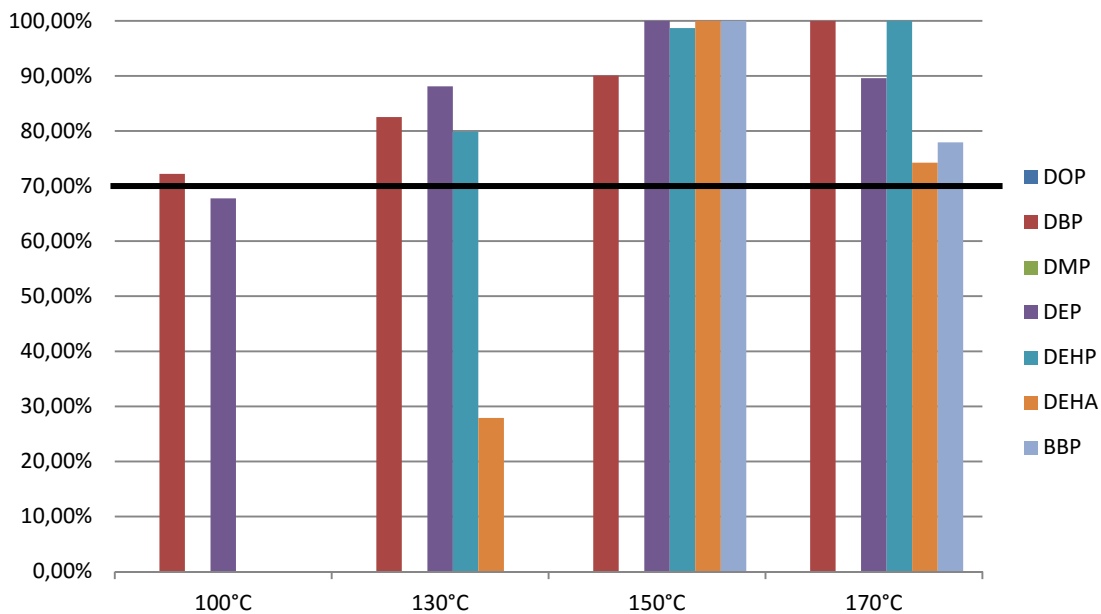


Διάγραμμα 46. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της δεύτερης ομάδας ενώσεων για διαφορετικές θερμοκρασίες έκθεσης της ίνας PDMS/DVB.

Για τους φθαλικούς εστέρες, με εξαίρεση τους επιμολυντές DOP και DMP που δεν ανιχνεύθηκαν σε καμία θερμοκρασία, οι 150°C ήταν η βέλτιστη τιμή της παραμέτρου αυτής (Πίνακας 55, Διάγραμμα 47).

Πίνακας 55. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της τρίτης ομάδας ενώσεων για διαφορετικές θερμοκρασίες έκθεσης της ίνας PDMS/DVB.

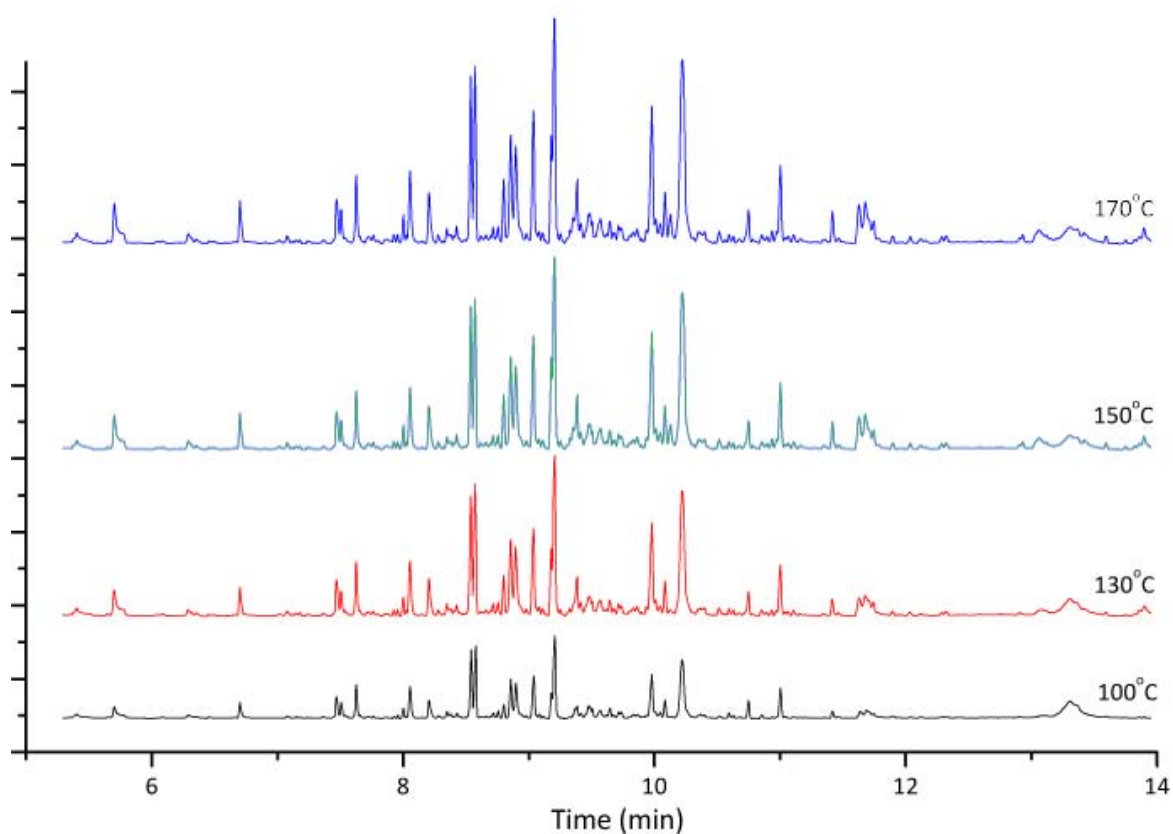
		100°C	130°C	150°C	170°C
19	DOP	-	-	-	-
20	DBP	72%	83%	90%	100%
21	DMP	-	-	-	-
22	DEP	68%	88%	100%	90%
23	DEHP	-	80%	99%	100%
24	DEHA	-	28%	100%	74%
25	BBP	-	0%	100%	78%



Διάγραμμα 47. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της τρίτης ομάδας ενώσεων για διαφορετικές θερμοκρασίες έκθεσης της ίνας PDMS/DVB.

Επιλέχθηκε, λοιπόν η θερμοκρασία των 150°C για τη συνέχεια της μελέτης.

Στην εικόνα 28 απεικονίζεται η σύγκριση χρωματογραφημάτων των ενώσεων 1-25 ύστερα από μικροεκχύλισή τους από επιμολυσμένο χαρτόνι σε διαφορετικές θερμοκρασίες έκθεσης της ίνας PDMS/DVB.



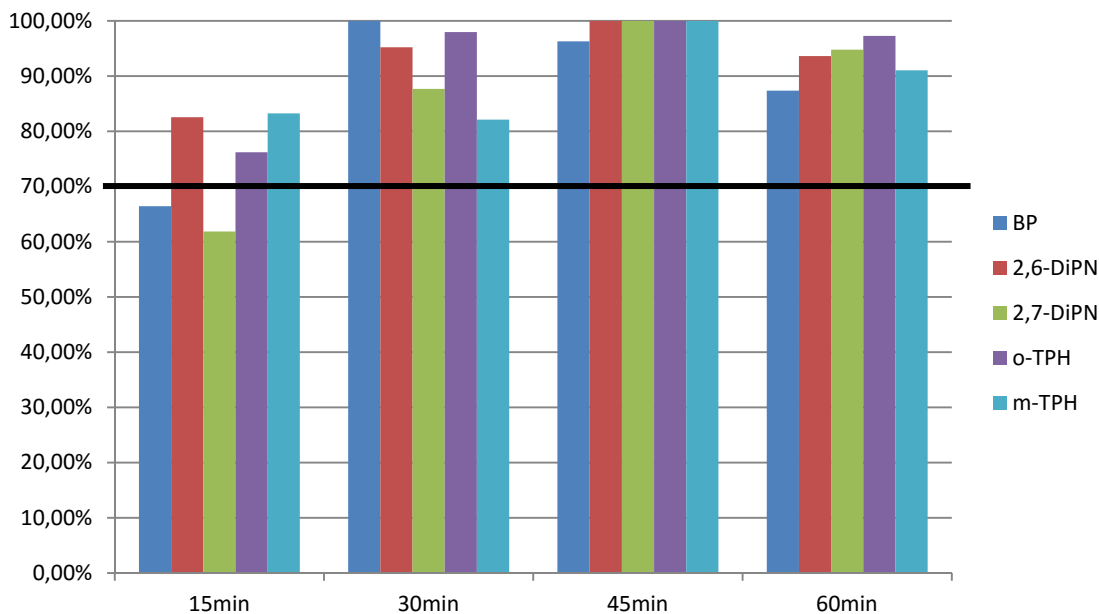
Εικόνα 28. Σύγκριση χρωματογραφημάτων των ενώσεων 1-25 ύστερα από μικροεκχύλισή τους από επιμολυσμένο χαρτόνι σε διαφορετικές θερμοκρασίες έκθεσης της ίνας PDMS/DVB

8.1.2.3.4.2 Χρόνος

Τα καλύτερα αποτελέσματα για την πρώτη ομάδα των ενώσεων παρατηρήθηκαν σε χρόνο 45 min, όπου εμφανίστηκαν τα μέγιστα σχετικά ποσοστά ανάκτησης. Αρκετά υψηλά ποσοστά ανάκτησης βρέθηκαν και στους υπόλοιπους χρόνους (Πίνακας 56, Διάγραμμα 48).

Πίνακας 56. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της πρώτης ομάδας ενώσεων για διαφορετικούς χρόνους έκθεσης της ίνας PDMS/DVB.

		15min	30min	45min	60min
1	BP	66%	100%	96%	87%
2	2,6-DiPN	83%	95%	100%	94%
3	2,7-DiPN	62%	88%	100%	95%
4	<i>o</i> -TPH	76%	98%	100%	97%
5	<i>m</i> -TPH	83%	82%	100%	91%

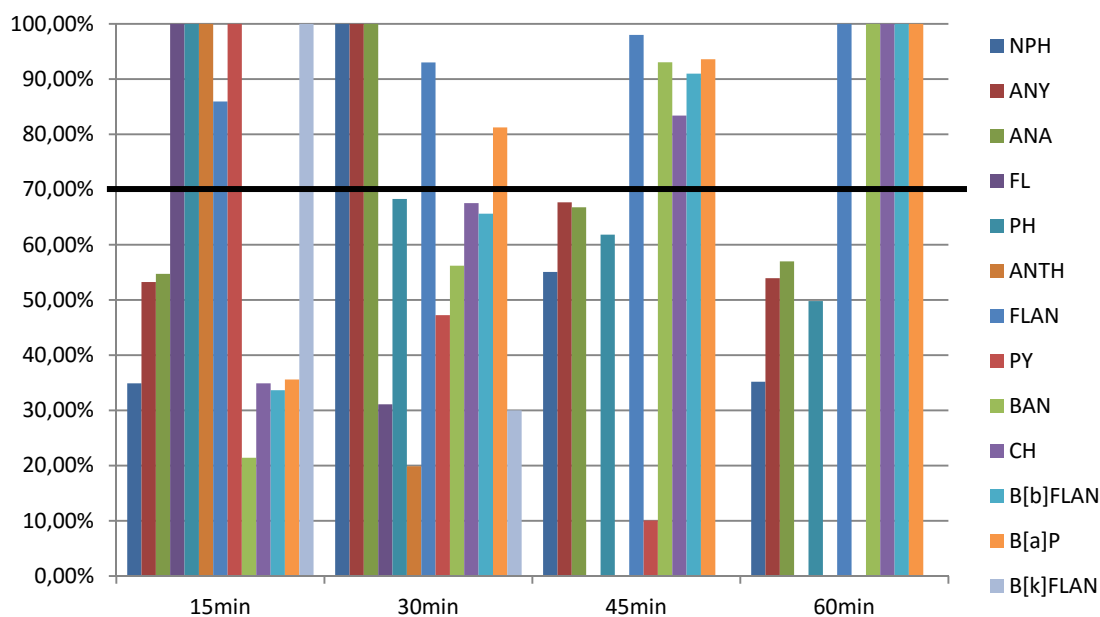


Διάγραμμα 48. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της πρώτης ομάδας ενώσεων για διαφορετικούς χρόνους έκθεσης της ίνας PDMS/DVB.

Για τους PAH's τα υψηλότερα σχετικά ποσοστά ανάκτησης εμφανίστηκαν στους ενδιάμεσους χρόνους έκθεσης των 30 και 45 min όσον αφορά το σύνολο των ενώσεων, αλλά στα 30min φαίνεται να ανιχνεύονται 3 επιμολυντές PAH's που δεν ανιχνεύονται στα 45 min (FL, ANTH, B[k]FLAN) (Πίνακας 57, Διάγραμμα 49).

Πίνακας 57. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της δεύτερης ομάδας ενώσεων για διαφορετικούς χρόνους έκθεσης της ίνας PDMS/DVB.

		15min	30min	45min	60min
6	NPH	35%	100%	55%	35%
7	ANY	53%	100%	68%	54%
8	ANA	55%	100%	67%	57%
9	FL	100%	31%	-	-
10	PH	100%	68%	62%	50%
11	ANTH	100%	20%	-	-
12	FLAN	86%	93%	98%	100%
13	PY	100%	47%	10%	0%
14	BAN	21%	56%	93%	100%
15	CH	35%	68%	83%	100%
16	B[b]FLAN	34%	66%	91%	100%
17	B[a]P	36%	81%	94%	100%
18	B[k]FLAN	100%	30%	-	-

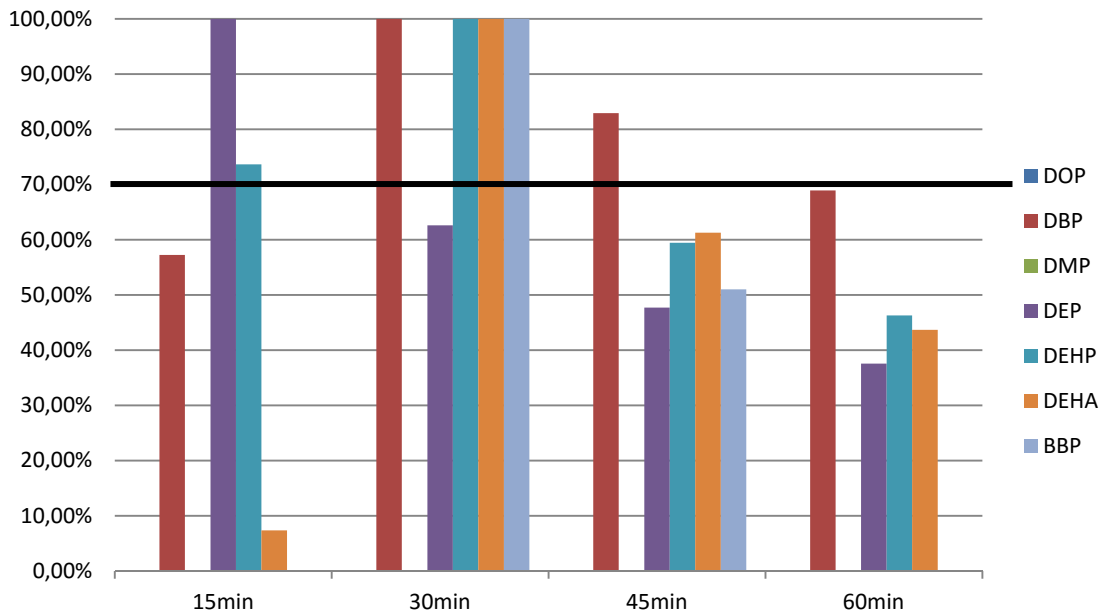


Διάγραμμα 49. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της δεύτερης ομάδας ενώσεων για διαφορετικούς χρόνους έκθεσης της ίνας PDMS/DVB.

Για την ομάδα των φθαλικών εστέρων τα αποτελέσματα είναι περισσότερο ικανοποιητικά, καθότι σε χρόνο 30 min (εκτός του DOP και του DMP που δεν ανιχνεύθηκαν σε κανέναν χρόνο) το σύνολο των επιμολυντών έδωσε ικανοποιητικά σχετικά ποσοστά ανάκτησης (Πίνακας 58, Διάγραμμα 50).

Πίνακας 58. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της τρίτης ομάδας ενώσεων για διαφορετικούς χρόνους έκθεσης της ίνας PDMS/DVB.

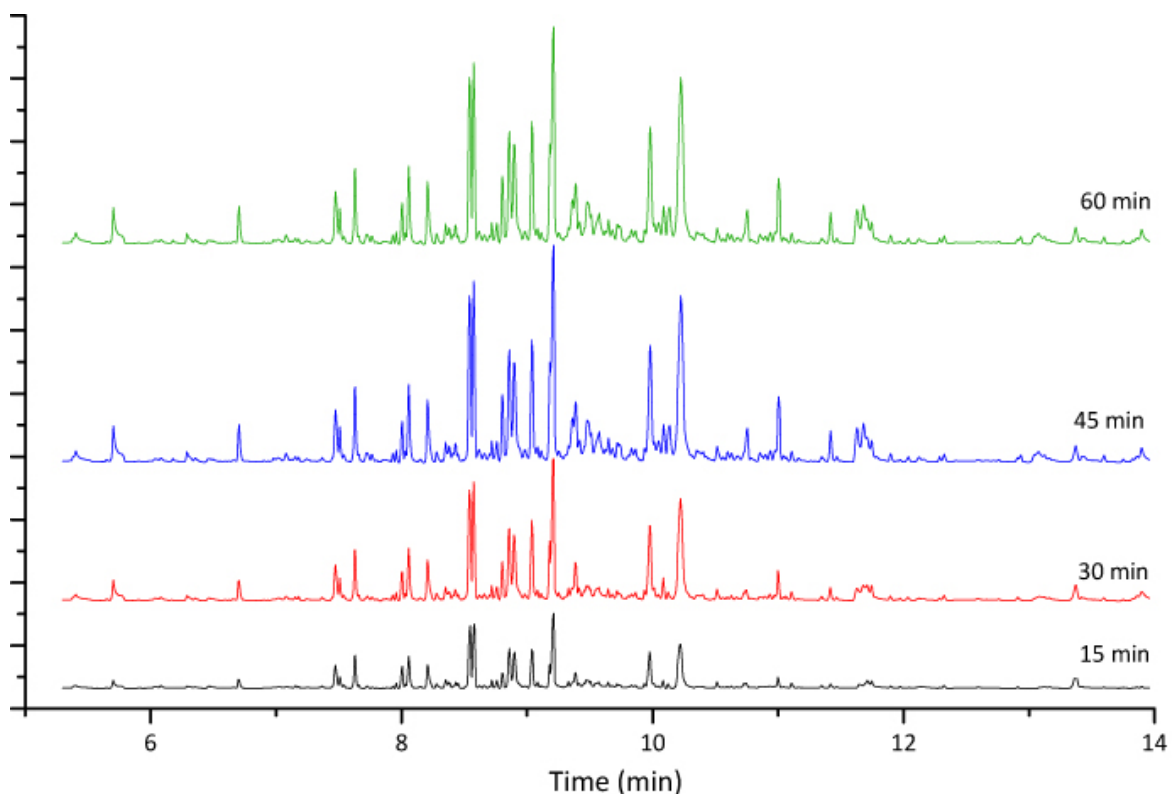
		15min	30min	45min	60min
19	DOP	-	-	-	-
20	DBP	57%	100%	83%	69%
21	DMP	-	-	-	-
22	DEP	100%	63%	48%	38%
23	DEHP	74%	100%	59%	46%
24	DEHA	7%	100%	61%	44%
25	BBP	-	100%	51%	-



Διάγραμμα 50. Σχετικά ποσοστά ανάκτησης της τρίτης ομάδας ενώσεων για διαφορετικούς χρόνους έκθεσης της ίνας PDMS/DVB.

Ως βέλτιστες συνθήκες για τη χρήση της ίνας PDMS/DVB (65 μm) ως υλικό επίστρωσης ίνας για προσδιορισμό των 25 επιμολυντών από χαρτί, επιλέχθηκαν οι 150°C και τα 30 min χρόνου έκθεσης, αφού συνολικά ανακτήθηκαν σε υψηλά σχετικά ποσοστά, κοντά στο 70%, 16 επιμολυντές, ενώ δεν ανιχνεύθηκαν δύο.

Στην εικόνα 29 απεικονίζεται η σύγκριση χρωματογραφημάτων των ενώσεων 1-25 ύστερα από μικροεκχύλισή τους από επιμολυσμένο χαρτόνι σε διαφορετικούς χρόνους έκθεσης της ίνας PDMS/DVB.



Εικόνα 29. Σύγκριση χρωματογραφημάτων των ενώσεων 1-25 ύστερα από μικροεκχύλισή τους από επιμολυσμένο χαρτόνι σε διαφορετικούς χρόνους έκθεσης της ίνας PDMS/DVB

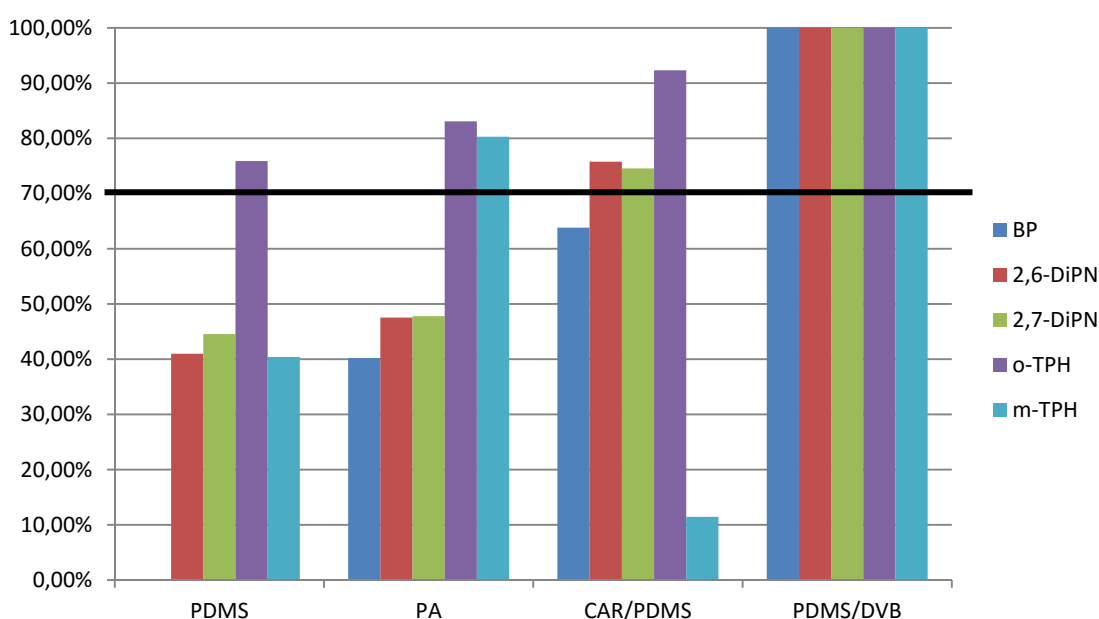
8.1.2.3.5 Σύγκριση των τεσσάρων υλικών επίστρωσης.

Στις βέλτιστες συνθήκες που επιλέχθηκαν για κάθε ένα από τα υλικά επίστρωσης έγινε σύγκριση μεταξύ τους προκειμένου να επιλεγεί η καταλληλότερη ίνα για τον προσδιορισμό όλων των ενώσεων που μελετήθηκαν.

Για την πρώτη ομάδα ενώσεων τα μεγαλύτερα ποσοστά ανάκτησης λαμβάνονται με την ίνα PDMS/DVB καθώς αγγίζουν το 100% (Πίνακας 59, Διάγραμμα 51). Ακολουθεί η ίνα CAR/PDMS με τρία υψηλά σχετικά ποσοστά ανάκτησης (άνω του 70%) ενώ οι δύο άλλες ίνες, η PA και η PDMS, παρουσιάζουν μόλις 2 και 1 αντίστοιχα σχετικά ποσοστά άνω του 70%

Πίνακας 59. Σύγκριση σχετικών ποσοστών ανάκτησης των ενώσεων της πρώτης ομάδας στις βέλτιστες συνθήκες για τα τέσσερα υλικά επίστρωσης των ινών.

		PDMS	PA	CAR/PDMS	PDMS/DVB
1	BP	-	40%	64%	100%
2	2,6-DiPN	41%	48%	76%	100%
3	2,7-DiPN	45%	48%	75%	100%
4	<i>o</i> -TPH	76%	83%	92%	100%
5	<i>m</i> -TPH	40%	80%	11%	100%

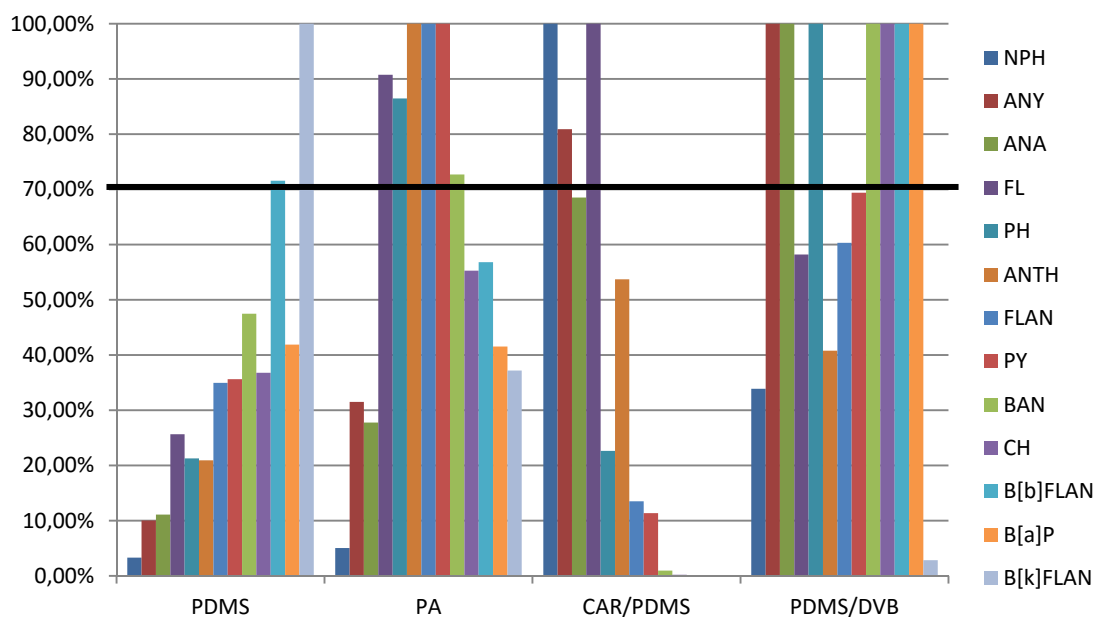


Διάγραμμα 51. Σύγκριση σχετικών ποσοστών ανάκτησης των ενώσεων της πρώτης ομάδας στις βέλτιστες συνθήκες για τα τέσσερα υλικά επίστρωσης των ινών.

Για την ομάδα των PAH's τα καλύτερα αποτελέσματα ελήφθησαν πάλι με τη χρήση της ίνας με υλικό επίστρωσης PDMS/DVB. Από το σύνολο των PAH's που μελετήθηκαν, επτά φαίνεται να δίνουν σχετικά ποσοστά ανάκτησης στο 100%, ενώ μόλις τέσσερις δίνουν χαμηλό σχετικό ποσοστό (6, 9, 11 και 18) (Πίνακας 60, Διάγραμμα 52). Στην περίπτωση χρήσης των ινών PDMS και PA τα σχετικά ποσοστά ανάκτησης ήταν χαμηλά, στην μεν πρώτη μόνο δύο επιμολυντές έδωσαν σχετικό ποσοστό ανάκτησης πάνω από 50% και μόνο ένας από αυτούς άγγιξε το 100%, στην δε δεύτερη έξι επιμολυντές ξεπερνούσαν το 70% από τους οποίους τρεις άγγιξαν το 100%. Τα σχετικά ποσοστά ανάκτησης των επιμολυντών που προσδιορίστηκαν με την ίνα CAR/PDMS ήταν χαμηλά, με μόλις τρία να είναι πάνω από 70%.

Πίνακας 60. Σύγκριση σχετικών ποσοστών ανάκτησης των ενώσεων της δεύτερης ομάδας στις βέλτιστες συνθήκες για τα τέσσερα υλικά επίστρωσης των ινών.70%.

