



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΣΥΜΒΟΛΗ ΣΤΗΝ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑΣ
ΑΣΦΑΛΟΥΣ ΧΡΗΣΗΣ ΧΑΡΤΙΝΩΝ ΑΝΑΚΥΚΛΩΜΕΝΩΝ
ΥΛΙΚΩΝ ΣΤΗ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**



ΦΡΥΔΑ ANNA

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2018

Η έγκριση της Μεταπτυχιακής Διατριβής από το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει την αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα.

(Ν.5343/1932, άρθρο 202)

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα Μεταπτυχιακή 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 στην Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κ. Κ. Ακρίδα - Δεμερτζή, για την άμεση συνεργασία μας, τις πάντοτε εύστοχες και χρήσιμες συμβουλές και παρατηρήσεις της κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

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 πολύ και την Δρ. Ιωάννα-Ευπραξία Παρηγορίδη για την σημαντική της βοήθεια κατά την διάρκεια της εκπόνησης της Μεταπτυχιακής μου Διατριβής.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

A.1 Συσκευασία τροφίμων	6
A.2 Μορφές και υλικά συσκευασίας	7
A.3 Χαρτί/ χαρτόνι	11
A.3.1 Εισαγωγή	11
A.3.2 Παραγωγή χαρτιού	12
A.3.3 Τύποι χαρτιού	16
A.3.4 Σύσταση χαρτιού	19
A.3.5 Προϊόντα χαρτιού	22
A.4 Ανακύκλωση υλικών συσκευασίας	25
A.4.1 Εισαγωγή	25
A.4.2 Ιστορική αναδρομή	26
A.4.3 Νομοθεσία για την ανακύκλωση υλικών συσκευασίας	28
A.4.4 Ανακύκλωση χαρτιού	31
A.4.4.1 Εισαγωγή	31
A.4.4.2 Επεξεργασία ανακύκλωσης χαρτιού	33
A.4.4.3 Επιπτώσεις ανακύκλωσης χαρτιού στο περιβάλλον	35
A.5 Αλληλεπίδραση υλικού συσκευασίας/τροφίμου	36
A.5.1 Εισαγωγή	36
A.5.2 Τύποι μετανάστευσης και παράγοντες που την επηρεάζουν	37
A.5.3 Μηχανισμός μετανάστευσης και προσομοιωτές τροφίμων	40
A.5.4 Παρουσία ουσιών-μολυντών και μετανάστευση αυτών από χάρτινα μέσα συσκευασίας	43
A.6 Μέθοδοι προσδιορισμού	45

A.6.1 Εκχύλιση στερεού-υγρού υποβοηθούμενη με υπερήχους (Ultrasound Assisted Extraction - UAE)	46
A.6.2 Αέρια χρωματογραφία	46
A.6.3 Φασματομετρία μάζας	48
A.6.4 Συνδυασμός αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας (GC - MS)	49
A.7 ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	51
B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
B.1 Υλικά	53
B.2 Πειραματικές πορείες	57
B.2.1 Πειράματα προσδιορισμού πρότυπων καμπυλών αναφοράς	57
B.2.2 Πειράματα επιμόλυνσης και εκχύλισης των χάρτινων υλικών	59
B.2.3 Πειράματα μετανάστευσης των επιμολυντών	60
Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ	
Γ.1 Χάραξη πρότυπης καμπύλης αναφοράς και προσδιορισμός ορίων ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης	63
Γ.2 Προσδιορισμός αρχικών συγκεντρώσεων των επιμολυντών στα χαρτόνια	70
Γ.3 Προσδιορισμός μετανάστευσης των επιμολυντών σε προσομοιωτή τροφίμων (Tenax)	71
Γ.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	79
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	80
ABSTRACT	81
Δ. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	83

Α.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

A.1 Συσκευασία τροφίμων

Η συσκευασία είναι τόσο παλιά όσο και ο άνθρωπος. Πιθανόν η πρώτη συσκευασία να αποτελούνταν από φύλλα δένδρων ή φυτών με τα οποία ο άνθρωπος τύλιγε τα περισσεύματα της τροφής του με σκοπό είτε να τα συντηρήσει είτε να τα χρησιμοποιήσει στις μετακινήσεις του από τόπο σε τόπο.