		PDMS	PA	CAR/PDMS	PDMS/DVB
6	NPH	3%	5%	100%	34%
7	ANY	10%	32%	81%	100%
8	ANA	11%	28%	69%	100%
9	FL	26%	91%	100%	58%
10	PH	21%	86%	23%	100%
11	ANTH	21%	100%	54%	41%
12	FLAN	35%	100%	14%	60%
13	PY	36%	100%	11%	69%
14	BAN	47%	73%	1%	100%
15	CH	37%	55%	1%	100%
16	B[b]FLAN	72%	57%	-	100%
17	B[a]P	42%	42%	-	100%
18	B[k]FLAN	100%	37%	-	3%



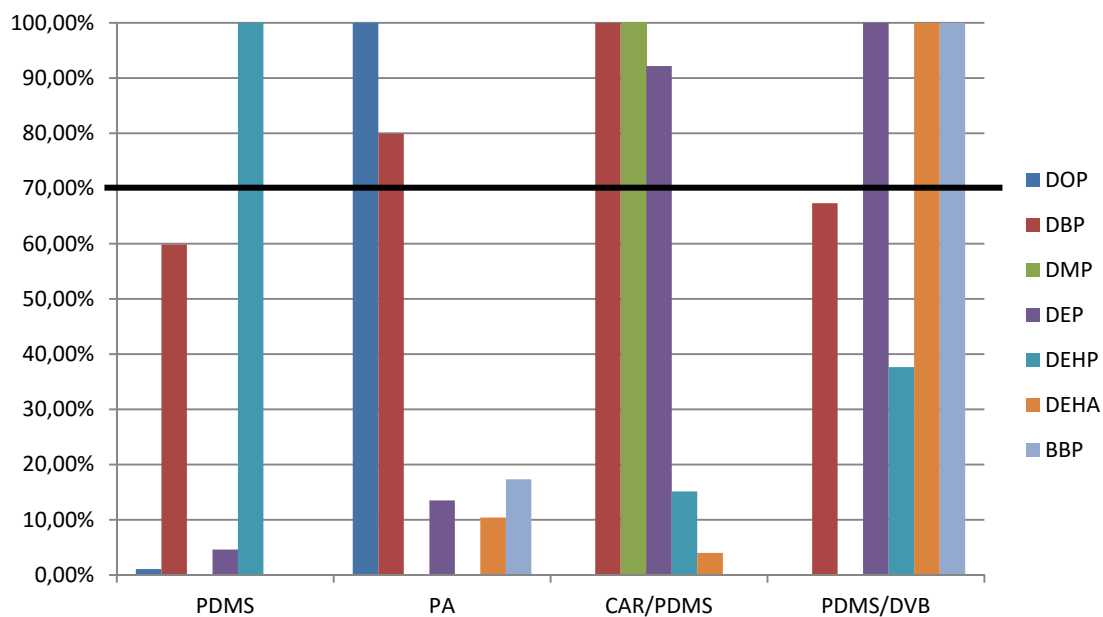
Διάγραμμα 52. Σύγκριση σχετικών ποσοστών ανάκτησης των ενώσεων της δεύτερης ομάδας στις βέλτιστες συνθήκες για τα τέσσερα υλικά επίστρωσης των ινών.

Η ομάδα των φθαλικών εστέρων δεν αποτέλεσε εξαίρεση και έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα όταν χρησιμοποιήθηκε η ίνα με υλικό επίστρωσης το PDMS/DVB (Πίνακας 61, Διάγραμμα 53), καθώς τέσσερις από τους επτά εστέρες ανιχνεύθηκαν σε ποσοστό από

περίπου 70% και πάνω, εκ των οποίων τρεις άγγιξαν το 100%. Στη συνέχεια καλύτερα αποτελέσματα έδωσε η ίνα CAR/PDMS με υψηλά σχετικά ποσοστά ανάκτησης για τρεις εστέρες, ενώ αυτά των ινών PDMS και PA ήταν χαμηλότερα στο σύνολο των ενώσεων.

Πίνακας 61. Σύγκριση σχετικών ποσοστών ανάκτησης των ενώσεων της πρώτης ομάδας στις βέλτιστες συνθήκες για τα τέσσερα υλικά επίστρωσης των ινών.

		PDMS	PA	CAR/PDMS	PDMS/DVB
19	DOP	1%	100%	-	-
20	DBP	60%	80%	100%	67%
21	DMP	-	-	100%	-
22	DEP	5%	14%	92%	100%
23	DEHP	100%	0%	15%	38%
24	DEHA	-	10%	4%	100%
25	BBP	-	17%	-	100%



Διάγραμμα 53. Σύγκριση σχετικών ποσοστών ανάκτησης των ενώσεων της πρώτης ομάδας στις βέλτιστες συνθήκες για τα τέσσερα υλικά επίστρωσης των ινών.

Τελικά η ίνα PDMS/DVB έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα για τον προσδιορισμό των ενώσεων που μελετήθηκαν.

8.2 Αναλυτικά χαρακτηριστικά των μεθόδων

8.2.1 Καμπύλες αναφοράς με άμεση έγχυση

Το εύρος των συγκεντρώσεων στο οποίο έγινε ποσοτική μελέτη των επιμολυντών είναι μεταξύ 30 µg/L και 750 µg/L. Για τη χάραξη των καμπυλών αναφοράς παρασκευάστηκε πρότυπο διαλύματα συγκέντρωσης 1000 µg/L σε ογκομετρική φιάλη χωρητικότητας 10mL. Με κατάλληλες αραιώσεις παρασκευάστηκαν τα διαλύματα εργασίας 6 επιπέδων συγκέντρωσης για κάθε έναν από τις προς ανάλυση ουσίες και οι δοκιμές έγιναν εις τριπλούν. Τα επίπεδα συγκεντρώσεων των διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: 30, 60, 125, 250, 500 και 750 µg/L.

Στον Πίνακα 62 παρουσιάζονται οι εξισώσεις ευθείας και οι συντελεστές γραμμικής συσχέτισης των καμπυλών αναφοράς.

Πίνακας 62. Εξισώσεις ευθείας και συντελεστές γραμμικής συσχέτισης των καμπυλών αναφοράς εύρους συγκεντρώσεων 30 µg/L έως 750 µg/L

Ένωση	Στοιχεία καμπύλης αναφοράς		
	Κλίση ευθείας	Τομή επί της αρχής	R ²
BP	$(1,189 \pm 0,065) \times 10^{-3}$	$-646,545 \pm 0,003$	0,9872
2,6-DiPN	$(1,047 \pm 0,022) \times 10^{-3}$	$-1212,225 \pm 0,003$	0,9983
2,7-DiPN	$(7,513 \pm 0,157) \times 10^{-4}$	$-772,782 \pm 0,003$	0,9983
o-TPH	$(4,716 \pm 0,122) \times 10^{-4}$	$-1233,683 \pm 0,002$	0,9973
m-TPH	$(2,626 \pm 0,058) \times 10^{-4}$	$49,638 \pm 0,002$	0,9985
NPH	$(3,070 \pm 0,058) \times 10^{-3}$	$-4396,509 \pm 0,016$	0,9990
ANY	$(6,664 \pm 0,081) \times 10^{-3}$	$-11084,562 \pm 0,029$	0,9994
ANA	$(1,874 \pm 0,058) \times 10^{-3}$	$-3641,374 \pm 0,007$	0,9961
FL	$(1,440 \pm 0,019) \times 10^{-3}$	$-3959,788 \pm 0,007$	0,9993
PH	$(6,503 \pm 0,191) \times 10^{-4}$	$-582,557 \pm 0,003$	0,9967
ANTH	$(9,880 \pm 0,121) \times 10^{-4}$	$-1229,484 \pm 0,004$	0,9994
FLAN	$(4,638 \pm 0,080) \times 10^{-4}$	$-20,871 \pm 0,002$	0,9988
PY	$(2,336 \pm 0,042) \times 10^{-3}$	$-98,421 \pm 0,011$	0,9987
BAN	$(1,941 \pm 0,028) \times 10^{-3}$	$-3719,494 \pm 0,010$	0,9992
CH	$(5,894 \pm 0,137) \times 10^{-4}$	$-625,693 \pm 0,003$	0,9979
B[b]FLAN	$(1,929 \pm 0,026) \times 10^{-3}$	$-3813,027 \pm 0,008$	0,9993
B[a]P	$(1,628 \pm 0,018) \times 10^{-3}$	$-21575,341 \pm 0,010$	0,9995
B[k]FLAN	$(2,027 \pm 0,024) \times 10^{-3}$	$-396,637 \pm 0,010$	0,9994
DOP	$(2,427 \pm 0,078) \times 10^{-4}$	$1,093 \pm 0,001$	0,9959
DBP	$(1,654 \pm 0,020) \times 10^{-4}$	$-160,817 \pm 0,001$	0,9994
DMP	-	-	-
DEP	$(3,439 \pm 0,048) \times 10^{-4}$	$-1163,297 \pm 0,002$	0,9992
DEHP	$(2,969 \pm 0,120) \times 10^{-4}$	$-540,860 \pm 0,002$	0,9936
DEHA	$(2,169 \pm 0,086) \times 10^{-4}$	$34,470 \pm 0,001$	0,9938
BBP	$(2,833 \pm 0,088) \times 10^{-4}$	$16,837 \pm 0,002$	0,9961

Η μέθοδος έχει πολύ καλή γραμμικότητα για το σύνολο των αναλυτών με τους συντελεστές γραμμικής συσχέτισης να κυμαίνονται από 0,9872 έως 0,9995.

8.2.1.1 Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης

Τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης υπολογίζονται ως η τιμή της συγκέντρωσης για την οποία το σήμα του ανιχνευτή είναι αντίστοιχα τριπλάσιο και δεκαπλάσιο του θορύβου. Στον πίνακα 63 παρουσιάζονται τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης της μεθόδου.

Πίνακας 63. Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης.

Ένωση	Όριο Ανίχνευσης ($\mu\text{g/Kg}$)	Όριο Ποσοτικοποίησης ($\mu\text{g/Kg}$)
BP	9	30
2,6-DiPN	10	33
2,7-DiPN	12	40
o-TPH	10	33
m-TPH	26	87
NPH	16	53
ANY	13	43
ANA	12	40
FL	14	47
PH	14	47
ANTH	13	43
FLAN	12	40
PY	14	47
BAN	16	53
CH	15	50
B[b]FLAN	12	40
B[a]P	18	60
B[k]FLAN	17	57
DOP	12	40
DBP	15	50
DMP	160	533
DEP	14	47
DEHP	16	53
DEHA	14	47
BBP	17	57

8.2.2 Καμπύλες αναφοράς με HS-SPME

Το εύρος των συγκεντρώσεων στο οποίο έγινε ποσοτική μελέτη των επιμολυντών είναι μεταξύ 30 $\mu\text{g/Kg}$ και 750 $\mu\text{g/Kg}$. Για τη χάραξη των καμπυλών αναφοράς παρασκευάστηκε πρότυπο δάλυμα συγκέντρωσης 1000 $\mu\text{g/L}$ σε ογκομετρική φιάλη χωρητικότητας 10 mL. Με κατάλληλες αραιώσεις παρασκευάστηκαν τα διαλύματα εργασίας 6 επιπέδων συγκέντρωσης

για κάθε έναν από τους μολυντές, επιμολύνθηκαν χαρτιά και οι δοκιμές έγιναν εις τριπλούν. Τα επίπεδα των συγκεντρώσεων που χρησιμοποιήθηκαν στα χαρτιά αφού επιμολύνθηκαν ήταν 30, 60, 125, 250, 500 και 750 $\mu\text{g}/\text{Kg}$.

Στον Πίνακα 64 παρουσιάζονται οι εξισώσεις ευθείας και οι συντελεστές γραμμικής συσχέτισης των καμπυλών αναφοράς.

Πίνακας 64. Εξισώσεις ευθείας και συντελεστές γραμμικής συσχέτισης των καμπυλών αναφοράς εύρους συγκεντρώσεων 30 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ έως 750 $\mu\text{g}/\text{Kg}$

Ένωση	Στοιχεία καμπύλης αναφοράς		
	Κλίση ευθείας	Τομή επί της αρχής	R ²
BP	$(20,74 \pm 0,30) \times 10^{-5}$	$6,2885 \pm 0,0011$	0,9991
2,6-DiPN	$(2,88 \pm 0,06) \times 10^{-5}$	$-1,7377 \pm 0,0001$	0,9984
2,7-DiPN	$(2,70 \pm 0,04) \times 10^{-5}$	$4,3560 \pm 0,0001$	0,9990
o-TPH	$(1,64 \pm 0,03) \times 10^{-5}$	$0,3708 \pm 0,0001$	0,9986
m-TPH	$(3,74 \pm 0,07) \times 10^{-5}$	$-1,9891 \pm 0,0003$	0,9985
NPH	$(162,03 \pm 1,95) \times 10^{-5}$	$3,0637 \pm 0,0086$	0,9994
ANY	$(20,37 \pm 0,19) \times 10^{-5}$	$-0,2532 \pm 0,0009$	0,9997
ANA	$(2,98 \pm 0,04) \times 10^{-5}$	$-5,6971 \pm 0,0001$	0,9994
FL	$(13,63 \pm 0,10) \times 10^{-5}$	$1,2255 \pm 0,0004$	0,9998
PH	$(16,81 \pm 0,29) \times 10^{-5}$	$-3,5362 \pm 0,0006$	0,9988
ANTH	$(2,83 \pm 0,07) \times 10^{-5}$	$-2,6362 \pm 0,0001$	0,9975
FLAN	$(10,04 \pm 0,05) \times 10^{-5}$	$5,5771 \pm 0,0004$	0,9999
PY	$(15,16 \pm 0,17) \times 10^{-5}$	$-5,9665 \pm 0,0007$	0,9995
BAN	$(5,14 \pm 0,07) \times 10^{-5}$	$2,0928 \pm 0,0003$	0,9992
CH	$(5,59 \pm 0,04) \times 10^{-5}$	$-2,7949 \pm 0,0003$	0,9997
B[b]FLAN	$(9,90 \pm 0,15) \times 10^{-5}$	$-5,8281 \pm 0,0004$	0,9991
B[a]P	$(8,48 \pm 0,25) \times 10^{-5}$	$-7,5257 \pm 0,0005$	0,9966
B[k]FLAN	$(4,60 \pm 0,07) \times 10^{-5}$	$7,4029 \pm 0,0002$	0,9990
DOP	$(6,16 \pm 0,19) \times 10^{-5}$	$-8,7278 \pm 0,0004$	0,9963
DBP	$(3,45 \pm 0,05) \times 10^{-5}$	$0,7465 \pm 0,0002$	0,9992
DMP			
DEP	$(1,53 \pm 0,02) \times 10^{-5}$	$-1,5551 \pm 0,0001$	0,9993
DEHP	$(0,52 \pm 0,01) \times 10^{-5}$	$2,8112 \pm 0,0000$	0,9993
DEHA	$(46,66 \pm 0,29) \times 10^{-5}$	$0,3343 \pm 0,0022$	0,9998
BBP	$(1,21 \pm 0,02) \times 10^{-5}$	$-7,8184 \pm 0,0001$	0,9983

Σύμφωνα με τα δεδομένα (Πίνακας 64) η μέθοδος έχει πολύ καλή γραμμικότητα για το σύνολο των αναλυτών με τους συντελεστές γραμμικής συσχέτισης να κυμαίνονται από 0,9872 έως 0,9995.

8.2.2.1 Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης

Τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης υπολογίζονται ως η τιμή της συγκέντρωσης για την οποία το σήμα του ανιχνευτή είναι αντίστοιχα τριπλάσιο και δεκαπλάσιο του θορύβου.

Στον πίνακα 65 παρουσιάζονται τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης της μεθόδου.

Πίνακας 65. Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης για τη μέθοδο HS-SPME.

Ένωση	Όριο Ανίχνευσης ($\mu\text{g}/\text{Kg}$)	Όριο Ποσοτικοποίησης ($\mu\text{g}/\text{Kg}$)
BP	16	53
2,6-DiPN	15	50
2,7-DiPN	12	40
o-TPH	10	33
m-TPH	26	87
NPH	16	53
ANY	13	43
ANA	12	40
FL	9	30
PH	10	33
ANTH	12	40
FLAN	11	37
PY	14	47
BAN	16	53
CH	14	47
B[b]FLAN	11	37
B[a]P	16	53
B[k]FLAN	13	43
DOP	18	60
DBP	14	47
DMP		
DEP	14	47
DEHP	16	53
DEHA	14	47
BBP	17	57

8.3 Κριτήρια Επίδοσης Αναλυτικών μεθόδων

Ο έλεγχος των κριτηρίων ως προς την επίδοση των μεθόδων έγινε σύμφωνα με την οδηγία 2002/657/EK της Ευρωπαϊκής Επιτροπής της 12^{ης} Αυγούστου 2002, σε εφαρμογή της οδηγίας 96/23/EK του Συμβουλίου σχετικά με την επίδοση των αναλυτικών μεθόδων και την ερμηνεία των αποτελεσμάτων

Ελέγχθηκε η **ακρίβεια** (accuracy), η οποία νοείται ως η εγγύτητα μεταξύ του αποτελέσματος μιας δοκιμής και της αποδεκτής τιμής αναφοράς. Σχετίζεται με τον προσδιορισμό ορθότητας (trueness) και πιστότητας (precision).

Ως **ορθότητα** (trueness) νοείται η εγγύτητα μεταξύ της τιμής του μέσου όρου που λαμβάνεται από μια μεγάλη σειρά αποτελεσμάτων δοκιμών και της αποδεκτής τιμής αναφοράς. Η

ορθότητα εκφράζεται συνήθως ως συστηματικό σφάλμα⁸⁴.

Στην περίπτωση επαναλαμβανόμενων αναλύσεων πιστοποιημένου υλικού αναφοράς (CRM Certified Reference Material, ένα υλικό στο οποίο έχει αποδοθεί συγκεκριμένη περιεκτικότητα σε αναλυτέα ουσία), το εύρος των αποκλίσεων του πειραματικά προσδιοριζόμενου μέσου κλάσματος μάζας με διόρθωση ανάκτησης από την πιστοποιημένη τιμή φαίνεται στον Πίνακα 66.

Πίνακας 66. Ελάχιστη ορθότητα των ποσοτικών μεθόδων.

Κλάσμα μάζας	Εύρος
≤1 μg/kg	- 50 % έως + 20 %
>1 μg/kg έως 10 μg/kg	- 30 % έως + 10 %
≥ 10 μg/kg	- 20 % έως + 10 %

Η διαδικασία περιγράφεται αναλυτικά στο ISO 5725-4⁷⁹.

Όταν δεν υπάρχουν CRM, είναι δεκτό να αξιολογείται η ορθότητα των μετρήσεων με την ανάκτηση προσθηκών γνωστών ποσοτήτων της αναλυτέας ουσίας (ή των αναλυτέων ουσιών) σε μία τυφλή μήτρα. Τα δεδομένα που διορθώνονται με τη μέση ανάκτηση είναι αποδεκτά μόνον όταν εμπίπτουν στις τιμές εύρους (**Error! Reference source not found.**).

Ως **ανάκτηση** (Recovery) νοείται το ποσοστό της αληθούς συγκέντρωσης μιας ουσίας που ανακτάται κατά την αναλυτική διαδικασία. Προσδιορίζεται κατά την επικύρωση μιας μεθόδου, εάν δεν διατίθεται πιστοποιημένο υλικό αναφοράς. Η ανάκτηση πρέπει να προσδιορίζεται με πειράματα που χρησιμοποιούν εμβολιασμένη τυφλή μήτρα.

Ως **πιστότητα** (Precision) νοείται η εγγύτητα μεταξύ των αποτελεσμάτων ανεξάρτητων δοκιμών υπό ρητά καθορισμένες (προκαθορισμένες) συνθήκες. Το μέτρο της πιστότητας εκφράζεται συνήθως με όρους μη πιστότητας και υπολογίζεται ως τυπική απόκλιση του αποτελέσματος της δοκιμής. Μικρότερη πιστότητα σχετίζεται με μια μεγαλύτερη τυπική απόκλιση⁸⁴.

Ο συντελεστής μεταβλητότητας (CV) για την επαναλαμβανόμενη ανάλυση του υλικού αναφοράς ή εμβολιασμένου υλικού, υπό συνθήκες αναπαραγωγιμότητας, δεν πρέπει να υπερβαίνει το επίπεδο που υπολογίζεται με την εξίσωση Horwitz⁸⁰. Η εξίσωση είναι η εξής:

$$\text{Predicted \%RSD}_R = 2^{(1-0.5\log C)}$$

όπου C το κλάσμα μάζας εκφρασμένο ως δύναμη του 10 (π.χ. 1 mg/g = 10⁻³). Στην εικόνα 30 παρουσιάζεται η γραφική απεικόνιση της προβλεπόμενης από την εξίσωση Horwitz σχετικής τυπικής απόκλισης ως προς διάφορες τιμές συγκέντρωσης. Η τιμή της προβλεπόμενης επί τις εκατό σχετικής τυπικής απόκλισης (%PRSD_R) που προκύπτει είναι το μέτρο αξιολόγησης μέσω του οποίου κρίνεται αν είναι αποδεκτές οι τιμές της επί τις εκατό σχετικής τυπικής απόκλισης (%RSD_R).

Η %RSD_R δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$\%RSD_R = \frac{\text{Τυπική απόκλιση μετρήσεων}}{\text{μέση τιμή μετρήσεων}} \times 100$$

Η εξίσωση τροποποιείται όπως φαίνεται παρακάτω, πολλαπλασιάζοντας με ένα συντελεστή διόρθωσης ίσο με 0,67⁸¹

$$\%RSD_r = \%RSD_R \times 0,67$$

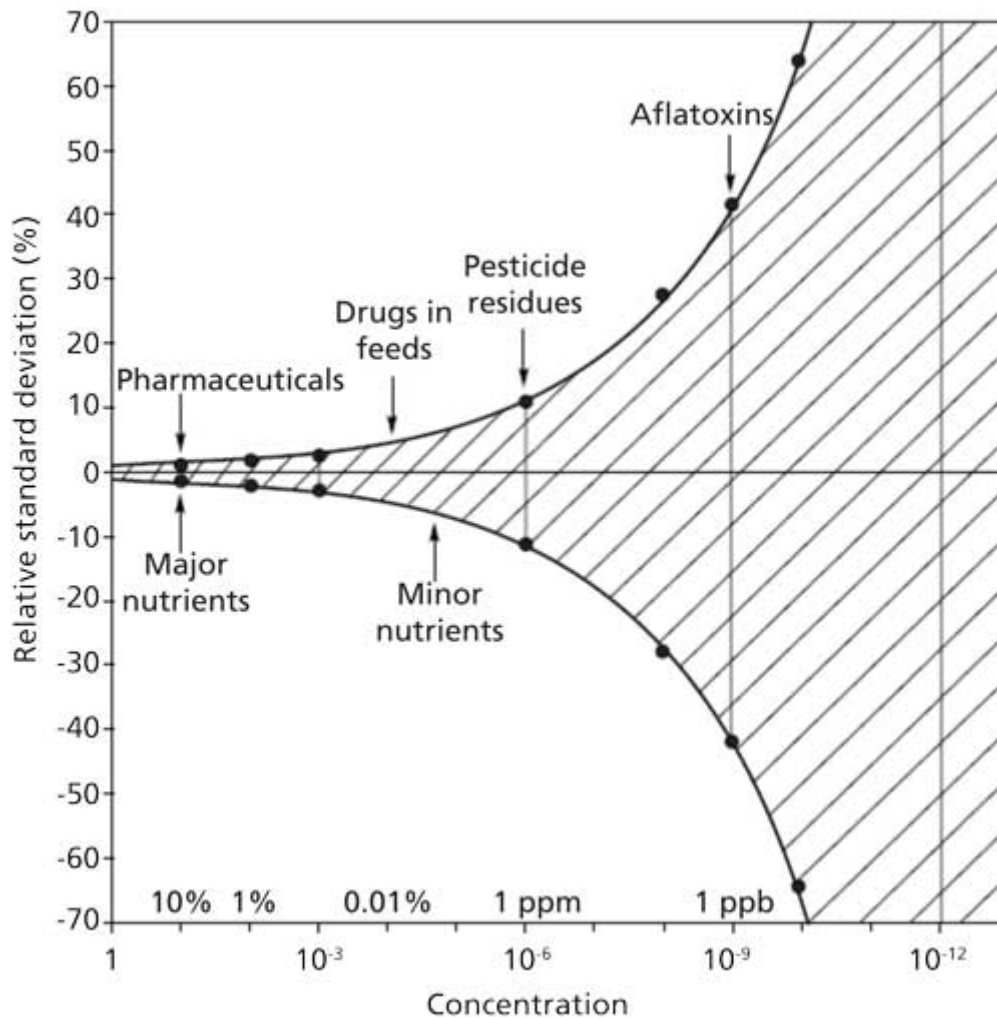
Η αξιολόγηση για το εάν μία μέθοδος είναι αποδεκτή για μία ουσία ή όχι ως προς την πιστότητα γίνεται μέσω της χρήσης της εξίσωσης HorRat (Horwitz Ratio):

$$HorRat = \frac{RSD_R}{PRSD_R}$$

Η HorRat είναι ο λόγος της παρατηρούμενης %RSD_R προς την προβλεπόμενη %PRSD_R από την εξίσωση Horwitz. Διακρίνονται κύρια 2 περιπτώσεις ως κριτήρια για την απόρριψη ή μη μιας μεθόδου ως προς την πιστότητα

- HorRat ≤ 0,5: τεκμηριώνει εξαιρετικής πιστότητας τη μέθοδο στο εργαστήριο
- HorRat ≥ 2: αποδεικνύει μη αποδεκτή πιστότητα.

Για τις ενδιάμεσες τιμές η μέθοδος γίνεται αποδεκτή με κατάλληλη τεκμηρίωση.



Εικόνα 30. Γραφική απεικόνιση της προβλεπόμενης από την εξίσωση Horwitz σχετικής τυπικής απόκλισης ως προς τη συγκέντρωση. Η σκιασμένη περιοχή αναφέρεται ως «τρομπέτα Horwitz» λόγω της χοάνης που σχηματίζει προς τα έξω.

Οι Ευρωπαϊκοί Κανονισμοί αποδέχονται ως εύρος τιμών συγκέντρωσης C για τη συγκεκριμένη μεθοδολογία μεταξύ $1,2 \times 10^{-7} \leq C \leq 0,138$, χωρίς να χρειάζεται περαιτέρω πειραματική επιβεβαίωση, καθώς παρόμοια αποτελέσματα έχουν ενσωματωθεί σε διάφορες Κατευθυντήριες Οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης για παρόμοιους αναλυτές.⁸² Γενικότερα αποδεκτές είναι και οι τιμές C μεταξύ $10^{-9} \leq C \leq 1$.⁸³

Πίνακας 67. Παραδείγματα %RSDR αναπαραγωγιμότητας για ποσοτικές μεθόδους για ένα εύρος κλασμάτων μάζας της αναλυτέας ουσίας σύμφωνα με την 2002/657/EK (*). Για κλάσματα μάζας μικρότερα από 100 μg/kg η εφαρμογή της εξίσωσης Horwitz δίνει απαράδεκτα υψηλές τιμές. Συνεπώς οι συντελεστές μεταβλητότητας για συγκεντρώσεις μικρότερες από 100 μg/kg πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότεροι.

Κλάσμα μάζας	Εύρος
1 μg/kg	(*)
10 μg/kg	(*)
100 μg/kg	23
1 000 μg/kg (1 mg/kg)	16

Για αναλύσεις που γίνονται υπό συνθήκες επαναληψιμότητας, οι τιμές του ενδοεργαστηριακού συντελεστή μεταβλητότητας κυμαίνονται τυπικά ανάμεσα στο ένα δεύτερο έως δύο τρίτα των ανωτέρω τιμών. Για τις αναλύσεις που πραγματοποιούνται υπό συνθήκες ενδοεργαστηριακής αναπαραγωγιμότητας, ο ενδοεργαστηριακός συντελεστής μεταβλητότητας δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερος του συντελεστή μεταβλητότητας της αναπαραγωγιμότητας.

Στην περίπτωση ουσιών για τις οποίες έχει καθοριστεί επιτρεπόμενο όριο, η μέθοδος πρέπει να επιτυγχάνει ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα όχι μεγαλύτερη από τον συντελεστή μεταβλητότητας αναπαραγωγιμότητας για συγκέντρωσης της τάξης του 0,5 X (το επιτρεπόμενο όριο).

Ως **επαναληψιμότητα** (Repeatability) νοείται η πιστότητα υπό συνθήκες επαναληψιμότητας. Ως συνθήκες επαναληψιμότητας νοούνται οι συνθήκες υπό τις οποίες τα αποτελέσματα ανεξάρτητων δοκιμών αποκτώνται με την ίδια μέθοδο επί ταυτόσημων τεμαχίων δοκιμής στο ίδιο εργαστήριο, με τον ίδιο χειριστή που χρησιμοποιεί τον ίδιο εξοπλισμό⁸⁴.

Ως **αναπαραγωγιμότητα** (Reproducibility) νοείται η πιστότητα υπό συνθήκες αναπαραγωγιμότητας. Ως συνθήκες αναπαραγωγιμότητας νοούνται οι συνθήκες υπό τις οποίες τα αποτελέσματα δοκιμών αποκτώνται με την ίδια μέθοδο επί ταυτόσημων τεμαχίων δοκιμής σε διαφορετικά εργαστήρια με διαφορετικούς χειριστές που χρησιμοποιούν διαφορετικό εξοπλισμό^{84,85}.

Ως **ποσοτική μέθοδος** νοείται μια αναλυτική μέθοδος η οποία προσδιορίζει την ποσότητα ή το κλάσμα μάζας μιας ουσίας κατά τρόπον, ώστε να μπορεί να εκφραστεί ως αριθμητική τιμή στις κατάλληλες μονάδες.

8.3.1 Ανακτήσεις

Για τη μελέτη της ικανότητας ανάκτησης των επιμολυντών από τις τρεις μεθόδους χρησιμοποιήθηκε καθαρό χαρτί, στο οποίο έγινε εμβολιασμός με τους υπό μελέτη χημικούς επιμολυντές.

Η ακρίβεια της μεθόδου μελετήθηκε με μετρήσεις δειγμάτων εμβολιασμένων με τρία διαφορετικά επίπεδα συγκεντρώσεων (125, 300 και 500 µg/Kg). Η δοκιμή των εμβολιασμένων δειγμάτων πραγματοποιήθηκε εις τριπλούν.

Σύμφωνα με την οδηγία SANCO⁸⁶ του 2009 που εκδόθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση οι ανακτήσεις για τις ουσίες που μελετήθηκαν θα πρέπει να κυμαίνονται από 70 έως 120% σε όλα τα επίπεδα εμβολιασμού με σχετικές τυπικές αποκλίσεις $\leq 20\%$.

8.3.1.1 Μέθοδος εκχύλισης με υπερήχους σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Πίνακας 68. Ποσοστά ανάκτησης από χαρτί, των 25 επιμολυντών σε τρία επίπεδα συγκεντρώσεων (125 µg/Kg, 300 µg/L και 500 µg/kg) με τη χρήση υπερήχων ως μέθοδο εκχύλισης.

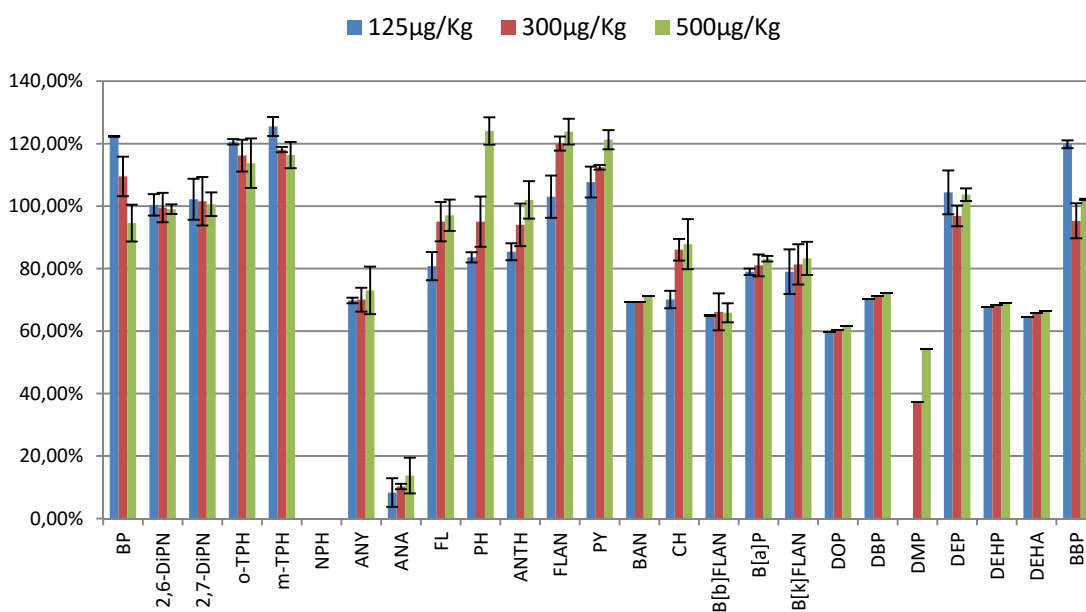
Αναλύτης	Ανάκτηση							
	125µg/Kg		300µg/Kg		500µg/Kg		ARR (%)	SD (%)
	RR (%)	SD (%)	RR (%)	SD (%)	RR (%)	SD (%)		
BP	122,30%	1,72%	109,50%	1,32%	94,56%	1,29%	108,79%	13,88%
2,6-DiPN	100,40%	1,56%	99,54%	1,35%	99,02%	1,21%	99,65%	0,70%
2,7-DiPN	102,20%	1,60%	101,55%	1,58%	100,61%	1,15%	101,45%	0,80%
o-TPH	120,60%	1,82%	116,17%	1,79%	113,75%	1,47%	116,84%	3,48%
m-TPH	125,50%	2,20%	118,09%	1,54%	116,33%	1,11%	119,97%	4,87%
NPH	*	*	*	*	*	*	*	*
ANY	69,80%	1,69%	70,06%	1,58%	73,01%	1,36%	70,96%	1,78%
ANA	8,30%	1,62%	10,24%	1,25%	13,74%	1,14%	10,76%	2,75%
FL	80,80%	1,63%	95,02%	1,37%	97,07%	1,42%	90,96%	8,86%
PH	83,60%	1,45%	95,02%	1,46%	124,06%	0,93%	100,89%	20,86%
ANTH	85,40%	1,60%	94,01%	1,54%	102,01%	1,17%	93,81%	8,31%
FLAN	103,00%	1,67%	120,02%	1,48%	123,86%	1,34%	115,62%	11,10%
PY	107,70%	1,60%	112,42%	0,75%	121,28%	0,90%	113,80%	6,89%
BAN	69,30%	1,55%	69,17%	1,09%	71,25%	1,13%	69,91%	1,17%
CH	70,10%	1,34%	86,04%	1,27%	87,83%	1,19%	81,32%	9,76%
B[b]FLAN	65,00%	1,45%	66,15%	1,38%	65,85%	1,29%	65,67%	0,60%
B[a]P	79,00%	1,47%	81,02%	1,42%	83,15%	0,87%	81,06%	2,08%
B[k]FLAN	79,00%	1,56%	81,35%	1,24%	83,27%	1,01%	81,21%	2,14%
DOP	59,70%	0,85%	60,32%	0,90%	61,49%	0,79%	60,50%	0,91%
DBP	70,20%	1,49%	71,17%	1,35%	72,18%	0,98%	71,18%	0,99%
DMP	*	*	37,20%	2,45%	54,12%	2,60%	45,66%	27,68%
DEP	104,40%	1,97%	96,86%	1,76%	103,68%	1,49%	101,65%	4,16%
DEHP	67,70%	1,19%	68,25%	1,08%	69,12%	1,01%	68,36%	0,72%
DEHA	64,60%	0,83%	65,93%	0,84%	66,49%	0,78%	65,67%	0,97%
BBP	119,80%	2,30%	95,31%	1,90%	102,13%	1,87%	105,75%	12,64%

Τις δοκιμές που έγιναν για να υπολογιστεί το ποσοστό ανάκτησης των υπό μελέτη επιμολυντών, το σύνολο των ενώσεων έδωσε πολύ καλά αποτελέσματα, με ποσοστά που κυμαίνονται από ~64 έως ~120% (Πίνακας 68, Διάγραμμα 55).

Δεν ήταν δυνατή η ανάκτηση της ένωσης NPH σε όλες τις δοκιμές και της DMP στη

συγκέντρωση των 125 µg/Kg. Χαμηλή ήταν η απόδοση για τις συγκεντρώσεις για την ένωση ANA για όλες τις συγκεντρώσεις και για την DMP για τις συγκεντρώσεις 300 και 500 µg/Kg.

Η μέθοδος των υπερήχων έδειξε επομένως ότι μπορεί να αποτελέσει μια αξιόπιστη μέθοδο για την ανάλυση ουσιών-μολυντών που ενδέχεται να υπάρξουν στο χαρτί μετά τη διαδικασία της ανακύκλωσης.



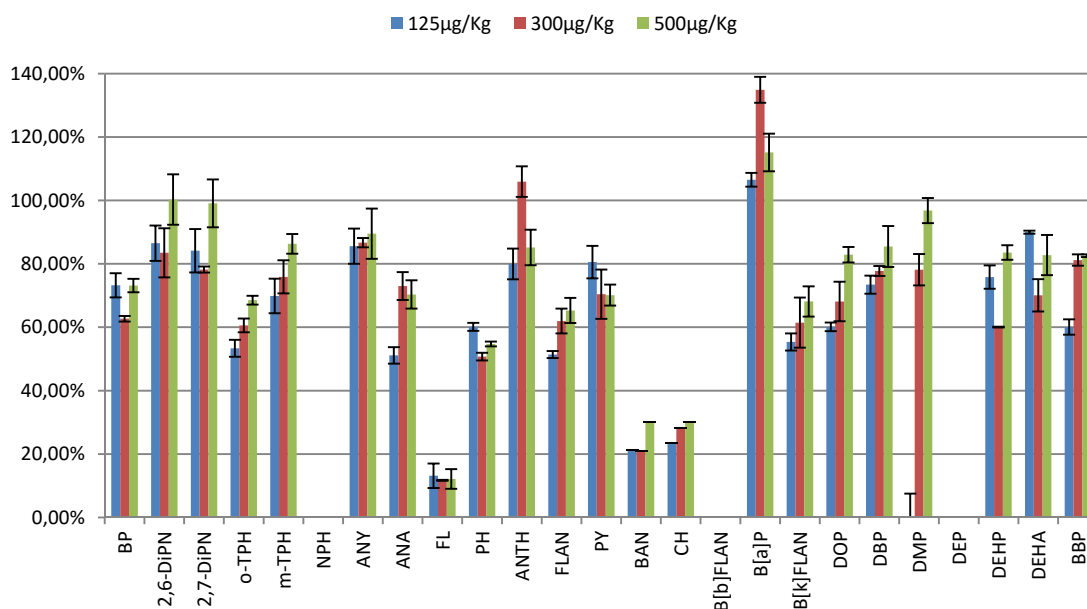
Διάγραμμα 55. Διαγραμματική απεικόνιση ποσοτών ανάκτησης από χαρτί των 25 επιμολυντών σε τρία επίπεδα συγκεντρώσεων (25 µg/Kg, 300 µg/L και 500 µg/kg) με τη χρήση υπερήχων ως μέθοδο εκχύλισης

8.3.1.2 Μέθοδος εκχύλισης με την τεχνική SOXTEC.

Οι δοκιμές που έγιναν για τον έλεγχο της ικανότητας εκχύλισης των 25 ενώσεων από ανακυκλωμένο χαρτί με τη μέθοδο Soxtec έδωσε σχετικά ικανοποιητικά αποτελέσματα (**Error! Reference source not found.**, Διάγραμμα 56). Τα ποσοστά ανάκτησης κυμαινόταν από ~50 έως ~120% για τις περισσότερες ενώσεις. Δεν μπόρεσαν να ανακτηθούν οι ενώσεις NPH, B[b]FLAN και DEP σε όλα τα επίπεδα συγκεντρώσεων και η DMP στη συγκέντρωση 125 µg/Kg. Χαμηλά ποσοστά ανάκτησης, κάτω από 25%, εμφάνισαν οι ενώσεις FL, BAN και CH (Πίνακας 69, Διάγραμμα 56).

Πίνακας 69. Ποσοστά ανάκτησης από το χαρτί των 25 επιμολυντών σε τρία επίπεδα συγκεντρώσεων (125 µg/Kg, 300 µg/L και 500 µg/kg) με τη χρήση της συσκευής Soxtec ως μέθοδο εκχύλισης

Αναλύτης	Ανάκτηση						ARR (%)	SD (%)
	125µg/Kg		1mg/Kg		10mg/Kg			
	RR (%)	SD (%)	RR (%)	SD (%)	RR (%)	SD (%)		
BP	73,24%	1,46%	62,68%	0,89%	73,17%	0,91%	69,70%	6,07%
2,6-DiPN	86,52%	1,58%	83,50%	1,35%	100,29%	1,14%	90,10%	8,95%
2,7-DiPN	84,16%	1,53%	78,20%	1,38%	99,10%	1,25%	87,15%	10,76%
o-TPH	53,36%	1,38%	60,59%	1,42%	68,55%	1,39%	60,83%	7,60%
m-TPH	69,88%	0,79%	75,90%	0,72%	86,31%	0,77%	77,36%	8,31%
NPH	*	*	*	*	*	*	*	*
ANY	85,56%	1,46%	86,69%	1,48%	89,52%	1,42%	87,26%	2,04%
ANA	51,12%	1,37%	73,00%	1,23%	70,34%	1,15%	64,82%	11,94%
FL	13,16%	1,31%	11,68%	1,25%	12,14%	1,27%	12,33%	0,76%
PH	60,12%	1,33%	50,74%	1,20%	54,72%	1,27%	55,19%	4,71%
ANTH	79,96%	1,12%	105,94%	0,98%	85,18%	0,96%	90,36%	13,74%
FLAN	51,40%	0,77%	61,95%	0,87%	65,28%	0,81%	59,54%	7,25%
PY	80,56%	1,10%	70,41%	1,02%	70,14%	1,05%	73,70%	5,94%
BAN	21,32%	1,25%	20,95%	1,13%	30,18%	1,11%	24,15%	5,22%
CH	23,36%	1,29%	28,07%	1,22%	30,15%	1,19%	27,19%	3,48%
B[b]FLAN	*	*	*	*	*	*	*	*
B[a]P	106,52%	1,54%	134,91%	1,39%	115,15%	1,16%	118,86%	14,56%
B[k]FLAN	55,36%	1,12%	61,46%	0,86%	68,13%	0,75%	61,65%	6,39%
DOP	60,12%	0,91%	68,12%	0,84%	82,88%	1,10%	70,37%	11,55%
DBP	73,44%	1,44%	77,73%	1,36%	85,47%	1,24%	78,88%	6,10%
DMP	*	*	78,15%	4,95%	96,82%	2,70%	87,48%	51,36%
DEP	*	*	*	*	*	*	*	*
DEHP	75,84%	1,09%	60,03%	1,12%	83,58%	0,98%	73,15%	12,00%
DEHA	90,00%	1,39%	70,06%	1,24%	82,77%	1,14%	80,94%	10,10%
BBP	60,08%	0,68%	81,19%	0,96%	82,57%	0,75%	74,61%	12,61%



Διάγραμμα 56. Διαγραμματική απεικόνιση ποσοστών ανάκτησης από χαρτί των 25 επιμολυντών σε τρία επίπεδα συγκεντρώσεων (125 µg/Kg, 300 µg/L και 500 µg/kg) με τη χρήση της μεθόδου εκχύλισης SOXTEC.

Η μέθοδος εκχύλισης Soxtec έδειξε ότι μπορεί να αποτελέσει μια σχετικά ικανοποιητική μέθοδο για την ανάλυση ενός αριθμού επιμολυντών που ενδέχεται να υπάρξουν στο χαρτί μετά τη διαδικασία της ανακύκλωσης.

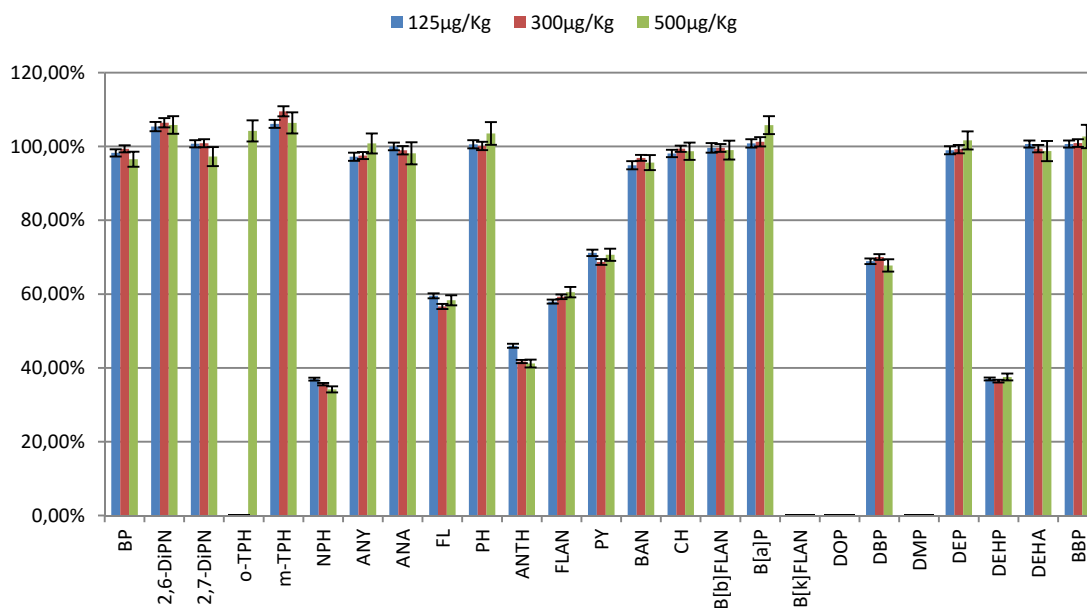
8.3.1.3 Μέθοδος εκχύλισης με την τεχνική HS-SPME

Πίνακας 70. Ποσοστά ανάκτησης από χαρτί των 25 επιμολυντών σε τρία επίπεδα συγκεντρώσεων (125 µg/Kg, 300 µg/L και 500 µg/kg) με τη χρήση της μεθόδου εκχύλισης HS-SPME.

Αναλύτης	Ανάκτηση							
	125µg/Kg		300µg/Kg		500µg/Kg		ARR (%)	SD (%)
	RR (%)	SD (%)	RR (%)	SD (%)	RR (%)	SD (%)		
BP	98,26%	0,98%	99,35%	0,95%	96,54%	2,04%	98,05%	0,62%
2,6-DiPN	105,38%	1,25%	106,44%	1,26%	105,83%	2,39%	105,88%	0,65%
2,7-DiPN	100,73%	0,98%	100,86%	1,09%	97,26%	2,60%	99,62%	0,90%
o-TPH					104,23%	2,86%	104,23%	2,86%
m-TPH	106,13%	1,07%	109,53%	1,36%	106,40%	2,87%	107,35%	0,97%
NPH	36,95%	0,39%	35,58%	0,31%	34,19%	0,82%	35,57%	0,28%
ANY	97,22%	1,09%	97,54%	0,95%	100,82%	2,72%	98,53%	0,98%
ANA	100,01%	1,05%	98,97%	1,11%	98,13%	2,99%	99,04%	1,10%
FL	59,53%	0,68%	56,65%	0,70%	58,32%	1,36%	58,17%	0,39%
PH	100,59%	1,11%	100,15%	1,13%	103,52%	3,09%	101,42%	1,14%
ANTH	45,98%	0,54%	41,73%	0,44%	41,18%	1,06%	42,96%	0,33%
FLAN	57,96%	0,53%	59,27%	0,64%	60,52%	1,39%	59,25%	0,47%
PY	71,16%	0,87%	68,69%	0,77%	70,65%	1,63%	70,17%	0,47%
BAN	94,91%	1,12%	96,90%	0,79%	95,64%	2,03%	95,82%	0,64%
CH	98,10%	1,01%	99,40%	0,84%	98,71%	2,34%	98,74%	0,82%
B[b]FLAN	99,62%	1,29%	99,60%	1,08%	99,03%	2,56%	99,42%	0,80%
B[a]P	100,83%	1,12%	101,27%	1,26%	105,78%	2,44%	102,63%	0,73%
B[k]FLAN	-	-	-	-	-	-	-	-
DOP	-	-	-	-	-	-	-	-
DBP	68,90%	0,75%	70,03%	0,79%	67,76%	1,67%	68,90%	0,52%
DMP	-	-	-	-	-	-	-	-
DEP	98,98%	1,09%	99,27%	1,13%	101,64%	2,45%	99,96%	0,77%
DEHP	37,00%	0,39%	36,40%	0,37%	37,53%	0,93%	36,98%	0,32%
DEHA	100,66%	0,96%	99,39%	1,00%	98,77%	2,73%	99,61%	1,01%
BBP	100,66%	0,97%	100,92%	1,03%	102,70%	3,18%	101,43%	1,26%

Τα αποτελέσματα των δοκιμών που αφορούσαν στον έλεγχο της ανάκτησης των 25 επιμολυντών με τη μέθοδο HS-SMPE ήταν αρκετά ικανοποιητικά (

, Διάγραμμα 57). Οι τιμές ανάκτησης μόλις 6 επιμολυντών είναι περίπου κάτω από 70% (NPH, FL, ANTH, FLAN, DBP και DEHP). Ο ο-TPH δεν ανακτήθηκε καθόλου για τιμές συγκεντρώσεων 125 και 300 µg/Kg, αλλά ανακτήθηκε πλήρως στη συγκέντρωση 500 µg/Kg. Δεν ανακτήθηκαν καθόλου 3 επιμολυντές, οι B[k]FLAN, DOP και DMP. Οι υπόλοιποι ανακτήθηκαν σε ποσοστά ικανοποιητικά από ~70-110%



Διάγραμμα 57. Διαγραμματική απεικόνιση ποσοστών ανάκτησης από χαρτί των 25 επιμολυντών σε τρία επίπεδα συγκεντρώσεων (125 µg/Kg, 300 µg/L και 500 µg/kg) με τη χρήση της τεχνικής HS - SPMG ως μέθοδο εκχύλισης.

8.3.2 Προσέγγιση της ακρίβειας των μεθόδων

Η ακρίβεια των μεθόδων προσεγγίστηκε με τον προσδιορισμό της ορθότητας κατά προσέγγιση, καθώς στις μελέτες δεν χρησιμοποιήθηκαν CRM. Οι τιμές των συγκεντρώσεων ήταν μεγαλύτερες του 10 µg/Kg οπότε το αποδεκτό εύρος ήταν από -20% έως +10%. Η ορθότητα της μεθόδου ελέγχθηκε για τιμή συγκέντρωσης 125 µg/Kg. Έγιναν συνολικά 20 δοκιμές για κάθε μέθοδο.

Στον Πίνακα 71 αναφέρονται οι μέσοι όροι των 20 δοκιμών. Με έντονη επισήμανση (**bold**) είναι οι τιμές που είναι εντός του εύρους που έχει θεσμοθετηθεί.

Στη μέθοδο εκχύλισης με τη χρήση υπερήχων σε μεγάλες τιμές συγκεντρώσεων η ορθότητα είναι ικανοποιητική για περισσότερες ενώσεις καθώς στη συγκέντρωση των 125 µg/Kg οι τιμές για 8 αναλύτες είναι εντός ορίων. Για τη μέθοδο εκχύλισης με συσκευή SOXTEC ελήφθησαν παρόμοια αποτελέσματα, όσον αφορά στον αριθμό των αναλυτών που είναι εντός του εύρους των ορίων, καθώς για 7 αναλύτες οι τιμές συγκεντρώσεων πληρούν τις προϋποθέσεις στα 125 µg/Kg. Όσον αφορά στο είδος των ενώσεων η μέθοδος των υπερήχων δείχνει να είχε καλύτερη απόδοση στην ομάδα των PAH's, ενώ η μέθοδος εκχύλισης με τη

χρήση συσκευής SOXTEC για την ομάδα των φθαλικών εστέρων. Από τις τρεις μεθόδους την μεγαλύτερη ακρίβεια παρουσιάζει η HS-SMPE στα 125 µg/Kg καθώς 14 αναλύτες είναι εντός ορίων, ενώ στις μεθόδους UAE και SOX 8 και 7 αναλύτες, είναι αντίστοιχα εντός ορίων.

Πίνακας 71. Προσέγγιση ορθότητας των αποτελεσμάτων των τριών μεθόδων εκχύλισης.

Αναλύτης	Εκχύλιση με Υπέρηγος	Εκχύλιση με SOXTEC	Εκχύλιση HS-SMPE
	125µg/Kg	125µg/Kg	125µg/Kg
BP	153	92	122,83
2,6-DiPN	126	108	131,72
2,7-DiPN	128	105	125,91
o-TPH	151	67	-
m-TPH	157	87	132,66
NPH	-	-	46,18
ANY	87	107	121,52
ANA	10	64	125,01
FL	101	16	74,42
PH	104	75	125,74
ANTH	107	100	57,47
FLAN	129	64	72,44
PY	135	101	88,95
BAN	87	27	118,64
CH	88	29	122,62
B[b]FLAN	81	-	124,53
B[a]P	99	133	126,04
B[k]FLAN	99	69	-
DOP	75	75	-
DBP	88	92	86,13
DMP	-	-	-
DEP	125	-	123,73
DEHP	85	95	46,24
DEHA	81	113	125,82
BBP	150	75	125,83

8.3.3 Επαναληψιμότητα των μεθόδων εκχύλισης

Η επαναληψιμότητα των μεθόδων ελέγχθηκε για τιμή συγκέντρωσης 125 µg/Kg.

8.3.3.1 Έλεγχος επαναληψιμότητας των μεθόδων την ίδια ημέρα

Για να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα την ίδια ημέρα πραγματοποιήθηκαν δοκιμές 2 δειγμάτων (τρεις δοκιμές ανά δείγμα).

Πραγματοποιήθηκε σύγκριση των μέσων τιμών των μετρήσεων δύο διαφορετικών δειγμάτων την ίδια ημέρα με τη δοκιμασία σημαντικότητας Student t-test

Το αποτέλεσμα αυτών των δοκιμασιών είναι η αποδοχή ή η απόρριψη της μηδενικής υπόθεσης, δηλαδή, ότι οι διαφορές, αποκλίσεις ή έκτροπα αποτελέσματα οφείλονται αποκλειστικά σε τυχαία και όχι σε συστηματικά σφάλματα. Οι δοκιμές έγιναν σε στάθμη εμπιστοσύνης 95% (πιθανότητα όχι μεγαλύτερη από $(100-95)/100 = 0,05$ να υπάρξει σφάλμα 1^{ου} είδους).

Η τιμή $t_{πειρ}$ συγκρίθηκε με την θεωρητική τιμή $t_{θεωρ}$ που αντιστοιχεί στους δεδομένους βαθμούς ελευθερίας 4 ($N = n_A + n_B - 2$, n_A = αριθμός δοκιμών πρώτου δείγματος και n_B = αριθμός δοκιμών δεύτερου δείγματος) για στάθμη εμπιστοσύνης 95%, η οποία είναι ίση με **2,776**. Εάν $t_{πειρ} > t_{θεωρ}$ η μηδενική υπόθεση απορρίπτεται, ειδάλλως γίνεται αποδεκτή.

8.3.3.1.1 Επαναληψιμότητα της μεθόδου εκχύλισης υπερήχων για το επίπεδο συγκέντρωσης 125 µg/Kg την ίδια μέρα

	Δείγμα 1					Δείγμα 2					t-πειρ	P-πειρ
	1	2	3	Μέση Τιμή	Τυπική Απόκλιση	1	2	3	Μέση Τιμή	Τυπική Απόκλιση		
	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	SD (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	SD (%)		
BP	121,99	124,90	123,03	123,31	1,48	119,20	123,98	120,55	121,24	2,47	1,2445	0,28
2,6-DiPN	100,02	102,55	102,08	101,55	1,34	99,58	100,99	98,86	99,81	1,09	1,7444	0,16
2,7-DiPN	101,54	104,75	104,69	103,66	1,84	101,55	104,09	101,51	102,38	1,48	0,9381	0,40
o-TPH	120,59	122,06	122,99	121,88	1,21	119,74	122,28	117,90	119,97	2,20	1,3156	0,26
m-TPH	122,42	127,93	127,30	125,88	3,02	121,89	126,69	124,91	124,50	2,43	0,6205	0,57
NPH	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
ANY	68,19	71,88	71,08	70,38	1,94	67,16	72,04	68,17	69,12	2,57	0,6766	0,54
ANA	6,74	9,88	9,29	8,64	1,67	8,10	9,71	7,69	8,50	1,07	0,1195	0,91
FL	80,15	82,58	83,22	81,99	1,62	79,27	81,83	80,38	80,49	1,28	1,2487	0,28
PH	81,56	85,95	84,19	83,90	2,21	82,70	85,02	82,38	83,37	1,44	0,3502	0,74
ANTH	82,76	86,62	86,89	85,43	2,31	85,31	86,59	83,49	85,13	1,56	0,1823	0,86
FLAN	101,83	104,70	104,00	103,51	1,50	103,18	103,41	101,06	102,55	1,30	0,8401	0,45
PY	107,26	108,24	109,95	108,48	1,36	106,22	110,26	106,14	107,54	2,36	0,6005	0,58
BAN	68,73	70,32	70,96	70,00	1,15	68,54	70,33	66,31	68,39	2,02	1,2028	0,30
CH	69,81	70,36	71,53	70,57	0,87	67,20	71,37	69,21	69,26	2,08	1,0001	0,37
B[b]FLAN	62,52	65,70	66,74	64,99	2,20	63,39	67,21	64,85	65,15	1,93	0,0968	0,93
B[a]P	77,48	79,57	80,64	79,23	1,61	78,47	79,96	78,49	78,97	0,86	0,2442	0,82
B[k]FLAN	76,79	79,68	80,73	79,06	2,04	77,63	79,74	76,60	77,99	1,60	0,7191	0,51
DOP	58,98	59,85	60,66	59,83	0,84	58,83	59,92	59,31	59,35	0,55	0,8238	0,46
DBP	67,76	71,99	70,92	70,22	2,20	68,80	71,41	69,63	69,95	1,33	0,1863	0,86
DMP	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
DEP	98,48	101,70	100,82	100,33	1,66	99,38	101,59	97,31	99,42	2,14	0,5792	0,59
DEHP	67,21	69,29	68,34	68,28	1,04	65,92	68,04	65,53	66,50	1,35	1,8111	0,14
DEHA	64,18	65,32	65,12	64,87	0,61	64,00	66,04	64,67	64,90	1,04	0,0431	0,97
BBP	119,56	122,79	123,03	121,80	1,94	116,54	121,90	117,93	118,79	2,78	1,5345	0,20

Όπως φαίνεται από τις τιμές του παραπάνω πίνακα η επαναληψιμότητα είναι αρκετά καλή καθώς οι τιμές των τυπικών αποκλίσεων είναι πάρα πολύ μικρές και όλες οι t-πειρ. είναι μικρότερες της t-θεωρ.