Χρονικά, τα φύλλα των δένδρων και το δέρμα των ζώων διαδέχθηκαν ο πηλός, το χαρτί, το γυαλί και ο λευκοσίδηρος. Το 1925 κάνει την εμφάνισή του το cellophane (αναγεννημένη κυτταρίνη). Πολύ αργότερα κάνουν την εμφάνισή τους τα εμπορικά πλαστικά. Για παράδειγμα η μεμβράνη πολυαιθυλενίου εμφανίζεται αμέσως μετά τον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο και λίγο αργότερα η πρώτη φιάλη πολυαιθυλενίου.

Η σύγχρονη τάση του καταναλωτή να προμηθεύεται τα τρόφιμα τυποποιημένα μέσω των καταστημάτων αυτοεξυπηρέτησης (supermarket) έδωσε ιδιαίτερη ώθηση στη συσκευασία τα τελευταία 30 χρόνια.

Η σύγχρονη συσκευασία πρέπει να αποβλέπει:

- α) στην προστασία του περιεχόμενου είδους από διάφορες μολύνσεις (μικροοργανισμών, εντόμων, τρωκτικών), από την επίδραση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου, του αέρα, του φωτός, καθώς και από την πρόσληψη ή απώλεια της υγρασίας και διαφόρων πτητικών συστατικών
- β) στην αναγνώριση του περιεχόμενου είδους (τύπος, ποικιλία, ποσότητα)
- γ) στην αναγνώριση του κατασκευαστή (όνομα, τόπος παραγωγής)
- δ) στην προσέλκυση του αγοραστή και
- ε) στην καθοδήγηση του καταναλωτή για ορθή χρήση του περιεχομένου (τρόπος παρασκευής, μέγιστος χρόνος εμπορικής ζωής του προϊόντος).

Ο παράγοντας με την πιο μεγάλη σημασία για την επιλογή του υλικού από το οποίο πρέπει να είναι κατασκευασμένο το μέσο συσκευασίας είναι η προστασία του προϊόντος. Τα τρόφιμα συνήθως διανύουν μεγάλες αποστάσεις από την παραγωγή μέχρι την κατανάλωση και το διάστημα που μεσολαβεί ποικίλει από λίγες μέρες μέχρι λίγα χρόνια. Στο χρονικό αυτό διάστημα, το τρόφιμο πρέπει να προστατευτεί από κάθε κίνδυνο προκειμένου να φτάσει στον καταναλωτή στην καλή κατάσταση στην οποία βρισκόταν κατά τη συσκευασία του.

Κατά τη μεταφορά του τροφίμου, η συσκευασία πρέπει να το προστατεύει από τυχόν μηχανικές καταπονήσεις που μπορεί να προέρχονται από τους κραδασμούς και τις δονήσεις του μέσου μεταφοράς. Κατά την αποθήκευση η συσκευασία πρέπει να προστατεύει το τρόφιμο από τυχόν μεταβολές στη θερμοκρασία, την υγρασία, από την επίδραση του φωτός, του οξυγόνου, καθώς και των μικροοργανισμών, εντόμων και τρωκτικών. Στον πίνακα 1 δίνονται οι παράγοντες του περιβάλλοντος που επηρεάζουν την ποιότητα των τροφίμων καθώς και οι αλλοιώσεις που αυτοί προκαλούν.

Πίνακας 1. Παράγοντες του περιβάλλοντος και οι αντίστοιχες αλλοιώσεις που προκαλούν στα τρόφιμα

Παράγων	Επίδραση στα τρόφιμα
Φως	Οξείδωση λιπών και ελαίων, χοληστερόλης Καταστροφή λιποδιαλυτών βιταμινών Α και Ε Καταστροφή ριβοφλαβίνης και άλλων υδατοδιαλυτών βιταμινών Μεταβολές στις πρωτεΐνες και αμινοξέα Μεταβολές στις χρωστικές
Θερμοκρασία	Αύξηση ταχύτητας χημικών αντιδράσεων Αύξηση ρυθμού ανάπτυξης μικροοργανισμών
Οξυγόνο	Οξείδωση λιπιδίων Ελάττωση θρεπτικής αξίας πρωτεϊνών Μεταβολές στις φυσικές χρωστικές Καταστροφή ορισμένων βιταμινών
Υγρασία	Οξείδωση λιπών και ελαίων Αντίδραση μη ενζυμικής αμαύρωσης Ελάττωση θρεπτικής αξίας τροφίμων

Το εσωτερικό της συσκευασίας που έρχεται σε άμεση επαφή με το τρόφιμο δεν πρέπει να αλλοιώνει την οσμή, την γεύση, το χρώμα ούτε να μεταφέρει στο τρόφιμο ουσίες που είτε αλλοιώνουν τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του είτε βλάπτουν την υγεία του καταναλωτή.

Όσον αφορά την πιθανή αλληλεπίδραση συσκευασίας/τροφίμων υπάρχουν εθνικοί οργανισμοί (Γενικό Χημείο του Κράτους, Υπουργείο Εμπορίου, Ε.Φ.Ε.Τ, F.D.A κ.α.), καθώς και διεθνείς οργανισμοί (E.E.) και νομοθεσίες που αφ' ενός καθορίζουν τη καταλληλότητα των υλικών συσκευασίας για κάθε κατηγορία τροφίμου, αφ' ετέρου ελέγχουν τις φυσικοχημικές, χημικές και μηχανικές ιδιότητες των υλικών συσκευασίας προκειμένου να διαπιστωθεί αν τα τελευταία πληρούν τις απαραίτητες προδιαγραφές.

Τέλος βασική προϋπόθεση της συσκευασίας αποτελεί το χαμηλό κόστος. Η συσκευασία δηλαδή πρέπει να προστατεύει το περιεχόμενο τρόφιμο χωρίς να επιβαρύνει σημαντικά την τιμή του (Δεμερτζής και Κοντομηνάς 2012).

A.2 Μορφές και υλικά συσκευασίας

Η συσκευασία σε σχέση με το περιεχόμενο προϊόν διακρίνεται σε:

1. **Άμεση συσκευασία** είναι η συσκευασία εκείνη, η οποία έρχεται σε άμεση επαφή με το εμπόρευμα, όπως π.χ. η φιάλη μέσα στην οποία συσκευάζεται το λάδι ή το πλαστικό δοχείο μέσα στο οποίο συσκευάζεται το γάλα. Η άμεση συσκευασία καλείται και εσωτερική όταν το εμπόρευμα φέρεται στην κατανάλωση με διπλή συσκευασία, όπως συμβαίνει με πάρα πολλά προϊόντα, όπως π.χ. οι οδοντόκρεμες, τα καλλυντικά, πολλά είδη τροφίμων και ποτών, ορισμένα φάρμακα κλπ.

Η άμεση συσκευασία έχει τα παρακάτω πλεονεκτήματα:

- α) προστατεύει το προϊόν από προσμίξεις με ξένα σώματα,
 - β) προφυλάσσει το προϊόν από χημικές ουσίες ή αλλοιώσεις,
 - γ) διατηρεί την υγιεινή κατάσταση του προϊόντος και προστατεύει την υγεία του καταναλωτικού κοινού και
 - δ) συντηρεί το προϊόν επί μακρό χρονικό διάστημα έτοιμο για χρησιμοποίηση, χωρίς να απαιτούνται ιδιαίτερες ενέργειες του καταναλωτή.
2. **Έμμεση συσκευασία** είναι η συσκευασία εκείνη, η οποία δεν έρχεται σε επαφή με το προϊόν, αλλά διευκολύνει συνήθως τη διάθεσή του στο χονδρικό εμπόριο. Διευκολύνει την μεταφορά, την αποθήκευση και την καταμέτρηση του εμπορεύματος και αποβλέπει στην διατήρηση της άμεσης συσκευασίας σε άριστη κατάσταση. Ονομάζεται συνήθως και εξωτερική συσκευασία, γιατί δεν βρίσκεται σε άμεση σχέση (επαφή) με το προϊόν.
3. **Συσκευασία διακίνησης (μεταφοράς)** των εμπορευμάτων είναι η συσκευασία εκείνη, η οποία έχει ως σκοπό την διευκόλυνση της μεταφοράς και την προστασία του προϊόντος από την ταλαιπωρία των συνεχών και μακροχρόνιων διακινήσεων.