8.3.3.1.2 Επαναληψιμότητα της μεθόδου εκχύλισης με τη χρήση συσκευής Soxtec για το επίπεδο συγκέντρωσης 125 µg/Kg την ίδια μέρα

	Δείγμα 1					Δείγμα 2					t-πειρ	P-πειρ
	1	2	3	Μέση Τιμή	Τυπική Απόκλιση	1	2	3	Μέση Τιμή	Τυπική Απόκλιση		
	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	SD (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	SD (%)		
BP	72,00	73,60	72,80	72,80	0,80	74,40	75,20	72,00	73,87	1,67	1,0000	0,37
2,6-DiPN	86,40	88,00	86,40	86,93	0,92	88,80	87,20	84,80	86,93	2,01	0,0000	1,00
2,7-DiPN	82,40	84,80	83,20	83,47	1,22	85,60	84,80	83,20	84,53	1,22	1,0690	0,35
o-TPH	52,80	55,20	52,00	53,33	1,67	55,20	55,20	52,80	54,40	1,39	0,8528	0,44
m-TPH	69,60	71,20	68,80	69,87	1,22	70,40	70,40	68,80	69,87	0,92	0,0000	1,00
NPH	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
ANY	84,80	87,20	84,00	85,33	1,67	87,20	86,40	84,80	86,13	1,22	0,6708	0,54
ANA	48,80	52,00	50,40	50,40	1,60	52,00	53,60	49,60	51,73	2,01	0,8980	0,42
FL	11,20	13,60	12,80	12,53	1,22	13,60	15,20	12,00	13,60	1,60	0,9177	0,41
PH	59,20	61,60	58,40	59,73	1,67	62,40	60,80	60,00	61,07	1,22	1,1180	0,33
ANTH	79,20	80,00	78,40	79,20	0,80	81,60	80,00	80,00	80,53	0,92	1,8898	0,13
FLAN	51,20	52,00	50,40	51,20	0,80	52,00	52,00	51,20	51,73	0,46	1,0000	0,37
PY	79,20	81,60	79,20	80,00	1,39	81,60	81,60	80,00	81,07	0,92	1,1094	0,33
BAN	20,80	21,60	20,00	20,80	0,80	21,60	21,60	20,80	21,33	0,46	1,0000	0,37
CH	23,20	23,20	22,40	22,93	0,46	25,60	24,80	22,40	24,27	1,67	1,3363	0,25
B[b]FLAN	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
B[a]P	106,40	107,20	106,40	106,67	0,46	108,00	107,20	104,80	106,67	1,67	0	1,00
B[k]FLAN	53,60	56,00	55,20	54,93	1,22	56,80	56,00	55,20	56,00	0,80	1,2649	0,27
DOP	59,20	60,00	59,20	59,47	0,46	60,80	61,60	59,20	60,53	1,22	1,4142	0,23
DBP	72,00	75,20	72,80	73,33	1,67	75,20	75,20	72,80	74,40	1,39	0,8528	0,44
DMP	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
DEP	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
DEHP	75,20	76,80	74,40	75,47	1,22	77,60	76,00	75,20	76,27	1,22	0,8018	0,47
DEHA	89,60	91,20	89,60	90,13	0,92	89,60	92,00	88,80	90,13	1,67	0,0000	1,00
BBP	59,20	61,60	59,20	60,00	1,39	60,80	60,80	60,00	60,53	0,46	0,6325	0,56

Όπως φαίνεται από τις τιμές του παραπάνω πίνακα η επαναληψιμότητα είναι αρκετά καλή καθώς οι τιμές των τυπικών αποκλίσεων είναι πάρα πολύ μικρές και όλες οι t-πειρ. είναι μικρότερες της t-θεωρ.

8.3.3.1.3 Επαναληψιμότητα της μεθόδου εκχύλισης HS-SPME για το επίπεδο συγκέντρωσης 125 µg/Kg την ίδια μέρα

	Δείγμα 1					Δείγμα 2					t-πειρ	P-πειρ
	1	2	3	Μέση Τιμή	Τυπική Απόκλιση	1	2	3	Μέση Τιμή	Τυπική Απόκλιση		
	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	SD (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	SD (%)		
BP	97,60	96,80	98,40	97,60	0,80	97,60	96,80	99,20	97,87	1,22	0,3162	0,77
2,6-DiPN	105,60	104,00	104,00	104,53	0,75	104,00	104,00	104,80	104,27	0,46	0,4472	0,68
2,7-DiPN	100,00	100,00	101,60	100,53	0,75	99,20	102,40	100,00	100,53	1,67	0,0000	1,00
o-TPH	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0,0000	
m-TPH	107,20	104,80	107,20	106,40	1,13	105,60	106,40	105,60	105,87	0,46	0,6325	0,56
NPH	36,80	36,80	36,80	36,80	0,00	37,60	36,80	37,60	37,33	0,46	2,0000	0,12
ANY	97,60	98,40	96,00	97,33	1,00	96,80	98,40	97,60	97,60	0,80	0,3162	0,77
ANA	101,60	100,00	100,80	100,80	0,65	100,80	99,20	98,40	99,47	1,22	1,5811	0,19
FL	60,80	59,20	58,40	59,47	1,00	58,40	60,00	60,80	59,73	1,22	0,2673	0,80
PH	99,20	100,80	102,40	100,80	1,31	99,20	99,20	99,20	99,20	0,00	1,7321	0,16
ANTH	46,40	45,60	45,60	45,87	0,38	46,40	46,40	46,40	46,40	0,00	2,0000	0,12
FLAN	56,80	57,60	57,60	57,33	0,38	58,40	57,60	57,60	57,87	0,46	1,4142	0,23
PY	72,00	72,00	72,00	72,00	0,00	71,20	70,40	72,00	71,20	0,80	1,7321	0,16
BAN	93,60	95,20	94,40	94,40	0,65	93,60	95,20	96,80	95,20	1,60	0,7746	0,48
CH	97,60	99,20	99,20	98,67	0,75	100,00	98,40	96,80	98,40	1,60	0,2500	0,81
B[b]FLAN	100,80	99,20	100,80	100,27	0,75	98,40	99,20	101,60	99,73	1,67	0,4851	0,65
B[a]P	100,80	100,80	99,20	100,27	0,75	99,20	102,40	102,40	101,33	1,85	0,8944	0,42
B[k]FLAN	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0,0000	
DOP	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0,0000	
DBP	68,80	68,80	68,00	68,53	0,38	68,80	68,80	68,00	68,53	0,46	0,0000	1,00
DMP	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0,0000	
DEP	99,20	97,60	100,80	99,20	1,31	98,40	100,00	97,60	98,67	1,22	0,4588	0,67
DEHP	36,80	36,80	36,80	36,80	0,00	37,60	37,60	36,80	37,33	0,46	2,0000	0,12
DEHA	100,00	99,20	100,00	99,73	0,38	101,60	101,60	101,60	101,60	0,00	7,0000	0,002
BBP	102,40	100,80	101,60	101,60	0,65	100,00	102,40	100,00	100,80	1,39	0,8660	0,44

Για τον DEHA το P (σφάλμα 1^{ov} είδους) είναι 0,002 (μικρότερο του 0,05), συνεπώς οι μέσοι όροι στη στάθμη εμπιστοσύνης 95% διαφέρουν σημαντικά, άρα δεν παρουσιάζει καλή επαναληψιμότητα την ίδια μέρα ο συγκεκριμένος επιμολυντής.

Για τις υπόλοιπες ενώσεις η επαναληψιμότητα είναι αρκετά καλή καθώς οι τιμές των τυπικών αποκλίσεων είναι πάρα πολύ μικρές και όλες οι t-πειρ. είναι μικρότερες της t-θεωρ.

8.3.3.2 Έλεγχος επαναληψιμότητας των μεθόδων σε διαφορετικές ημέρες

Η επαναληψιμότητα της μεθόδου μεταξύ διαφορετικών ημερών πραγματοποιήθηκε με δοκιμή δυο δειγμάτων και για τις τρεις συνεχόμενες ημέρες (τρεις δοκιμές για κάθε δείγμα κάθε μέρα). Τα αποτελέσματα των δοκιμών φαίνονται παρακάτω.

8.3.3.2.1 Επαναληψιμότητα της μεθόδου εκχύλισης υπερήχων για το επίπεδο συγκέντρωσης 125 µg/Kg διαφορετικές ημέρες

	Δείγμα 1									Δείγμα 2									Μεση Τιμή	Τυπική Απόκλιση
	1 ^η Μέρα			2 ^η Μέρα			3 ^η Μέρα			1 ^η Μέρα			2 ^η Μέρα			3 ^η Μέρα				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	SD (%)	
BP	121,99%	124,90%	123,03%	120,55%	123,12%	124,93%	122,08%	123,55%	121,01%	119,20%	123,98%	120,55%	122,51%	121,31%	124,06%	124,46%	119,58%	120,54%	122,30%	1,82%
2,6-DiPN	100,02%	102,55%	102,08%	99,25%	101,01%	100,63%	100,46%	101,83%	97,82%	99,58%	100,99%	98,86%	102,46%	97,52%	102,02%	101,53%	99,64%	100,17%	100,47%	1,50%
2,7-DiPN	101,54%	104,75%	104,69%	100,90%	104,54%	102,51%	100,82%	102,77%	101,61%	101,55%	104,09%	101,51%	102,92%	101,09%	102,45%	103,46%	99,43%	99,26%	102,22%	1,67%
o-TPH	120,59%	122,06%	122,99%	119,52%	121,17%	123,11%	118,01%	122,86%	119,02%	119,74%	122,28%	117,90%	123,04%	120,13%	120,82%	122,10%	118,05%	118,15%	120,64%	1,91%
m-TPH	122,42%	127,93%	127,30%	123,68%	127,59%	128,74%	123,72%	127,05%	124,93%	121,89%	126,69%	124,91%	126,49%	123,30%	128,06%	127,46%	122,15%	123,83%	125,45%	2,27%
NPH	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
ANY	68,19%	71,88%	71,08%	69,36%	71,94%	71,50%	68,82%	70,89%	67,73%	67,16%	72,04%	68,17%	71,44%	67,00%	70,25%	70,98%	67,92%	69,41%	69,76%	1,77%
ANA	6,74%	9,88%	9,29%	5,21%	8,55%	9,73%	7,54%	10,30%	7,88%	8,10%	9,71%	7,69%	9,32%	7,80%	10,00%	9,40%	5,40%	5,70%	8,24%	1,63%
FL	80,15%	82,58%	83,22%	80,42%	81,04%	81,98%	78,80%	83,12%	78,92%	79,27%	81,83%	80,38%	82,14%	79,78%	82,48%	81,69%	79,66%	78,95%	80,91%	1,51%
PH	81,56%	85,95%	84,19%	81,76%	85,72%	84,21%	83,23%	83,98%	83,32%	82,70%	85,02%	82,38%	84,88%	83,04%	84,07%	85,61%	81,60%	82,91%	83,67%	1,40%
ANTH	82,76%	86,62%	86,89%	84,70%	87,01%	87,23%	83,58%	86,68%	83,08%	85,31%	86,59%	83,49%	86,21%	83,69%	87,00%	86,05%	84,31%	85,63%	85,38%	1,54%
FLAN	101,83%	104,70%	104,00%	101,19%	104,79%	104,34%	100,52%	103,35%	101,54%	103,18%	103,41%	101,06%	105,31%	100,85%	103,80%	104,94%	102,39%	103,12%	103,02%	1,55%
PY	107,26%	108,24%	109,95%	105,84%	108,40%	109,92%	107,01%	108,07%	107,82%	106,22%	110,26%	106,14%	110,28%	105,27%	107,89%	108,29%	106,13%	106,28%	107,74%	1,60%
BAN	68,73%	70,32%	70,96%	68,70%	69,43%	70,50%	67,79%	71,57%	67,11%	68,54%	70,33%	66,31%	70,48%	67,88%	71,37%	71,13%	68,97%	67,92%	69,34%	1,57%
CH	69,81%	70,36%	71,53%	68,62%	71,03%	71,37%	69,54%	70,90%	68,39%	67,20%	71,37%	69,21%	71,29%	69,36%	70,94%	72,15%	67,87%	69,89%	70,05%	1,40%
B[b]FLAN	62,52%	65,70%	66,74%	62,74%	66,66%	65,50%	64,64%	66,31%	64,22%	63,39%	67,21%	64,85%	66,50%	64,09%	66,23%	65,20%	64,06%	63,35%	65,00%	1,45%
B[a]P	77,48%	79,57%	80,64%	76,14%	81,19%	81,28%	78,12%	79,95%	76,73%	78,47%	79,96%	80,03%	77,02%	79,93%	79,69%	77,32%	78,96%	77,32%	78,94%	1,55%
B[k]FLAN	76,79%	79,68%	80,73%	78,45%	81,44%	81,02%	77,47%	79,53%	77,06%	77,63%	79,74%	76,60%	79,99%	78,21%	80,52%	79,80%	78,42%	77,47%	78,92%	1,54%
DOP	58,98%	59,85%	60,66%	58,06%	60,21%	60,74%	59,25%	60,44%	58,52%	58,83%	59,92%	59,31%	60,98%	59,20%	60,92%	60,06%	58,86%	59,75%	59,70%	0,87%
DBP	67,76%	71,99%	70,92%	69,95%	70,92%	71,53%	68,48%	72,09%	68,11%	68,80%	71,41%	69,63%	71,75%	69,10%	71,07%	72,37%	67,93%	69,92%	70,21%	1,55%
DMP	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
DEP	98,48%	101,70%	100,82%	98,48%	102,81%	102,81%	97,28%	102,63%	99,96%	99,38%	101,59%	97,31%	102,31%	100,10%	101,32%	102,58%	97,92%	99,25%	100,37%	1,95%
DEHP	67,21%	69,29%	68,34%	66,62%	68,99%	68,57%	66,01%	68,86%	67,50%	65,92%	68,04%	65,53%	69,15%	66,65%	68,21%	69,24%	67,41%	67,45%	67,72%	1,21%
DEHA	64,18%	65,32%	65,12%	63,58%	65,22%	65,51%	63,27%	64,89%	64,27%	64,00%	66,04%	64,67%	65,06%	63,76%	65,26%	65,80%	64,20%	63,67%	64,65%	0,82%
BBP	119,56%	122,79%	123,03%	116,47%	122,10%	121,56%	118,92%	120,40%	116,26%	116,54%	121,90%	117,93%	122,46%	116,91%	120,72%	120,72%	119,49%	118,78%	119,81%	2,29%

8.3.3.2.2 Επαναληψιμότητα της μεθόδου εκχύλισης με τη χρήση συσκευής Soxtec για το επίπεδο συγκέντρωσης 125 µg/Kg διαφορετικές μέρες

	Δείγμα 1									Δείγμα 2									Μεση Τιμή	Τυπική Απόκλιση
	1 ^η Μέρα			2 ^η Μέρα			3 ^η Μέρα			1 ^η Μέρα			2 ^η Μέρα			3 ^η Μέρα				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	SD (%)
BP	72,00%	73,60%	72,80%	75,20%	72,00%	73,60%	71,20%	72,80%	73,60%	74,40%	75,20%	72,00%	71,20%	75,20%	75,20%	71,20%	75,20%	73,60%	73,33%	1,50%
2,6-DiPN	86,40%	88,00%	86,40%	88,00%	84,00%	88,80%	84,80%	84,80%	88,00%	88,80%	87,20%	84,80%	84,80%	88,00%	87,20%	84,00%	88,00%	86,40%	86,58%	1,66%
2,7-DiPN	82,40%	84,80%	83,20%	85,60%	83,20%	86,40%	81,60%	82,40%	85,60%	85,60%	84,80%	83,20%	83,20%	85,60%	86,40%	84,00%	84,00%	85,60%	84,31%	1,48%
o-TPH	52,80%	55,20%	52,00%	54,40%	52,00%	54,40%	52,80%	51,20%	53,60%	55,20%	55,20%	52,80%	52,80%	53,60%	54,40%	52,00%	54,40%	55,20%	53,56%	1,30%
m-TPH	69,60%	71,20%	68,80%	70,40%	68,80%	70,40%	69,60%	68,80%	70,40%	70,40%	70,40%	68,80%	69,60%	70,40%	70,40%	68,80%	70,40%	71,20%	69,91%	0,83%
NPH	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
ANY	84,80%	87,20%	84,00%	88,00%	84,00%	86,40%	84,80%	84,80%	87,20%	87,20%	86,40%	84,80%	83,20%	85,60%	87,20%	84,80%	87,20%	85,60%	85,73%	1,41%
ANA	48,80%	52,00%	50,40%	52,00%	50,40%	51,20%	51,20%	49,60%	52,00%	52,00%	53,60%	49,60%	50,40%	52,80%	52,80%	48,80%	51,20%	52,80%	51,20%	1,43%
FL	11,20%	13,60%	12,80%	13,60%	12,80%	14,40%	11,20%	12,00%	15,20%	13,60%	15,20%	12,00%	12,00%	13,60%	13,60%	11,20%	14,40%	15,20%	13,20%	1,38%
PH	59,20%	61,60%	58,40%	62,40%	58,40%	61,60%	58,40%	59,20%	60,80%	62,40%	60,80%	60,00%	59,20%	60,80%	60,80%	59,20%	60,80%	60,80%	60,27%	1,32%
ANTH	79,20%	80,00%	78,40%	81,60%	79,20%	80,80%	78,40%	79,20%	80,00%	81,60%	80,00%	80,00%	78,40%	80,80%	80,80%	80,00%	82,40%	80,00%	80,04%	1,15%
FLAN	51,20%	52,00%	50,40%	52,00%	50,40%	52,00%	50,40%	51,20%	52,00%	52,00%	52,00%	51,20%	50,40%	52,00%	52,00%	50,40%	52,80%	52,00%	51,47%	0,78%
PY	79,20%	81,60%	79,20%	82,40%	79,20%	80,80%	80,00%	80,00%	81,60%	81,60%	81,60%	80,00%	80,00%	81,60%	80,80%	79,20%	82,40%	80,80%	80,67%	1,11%
BAN	20,80%	21,60%	20,00%	21,60%	21,60%	24,00%	20,80%	19,20%	21,60%	21,60%	21,60%	20,80%	19,20%	23,20%	21,60%	20,80%	23,20%	22,40%	21,42%	1,27%
CH	23,20%	23,20%	22,40%	24,00%	21,60%	24,80%	23,20%	21,60%	24,80%	25,60%	24,80%	22,40%	23,20%	24,80%	24,80%	21,60%	23,20%	24,00%	23,51%	1,26%
B[b]FLAN	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
B[a]P	106,40%	107,20%	106,40%	108,80%	104,00%	106,40%	106,40%	104,80%	108,80%	108,00%	107,20%	104,80%	104,00%	108,00%	107,20%	104,80%	108,80%	107,20%	106,62%	1,60%
B[k]FLAN	53,60%	56,00%	55,20%	56,00%	54,40%	56,80%	54,40%	54,40%	56,00%	56,80%	56,00%	55,20%	54,40%	56,80%	56,80%	53,60%	56,00%	56,00%	55,47%	1,10%
DOP	59,20%	60,00%	59,20%	61,60%	59,20%	60,80%	60,00%	59,20%	60,80%	60,80%	61,60%	59,20%	59,20%	61,60%	60,80%	59,20%	60,80%	60,00%	60,18%	0,93%
DBP	72,00%	75,20%	72,80%	74,40%	72,00%	73,60%	72,00%	72,80%	74,40%	75,20%	75,20%	72,80%	72,00%	75,20%	73,60%	72,00%	75,20%	75,20%	73,64%	1,36%
DMP	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
DEP	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
DEHP	75,20%	76,80%	74,40%	76,80%	74,40%	76,00%	76,00%	75,20%	76,80%	77,60%	76,00%	75,20%	74,40%	77,60%	76,00%	75,20%	77,60%	76,00%	75,96%	1,08%
DEHA	89,60%	91,20%	89,60%	91,20%	88,00%	92,00%	88,00%	88,00%	92,00%	89,60%	92,00%	88,80%	88,00%	91,20%	91,20%	89,60%	90,40%	90,40%	90,04%	1,46%
BBP	59,20%	61,60%	59,20%	60,00%	59,20%	60,00%	60,00%	60,00%	60,00%	60,80%	60,80%	60,00%	59,20%	60,00%	60,80%	60,00%	60,80%	60,80%	60,13%	0,69%

8.3.3.2.3 Επαναληψιμότητα της μεθόδου εκχύλισης HS-SPME για το επίπεδο συγκέντρωσης 125 µg/Kg διαφορετικές μέρες

	Δείγμα 1									Δείγμα 2									Μεση Τιμή	Τυπική Απόκλιση
	1 ^η Μέρα			2 ^η Μέρα			3 ^η Μέρα			1 ^η Μέρα			2 ^η Μέρα			3 ^η Μέρα				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	RR (%)	SD (%)	
BP	97,60	96,80	98,40	99,20	97,60	97,60	98,40	100,00	98,40	97,60	96,80	99,20	100,00	96,80	98,40	99,20	96,80	98,40	98,18	1,06
2,6-DiPN	105,60	104,00	104,00	105,60	105,60	104,00	105,60	107,20	105,60	104,00	104,00	104,80	107,20	107,20	104,00	104,80	105,60	105,60	105,24	1,14
2,7-DiPN	100,00	100,00	101,60	99,20	99,20	100,80	102,40	100,80	100,80	99,20	102,40	100,00	100,00	100,80	100,80	100,80	101,60	100,80	100,62	0,97
o-TPH	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
m-TPH	107,20	104,80	107,20	107,20	105,60	107,20	107,20	106,40	105,60	105,60	106,40	105,60	106,40	104,00	107,20	107,20	104,00	106,40	106,18	1,09
NPH	36,80	36,80	36,80	36,80	36,80	36,80	36,80	37,60	36,80	37,60	36,80	37,60	37,60	36,80	36,80	36,80	37,60	37,60	37,07	0,39
ANY	97,60	98,40	96,00	96,00	96,00	96,00	97,60	96,00	96,80	96,80	98,40	97,60	96,00	99,20	97,60	96,80	98,40	97,60	97,16	1,03
ANA	101,60	100,00	100,80	99,20	100,80	100,80	100,80	99,20	98,40	100,80	99,20	98,40	98,40	101,60	99,20	100,00	101,60	99,20	100,00	1,13
FL	60,80	59,20	58,40	58,40	58,40	60,00	59,20	60,00	60,00	58,40	60,00	60,80	60,00	60,00	60,00	59,20	58,40	59,20	59,47	0,82
PH	99,20	100,80	102,40	102,40	100,80	100,00	99,20	100,80	100,80	99,20	99,20	99,20	102,40	100,80	101,60	100,80	100,00	101,60	100,62	1,15
ANTH	46,40	45,60	45,60	46,40	46,40	44,80	46,40	45,60	45,60	46,40	46,40	46,40	46,40	45,60	45,60	45,60	45,60	46,40	45,96	0,49
FLAN	56,80	57,60	57,60	57,60	58,40	58,40	58,40	58,40	58,40	58,40	57,60	57,60	59,20	57,60	57,60	58,40	57,60	58,40	58,00	0,57
PY	72,00	72,00	72,00	70,40	71,20	71,20	72,00	69,60	70,40	71,20	70,40	72,00	70,40	71,20	69,60	72,00	72,00	72,00	71,20	0,87
BAN	93,60	95,20	94,40	93,60	93,60	93,60	96,00	96,00	96,80	93,60	95,20	96,80	95,20	95,20	93,60	93,60	96,00	94,40	94,80	1,17
CH	97,60	99,20	99,20	99,20	96,80	97,60	97,60	96,80	99,20	100,00	98,40	96,80	97,60	98,40	98,40	96,80	99,20	96,80	98,09	1,07
B[b]FLAN	100,80	99,20	100,80	98,40	101,60	101,60	99,20	98,40	98,40	98,40	99,20	101,60	98,40	100,80	98,40	100,80	98,40	100,00	99,69	1,29
B[a]P	100,80	100,80	99,20	100,80	100,80	100,80	101,60	99,20	102,40	99,20	102,40	102,40	100,00	99,20	102,40	101,60	100,80	100,80	100,84	1,15
B[k]FLAN	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
DOP	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
DBP	68,80	68,80	68,00	70,40	68,80	68,80	69,60	68,00	69,60	68,80	68,80	68,00	69,60	68,80	70,40	68,80	69,60	68,00	68,98	0,75
DMP	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
DEP	99,20	97,60	100,80	100,80	98,40	98,40	97,60	100,80	98,40	98,40	100,00	97,60	100,00	98,40	97,60	98,40	98,40	99,20	98,89	1,14
DEHP	36,80	36,80	36,80	36,80	37,60	36,80	36,80	37,60	36,80	37,60	37,60	36,80	37,60	36,80	36,80	36,80	36,80	36,80	37,02	0,37
DEHA	100,00	99,20	100,00	101,60	100,80	100,00	100,00	100,80	100,00	101,60	101,60	101,60	101,60	100,80	98,40	100,80	101,60	100,80	100,62	0,93
BBP	102,40	100,80	101,60	99,20	101,60	100,00	100,80	100,00	100,00	100,00	102,40	100,00	99,20	101,60	101,60	100,00	100,80	100,80	100,71	0,99

8.3.4 Προσέγγιση της Πιστότητας των μεθόδων με τη χρήση της εμπειρικής εξίσωσης Horwitz

Η πιστότητα της μεθόδου προσεγγίστηκε με τη χρήση της HorRat εξίσωσης Horwitz. Η εξίσωση αυτή αποτελεί κριτήριο αξιολόγησης για την πιστότητα και βρίσκει ευρεία εφαρμογή σε πιστοποιήσεις και διεθνή πρότυπα όπως, το ISO 17025. Για τον υπολογισμό της HorRat, υπολογίζεται αρχικά η προβλεπόμενη σχετική τυπική απόκλιση για την συγκέντρωση που μελετάται μέσω της εξίσωσης Horwitz⁸⁷ (Κεφάλαιο 8.3, σελ. 164).

Έγινε υπολογισμός της μέγιστης θεωρητικά υπολογιζόμενης επιτρεπτής σχετικής τυπικής απόκλισης με τη χρήση της εξίσωσης Horwitz για τη συγκέντρωση 125 μg/Kg (1.25×10^{-7})

$$RSD_R = 21,88 \text{ \& } RSD_r = 14,66$$

Στον Πίνακα 72 φαίνονται οι τιμές σχετικής τυπικής απόκλισης που υπολογίστηκαν από τις μετρήσεις που έγιναν για τον έλεγχο της επαναληψιμότητας των μεθόδων στο επίπεδο συγκέντρωσης 125 μg/Kg. Για τον υπολογισμό των πειραματικών %RSD χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές των μέσων όρων και των τυπικών αποκλίσεων των δοκιμών για τις μεθόδους UAE, Soxtec και HS-SPME στα υποκεφάλαια 8.3.3.2.1, 8.3.3.2.3 και 8.3.3.2.5 αντίστοιχα.

Πίνακας 72. Πειραματικές τιμές %RSD για τις μεθόδους UAE, Soxtec και HS-SPME για το επίπεδο συγκέντρωσης 125 µg/Kg

	RSD			HorRat		
	UAE	Soxtec	HS-SPME	UAE	Soxtec	HS-SPME
BP	1,51	2,05	1,08	0,07	0,09	0,05
2,6-DiPN	1,50	1,92	1,08	0,07	0,09	0,05
2,7-DiPN	1,68	1,76	0,97	0,08	0,08	0,04
o-TPH	1,61	2,43	-	0,07	0,11	-
m-TPH	1,83	1,19	1,03	0,08	0,05	0,05
NPH	-	-	1,05	-	-	0,05
ANY	2,55	1,64	1,07	0,12	0,07	0,05
ANA	28,61	2,78	1,13	1,31	0,13	0,05
FL	1,91	10,45	1,38	0,09	0,48	0,06
PH	1,69	2,18	1,14	0,08	0,10	0,05
ANTH	1,80	1,43	1,07	0,08	0,07	0,05
FLAN	1,50	1,51	0,98	0,07	0,07	0,04
PY	1,51	1,37	1,22	0,07	0,06	0,06
BAN	2,31	5,95	1,24	0,11	0,27	0,06
CH	2,00	5,37	1,09	0,09	0,25	0,05
B[b]FLAN	2,30	-	1,3	0,11	-	0,06
B[a]P	1,96	1,50	1,14	0,09	0,07	0,05
B[k]FLAN	1,99	1,98	-	0,09	0,09	-
DOP	1,45	1,55	-	0,07	0,07	-
DBP	2,22	1,84	1,09	0,10	0,08	0,05
DMP	-	-	-	-	-	-
DEP	1,96	-	1,15	0,09	-	0,05
DEHP	1,80	1,42	1	0,08	0,06	0,05
DEHA	1,28	1,62	0,93	0,06	0,07	0,04
BBP	1,93	1,14	0,98	0,09	0,05	0,04

Η ουσία ANA βρίσκεται στην γκρίζα περιοχή για τιμές HorRat από 0,5 έως 2 για τη μέθοδο UAE. Η τιμή 1,31 είναι αρκετά χαμηλή τιμή και μπορεί να θεωρηθεί αποδεκτή

8.4 Στατιστική ανάλυση για τη σύγκριση των μεθόδων με ANOVA

8.4.1 Προϋποθέσεις για τη στατιστική προσέγγιση για την αξιολόγηση των μεθόδων

Επιπροσθέτως των επισήμων μεθόδων (Sante/ Sanco) συγκεντρώθηκαν τα στοιχεία από τις 3 διαφορετικές μεθόδους (Sonication, Soxtec, HS-SPME) για την τιμή αναφοράς 125 µg/kg για την οποία έγιναν 20 δείγματα για κάθε μέθοδο. Σε αυτό το σύνολο δεδομένων προστέθηκε ένα υποσύνολο 20 τυχαίων τιμών, οι οποίες αντιπροσωπεύουν τιμές που πληρούν τα θεωρητικά κριτήρια.