Η συσκευασία μεταφοράς καλείται να επιλύσει δύο βασικά προβλήματα:

- Το πρόβλημα της αξιοποίησης του μεταφορικού μέσου, όσον αφορά τον ωφέλιμο χώρο, με την σωστή διάταξη των μεταφερομένων εμπορευμάτων και
- Το πρόβλημα του περιορισμού ή της αποφυγής της ποιοτικής υποβάθμισης των προϊόντων, η οποία εμφανίζεται ως συνέπεια της καταπόνησης των φορτίων κατά την μεταφορά.

Με κριτήριο την εμπορική εμφάνιση του προϊόντος η συσκευασία διακρίνεται σε:

α) Συσκευασία χονδρικής πώλησης, η οποία εξυπηρετεί το επίπεδο συναλλαγής μεταξύ παραγωγού (γεωργού, βιομηχάνου, βιοτέχνη) και εμπόρου.

β) Συσκευασία λιανικής πώλησης, η οποία αποτελεί την βιτρίνα του προϊόντος και αποβλέπει στην προσέλκυση του καταναλωτικού κοινού.

Οι δύο παραπάνω μορφές συσκευασίας διαφέρουν ριζικά γιατί:

- i) Καλύπτουν εντελώς διαφορετικές ανάγκες,
- ii) εξυπηρετούν διαφορετικά πρόσωπα,
- iii) προσφέρουν διαφορετικές υπηρεσίες και

iv) συμβάλλουν κατά διαφορετικό τρόπο και σε ξεχωριστό βαθμό στην προώθηση των πωλήσεων.

Από την πλευρά της χρήσης της η συσκευασία διακρίνεται σε:

- 1) **Συσκευασία απλής χρήσης** είναι εκείνη η οποία χρησιμοποιείται μια φορά για την συσκευασία του συγκεκριμένου προϊόντος. Μετά την χρησιμοποίησή της ανακυκλώνεται ή καταστρέφεται, δεδομένου ότι είναι πλέον άχρηστη και δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί εκ νέου. Τέτοιες συσκευασίες απλής χρήσης είναι οι χάρτινες και όσες αποτελούνται από πλαστικό. Παρουσιάζεται επίσης σε είδη πολυτελείας (π.χ. καλλυντικά), όπως και σε είδη που η τιμή πώλησής τους μπορεί να "αντέξει" το κόστος της συσκευασίας μιας χρήσης.
- 2) **Συσκευασία πολλαπλής χρήσης** είναι εκείνη η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί κατ' επανάληψη για την συσκευασία του ίδιου ή άλλου προϊόντος (π.χ. γυάλινες φιάλες αναψυκτικών, σιδηρές φιάλες υγραερίου κλπ.). Η συσκευασία αυτή είναι συνήθως δαπανηρή και ως πρώτες ύλες κατασκευής χρησιμοποιούνται το γυαλί και ο σίδηρος και σε μικρότερο βαθμό το πλαστικό. Για το λόγο αυτό ο καταναλωτής στις πολύ δαπανηρές περιπτώσεις τέτοιας συσκευασίας πληρώνει την αξία της μόνο κατά την πρώτη αγορά του προϊόντος και στη συνέχεια μετά την ανάλωση παραδίδει την κενή συσκευασία και πληρώνει μόνο την αξία του προϊόντος.
 - Οι γυάλινες συσκευασίες είναι συνήθως πολλαπλής χρήσης και αντιπροσωπεύουν την αγορά ανεξάρτητου προϊόντος, π.χ. η αγορά λαδιού ή κρασιού σε γυάλινο μπουκάλι, ισοδυναμεί με την προμήθεια δύο ανεξάρτητων προϊόντων, δηλαδή του λαδιού ή κρασιού και του γυάλινου δοχείου.