Προκειμένου να ελεγχθεί αν διαφέρουν οι μέσοι όροι των τιμών που μετρήθηκαν για κάθε χημική ένωση (ποσοτική μεταβλητή), ανάμεσα στις διαφορετικές μεθόδους για την ανίχνευση και μέτρηση αυτών των τιμών (κατηγορίες ποιοτικής μεταβλητής) συγκεντρώθηκαν τα δεδομένα από τις 18, οι οποίες ανιχνεύθηκαν και από τις τρεις μεθόδους από το σύνολο των 25 ενώσεων που μελετήθηκαν. Η κανονικότητα των δεδομένων ελέγχθηκε για τις παρακάτω προϋποθέσεις :

- Η ποσοτική μεταβλητή να κατανέμεται κανονικά, σε κάθε κατηγορία της ποιοτικής.
- Οι διασπορές της ποσοτικής μεταβλητής, σε κάθε κατηγορία της ποιοτικής να είναι ίσες.
- Οι ομάδες δεδομένων (δείγματα) να είναι ανεξάρτητες.

Ως προς τα δύο πρώτα κριτήρια, αν και υπήρχαν ανομοιομορφίες στις διασπορές αλλά και στην κανονικότητα της κατανομής μερικών ενώσεων, κρίθηκε σκόπιμο η ανάλυση να συνεχιστεί καθώς ο αριθμός των τιμών για κάθε μέθοδο ήταν μικρός (N= 20 δείγματα) αλλά και τα αποτελέσματα των μετρήσεων για όλες τις ενώσεις ανεξαιρέτως ήταν αρκετά ακριβή (precise), ασχέτως της ορθότητας (accurate or non-accurate) υπερκαλύπτοντας το αντίστοιχο κριτήριο που ακολουθήθηκε (Sante/ Sanco). Η τρίτη προϋπόθεση καλύφθηκε πλήρως.

Χρησιμοποιήθηκε η πολυμεταβλητή ανάλυση διακύμανσης (MANOVA, Multivariate Analysis of Variance), για να αναλυθούν τα δεδομένα και να εντοπιστούν τυχόν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των διαφορετικών μεθόδων συνολικά και η ανάλυση διακύμανσης (ANOVA) για κάθε ουσία ξεχωριστά. Η MANOVA αποτελεί προέκταση της απλής, μονομεταβλητής ανάλυσης διακύμανσης/συνδιακύμανσης, ως εξής: στο μοντέλο περιλαμβάνονται περισσότερες από μία εξαρτημένες μεταβλητές, οι οποίες εκφράζονται, βεβαίως, με αριθμητικά δεδομένα. Η πολυμεταβλητή ανάλυση διακύμανσης δημιουργεί μία νέα εξαρτημένη μεταβλητή, με βάση το γραμμικό συνδυασμό όλων των εξαρτημένων μεταβλητών του μοντέλου, η οποία μεγιστοποιεί κατά το δυνατόν τις διαφορές των μέσων όρων μεταξύ των ομάδων-επιπέδων της ανεξάρτητης μεταβλητής. Έτσι, η MANOVA πραγματοποιεί ελέγχους των διαφορών των μέσων όρων σε δύο επίπεδα:

- το πολυμεταβλητό επίπεδο (multivariate tests), όπου εξετάζεται η επίδραση της ανεξάρτητης μεταβλητής πάνω στο γραμμικό συνδυασμό όλων των εξαρτημένων μεταβλητών, συγχρόνως.

και

- το μονομεταβλητό επίπεδο (univariate tests ή between-subjects effects), όπου εξετάζεται η επίδραση της ανεξάρτητης μεταβλητής πάνω σε καθεμιά εξαρτημένη μεταβλητή χωριστά.

8.4.1.1 *PostHoc*, κριτήρια πολλαπλών συγκρίσεων

Σε όλα τα αποτελέσματα των ANOVA και MANOVA έχει συμπεριληφθεί το κριτήριο Bonferroni. Το κριτήριο Bonferroni, αναπροσαρμόζει το επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας ανάλογα με τον αριθμό των συγκρινόμενων ζευγών. Εάν το επίπεδο για το σύνολο των τεστ είναι $\alpha=0,05$, τότε το κριτήριο Bonferroni θα ελέγξει κάθε υπόθεση ξεχωριστά με επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας $0,05/m$ (m =αριθμός συγκρινόμενων ζευγών).

Εναλλακτικά θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί το κριτήριο *Scheffé*. Αυτό υποθέτει ότι επιθυμείται να ελεγχθούν όλα τα πιθανά ζεύγη μέσω των όρων, καθώς και όλοι οι πιθανοί συνδυασμοί τους. Είναι αρκετά συντηρητικό τεστ και δεν προτιμήθηκε έναντι του κριτηρίου Bonferroni.

Πρόγραμμα ανάλυσης δεδομένων

Οι στατιστικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με την βοήθεια του στατιστικού προγράμματος SAS 9.4 (SAS Institute Inc., Cary, NC,USA) και τα αποτελέσματα αυτών φαίνονται παρακάτω :

8.4.2 Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης

8.4.2.1 Πολυμεταβλητή ανάλυση διακύμανσης MANOVA

Αποτελέσματα Πολυμεταβλητής Ανάλυσης Διακύμανσης MANOVA

Characteristic Roots and Vectors of: E Inverse * H, where
H = Anova SSCP Matrix for Method
E = Error SSCP Matrix

Characteristic Root	Percent	Characteristic Vector V'EV=I																	
		BP	2,6-DIPN	2,7-DIPN	m-TPH	ANY	ANA	FL	PH	ANTH	FLAN	PY	BAN	CH	B[a]P	DBP	DEHP	DEHA	BBP
9913.80265	53.98	-0.01539151	-0.03004437	-0.08096056	0.01528993	0.07040490	0.07527580	-0.01317979	0.08590929	-0.07558255	0.02885287	-0.07473641	0.09296744	0.00179535	0.02678732	-0.03958952	-0.10569523	0.03847371	-0.00071970
6345.10366	34.55	0.03266714	-0.00455020	0.00042057	0.01204316	-0.00109322	-0.06411622	0.04770500	-0.00005654	-0.04009615	0.07602746	0.04134426	0.02442326	0.06248435	-0.03311467	-0.03350733	-0.08614765	-0.03819375	0.00360515
2105.38961	11.46	-0.01503102	-0.04780591	-0.02872624	-0.03591345	0.01372372	0.03648451	0.09790171	0.00939838	0.02684894	0.01668277	-0.04105503	-0.00665983	0.02155267	-0.02334431	-0.02847842	0.08425594	-0.04258908	-0.03515589
0.00000	0.00	-0.04290137	0.01200187	0.00723869	0.00177386	-0.04972897	-0.06076767	0.04368473	0.05506225	0.01155127	-0.15386394	0.01138150	0.03203693	0.00732893	0.02380583	0.00758032	0.05880721	0.01400553	0.02135755
0.00000	0.00	-0.02717179	0.00628367	-0.01575752	-0.00737978	-0.02908318	0.01035657	0.01428948	0.01735196	-0.03166606	-0.04725814	0.11997302	-0.00176518	-0.00040499	-0.00131657	-0.00042588	-0.00325433	-0.00077484	-0.00118632
0.00000	0.00	-0.00502463	-0.03818281	-0.02322539	0.00401635	0.01963847	-0.03362713	0.01272748	-0.01639117	-0.03077356	0.04059971	0.00445922	-0.00675363	-0.00652920	-0.03791482	0.02027885	-0.02346017	0.12351113	-0.00155605
0.00000	0.00	-0.00921761	0.00625059	-0.00056522	0.00681430	-0.01959402	-0.01426412	-0.03658971	-0.02755599	-0.08243012	0.01215460	0.02857359	0.04080194	-0.02182424	-0.03264026	0.16048592	-0.00727609	-0.00060649	-0.00257350
0.00000	0.00	-0.00015021	0.02321152	0.01858506	-0.01350602	-0.02368388	-0.00332426	-0.03892791	-0.05871312	0.03981775	0.00124599	-0.00118368	-0.04635450	0.11888683	-0.00443439	0.00192318	-0.00894537	-0.00074721	-0.00317063
0.00000	0.00	0.03864816	-0.03999409	-0.01041608	-0.07554450	-0.05683336	0.01289945	-0.01976421	0.00135929	0.00991365	-0.02988324	-0.01976187	-0.00523641	-0.01606775	-0.00670015	0.06019147	-0.00344366	0.03076600	0.13054864
0.00000	0.00	0.02609743	0.02159646	0.06079464	-0.05551589	-0.07865451	0.01762933	0.00045509	0.00076077	0.00050567	-0.00226527	0.00000278	0.00031486	-0.00007009	0.00058742	-0.00034904	0.00093099	0.00000000	0.00000000
0.00000	0.00	-0.02493572	0.01136862	-0.01687261	0.04996378	-0.09141279	0.01993960	-0.02657075	0.04764889	0.04339420	-0.03139019	0.00102831	0.00752174	-0.00091988	0.00675702	-0.00488433	0.01302806	0.00000000	0.00000000
0.00000	0.00	-0.00054602	-0.02116046	0.00023749	-0.00274884	-0.02338910	-0.00058440	-0.08092888	-0.02886524	0.04292048	0.00421293	0.03592921	0.09211756	0.00111726	-0.00812486	0.00595855	-0.01589335	0.00000000	0.00000000
0.00000	0.00	-0.00436752	-0.03117340	-0.00995313	-0.03605944	-0.04227894	-0.00944715	0.01609480	0.00024891	-0.05178983	0.05900412	0.01699895	0.00635154	-0.00331726	0.10343745	0.00756383	-0.02017516	0.00000000	0.00000000
0.00000	0.00	-0.10388124	0.07100622	0.00467456	0.02622835	-0.00391016	-0.00661123	0.00670630	-0.01932495	-0.00743029	0.04128033	0.00253736	-0.00240200	0.00090573	-0.00017456	0.00687210	-0.01833008	0.00000000	0.00000000
0.00000	0.00	-0.00524251	-0.03211536	-0.00247434	-0.05532180	0.02967476	-0.02265966	-0.03146491	0.08128183	-0.01246364	0.06613096	0.00396396	-0.00375249	0.00141496	-0.00027270	0.01073584	-0.02863593	0.00000000	0.00000000
0.00000	0.00	-0.01359746	0.00135802	0.00258074	0.04160043	0.01325846	-0.00958435	-0.02339686	0.00321628	-0.11795589	0.02302992	-0.01907568	0.01805802	-0.00680917	0.00131230	-0.05166381	0.13780389	0.00000000	0.00000000
0.00000	0.00	-0.03911502	-0.05593184	0.05093672	0.03375289	-0.00009160	-0.00113716	0.00350837	0.00182001	0.00458904	-0.00880158	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000
0.00000	0.00	-0.02053989	-0.01669041	0.07429528	-0.00755847	-0.01383000	0.00113904	-0.00351418	-0.00182303	-0.00459664	0.00881615	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000

MANOVA Test Criteria and F Approximations for the Hypothesis of No Overall Method Effect
H = Anova SSCP Matrix for Method
E = Error SSCP Matrix

S=3 M=7 N=28.5

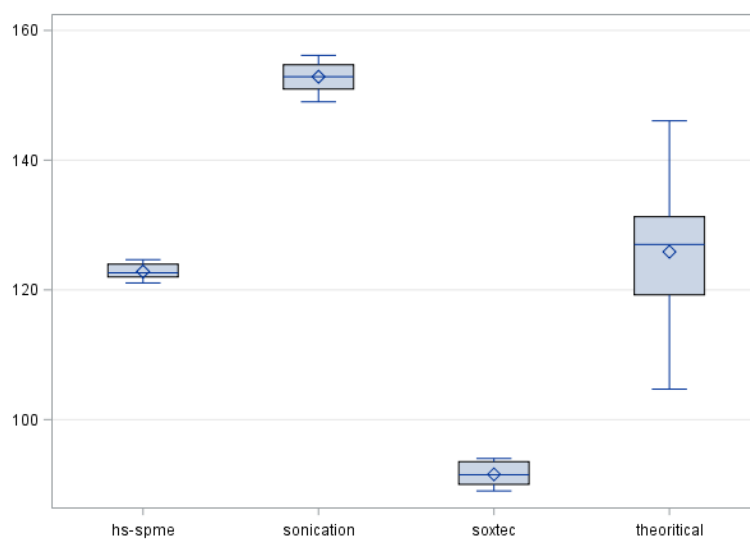
Statistic	Value	F Value	Num DF	Den DF	Pr > F
Wilks' Lambda	0.000000	17675.4	54	176.61	<.0001
Pillai's Trace	2.999267	13863.1	54	183	<.0001
Hotelling-Lawley Trace	18364.295931	19664.7	54	140.37	<.0001
Roy's Greatest Root	9913.802652	33596.8	18	61	<.0001

NOTE: F Statistic for Roy's Greatest Root is an upper bound.

Από τα αποτελέσματα των παραπάνω τεστ πολυμεταβλητών ($p < 0001$) και ιδιαίτερα της τιμής Pillai's Trace [καθώς είναι «εύρωστη» (robust) όταν τα μεγέθη των δειγμάτων είναι ίσα)] προκύπτει ότι παράγεται σημαντική στατιστικά πληροφορία για τυχόν επίδραση των παραγόντων στις μεταβλητές. Έτσι, προχωρήσαμε σε ατομικούς ελέγχους των μεταβλητών.

8.4.2.2 Μεταβλητή ανάλυση διακύμανσης ANOVA

Οι 18 ενώσεις που ανιχνεύθηκαν και από τις τρεις μεθόδους είναι οι BP, 2,6-DiPN, 2,7-DiPN, m-TPH, ANY, ANA, FL, PH, ANTH, FLAN, PY, BAN, CH, B[a]P, DBP, DEHP, DEHA και BBP.

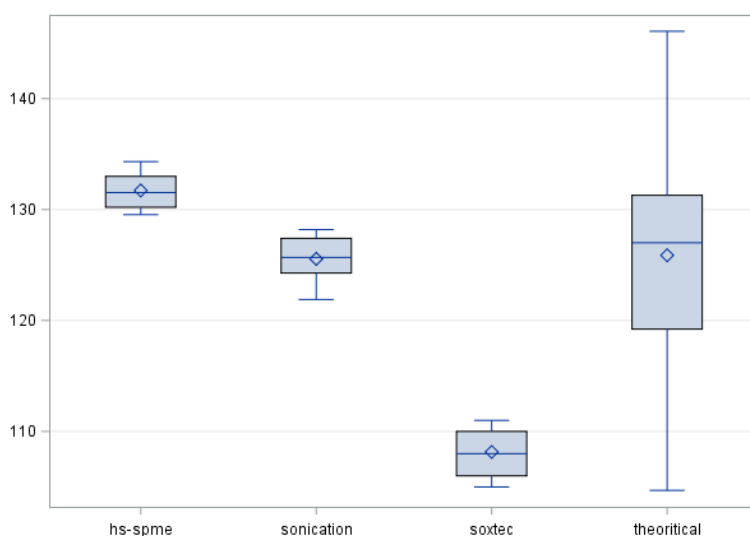


Διάγραμμα 58. Απεικόνιση της μονομεταβλητής ανάλυσης διακύμανσης τιμών των μεθόδων εκχύλισης και της θεωρητικής για την ένωση BP.

Πίνακας 73. Ομαδοποίηση των μεθόδων βάση των στατιστικών διαφορών για την ένωση BP.

Μέθοδος εκχύλισης	Μέση τιμή είκοσι μετρήσεων	Ομαδοποίηση
UAE	152,864	A
Θεωρητικά υπολογισμένες τιμές	125,877	B
HS-SPME	122,828	B
Soxtec	91,550	C

Για την ένωση BP η HS-SPME μέθοδος δείχνει να συμπίπτει με την θεωρητική προσέγγιση, καθώς δίνονται ομαδοποιημένες. Το 99% των τιμών της HS-SPME φαίνεται να κατανέμεται καλύτερα από την αντίστοιχη κατανομή του εύρους του 25% των τιμών της θεωρητικής. Οι μέθοδοι UAE και Soxtec παρουσιάζουν σημαντικά στατιστικές διαφορές σε σχέση με τη θεωρητική, αλλά φαίνεται ότι η κατανομή των τιμών είναι καλύτερη της θεωρητικής. (Διάγραμμα 58, Πίνακας 73).

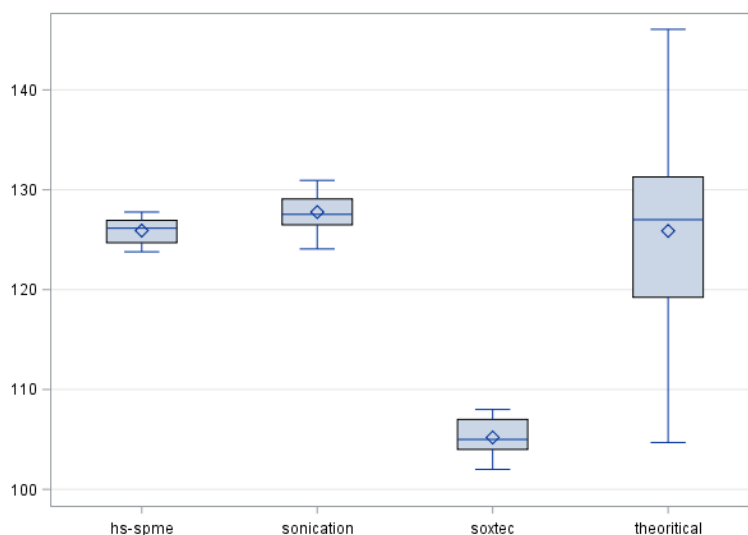


Διάγραμμα 59. Απεικόνιση της μονομεταβλητής ανάλυσης διακύμανσης τιμών των μεθόδων εκχύλισης και της θεωρητικής για την ένωση 2,6-DiPN.

Πίνακας 74. Ομαδοποίηση των μεθόδων βάση των στατιστικών διαφορών για την ένωση 2,6-DiPN.

Μέθοδος εκχύλισης	Μέση τιμή είκοσι μετρήσεων	Ομαδοποίηση
HS-SPME	131.723	A
Θεωρητικά υπολογισμένες τιμές	125.877	B
UAE	125.553	B
Soxtec	108.150	C

Για την ένωση 2,6-DiPN η UAE δείχνει να συμπίπτει με την θεωρητική προσέγγιση, καθώς δίνονται ομαδοποιημένες. Το 99% των τιμών της εκχύλισης με υπερήχους φαίνεται να κατανέμεται καλύτερα από την αντίστοιχη κατανομή του εύρους του 25% των τιμών της θεωρητικής. Η HS-SPME παρουσιάζει μικρό εύρος κατανομής των τιμών, το οποίο είναι σχεδόν εντός του εύρους του 25% των τιμών της θεωρητικής. Διαφέρουν σημαντικά οι μέσες τιμές και οι διάμεσοι. Η Soxtec παρουσιάζει μεν σημαντικές στατιστικές διαφορές σε σχέση με τη θεωρητική, αλλά φαίνεται ότι η κατανομή των τιμών είναι καλύτερη. Το εύρος κατανομής του 99% των τιμών της Soxtec βρίσκεται εντός του εύρους κατανομής του 99% των τιμών της θεωρητικής (Διάγραμμα 59, Πίνακας 74).



Διάγραμμα 60. Απεικόνιση της μονομεταβλητής ανάλυσης διακύμανσης τιμών των μεθόδων εκχύλισης και της θεωρητικής για την ένωση 2,7-DiPN

Πίνακας 75. Ομαδοποίηση των μεθόδων βάση των στατιστικών διαφορών για την ένωση 2,7-DiPN

Μέθοδος εκχύλισης	Μέση τιμή είκοσι μετρήσεων	Ομαδοποίηση
UAE	127,765	A
HS-SPME	125,911	A
Θεωρητικά υπολογισμένες τιμές	125,877	A
Soxtec	105,200	B

Για την ένωση 2,7-DiPN οι UAE και HS-SPME φαίνεται ότι συμπίπτουν με την θεωρητική προσέγγιση στατιστικά, καθώς δίνονται ομαδοποιημένες. Το 99% των τιμών των δύο

μεθόδων φαίνεται να κατανέμεται καλύτερα από την αντίστοιχη κατανομή του εύρους του 25% των τιμών της θεωρητικής. Η soxtec παρουσιάζει σημαντικές στατιστικές διαφορές σε σχέση με τη θεωρητική (Διάγραμμα 60, Πίνακας 75).

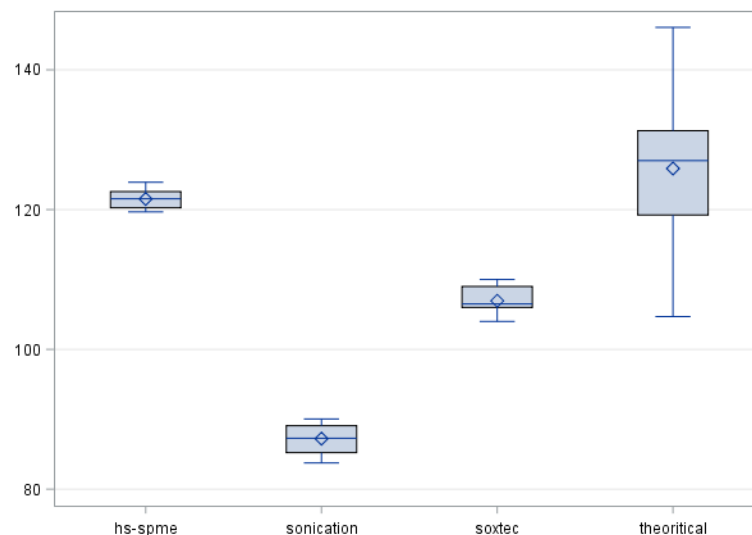


Διάγραμμα 61. Απεικόνιση της μονομεταβλητής ανάλυσης διακύμανσης τιμών των μεθόδων εκχύλισης και της θεωρητικής για την ένωση m-TPH.

Πίνακας 76. Ομαδοποίηση των μεθόδων βάση των στατιστικών διαφορών για την ένωση m-TPH

Μέθοδος εκχύλισης	Μέση τιμή είκοσι μετρήσεων	Ομαδοποίηση
UAE	156,868	A
HS-SPME	132,662	B
Θεωρητικά υπολογισμένες τιμές	125,877	C
Soxtec	87,350	D

Για την ένωση m-TPH καμμία από τις μεθόδους δεν ομαδοποιείται με τη θεωρητική προσέγγιση. Μόνο η HS-SPME φαίνεται να έχει τις μικρότερες στατιστικές διαφορές. Το εύρος κατανομής των τιμών είναι πολύ μικρό και σχεδόν είναι μέσα στο εύρος κατανομής του 25% των τιμών της θεωρητικής. Πολύ μικρό είναι το εύρος κατανομής και των τιμών για τη Soxtec (Διάγραμμα 61, Πίνακας 76).

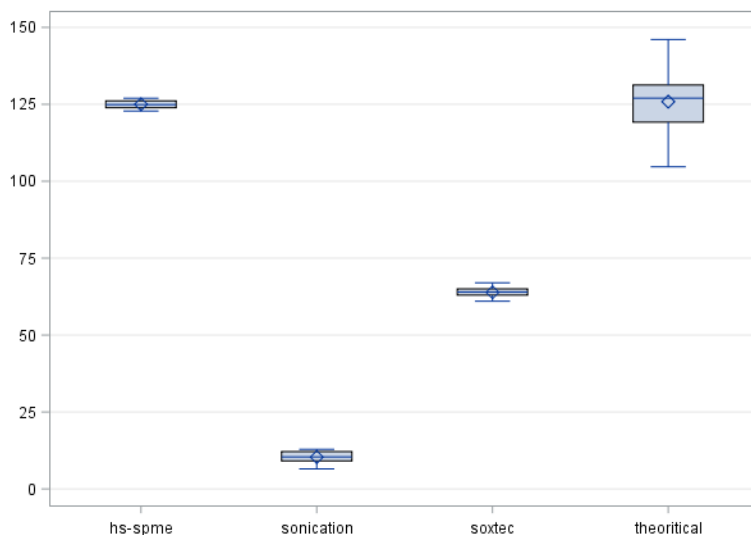


Διάγραμμα 62. Απεικόνιση της μονομεταβλητής ανάλυσης διακύμανσης τιμών των μεθόδων εκχύλισης και της θεωρητικής για την ένωση ANY.

Πίνακας 77. Ομαδοποίηση των μεθόδων βάση των στατιστικών διαφορών για την ένωση ANY.

Μέθοδος εκχύλισης	Μέση τιμή είκοσι μετρήσεων	Ομαδοποίηση
Θεωρητικά υπολογισμένες τιμές	125,877	A
HS-SPME	121,522	A
Soxtec	106,950	B
UAE	87,228	C

Για την ένωση ANY η HS-SPME φαίνεται να πλησιάζει με την θεωρητική προσέγγιση, καθώς δίνονται ομαδοποιημένες. Το 99% των τιμών της HS-SPME φαίνεται να κατανέμεται καλύτερα από την αντίστοιχη κατανομή του εύρους του 25% των τιμών της θεωρητικής. Η Soxtec παρουσιάζει μικρό εύρος κατανομής των τιμών, το οποίο είναι σχεδόν εντός του εύρους του 99% των τιμών της θεωρητικής. Διαφέρουν όμως σημαντικά οι μέσες τιμές και οι διάμεσοι. Η UAE παρουσιάζει σημαντικές στατιστικές διαφορές σε σχέση με τη θεωρητική (Διάγραμμα 62, Πίνακας 77).



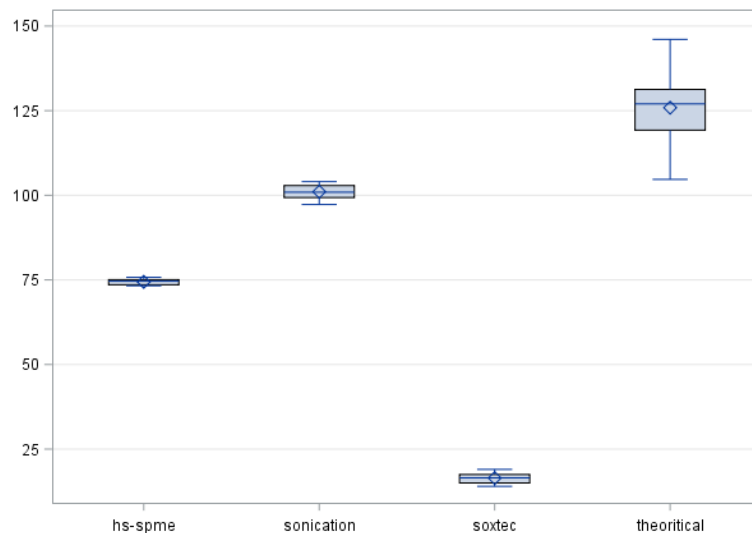
Διάγραμμα 63. Απεικόνιση της μονομεταβλητής ανάλυσης διακύμανσης τιμών των μεθόδων εκχύλισης και της θεωρητικής για την ένωση ANA.

Πίνακας 78. Ομαδοποίηση των μεθόδων βάσει των στατιστικών διαφορών για την ένωση ANA.

Μέθοδος εκχύλισης	Μέση τιμή είκοσι μετρήσεων	Ομαδοποίηση
Θεωρητικά υπολογισμένες τιμές	125,877	A
HS-SPME	125,011	A
Soxtec	63,900	B
UAE	10,334	C

Για την ένωση ANA η HS-SPME δείχνει να συμπίπτει με την θεωρητική προσέγγιση. Το 99% των τιμών της HS-SPME φαίνεται να κατανέμεται καλύτερα από την αντίστοιχη κατανομή του εύρους του 25% των τιμών της θεωρητικής. Οι δύο άλλες μέθοδοι διαφέρουν σημαντικά στατιστικά με τη θεωρητική (Διάγραμμα 63, Πίνακας 78).

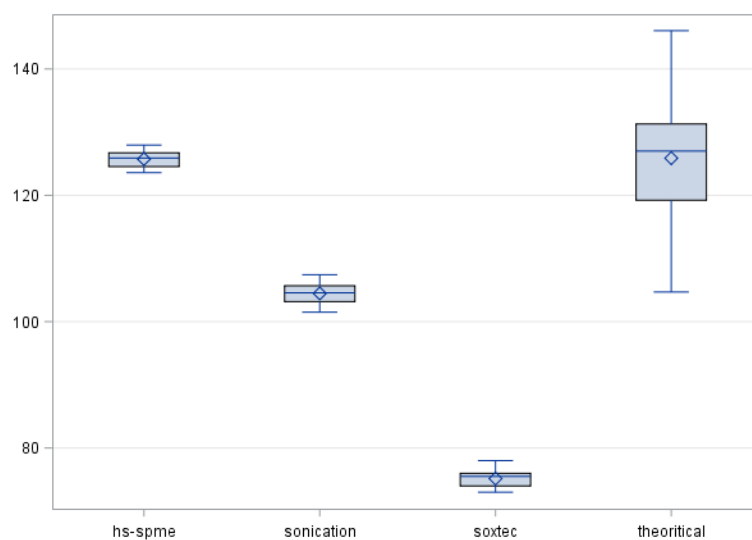
Για την ένωση FL καμία μέθοδος δεν ομαδοποιείται στατιστικά με τη θεωρητική. Πιο κοντινή μέση τιμή στη θεωρητική έχει η μέθοδος UAE (Διάγραμμα 64, Πίνακας 79).



Διάγραμμα 64. Απεικόνιση της μονομεταβλητής ανάλυσης διακύμανσης τιμών των μεθόδων εκχύλισης και της θεωρητικής για την ένωση FL.

Πίνακας 79. Ομαδοποίηση των μεθόδων βάση των στατιστικών διαφορών για την ένωση FL.

Μέθοδος εκχύλισης	Μέση τιμή είκοσι μετρήσεων	Ομαδοποίηση
Θεωρητικά υπολογισμένες τιμές	125,877	A
UAE	101,050	B
HS-SPME	74,416	C
Soxtec	16,450	D

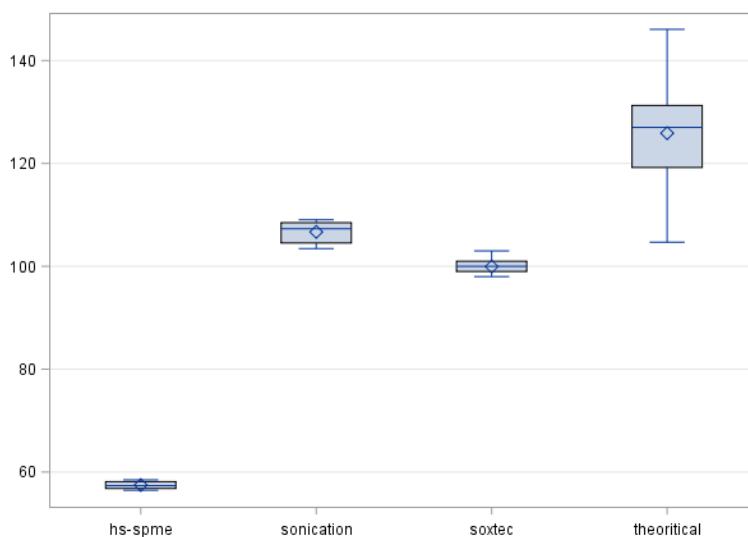


Διάγραμμα 65. Απεικόνιση της μονομεταβλητής ανάλυσης διακύμανσης τιμών των μεθόδων εκχύλισης και της θεωρητικής για την ένωση PH.

Πίνακας 80. Ομαδοποίηση των μεθόδων βάση των στατιστικών διαφορών για την ένωση PH.

Μέθοδος εκχύλισης	Μέση τιμή είκοσι μετρήσεων	Ομαδοποίηση
Θεωρητικά υπολογισμένες τιμές	125,877	A
HS-SPME	125,740	A
UAE	104,473	B
Soxtec	75,150	C

Για την ένωση PH η HS-SPME δείχνει να συμπίπτει με την θεωρητική προσέγγιση. Το 99% των τιμών της HS-SPME φαίνεται να κατανέμεται καλύτερα από την αντίστοιχη κατανομή του εύρους του 25% των τιμών της θεωρητικής. Οι άλλες δύο μέθοδοι διαφέρουν σημαντικά στατιστικά με τη θεωρητική (Διάγραμμα 65, Πίνακας 80).

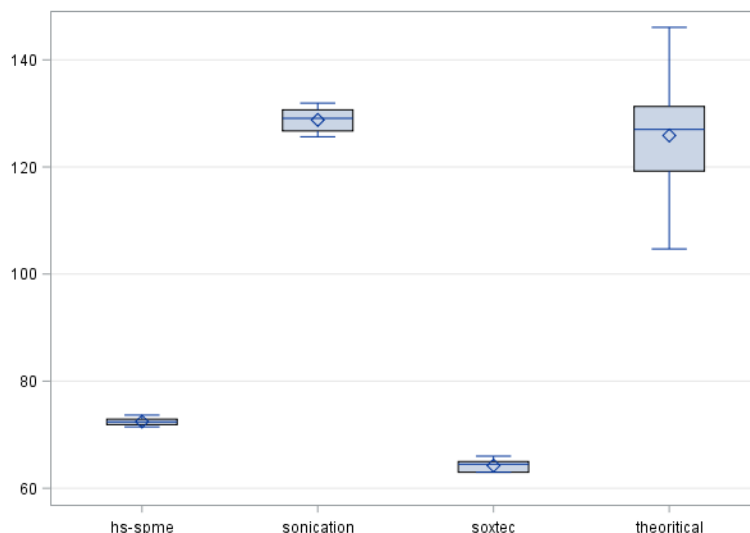


Διάγραμμα 66. Απεικόνιση της μονομεταβλητής ανάλυσης διακύμανσης τιμών των μεθόδων εκχύλισης και της θεωρητικής για την ένωση ANTH.

Πίνακας 81. Ομαδοποίηση των μεθόδων βάση των στατιστικών διαφορών για την ένωση ANTH.

Μέθοδος εκχύλισης	Μέση τιμή είκοσι μετρήσεων	Ομαδοποίηση
Θεωρητικά υπολογισμένες τιμές	125,877	A
UAE	106,699	B
Soxtec	99,950	C
HS-SPME	57,474	D

Για την ένωση ANTH και οι τρεις πειραματικές μέθοδοι διαφέρουν σημαντικά στατιστικά από τη θεωρητική και δεν μπορούν να ομαδοποιηθούν (Πίνακας 81). Η πιο κοντινή στατιστικά είναι η UAE (Διάγραμμα 66).

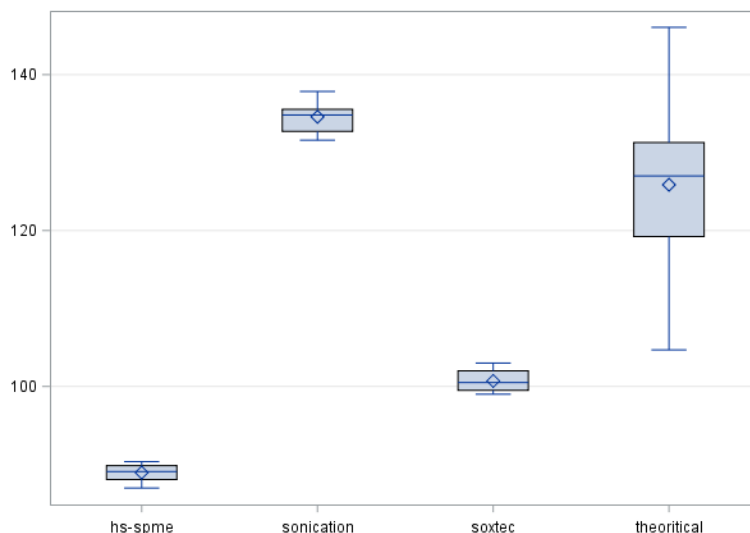


Διάγραμμα 67. Απεικόνιση της μονομεταβλητής ανάλυσης διακύμανσης τιμών των μεθόδων εκχύλισης και της θεωρητικής για την ένωση FLAN.

Πίνακας 82. Ομαδοποίηση των μεθόδων βάση των στατιστικών διαφορών για την ένωση FLAN.

Μέθοδος εκχύλισης	Μέση τιμή είκοσι μετρήσεων	Ομαδοποίηση
UAE	128,779	A
Θεωρητικά υπολογισμένες τιμές	125,877	A
HS-SPME	72,445	B
Soxtec	64,250	C

Για την ένωση FLAN η UAE δείχνει να πλησιάζει την θεωρητική προσέγγιση. Το 99% των τιμών της UAE φαίνεται να κατανέμεται καλύτερα από την αντίστοιχη κατανομή του εύρους του 25% των τιμών της θεωρητικής. Οι άλλες δύο μέθοδοι διαφέρουν σημαντικά στατιστικά με τη θεωρητική (Διάγραμμα 67, Πίνακας 82).



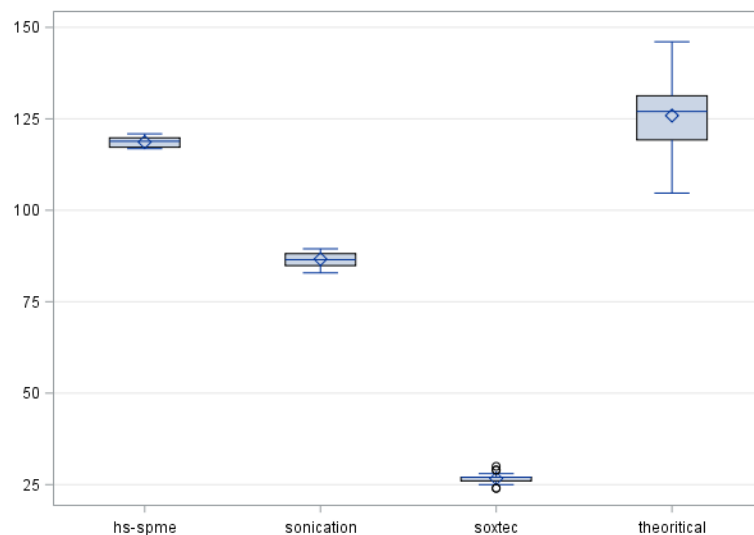
Διάγραμμα 68. Απεικόνιση της μονομεταβλητής ανάλυσης διακύμανσης τιμών των μεθόδων εκχύλισης και της θεωρητικής για την ένωση PY.

Πίνακας 83. Ομαδοποίηση των μεθόδων βάση των στατιστικών διαφορών για την ένωση PY.

Μέθοδος εκχύλισης	Μέση τιμή είκοσι μετρήσεων	Ομαδοποίηση
UAE	134,586	A
Θεωρητικά υπολογισμένες τιμές	125,877	B
Soxtec	100,700	C
HS-SPME	88,951	D

Για την ένωση PY και οι τρεις πειραματικές μέθοδοι διαφέρουν σημαντικά στατιστικά από τη θεωρητική. Η πιο κοντινή στατιστικά είναι η UAE, της οποίας το εύρος διακύμανσης των τιμών είναι μέσα στο 99% του εύρους των τιμών της θεωρητικής προσέγγισης (Διάγραμμα 68, Πίνακας 83).

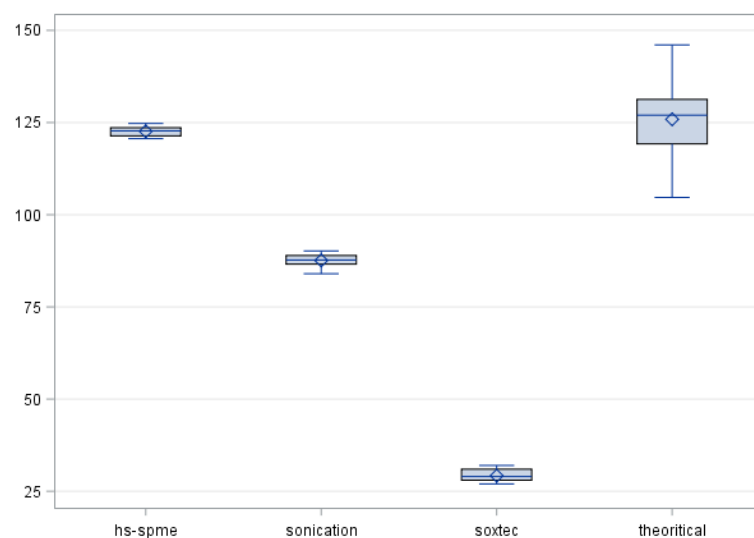
Για την ένωση BAN οι πειραματικές μέθοδοι UAE και Soxtec διαφέρουν σημαντικά στατιστικά από τη θεωρητική. Η HS-SPME δεν ομαδοποιείται με την θεωρητική, ώστε να θεωρηθούν στατιστικά κοντά, παρόλα αυτά έχει πολύ μικρή διακύμανση το εύρος του 99% των τιμών και είναι μέσα στο εύρος διακύμανσης το 25% των τιμών της θεωρητικής προσέγγισης (Διάγραμμα 69, Πίνακας 84).



Διάγραμμα 69. Απεικόνιση της μονομεταβλητής ανάλυσης διακύμανσης τιμών των μεθόδων εκχύλισης και της θεωρητικής για την ένωση BAN.

Πίνακας 84. Ομαδοποίηση των μεθόδων βάση των στατιστικών διαφορών για την ένωση BAN.

Μέθοδος εκχύλισης	Μέση τιμή είκοσι μετρήσεων	Ομαδοποίηση
Θεωρητικά υπολογισμένες τιμές	125,877	A
HS-SPME	118,643	B
UAE	86,643	C
Soxtec	26,650	D

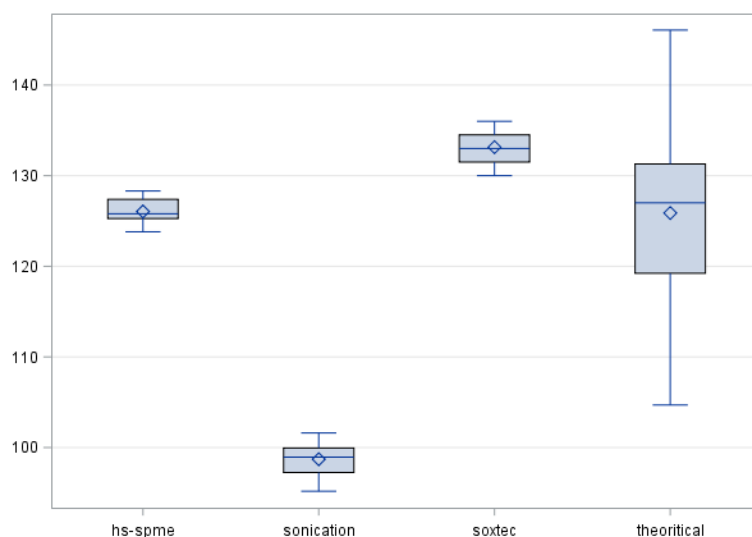


Διάγραμμα 70. Απεικόνιση της μονομεταβλητής ανάλυσης διακύμανσης τιμών των μεθόδων εκχύλισης και της θεωρητικής για την ένωση CH.

Πίνακας 85. Ομαδοποίηση των μεθόδων βάση των στατιστικών διαφορών για την ένωση CH.

Μέθοδος εκχύλισης	Μέση τιμή είκοσι μετρήσεων	Ομαδοποίηση
Θεωρητικά υπολογισμένες τιμές	125,877	A
HS-SPME	122,625	A
UAE	87,607	B
Soxtec	29,200	C

Για την ένωση CH η HS-SMPE δείχνει να συμπίπτει με την θεωρητική προσέγγιση. Το 99% των τιμών της HS-SPME φαίνεται να κατανέμεται καλύτερα από την αντίστοιχη κατανομή του εύρους του 25% των τιμών της θεωρητικής. Οι άλλες δύο πειραματικές μέθοδοι διαφέρουν σημαντικά στατιστικά με τη θεωρητική (Διάγραμμα 70, Πίνακας 85).

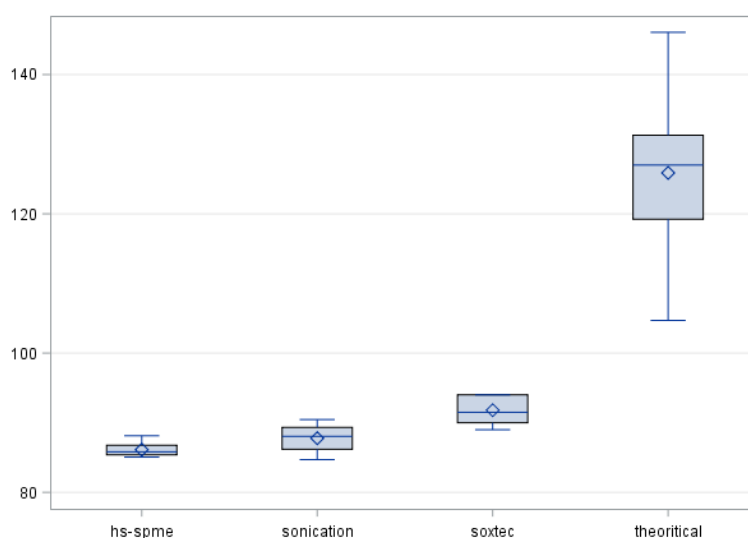


Διάγραμμα 71. Απεικόνιση της μονομεταβλητής ανάλυσης διακύμανσης τιμών των μεθόδων εκχύλισης και της θεωρητικής για την ένωση B[a]P.

Πίνακας 86. Ομαδοποίηση των μεθόδων βάση των στατιστικών διαφορών για την ένωση B[a]P.

Μέθοδος εκχύλισης	Μέση τιμή είκοσι μετρήσεων	Ομαδοποίηση
Soxtec	133,150	A
HS-SPME	126,041	B
Θεωρητικά υπολογισμένες τιμές	125,877	B
UAE	98,706	C

Για την ένωση B[a]P η HS-SPME δείχνει να συμπίπτει με την θεωρητική προσέγγιση, καθώς δίνονται ομαδοποιημένες. Το 99% των τιμών της HS-SPME φαίνεται να κατανέμεται καλύτερα από την αντίστοιχη κατανομή του εύρους του 25% των τιμών της θεωρητικής. Η UAE δεν ομαδοποιείται με αυτές τις δύο στατιστικά και παρουσιάζει μικρό εύρος κατανομής των τιμών. Η Soxtec παρουσιάζει σημαντικές στατιστικές διαφορές σε σχέση με τη θεωρητική (Διάγραμμα 71, Πίνακας 86).

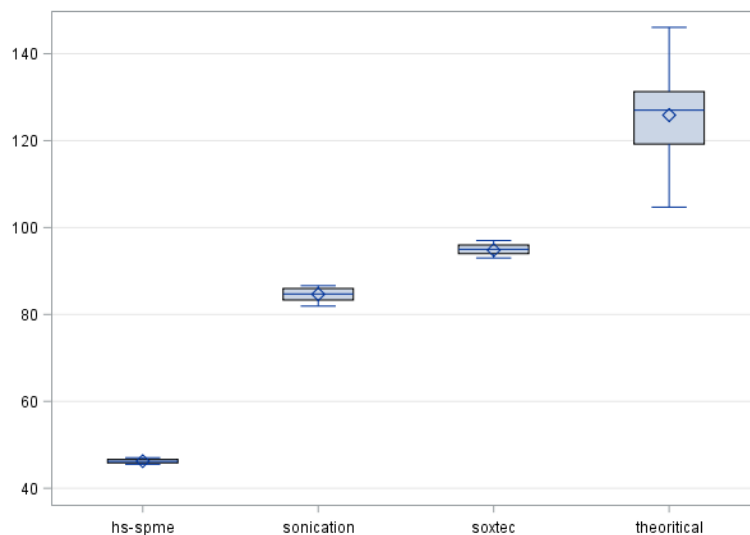


Διάγραμμα 72. Απεικόνιση της μονομεταβλητής ανάλυσης διακύμανσης τιμών των μεθόδων εκχύλισης και της θεωρητικής για την ένωση DBP.

Πίνακας 87. Ομαδοποίηση των μεθόδων βάση των στατιστικών διαφορών για την ένωση DBP.

Μέθοδος εκχύλισης	Μέση τιμή είκοσι μετρήσεων	Ομαδοποίηση
Θεωρητικά υπολογισμένες τιμές	125,877	A
Soxtec	91,800	B
UAE	87,774	C B
HS-SPME	86,128	C

Για την ένωση DBP και οι τρεις πειραματικές μέθοδοι διαφέρουν σημαντικά από τη θεωρητική προσέγγιση (Διάγραμμα 72, Πίνακας 87).



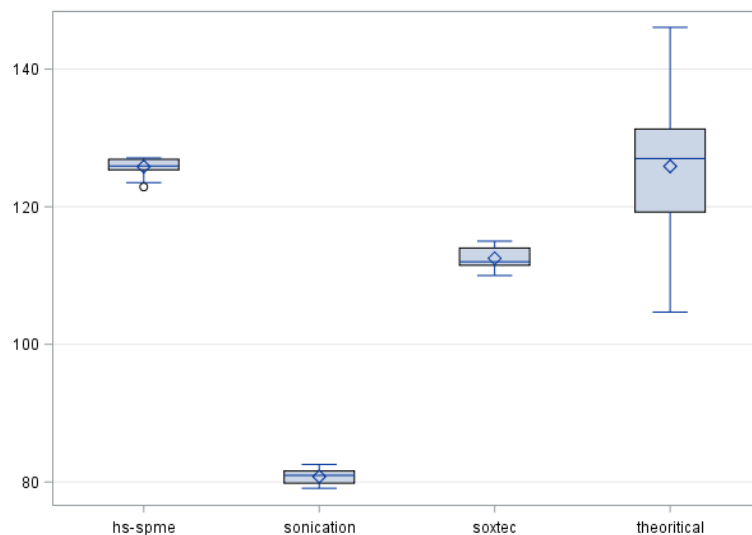
Διάγραμμα 73. Απεικόνιση της μονομεταβλητής ανάλυσης διακύμανσης τιμών των μεθόδων εκχύλισης και της θεωρητικής για την ένωση DEHP.

Πίνακας 88. Ομαδοποίηση των μεθόδων βάση των στατιστικών διαφορών για την ένωση DEHP.

Μέθοδος εκχύλισης	Μέση τιμή είκοσι μετρήσεων	Ομαδοποίηση
Θεωρητικά υπολογισμένες τιμές	125,877	A
Soxtec	94,800	B
UAE	84,648	C
HS-SPME	46,245	D

Για την ένωση DEHP και οι τρεις πειραματικές μέθοδοι διαφέρουν σημαντικά από τη θεωρητική προσέγγιση (Διάγραμμα 73, Πίνακας 88).

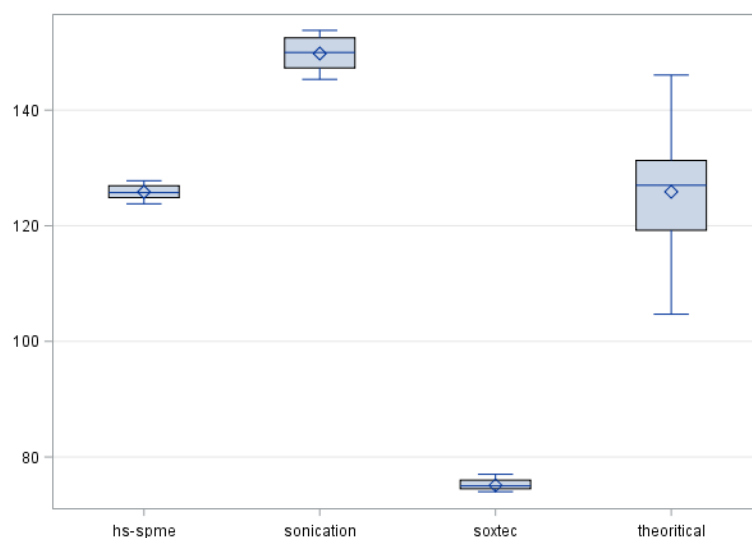
Για την ένωση DEHA η HS-SPME δείχνει να συμπίπτει με την θεωρητική προσέγγιση. Το 99% των τιμών της HS-SPME φαίνεται να κατανέμεται καλύτερα από την αντίστοιχη κατανομή του εύρους του 25% των τιμών της θεωρητικής. Η Soxtec διαφέρει στατιστικά από τη θεωρητική προσέγγιση, έχει όμως μικρό εύρος κατανομής των τιμών, το οποίο είναι εντός του εύρους της κατανομής του 99% των τιμών της δεύτερης. Η UAE διαφέρει σημαντικά στατιστικά με τη θεωρητική (Διάγραμμα 74, Πίνακας 89).



Διάγραμμα 74. Απεικόνιση της μονομεταβλητής ανάλυσης διακύμανσης τιμών των μεθόδων εκχύλισης και της θεωρητικής για την ένωση DEHA.

Πίνακας 89. Ομαδοποίηση των μεθόδων βάση των στατιστικών διαφορών για την ένωση DEHA.

Μέθοδος εκχύλισης	Μέση τιμή είκοσι μετρήσεων	Ομαδοποίηση
Θεωρητικά υπολογισμένες τιμές	125,877	A
HS-SPME	125,825	A
Soxtec	112,500	B
UAE	80,797	C



Διάγραμμα 75. Απεικόνιση της μονομεταβλητής ανάλυσης διακύμανσης τιμών των μεθόδων εκχύλισης και της θεωρητικής για την ένωση BBP.

Πίνακας 90. Ομαδοποίηση των μεθόδων βάση των στατιστικών διαφορών για την ένωση BBP.

Μέθοδος εκχύλισης	Μέση τιμή είκοσι μετρήσεων	Ομαδοποίηση
UAE	149,793	A
Θεωρητικά υπολογισμένες τιμές	125,877	B
HS-SPME	125,830	B
Soxtec	75,100	C

Για την ένωση BBP η HS-SPME δείχνει να συμπίπτει με την θεωρητική προσέγγιση. Το 99% των τιμών της HS-SPME φαίνεται να κατανέμεται καλύτερα από την αντίστοιχη κατανομή του εύρους του 25% των τιμών της θεωρητικής. Οι άλλες δύο πειραματικές μέθοδοι διαφέρουν σημαντικά στατιστικά από τη θεωρητική προσέγγιση (Διάγραμμα 75, Πίνακας 90).

Συνολικά επιβεβαιώνεται και στατιστικά ότι τα αποτελέσματα της HS-SPME είναι ικανοποιητικά καθώς από το σύνολο των 17 κοινών ενώσεων που ανιχνεύουν οι μέθοδοι, η κατανομή των τιμών συμπίπτει με τη θεωρητική προσέγγιση για τις 11 ενώσεις (BP, 2,7-DiPN, m-TPH, ANY, ANA, PH, BAN, CH, B[a]P, DEHA και BBP). Η αμέσως απόμνη καλύτερη μέθοδος είναι η UAE η οποία ικανοποιεί τη θεωρητική προσέγγιση μόλις σε 3 ενώσεις (2,6-DiPN, 2,7-DiPN και FLAN)

Στο σύνολό τους οι πειραματικές μέθοδοι παρουσιάζουν για τις ενώσεις μικρότερα εύρη κατανομών για το 99% των τιμών σε σχέση με τη θεωρητική προσέγγιση.

8.5 Συντελεστές διόρθωσης για τη μέθοδο HS-SPME

Έχοντας καταλήξει ότι η μέθοδος HS-SPME αποτελεί τη μέθοδο με την καλύτερη απόδοση, από τις τρεις που εφαρμόστηκαν, και λαμβάνοντας υπόψιν ότι παρουσιάζει πολύ καλή επαναληψιμότητα, όπως διαπιστώθηκε στο υποκεφάλαιο 9.3.3, μπορεί να χρησιμοποιηθούν συντελεστές διόρθωσης, προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η ακρίβεια των αποτελεσμάτων.

	Συντελεστές Διόρθωσης
BP	1,02
2,6-DiPN	0,95
2,7-DiPN	0,99
o-TPH	
m-TPH	0,94
NPH	2,71
ANY	1,03
ANA	1,00
FL	1,68
PH	0,99
ANTH	2,18
FLAN	1,73
PY	1,41
BAN	1,05
CH	1,02
B[b]FLAN	1,00
B[a]P	0,99
B[k]FLAN	
DOP	
DBP	1,45
DMP	
DEP	1,01
DEHP	2,70
DEHA	0,99
BBP	0,99

Οι συντελεστές διόρθωσης προέκυψαν ύστερα από τον υπολογισμό του μέσου όρου των τιμών 20 δειγμάτων που είχαν επιμολυνθεί και η τελική συγκέντρωση ήταν 125 µg/Kg.

8.6 Εφαρμογή της μεθόδου HS-SPME σε πραγματικά δείγματα.

Σε τρία εμπορικά διαθέσιμα ανακυκλωμένα χαρτόνια (R1, R2, R3) εφαρμόστηκε η μέθοδος HS-SPME με σκοπό να προσδιοριστούν ποιοτικά και ποσοτικά οι επιμολυντές που έχουν μελετηθεί. Για κάθε τύπο χαρτιού έγιναν 3 δοκιμές.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση των εξισώσεων που προκύπτουν από τις καμπύλες αναφοράς που έχουν κατασκευαστεί για διάφορα εύρη συγκεντρώσεων με τις απαραίτητες αναγωγές στα βάρη των μαζών των δειγμάτων που δοκιμάστηκαν.

Πίνακας 91. Αποτελέσματα για το χαρτόνι τύπου R1 με τη μέθοδο HS-SPME σε $\mu\text{g}/\text{Kg}$.

	$\mu\text{g}/\text{Kg}$					
	Δοκιμή 1	Δοκιμή 2	Δοκιμή 3	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση	Διορθωμένη τιμή
BP	24	22	24	23	1	24
2,6-DiPN	250	251	250	250	1	238
2,7-DiPN	141	139	144	141	2	140
o-TPH	10	13	9	11	2	
m-TPH	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
NPH	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
ANY	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
ANA	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
FL	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
PH	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
ANTH	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
FLAN	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
PY	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
BAN	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
CH	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
B[b]FLAN	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
B[a]P	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
B[k]FLAN	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
DOP	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
DBP	340	320	350	337	15	488
DMP	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
DEP	13	12	14	13	1	13
DEHP	138	141	138	139	2	375
DEHA	180	190	160	177	15	175
BBP	21	24	20	22	2	21

μ.α.: κάτω από το όριο ανίχνευσης

Στους Πίνακες 91 και 92 δίνονται οι συγκεντρώσεις των 9 επιμολυντών που προσδιορίστηκαν ποιοτικά και ποσοτικά στο ανακυκλωμένο χαρτόνι R1.