Τέλος με βάση τις υπηρεσίες που προσφέρει στον καταναλωτή η συσκευασία, διακρίνεται σε:

1. **Συσκευασία απλής χρησιμότητας** είναι εκείνη η συσκευασία η οποία χρησιμεύει αποκλειστικά και μόνο για την υποδοχή του προϊόντος.
2. **Συσκευασία πολλαπλής χρησιμότητας** είναι εκείνη η συσκευασία η οποία παρέχει στον καταναλωτή πρόσθετες υπηρεσίες. Η συσκευασία πολλαπλής χρησιμότητας εξαρτάται από το είδος του προϊόντος και την κατάσταση στην οποία προσφέρεται. Παράδειγμα τέτοιας συσκευασίας είναι προϊόντα στα οποία με κατάλληλο ρυθμιστή στην έξοδο της φιάλης συσκευασίας τους, μπορεί να ελεγχθεί η χρησιμοποίηση μόνο της αναγκαίας ποσότητας για λόγους οικονομίας, όπως π.χ. συμβαίνει στην συσκευασία αποσμητικών, αφρού ξυρίσματος, διαφόρων χημικών προϊόντων κλπ. Άλλη μορφή τέτοιας συσκευασίας είναι η περίπτωση της ενσωμάτωσης διαφόρων προσθέτων εξαρτημάτων, υποβοηθητικών της χρησιμοποίησης

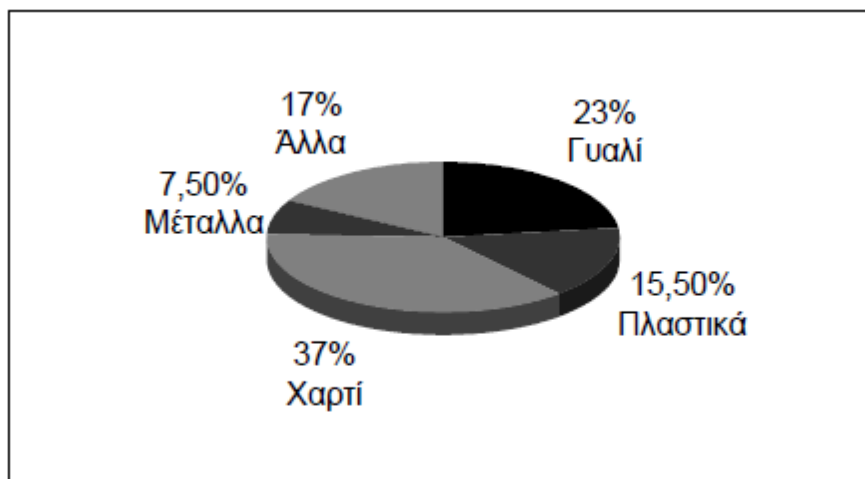
του συσκευασμένου προϊόντος, όπως π.χ. πλαστικά κουταλάκια, ψαλιδάκια, μικρά πινέλα κλπ.

Αυτές οι πρόσθετες διευκολύνσεις δημιουργούν την πολλαπλή χρησιμότητα της συσκευασίας (Ρηγανάκος 2014).

Τα σύγχρονα υλικά συσκευασίας περιλαμβάνουν:

1. Λευκοσιδηρά δοχεία
2. Δοχεία από αλουμίνιο
3. Γυάλινα δοχεία
4. Περιέκτες από πλαστικό
5. Συνδυασμοί εύκαμπτων μέσων συσκευασίας (Laminates)
6. Χαρτί/ χαρτόνι

Η % ποσοστιαία αναλογία των κυριότερων υλικών συσκευασίας που χρησιμοποιούνται περισσότερο στην Ευρώπη το 1994 φαίνεται στο Σχήμα 1 (Mader 1997).