Οι τιμές των συγκεντρώσεων των επιμολυντών BP, m-TPH, DEHP, BBP, DBP είναι εντός των προτεινόμενων ορίων σύμφωνα με τον οδηγό «Industry Guideline for the Compliance of Paper & Board Materials and Articles for Food Contact», Μάρτιος 2012. Για τους υπόλοιπους 5 επιμολυντές δεν έχουν θεσπιστεί ακριβείς τιμές. Το ανακυκλωμένο χαρτόνι R1 φαίνεται να είναι απαλλαγμένο από επιμολυντές της ομάδας των PAH's.

Πίνακας 92. Αποτελέσματα για το χαρτόνι τύπου R1 με τη μέθοδο HS-SPME σε $\mu\text{g}/\text{dm}^2$.

$\times 10^{-2} \mu\text{g}/\text{dm}^2$						
	Δοκιμή 1	Δοκιμή 2	Δοκιμή 3	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση	Διορθωμένη τιμή
BP	9,5	8,6	9,6	9,2	0,6	9,4
2,6-DiPN	100,0	100,5	100,0	100,2	0,3	95,2
2,7-DiPN	56,5	55,6	57,5	56,5	0,9	56,0
o-TPH	4,0	5,2	3,6	4,3	0,8	
m-TPH	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
NPH	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.		μ.α.
ANY	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.		μ.α.
ANA	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.		μ.α.
FL	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.		μ.α.
PH	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.		μ.α.
ANTH	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.		μ.α.
FLAN	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.		μ.α.
PY	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.		μ.α.
BAN	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.		μ.α.
CH	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.		μ.α.
B[b]FLAN	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.		μ.α.
B[a]P	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.		μ.α.
B[k]FLAN	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.		μ.α.
DOP	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
DBP	136,0	128,0	140,0	134,7	6,1	195,3
DMP	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.		μ.α.
DEP	5,2	4,8	5,6	5,2	0,4	5,3
DEHP	55,0	56,5	55,0	55,5	0,9	149,9
DEHA	72,0	76,0	64,0	70,7	6,1	70,0
BBP	8,4	9,6	8,0	8,7	0,8	8,6

μ.α.: κάτω από το όριο ανίχνευσης

Στον Πίνακα 92 αναφέρονται οι τιμές και σε $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ όπως δίνονται οι παραμετρικές τιμές στον οδηγό.

Επομένως το ανακυκλωμένο χαρτόνι R1 μπορεί να θεωρηθεί κατάλληλο για εν δυνάμει χρήση σε άμεση επαφή με τρόφιμα.

Στο ανακυκλωμένο χαρτόνι R2 ανιχνεύθηκαν 12 επιμολυντές έναντι των 9 του R1. Οι 3 επιπλέον ανήκουν στην ομάδα των PAH's (ANY, PH και ANTH). Οι τιμές των BP, o-TPH,

DEHP, BBP, DBP, ANY, PH, και το άθροισμα των PAHs είναι εντός των προτεινόμενων ορίων ενώ για τους υπόλοιπους 5 επιμολυντές οι συγκεντρώσεις είναι εξαιρετικά χαμηλές (Πίνακες 93 και 94). Επομένως το ανακυκλωμένο χαρτόνι R2 μπορεί να θεωρηθεί κατάλληλο για χρήση σε άμεση επαφή με τρόφιμα.

Πίνακας 93. Αποτελέσματα για το χαρτόνι τύπου R2 με τη μέθοδο HS-SPME σε µg/Kg.

µg/Kg						
	Δοκιμή 1	Δοκιμή 2	Δοκιμή 3	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση	Διορθωμένη τιμή
BP	49	48	47	48	1	49
2,6-DiPN	439	405	416	420	17	399
2,7-DiPN	205	198	201	202	3	200
o-TPH	33	33	32	33	1	
m-TPH	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
NPH	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
ANY	31	31	29	30	1	31
ANA	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
FL	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
PH	19	18	18	18	1	18
ANTH	12	10	11	11	1	23
FLAN	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
PY	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
BAN	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
CH	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
B[b]FLAN	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
B[a]P	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
B[k]FLAN	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
DOP	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
DBP	111	107	110	109	2	158
DMP	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	
DEP	30	31	31	31	1	31
DEHP	198	187	182	189	8	510
DEHA	8	7	8	7	0	7
BBP	9	8	8	8	1	8

μ.α.: κάτω από το όριο ανίχνευσης

Πίνακας 94. Αποτελέσματα για το χαρτόνι τύπου R2 με τη μέθοδο HS-SPME σε $\mu\text{g}/\text{dm}^2$.

$\times 10^{-2} \mu\text{g}/\text{dm}^2$						
	Δοκιμή 1	Δοκιμή 2	Δοκιμή 3	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση	Διορθωμένη τιμή
BP	19,6	19,0	18,6	19,1	0,5	19,4
2,6-DiPN	175,7	162,0	166,4	168,0	7,0	159,6
2,7-DiPN	82,1	79,4	80,6	80,7	1,4	79,9
o-TPH	13,2	13,0	12,8	13,0	0,2	
m-TPH	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
NPH	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.		μ.α.
ANY	12,4	12,2	11,5	12,1	0,5	12,4
ANA	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.		μ.α.
FL	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.		μ.α.
PH	7,4	7,0	7,2	7,2	0,2	7,2
ANTH	4,6	4,0	4,2	4,3	0,3	9,4
FLAN	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.		μ.α.
PY	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.		μ.α.
BAN	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.		μ.α.
CH	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.		μ.α.
B[b]FLAN	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.		μ.α.
B[a]P	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.		μ.α.
B[k]FLAN	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.		μ.α.
DOP	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
DBP	44,3	42,6	44,0	43,6	0,9	63,3
DMP	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.		
DEP	12,0	12,6	12,2	12,2	0,3	12,4
DEHP	79,1	74,6	73,0	75,6	3,2	204,0
DEHA	3,1	2,8	3,0	3,0	0,1	3,0
BBP	3,6	3,1	3,1	3,3	0,3	3,2

μ.α.: κάτω από το όριο ανίχνευσης

Στο ανακυκλωμένο χαρτόνι R3 ανιχνεύθηκαν 11 επιμολυντές έναντι των 9 του R1 και των 12 του R2. Στο χαρτόνι αυτό οι δυο επιπλέον επιμολυντές, σε σχέση με το χαρτόνι R1, ανήκει στην ομάδα των PAH's και είναι ο ANY, που υπάρχει και στο R2 και το NPH. Οι τιμές των BP, o-TPH, DEHP, BBP, DBP και το άθροισμα των PAHs είναι εντός των προτεινόμενων ορίων ενώ για τους υπόλοιπους 5 επιμολυντές οι συγκεντρώσεις είναι εξαιρετικά χαμηλές (Πίνακες 95 και 96). Επομένως και το ανακυκλωμένο χαρτόνι R3 μπορεί να θεωρηθεί κατάλληλο για χρήση σε άμεση επαφή με τρόφιμα.

Πίνακας 95. Αποτελέσματα για το χαρτόνι τύπου R3 με τη μέθοδο HS-SPME σε µg/Kg.

	µg/Kg					
	Δοκιμή 1	Δοκιμή 2	Δοκιμή 3	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση	Διορθωμένη τιμή
BP	22	20	19	21	1	21
2,6-DiPN	174	177	171	174	3	165
2,7-DiPN	97	91	92	93	3	92
o-TPH	9	10	13	11	2	
m-TPH	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
NPH	116	105	100	107	8	290
ANY	10	11	14	12	2	12
ANA	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
FL	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
PH	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	0	μ.α.
ANTH	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	0	μ.α.
FLAN	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
PY	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
BAN	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
CH	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
B[b]FLAN	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
B[a]P	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
B[k]FLAN	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
DOP	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
DBP	79	82	83	81	2	118
DMP	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	
DEP	11	10	12	11	1	11
DEHP	192	191	195	193	2	521
DEHA	25	29	26	27	2	26
BBP	31	28	30	30	2	29

μ.α.: κάτω από το όριο ανίχνευσης

Πίνακας 96. Αποτελέσματα για το χαρτόνι τύπου R3 με τη μέθοδο HS-SPME σε $\mu\text{g}/\text{dm}^2$.

	$\times 10^{-2} \mu\text{g}/\text{dm}^2$					
	Δοκιμή 1	Δοκιμή 2	Δοκιμή 3	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση	Διορθωμένη τιμή
BP	8,8	8,1	7,8	8,2	0,5	8,4
2,6-DiPN	69,4	70,6	68,6	69,5	1,0	66,1
2,7-DiPN	38,7	36,4	36,8	37,3	1,2	37,0
o-TPH	3,8	4,0	5,2	4,3	0,8	
m-TPH	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
NPH	46,5	42,2	40,1	42,9	3,3	116,3
ANY	4,1	4,5	5,7	4,8	0,8	4,9
ANA	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
FL	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
PH	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
ANTH	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
FLAN	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
PY	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
BAN	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
CH	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
B[b]FLAN	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
B[a]P	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
B[k]FLAN	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
DOP	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
DBP	31,5	32,8	33,2	32,5	0,9	47,2
DMP	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.	μ.α.
DEP	4,4	4,0	4,8	4,4	0,4	4,4
DEHP	76,9	76,4	78,2	77,2	0,9	208,4
DEHA	10,0	11,6	10,4	10,7	0,8	10,6
BBP	12,4	11,2	12,0	11,9	0,6	11,7

μ.α.: κάτω από το όριο ανίχνευσης

Συνοψίζοντας, παρατηρήθηκε ότι το χαρτόνι R1 περιείχε τους λιγότερους επιμολυντές (9), ακολουθεί το χαρτόνι R3 με δύο επιπλέον επιμολυντές, ενώ το χαρτόνι R2 περιείχε τους περισσότερους (12). Συγκρίνοντας τα χαρτόνια R1 και R3, από τους 11 κοινούς επιμολυντές σημαντικά χαμηλότερες συγκεντρώσεις βρέθηκαν στο χαρτόνι R3 για τρεις επιμολυντές (2,6-DiPN, 2,7-DiPN, DBP). Το χαρτόνι R1 παρουσιάζει σημαντικά χαμηλότερη συγκέντρωση από το R3 στον επιμολυντή DEHP.

Για πληρέστερη μελέτη απαιτούνται πειράματα μετανάστευσης των επιμολυντών σε τρόφιμα τα οποία βρίσκονται σε εξέλιξη.

9 Συμπεράσματα

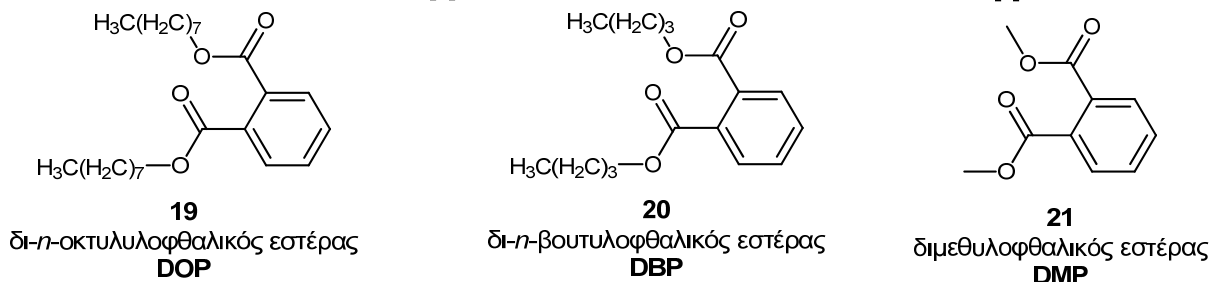
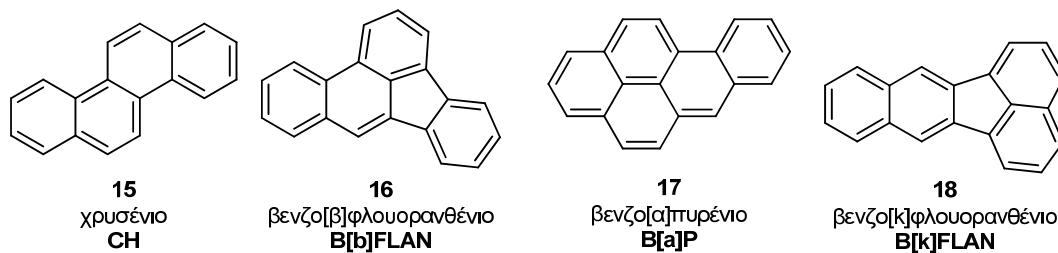
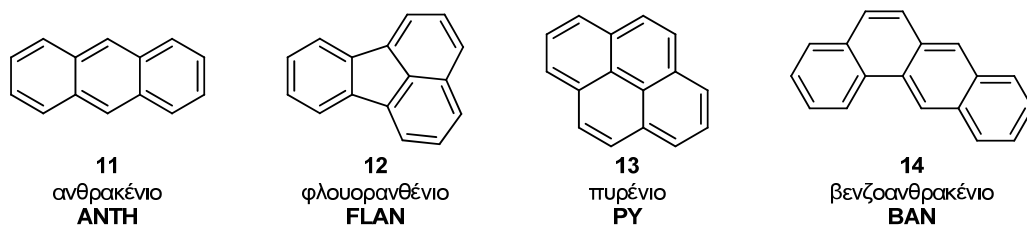
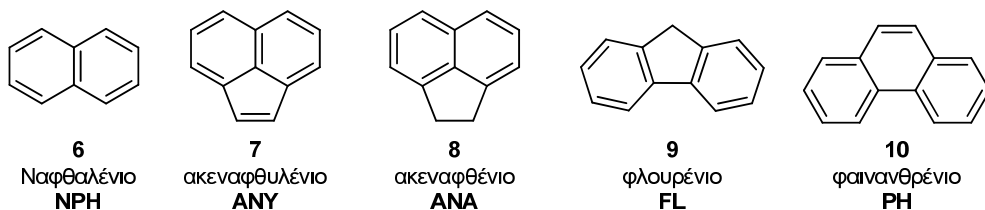
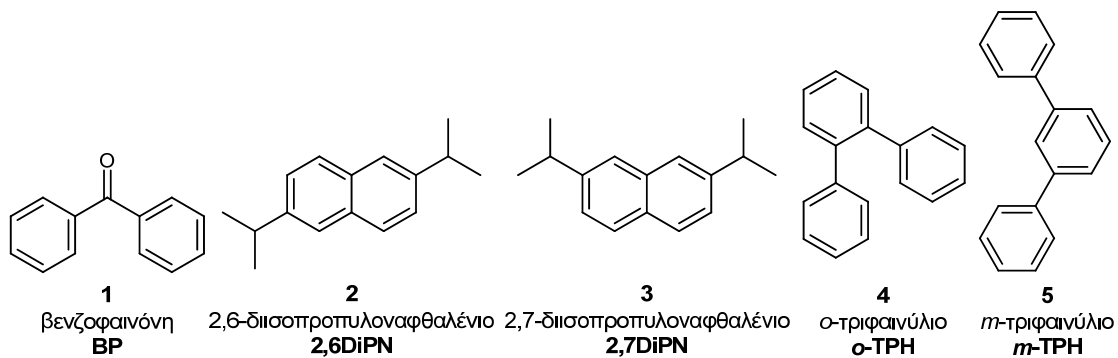
Η τάση του ανθρώπου να χρησιμοποιεί τεράστιες ποσότητες υλικών αγαθών σε καθημερινή βάση έχει οδηγήσει στην σταδιακή μείωση των φυσικών πόρων και ταυτόχρονα στην επιβάρυνση του περιβάλλοντος με τα απορρίμματά του (καθημερινά ο μέσος άνθρωπος παράγει περίπου 0,4-0,5 Kg απορριμμάτων).

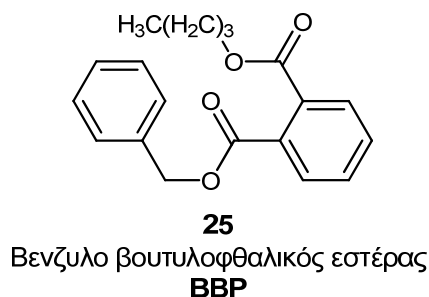
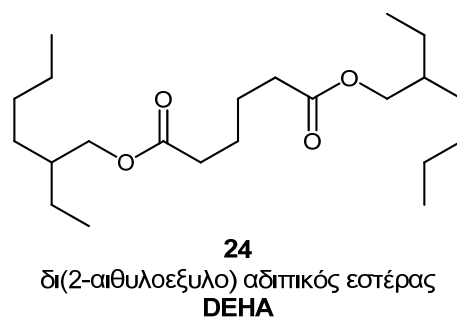
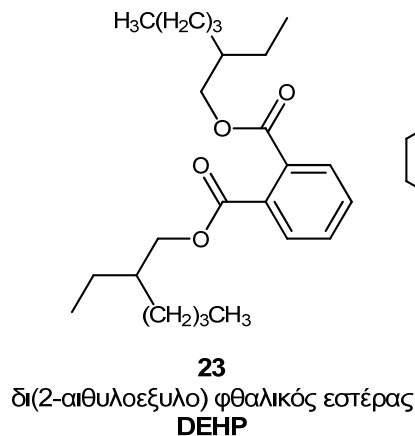
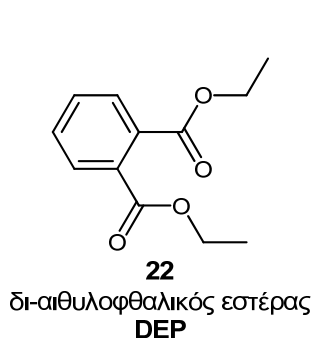
Μέρος της λύσης του προβλήματος που δημιουργεί η «άπληστη» αυτή συμπεριφορά μπορεί να αποτελέσει η ανακύκλωση αντικειμένων, η οποία σταδιακά έχει γίνει τρόπος ζωής, κυρίως στις λεγόμενες χώρες του δυτικού κόσμου.

Όσον αφορά το χαρτί, το οποίο αποτελεί το κύριο πεδίο μελέτης της παρούσας διατριβής, προκειμένου να παραχθούν οι ποσότητες χαρτιού που χρησιμοποιούνται καθημερινά για τις ανάγκες μας, έχει δημιουργήσει τεράστιες οικολογικές καταστροφές, με σοβαρές συνέπειες για τον πλανήτη. Η ανακύκλωση χαρτιού έχει ήδη γίνει μία από τις δραστηριότητες, η οποία θεωρείται αναγκαία και δημιουργούνται υποδομές ώστε όσο το δυνατόν περισσότερο χαρτί να επαναχρησιμοποιείται. Αυτό βεβαίως δημιουργεί και απαίτηση ύπαρξης χρήσεων του ανακυκλωμένου χαρτιού. Μια από αυτές είναι και η χρησιμοποίησή του ως υλικό συσκευασίας τροφίμων, το οποίο έρχεται σε άμεση επαφή με το συσκευασμένο προϊόν.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή έγινε μια προσέγγιση μελέτης από την πλευρά της επιβάρυνσης του χαρτιού από την πρώτη του χρήση έως την επαναχρησιμοποίησή του μετά από τη διαδικασία της ανακύκλωσης, σε επιμολυντές, που είτε έχουν ενοχοποιηθεί, είτε έχει επιστημονικώς τεκμηριωθεί ότι δημιουργούν σοβαρά προβλήματα στην υγεία του ανθρώπου.

Η έρευνα επικεντρώθηκε στην εφαρμογή τριών κλασικών μεθόδων εκχύλισης, εκχύλιση με χρήση υπερήχων, εκχύλιση με τη χρήση συσκευής soxtec και μικροεχύλιση υπερκείμενου χώρου δια της στερεάς φάσης και στη συνέχεια έγχυση των εκχυλισμάτων σε αέριο χρωματογράφο με ανιχνευτή μάζας, προκειμένου να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες ώστε να προσδιορισθούν οι 35 ενώσεις (βενζοφαινόνη, 2 υδρογονωμένα τριφαινόλια, 2 δισοπρόπυλοναφθαλένια (DIPNs), 13 πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH's), 7 εστέρες (6 φθαλικοί εστέρες), και 10 αζωτούχες ενώσεις). Από αυτές τελικά επιλέχθηκαν οι 25 πρώτες που απεικονίζονται παρακάτω, προκειμένου να μελετηθούν ενδελεχώς.





Στη έγινε έλεγχος για το ποια χρωματογραφική στήλη και με ποιο θερμοκρασιακό πρόγραμμα επιτυγχάνεται η βέλτιστη διαχωριστική ικανότητα. Επιλέχθηκε η στήλη HP-5-MS (5% Phenyl Methyl Siloxane) καθώς σε 14 μόλις λεπτά έδινε αξιόπιστα και ασφαλή αποτελέσματα. Το βέλτιστο θερμοκρασιακό πρόγραμμα ήταν:

Θερμοκρασία °C	Ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας °C/ min	Χρόνος min
70		3
240	30	0
300	15	0
340	30	0

Συνολικός χρόνος 14 min

Ακολούθησαν πειράματα τα οποία αφορούσαν τις βέλτιστες συνθήκες για τις τρεις μεθόδους εκχύλισης.

Για την μέθοδο εκχύλισης με υπερήχους σε θερμοκρασία περιβάλλοντος έγινε έλεγχος για το είδος του διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε, τον όγκο του διαλύτη εκχύλισης και το χρόνο εκχύλισης. Οι συνθήκες που επιλέχθηκαν ήταν εκχύλιση του δείγματος σε μείγμα διαλυτών DCM/ EtOAc σε αναλογία 1:1 όγκου 50 ml για 60 λεπτά.

Για τη μέθοδο εκχύλισης με συσκευή Soxtec έγινε έλεγχος για το είδος του διαλύτη, τον όγκο

του διαλύτη, τη θερμοκρασία εκχύλισης, το χρόνο εκχύλισης, την ανάκτηση ή μη του διαλύτη και το χρόνο έκπλυσης. Οι συνθήκες που επιλέχθηκαν ήταν εκχύλιση του δείγματος με διαλύτη διχλωρομεθάνιο όγκου 50 ml σε θερμοκρασία 110°C για χρόνο εκχύλισης 120 λεπτά με ανάκτηση και χρόνο έκπλυσης 90 min.

Όσον αφορά τη μέθοδο μικροεχύλισης υπερκείμενου χώρου δια της στερεάς φάσης δοκιμάστηκαν ίνες τεσσάρων διαφορετικών υλικών επίστρωσης (πολυδιμέθυλοσιλοξάνιο, πολυακρυλικός εστέρας, Carboxen/πολυδιμέθυλοσιλοξάνιο, πολυδιμέθυλοσιλοξάνιο/διβυνιλοβενζόλιο). Και οι τέσσερις δοκιμάστηκαν ως προς τη θερμοκρασία εκχύλισης και το χρόνο εκχύλισης. Οι συνθήκες που επιλέχθηκαν ήταν η εκχύλιση του δείγματος με ίνα που φέρει ως υλικό επίστρωσης πολυδιμέθυλοσιλοξάνιο/διβυνιλοβενζόλιο σε θερμοκρασία 150°C για χρόνο 30 λεπτά.

Στη συνέχεια, έγινε χάραξη καμπυλών αναφοράς και προσδιορισμός των ορίων ποσοτικοποίησης και ανίχνευσης.

Ακολούθησε ο έλεγχος των κριτηρίων επίδοσης των μεθόδων εκχύλισης, με τις επίσημες μεθόδους των οδηγιών Sante και Sanco, προκειμένου να γίνει εκτίμηση για το ποια από τις μεθόδους είναι καλύτερη, ώστε να δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα. Έγινε μελέτη της ικανότητας ανάκτησης των επιμολυντών από τις τρεις μεθόδους, έλεγχος της επαναληψιμότητάς των με τη χρήση του Student t-test σε στάθμη εμπιστοσύνης 95% καθώς και προσπάθεια προσέγγισης της πιστότητας αυτών με τη χρήση της τροποποιημένης εξίσωσης Horwitz.

Εκτός των επίσημων μεθόδων που προτείνονται στις οδηγίες Sante και Sanco, επιπλέον έγινε χρήση της ανάλυσης διακύμανσης (ANOVA) και της πολυμεταβλητής ανάλυσης διακύμανσης (MANOVA) σε 20 δείγματα προκειμένου να ελεγχθεί αν διαφέρουν οι μέσοι όροι των τιμών που μετρήθηκαν για κάθε χημική ένωση. Ως τιμή αναφοράς χρησιμοποιήθηκε η συγκέντρωση 125μg/Kg. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε για τις 18 ενώσεις, οι οποίες ανιχνεύθηκαν και από τις τρεις μεθόδους, από το σύνολο των 25 ενώσεων που μελετήθηκαν.

Οι παραπάνω στατιστικές προσεγγίσεις έδειξαν ότι η μέθοδος με τα καλύτερα αποτελέσματα είναι αυτή της μικροεχύλισης υπερκείμενου χώρου δια της στερεάς φάσης με ίνα που φέρει ως υλικό επίστρωσης πολυδιμέθυλοσιλοξάνιο/διβυνιλοβενζόλιο σε θερμοκρασία 150°C για χρόνο 30 λεπτά.

Εκτός των αναλυτικών χαρακτηριστικών και επιδόσεων, στα οποία υπερτερεί έναντι των

άλλων, η μικροεχύλιση υπερκείμενου χώρου δια της στερεάς φάσης είναι μέθοδος που εφαρμόζεται πιο εύκολα και είναι χρονικά συντομότερη. Περιλαμβάνει λιγότερα στάδια, με αποτέλεσμα να έχει λιγότερα σημεία στα οποία μπορεί να υπεισέλθει σφάλμα, το οποίο να αυξήσει την αβεβαιότητα της μεθόδου. Πρόκειται για μια μέθοδο πιο φιλική προς το περιβάλλον καθώς απαιτείται λιγότερη ενέργεια και δε χρησιμοποιεί διαλύτες. Όσον αφορά την εκτίμηση του κόστους, σε σύγκριση με τη εκχύλιση Soxhlet είναι φθηνότερη καθώς η συσκευή της δεύτερης μεθόδου έχει κόστος αρκετά μεγαλύτερο από το κόστος της ίνας. Σε σχέση με την εκχύλιση υπερήχων τα κόστη είναι συγκρίσιμα αφού το κόστος μιας συσκευής παραγωγής υπερήχων είναι περίπου το ίδιο με της ίνας. Η δε αντικατάσταση της ίνας σε βάθος χρόνου αντισταθμίζεται με το κόστος των διαλυτών εκχύλισης και του αερίου που χρησιμοποιείται στην εξάτμιση.

Τέλος έγιναν δοκιμές σε τρία εμπορικά διαθέσιμα χαρτιά με την βέλτιστη μέθοδο εκχύλισης και τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με τον «Βιομηχανικό οδηγό για χαρτί σε επαφή με τρόφιμα» του 2012. Διαπιστώθηκε ότι οι τιμές των επιμολυντών που μελετήθηκαν ήταν κάτω από τα όρια (για όσους έχουν προταθεί) για όλα τα εμπορικά δείγματα χαρτιών.

10 Περίληψη-Summary

10.1 Περίληψη

Το χαρτί και το χαρτόνι αποτελούν από τα πιο σημαντικά υλικά συσκευασίας και χρησιμοποιούνται τόσο ως πρωτογενής όσο και ως δευτερογενής συσκευασία στη βιομηχανία για ένα ευρύ φάσμα τροφίμων λόγω των πλεονεκτημάτων τους σε σύγκριση με άλλα παραδοσιακά υλικά. Αποτελούν, επίσης, από τα πιο σημαντικά υλικά ανακύκλωσης και σχεδόν το μισό του ανακυκλωμένου χαρτιού επαναχρησιμοποιείται ως υλικό συσκευασίας τροφίμων. Ανάλογα με την παραγωγική διαδικασία και τη χρήση του χαρτιού πριν τη συλλογή του εκτίθεται σε πολλές ενώσεις επιβλαβείς για την υγεία του ανθρώπου, οι οποίες είναι δυνατόν να βρεθούν σε χαρτί και χαρτόνι, μετά τη διαδικασία της ανακύκλωσης. Η παρούσα εργασία εστιάζει στον προσδιορισμό των διαφόρων οργανικών ρύπων που μπορούν να βρεθούν ως κατάλοιπα σε εμπορικά διαθέσιμα ανακυκλωμένα χαρτόνια, τα οποία προορίζονται για χρήση ως υλικά συσκευασίας τροφίμων. Κύριος στόχος ήταν να αναπτυχθεί μια γρήγορη, εύκολη και αξιόπιστη μέθοδος για την ταυτοποίηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των ενώσεων αυτών σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Η έρευνα επικεντρώθηκε στην εφαρμογή τριών κλασικών μεθόδων εκχύλισης (υπέρηχοι, συσκευή soxtec και μικροεχύλιση υπερκείμενου χώρου δια της στερεάς φάσης) και στη συνέχεια έγχυση των εκχυλισμάτων σε αέριο χρωματογράφο με ανιχνευτή μάζας, προκειμένου να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες ώστε να προσδιορισθούν οι 25 πιο συχνά απαντώμενες ενώσεις: βενζοφαινόνη, *m* και *o*-τριφαινόλιο, 2,6 και 2,7-δισοπροπυλοναφθαλένιο, 13 πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (ναφθαλένιο, ακεναφθυλένιο, ακεναφθένιο, φλουορένιο, φαινανθρένιο, ανθρακένιο, φλουορανθένιο, πυρένιο, βενζοανθρακένιο, χρυσένιο, βενζο[b]φλουορανθένιο, βενζο[a]πυρένιο, βενζο[k]φλουορανθένιο) και 7 εστέρες (δι-*n*-οκτυλοφθαλικός εστέρας, δι-*n*-βουτυλοφθαλικός εστέρας, διμεθυλοφθαλικός εστέρας, διαιθυλοφθαλικός εστέρας, δι(2-αιθυλοεξυλο)φθαλικός εστέρας, δι(2-αιθυλοεξυλο) αδιπικός εστέρας, βενζυλο βουτυλο φθαλικός εστέρας)

Η μικροεχύλιση υπερκείμενου χώρου δια της στερεάς φάσης με ίνα, που φέρει ως υλικό επίστρωσης πολυδιμέθυλοσιλοξάνιο/ διβυνιλοβενζόλιο, σε θερμοκρασία 150°C για χρόνο 30 λεπτά έδειξε τα καλύτερα αποτελέσματα σύμφωνα με τα αναλυτικά χαρακτηριστικά και τις επιδόσεις της (οδηγίες Sante και Sanco), έναντι των άλλων δύο μεθόδων.

Πέραν των επίσημων μεθόδων που προτείνονται στις οδηγίες Sante και Sanco, επιπλέον έγινε χρήση της ανάλυσης διακύμανσης (ANOVA) και της πολυμεταβλητής ανάλυσης διακύμανσης (MANOVA) σε 20 δείγματα προκειμένου να ελεγχθεί αν διαφέρουν οι μέσοι όροι των τιμών που μετρήθηκαν για κάθε χημική ένωση, για 18 ενώσεις, οι οποίες ανιχνεύθηκαν και από τις τρεις μεθόδους, από το σύνολο των 25 ενώσεων που μελετήθηκαν. Οι στατιστικές προσεγγίσεις έδειξαν ότι η μέθοδος με τα καλύτερα αποτελέσματα είναι αυτή της μικροεχύλισης υπερκείμενου χώρου δια της στερεάς φάσης με ίνα, που φέρει ως υλικό επίστρωσης πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο/ διβυνιλοβενζόλιο, η οποία εκτέθηκε σε θερμοκρασία 150°C για χρόνο 30 λεπτά.

Η βέλτιστη μέθοδος εφαρμόστηκε σε τρία εμπορικά διαθέσιμα χαρτόνια. Τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με τα προτεινόμενα όρια από το «Βιομηχανικό οδηγό για χαρτί σε επαφή με τρόφιμα» 2^η έκδοση, του 2012, η οποία συντάχθηκε από την Ευρωπαϊκή αλυσίδα οργανισμών για τη συσκευασία τροφίμων (CEFIC (Ευρωπαϊκό Συμβούλιο Χημικής Βιομηχανίας), CEPI (Ευρωπαϊκή Συνομοσπονδία Βιομηχανιών Χαρτιού), CITPA (Διεθνής Συνομοσπονδία Τροποποίησης Χαρτιού και Χαρτονιού στην Ευρώπη) και FPE (Ευέλικτη Συσκευασία στην Ευρώπη)) και διαπιστώθηκε ότι οι τιμές των επιμολυντών που μελετήθηκαν ήταν κάτω από τα όρια (για όσους έχουν προταθεί) για όλα τα εμπορικά δείγματα χαρτιών που δοκιμάστηκαν.

10.2 Summary

Paper and cardboard are some of the most important packaging materials, used both as primary and secondary packaging in industry for a wide range of foods, due to their advantages compared to other traditional materials. They consist one of the most essential areas that recycling gets a move on and almost half of the recycled paper is used as packaging material for food-packaging applications. Depending on the production process and the use of paper before it is collected so as to be recycled, it is exposed on numerous compounds that they are harmful for the human health, which can be found in paper and paperboard after the process of recycling. The present work focuses on the determination of several classes of compounds (organic pollutants) that can be found as residues in commercially available recycled cardboards intended for use as food packaging materials. A main objective was to develop a fast, easy and reliable method for the identification and quantification of these compounds at very low concentrations. The research concentrated in the application of three wide used extraction methods (sonication, soxtec apparatus and head space solid phase microextraction) followed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis in order to achieve the optimum conditions for the analysis of the 25 most common found compounds: benzophenone, 2,6- and 2,7-diisopropylnaphthalene, *m*- and *o*-Terphenyl, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenarene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzoanthracene, crysene, benzo[b]fluoranthene, benzo[a]pyrene, benzo[k]fluoranthene) and 7 esters [bis-octyl phthalate, bis-*n*-butyl phthalate, bis-methyl phthalate, bis-ethyl phthalate, bis(2-ethylhexyl) adipate, benzyl butyl phthalate)

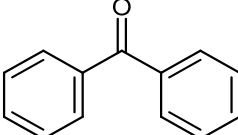
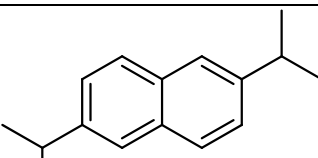
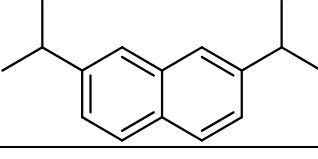
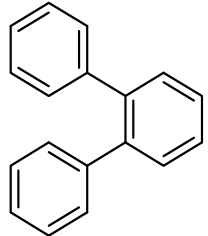
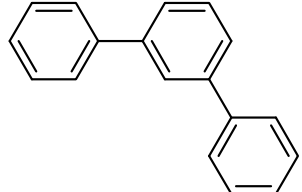
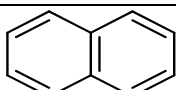
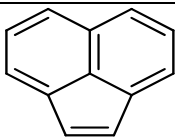
The head space solid phase microextraction using the Polydimethylsiloxane/ Divinylbenzene as fiber's coating material, at temperature of 150°C for 30 minutes showed the best analytical results (Sanco and Sante procedures) compared to the other two methods.

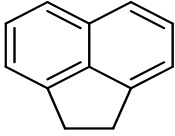
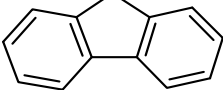
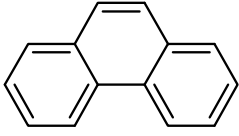
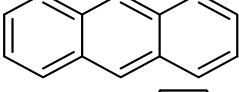
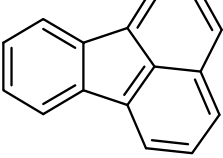
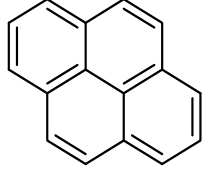
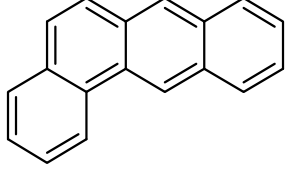
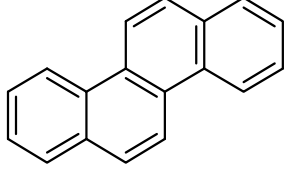
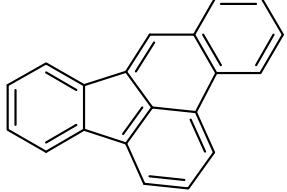
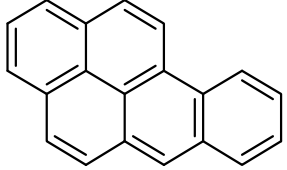
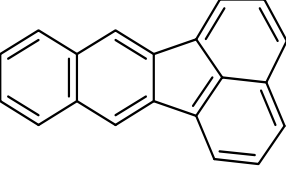
Moreover, analysis of variance (ANOVA) and multivariate analysis of variance (MANOVA) was performed on 20 samples to check the differences between the averages for each compound on 18 out of 25 studied compounds, which were detected on all three extraction methods. The statistical approaches showed that the best results were given by the head space solid phase microextraction using Polydimethylsiloxane/ Divinylbenzene as fiber's coating material, exposed at temperature 150°C for 30 minutes.

The optimum method was applied in three commercially available paperboards, which are intend to be used as food packaging materials. The results were compared with the proposed limits in the “Industry guideline for the Compliance of Paper & Board Materials and Articles for Food Contact” Issue 2, released in September 2012, developed by the European paper and board food packaging chain (CEFIC (suppliers of chemicals), CEPI (paper and board manufacturers), CITPA (paper and board converters), FPE (paper and board multi-layer manufacturers)) and it was ascertained that the determined values were below the limits for all commercial papers tested.

11 Παράρτημα

11.1 Συνοπτικός πίνακας των ενώσεων που μελετήθηκαν

Αριθμός ένωσης	Όνομασία ενώσεων	Μοριακός τύπος	Μοριακός Τύπος	Μοριακό Βάρος	Χαρακτηρι- στικά Μοριακά Θραύσματ α (m/z)
1	Βενζοφαινόνη BP		$C_{13}H_{10}O$	182.22	51, 77, 105, 182
Δισοπροπουλοναφθελένια(Δ.Ι.Π.Ν.)					
2	2,6-δισοπροπουλο ναφθαλένιο 2,6-DiPN		$C_{16}H_{20}$	212,33	197,212
3	2,7-δισοπροπουλο ναφθαλένιο 2,7-DiPN		$C_{16}H_{20}$	212,33	197,212
Τριφαινύλια (Τ.Φ.)					
4	ο-τριφαινύλιο o-TPH		$C_{18}H_{14}$	230.30	230, 231
5	μ-τριφαινύλιο m-TPH		$C_{18}H_{14}$	230.30	230, 231
Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (Π.Α.Υ.)					
6	Ναφθαλένιο NPH		$C_{10}H_8$	128,17	128,06
7	Ακεναφθυλένιο ANY		$C_{12}H_8$	152.20	152, 153

8	Ακεναφθένιο ANA		C ₁₂ H ₁₀ 154.21	154, 155
9	Φλουορένιο FL		C ₁₃ H ₁₀ 166.22	166, 167
10	Φαινανθρένιο PH		C ₁₄ H ₁₀ 178.23	178, 179
11	Ανθρακένιο ANTH		C ₁₄ H ₁₀ 178.23	178, 179
12	Φλουορανθένιο FLAN		C ₁₆ H ₁₀ 202.25	202, 203
13	Πυρένιο PY		C ₁₆ H ₁₀ 202.25	202, 203
14	Βενζοανθρακένιο BAN		C ₁₈ H ₁₂ 228.29	228, 229
15	Χρυσένιο CH		C ₁₈ H ₁₂ 228.29	228, 229
16	Βενζο[b]φλουορ- ανθένιο B[b]FLAN		C ₂₀ H ₁₂ 252.31	252, 253
17	Βενζο[a]πυρένιο B[a]P		C ₂₀ H ₁₂ 252.31	252, 253
18	Βενζο[k]φλουορ- ανθένιο B[k]FLAN		C ₂₀ H ₁₂ 252.31	252, 253

Φθαλικοί Εστέρες (Φ.Ε)

19	δι- <i>n</i> - οκτυλοφθαλικός εστέρας DOP		C ₁₀ H ₁₀ O ₄ 194.18	77, 92, 163, 194
20	δισ- <i>n</i> - βουτυλοφθαλικός εστέρας DBP		C ₁₂ H ₁₄ O ₄ 222,24	149, 177, 222
21	διμεθυλοφθαλικός εστέρας DMP		C ₁₆ H ₂₂ O ₄ 278.34	149, 150, 206, 223, 278
22	διαιθυλοφθαλικός εστέρας DEP		C ₂₄ H ₃₈ O ₄ 390.56	149, 279, 390
23	δισ(2-αιθυλοεξυλο) φθαλικός εστέρας DEHP		C ₂₄ H ₃₈ O ₄ 390.561	57, 71, 113, 149, 167, 279, 390
24	δισ(2-αιθυλοεξυλο) αδипικός εστέρας DEHA		C ₁₉ H ₂₀ O ₄ 312.36	65, 91, 149,206, 238, 312
25	Βενζυλο βουτυλο φθαλικός εστέρας BBP		C ₂₂ H ₄₂ O ₄ 370.57	55, 57, 70, 112, 129, 147

12 Βιβλιογραφία

- 1 Noblet J., F., (2007) «Τα απορρίμματα», Εκδόσεις Πατάκη, Αθήνα, σελ. 4.
- 2 Φραϊδάκη Μ., Σωμάκος Λ., (2008) «Ανακύκλωση Χαρτιού» ΕΕΔΣΑ, 6
- 3 Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδος, (2006) «Διαχείριση Στερεών Αποβλήτων στην Ελλάδα - Η περίπτωση της Αττικής, Αθήνα
- 4 <http://www.greenpeace.org/greece/>
- 5 <http://www.recyclingsymbols.org.uk/>
- 6 http://www.recyclenow.com/why_recycling_matters/recycling_symbols.html.
- 7 “Paper Recycling Monitoring Report 2011” ERPC, European Declaration on Paper Recycling 2011-2015.
- 8 Μπαμπινιώτης Γ, (1998) «Λεξικό της Νέας Ελληνικής Γλώσσα», Λήμμα Χαρτί, Κέντρο Λεξικολογίας Ε.Π.Ε., Αθήνα, σελ. 1962.
- 9 Μαντάνης Γ., (2008) «Χαρτί και Χαρτοπολτός», Ενότητα στα πλαίσια του μαθήματος «ΧΗΜΙΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΞΥΛΟΥ»,. Ιστοσελίδα <http://users.teilar.gr/~mantanis/Ximiki.htm>, ημερομηνία πρόσβασης, 22 Απριλίου 2008.
- 10 Κονταδάκης Γ.Κ., (1990) «Χαρτί – Χαρτόνι», Οργανισμός Προώθησης Εξαγωγών, Ινστιτούτο Εξαγωγικών Σπουδών, Αθήνα,.
- 11 Paulapuro H., (2000) «Papermaking Part 1, Stock Preparation and Wet End», Helsinki University of Technology, Finland.
- 12 ΜΕΛ-ΜΑΚΕΔΟΝΙΚΗ ΕΤΑΙΡΕΙΑ ΧΑΡΤΟΥ Α.Ε., <http://www.melpaper.com/>
- 13 McMurry J., Βάρβογλης Α., Ορφανόπουλος Μ., Σμόνου Ι., Στρατάκη Μ., (2012) Οργανική Χημεία (ενιαίος τόμος), Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης
- 14 Τσουφάκης Ε., (2012) «Χρήση φυσικά και χημικά κατεργασμένου χαρτιού εφημερίδων ως μέσου απομάκρυνσης ιόντων μολύβδου» Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Διπλωματική Εργασία, Αθήνα.
- 15 Χριστακόπουλος Π., Τόπακας Ε., (2008) «Βιοτεχνολογία Παραγωγής Βιοκαυσίμων», Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, σελ. 31-41.
- 16 Αλεξόπουλος Δ., (2007) «Χαρτί»,. Ιστοσελίδα <http://www.ert.gr/nature/anakiklosi/xarti.htm>, πρόσβαση 24 Απριλίου 2008.
- 17 ECOS O., (1997) «Συλλογή χαρτιού και χαρτονιού από τη σκοπιά της ανακύκλωσης», Δίκτυο MED CARTESIO, Τορίνο,.

-
- 18 “Paper Recycling Monitoring Report 2011” ERPC, European Declaration on Paper Recycling 2011-2015.
- 19 <http://www.shizas.gr>.
- 20 Roberts J.C., (1996) “The Chemistry of Paper”, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.,σελ. 35-49.
- 21 Καραϊσκάκη Γ.Σ., “Φυσικοχημεία”, Εκδόσεις Π. Τραυλός, Πάτρα, 1995, σελ. 392-404.
- 22 Φιλιππακοπούλου Θ., Δρ. Μηχανικός ΕΜΠ, e-book: Ο κύκλος του χαρτιού, Αθήνα, 2009.
- 23 “Paper Recycling Monitoring Report 2016” ERPC, European Declaration on Paper Recycling 2011-2015.
- 24 Sampaolo A., *Ind. Carta*, 1977, 15, 214-225.
- 25 Sipiläinen-Malm T. et al., “Purity of recycled fibre-Based materials”, *Food Additives and Contaminants*, 1997, 14, 695,703.
- 26 Rappe C., Lindström G., Glas B., Lundström K., Borgström S., “Levels of PCDDs and PCDFs in milk cartons and in commercial milkChemosphere”, 1990, 10-12, 1649-1656.
- 27 Talka E., (1994) “Experiences on the analysis of PCDDs and PCDFs in pulp and paper industry matrices” *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 348, 121-125.
- 28 Gruber L., Stöhrer E., Santi H., (1993) “Some new sources of PCDD/F in recycled pulp products”, 11, 335-338.
- 29 Gruber L., Stöhrer E., Santi H., (1993) “PCDD/F in the paper industry: new results and mass balances”, 11, 315-318.
- 30 Page B.D.,Lacroix G.M., (1992) “Studies into the transfer and migration of phthalate esters from aluminium foil-paper laminates to butter and margarine”, *Food Additives and Contaminants*, 1992, 9, 197-212.
- 31 Sturaro A., Parvoli G., Rella R., Bardati S., Doretto L., (1994) “Food contamination by diisopropyl-naphthalenes from cardboard packages” *International Journal of Food Science and Technologies*, 1994, 29, 593-603
- 32 Sturaro A., Parvoli G., Rella R., Doretto L., (1995) “Hydrogenated terphenyl contaminants in recycled paper” *Chemosphere*, 30,. 687-694.
- 33 Vollmer A., Biedermann M., Grundböck F., Ingenhoff J.E., Biedermann-Brem S., Altkofer W., Grob K, (2011) “Migration of mineral oil from printed paperboard into dry foods: survey of the German market” *Eur. Food Res. Technol.*, 232, 175
- 34 Chalbot M.C., Vei I., Lykoudis S., Kavouras I.G., (2006) “Particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and n-alkanes in recycled paper processing operations” *Journal of Hazardous Materials*, 137, , Pages 742–751

-
- 35 Biedermann M., Grob K, (2013) “Is comprehensive analysis of potentially relevant migrants from recycled paperboard into foods feasible?”, *Journal of Chromatography A*, 1272, 106-115
- 36 Rysstad G., Ebbesen A., Eggestad J., (1998)“Sensory and chemical quality of UHT-milk stored in paperboard cartons with different oxygen and light barriers” *Food Additives and Contaminants*, 15, 112-122.
- 37 Poças M.F., Hogg T., (2007) “Exposure assessment of chemicals from packaging materials in foods: a review” *Trends in Food Science & Technology*, 18, 219-230.
- 38 Aurela B., Kulmala H., Soderhjelm L., (1999) “Phthalates in paper and board packaging and their migration into Tenax and sugar” *Food Additives and Contaminants* 16, 571-577.
- 39 Binderup M.-L., Pedersen G.A., Vinggaard A.M., Rasmussen E.S., Rosenquist H., Cederberg, T., (2002)“Toxicity testing and chemical analyses of recycled fibre-based paper for food contact” *Food Additives and Contaminants*, 19, 13-28.
- 40 Sturaro A., Rella R., Parvoli G, Ferrara D., Tisato F., (2006) “Contamination of dry foods with trimethyldiphenylmethanes by migration from recycled paper and board packaging” *Food Additives and Contaminants*, 23, 431-436.
- 41 CoE. (2002). Resolution AP (2002) on paper and board materials and articles intended to come in contact with foodstuffs. Council of Europe, Committee of Ministers on 18 September 2002.
- 42 Jickells S., Poulin J., Mountfort K.A., Fernández-ocaña M., (2005) “Migration of contaminants by gas phase transfer from carton board and corrugated board box secondary packaging into foods” *Food Additives and Contaminants*, 22, 768-782.
- 43 Κανονισμός (ΕΚ) αριθμ. 1935/2004 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 27ης Οκτωβρίου 2004 σχετικά με τα υλικά και αντικείμενα που προορίζονται να έρθουν σε επαφή με τρόφιμα και με την κατάργηση των οδηγιών 80/590/ΕΟΚ και 89/109/ΕΟΚ.
- 44 CECIF: European Chemical Industry Council, CEPI: Confederation of European Paper industries, CITPA: International Confederation of Paper and Board Converters in Europe, FPE: Flexible Packaging Europe.
- 45 “XXXVI. Paper and board for food contact” (2016) Bundesinstitut für Risikobewertung.
- 46 ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΚ) αριθ. 1907/2006 ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 18ης Δεκεμβρίου 2006 για την καταχώριση, την αξιολόγηση, την αδειοδότηση και τους περιορισμούς των χημικών προϊόντων (REACH) και για την ίδρυση του Ευρωπαϊκού Οργανισμού Χημικών Προϊόντων καθώς και για την τροποποίηση της οδηγίας 1999/45/ΕΚ και για κατάργηση του κανονισμού (ΕΟΚ) αριθ. 793/93 του Συμβουλίου και του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1488/94 της Επιτροπής καθώς και της οδηγίας 76/769/ΕΟΚ του Συμβουλίου και των οδηγιών της Επιτροπής 91/155/ΕΟΚ, 93/67/ΕΟΚ, 93/105/ΕΚ και 2000/21/ΕΚ

(<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2007:136:0003:0280:el:PDF>).

- 47 Arthur C.L., Pawliszyn J., (1990) "Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers" *Analytical Chemistry*, 1990, 62, 2145-2148.
- 48 Pawliszyn J., (1997) "Solid Phase Microextraction: Theory And Practice", Wiley-VCH Inc., New York, 1st edn.
- 49 Theodoridis G., Koster E.H.M., de Jong G.J., (2000) "Solid-phase microextraction for the analysis of biological samples" *Journal of Chromatography B*, 745, 49-82.
- 50 Pawliszyn J., (1999) "Application Of Solid-Phase Microextraction", Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1st edn.
- 51 Lord H., Pawliszyn, (2000) "Evolution of solid-phase microextraction technology" *Journal of Chromatography A*, 885, 153-193.
- 52 Scheppers Wercinski S.A., Pawliszyn J., Penton Z., Shirey R. E., Scypinski S., Smith A.-M., MacGillivray B., Yang X., Peppard T. L., Almirall J. R., Furton K.G. and Eistert R., (1999) "Solid Phase Microextraction: A practical Guide", ed. S. A. Scheppers Wercinski, Marcel Dekker Inc., New York, 1st edn.
- 53 Spietelum A., Pilarczyk M., Kloskowski A., Namieśnik J.,(2010) "Current trends in solid-phase microextraction (SPME) fibre coatings" *Chemical Society Reviews*, 39, 4524-4537.
- 54 Wardencki W., Curyło J., Namieśnik J., (2007) "Trends in solventless sample preparation techniques for environmental analysis" *Biochem. Biophys. Methods*, 70, 275-288.
- 55 Dietz C., Sanz J., Cámara C., (2006) "Recent developments in solid-phase microextraction coatings and related techniques" *Journal of Chromatography A*, 1103, 183-192.
- 56 Fontanals N., Marcé R.M., Borrull F., (2007) "New materials in sorptive extraction techniques for polar compounds" *Journal of Chromatography A*, 1152, 14-31.
- 57 Foss Soxtec Brochure http://www.foss.dk/-/media/Files/Documents/IndustrySolution/Brochuresand Datasheet/Soxtec/Soxtec%20brochure_GB.ashx.
- 58 Harris D.C., Επιστημονική Επιμέλεια Χανιωτάκης Ν., Φουσκάκη Μ., "Ποσοτική ανάλυση" Τόμος Β', Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.
- 59 Dean J.R., (1998) *Extraction Methods for Environmental Analysis* John Wiley & Sons Ltd, Baffins Lane, Chichester, West Sussex.
- 60 Domeño C., Munizza G., Nerín C., (2005) "Development of a solid-phase microextraction method for direct determination of pentachlorophenol in paper and board samples: Comparison with conventional extraction method" *Journal of Chromatography A*, 1095, 8-15
- 61 Moreira-Vaz J., (2002) "Screening direct analysis of PAHS in atmospheric particulate matter with SPME", *Talanta*, 60, 687-693

-
- 62 Mairinger V.T., (2012) “Development of a multimethod for the analysis of photoinitiators migrating into foodstuffs” Bakk.rer.nat angestrebter akademischer Grad Master of Science (MSc) Wien.
- 63 Song Y.S., Park H.J., Komolprasert V., (2000) “Analytical Procedure for Quantifying Five Compounds Suspected as Possible Contaminants in Recycled Paper/Paperboard for Food Packaging”, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 48, 5856-5859.
- 64 Trasande L., Spanier A.J., Sathyanarayana S., Attina T.M., Blustein J. (2013) “Urinary Phthalates and Increased Insulin Resistance in Adolescents” *Pediatrics* ,132, 646.
- 65 Kim B.N., Cho C.H., Kim Y., Shin M.S., Yoo H.J., Kim J.W., (2009) “Phthalates Exposure and Attention-Deficit/Hyperactivity Disorder in School-Age Children”, *Biological Psychiatry*, 66, 958-963
- 66 Jurewicz J., Hanke W., (2011) “Exposure to phthalates: Reproductive outcome and children health. A review of epidemiological studies”, *International journal of occupational medicine and environmental health*, 24, 115-141.
- 67 Brent R.L., (2013) “Urine Chemical Content May Be a False Measure of Environmental Exposure”, *Pediatrics*, 132, σελ..
- 68 Summerfield W., Cooper I., (2010) “Investigation of migration from paper andboard into food-development of methods for rapid testing”, Pira International Published
- 69 Shirey R., “Selecting the Appropriate SPME Fiber Coating –Effect of Analyte Molecular Weight and Polarity”, *Reporter EU Volume 28*.
- 70 King A.J., Readman J.W., Zhou J.L., (2004) “Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water by solid-phase microextraction–gas chromatography–mass spectrometry”, *Analytica Chimica Acta*, 523, 259–267.
- 71 King A.J., Readman J.W., Zhou J.L., “The application of solid-phase micro-extraction (SPME) to the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)”, *Environmental Geochemistry and Health*, 25, 69-75.
- 72 Doong R., Chang S., Sun Y., (2000) “Solid-phase microextraction for determining the distribution of sixteen US Environmental Protection Agency polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples”, *Journal of Chromatography A*, 879, 177-188.
- 73 Vaz J.M., (2003) “Screening direct analysis of PAHs in atmospheric particulate matter with SPME”, *Talanta*, 60, 687-693.
- 74 Negreira N., Rodríguez I., Ramil M., Rubí E., Cela R., (2009) “Sensitive determination of salicylate and benzophenone type UV filters in water samples using solid-phase microextraction, derivatization and gas chromatography tandem mass spectrometry”, *Analytical Chimica Acta.*, 638, 36-44.

-
- 75 Guan F., Seno H., Ishii A., Watanabe K., Kumazawa T., Hattori H., Suzuki O., (1999) “Solid-Phase Microextraction and GC-ECD of Benzophenones for Detection of Benzodiazepines in Urine”, *Journal of Analytical Toxicology*, 23, 54-61.
- 76 Migaku K., Rie I., Hidehiro H., Naoyuki E., Noriya O., Koichi S., Yasu S., Hiroyuki N., (2008) “Measurement of Benzophenones in Human Urine Samples by Stir Bar Sorptive Extraction and Thermal Desorption-Gas Chromatography-Mass Spectrometry”, *Analytical Sciences*, 11, 1509-1512.
- 77 Psillakis E., Mantzavinos D., Kalogerakis N., (2004) “Monitoring the sonochemical degradation of phthalate esters in water using solid-phase microextraction”, *Chemosphere*, 54, 849–857.
- 78 Cao X.L., (2008) “Determination of phthalates and adipate in bottled water by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry”, *Journal of Chromatography A*, 1178, 231–238.
- 79 ISO 5725:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 1: General principles and definitions; ISO 5725-2 Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method; Part 4: Basic methods for the determination of the trueness of a standard measurement method.
- 80 Horwitz W., Kamps L.R., Boyer K.W., (1980) “Quality assurance in the analysis of foods and trace constituents”, *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 63, 1344-1354.
- 81 “Technical Material and Preparations: Guidance for generating and reporting methods of analysis in support of pre- and post-registration data requirements for Annex II (part A, Section 4) and Annex III (part A, Section 5) of Directive 91/414”, EUROPEAN COMMISSION Directorate General Health and Consumer Protection, SANCO/3030/99 rev.4 11/07/00.
- 82 Horwitz W., Albert R., (2006) “The Horwitz Ratio (HorRat): A Useful Index of Method Performance with Respect to Precision” *Journal of AOAC International*, 2006, 89, 1095-1109.
- 83 Albert R., Horwitz W., “A Heuristic Derivation of the Horwitz Curve” *Analytical Chemistry* 1997, 69, 789-790.
- 84 ISO 3534-1: 1993 Statistics — Vocabulary and symbols — Part 1: Probability and general statistical terms
- 85 ISO Guide 43-2:1997 Proficiency testing by interlaboratory comparisons — Part 2: Selection and use of proficiency testing schemes by laboratory accreditation bodies.
- 86 EUROPEAN COMMISSION DG SANCO. Method validation and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed. Document No.

SANCO/10684/2009. Internet: http://ec.europa.eu/food/plant/protection/resources/qualcontrol_en.pdf (accessed 13 November 2011).

87 Horwitz W., Kamps L.R., Boyer K.W., (1980) "Quality assurance in the analysis of foods and trace constituents", *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 1980, 63, 1344-1354.