Σχήμα 1. % ποσοστιαία αναλογία των χρησιμοποιούμενων υλικών συσκευασίας (Mader 1997)

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στη συσκευασία των τροφίμων για να είναι κατάλληλα πρέπει να διασφαλίζεται ότι δεν θέτουν σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία και δεν επιφέρουν ανεπιθύμητη μεταβολή στη σύσταση των τροφίμων ή αλλοίωση των οργανοληπτικών τους χαρακτήρων.

Τα υλικά συσκευασίας διακρίνονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

- 1) **τα άκαμπτα (rigid) υλικά** π.χ. γυάλινες φιάλες, μεταλλικά δοχεία,
- 2) **τα ημιεύκαμπτα (semi rigid) υλικά** π.χ. πλαστικές φιάλες νερού, αναψυκτικών, κουτιά αλουμινίου και
- 3) **εύκαμπτα (flexible) υλικά** π.χ. αλουμινόχαρτο, χαρτί, πλαστικές μεμβράνες κ.α.

Στον πίνακα 3 δίνεται το μερίδιο των άκαμπτων υλικών συσκευασίας στην αγορά των ΗΠΑ (Δεμερτζής και Κοντομηνάς 2012).

Πίνακας 3. Μερίδιο άκαμπτων περιεκτών συσκευασίας στις ΗΠΑ

Υλικό	Μερίδιο της αγοράς(%)	
	1981	1991
Αλουμίνιο	30.3	39.0
Χάλυβας	23.5	8.4
Γυαλί	28.9	19.5
Σύνθετο κουτί	4.0	4.3
Χάρτινη φιάλη	0.1	2.3
Πλαστικό	13.2	26.5

A.3 Χαρτί/χαρτόνι

A.3.1 Εισαγωγή

Το χαρτί θεωρείται ως το πρώτο εύκαμπτο υλικό το οποίο χρησιμοποιήθηκε για συσκευασία τροφίμων με ποσοστό χρήσης σήμερα περίπου 33% επί του συνόλου των χρησιμοποιούμενων υλικών συσκευασίας. Αναφέρεται ότι το πρώτο χαρτί παρήγαγαν οι Κινέζοι από φύλλα δέντρων μετά από παρατεταμένο μούσκεμα και κτύπημα με κόπανο. Η χάρτινη συσκευασία καλύπτει το 40% της ολικής παραγωγής χαρτιού, ενώ περίπου το 50% της συνολικά παραγόμενης χάρτινης συσκευασίας αξιοποιείται σήμερα στη βιομηχανία τροφίμων (Escabasse and Ottenio 2002, Kirwan 2003, Simoneau et al 2003). Στην Ευρώπη η ετήσια παραγωγή χάρτινης συσκευασίας ανέρχεται περίπου στους 30x10⁶ τόνους. Χρησιμοποιείται κυρίως ως πρωτογενής και δευτερογενής συσκευασία πολλών τροφίμων. Επίσης, χρησιμοποιείται είτε ως ελαφρύ-λεπτό χαρτί συσκευασίας για καφέ ή τσάι αλλά και ως βαρύ χαρτόνι συσκευασίας μεταφοράς-διανομής. Χρησιμοποιείται επίσης για συσκευασία προϊόντων τα οποία διατηρούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες (συντήρηση κατεψυγμένων προϊόντων) αλλά και για συσκευασία προϊόντων τα οποία πρόκειται να θερμανθούν σε υψηλές θερμοκρασίες (σε φούρνους μικροκυμάτων). Η μεγάλη εξάπλωση της χάρτινης συσκευασίας πραγματοποιήθηκε κυρίως τον 19^ο αιώνα και οφείλεται στις παρακάτω ιδιότητές της (Sumimoto 1990, Ottenio et al 2004).

- Είναι εύκολα εκτυπώσιμη. Διαφορετικές τεχνικές εκτύπωσης χρησιμοποιούνται στην εκτύπωση χαρτιού. Επιτυγχάνεται με αυτό τον τρόπο παραγωγή ελκυστικότερων και περισσότερο εμφανίσιμων προϊόντων σε μεγάλη ποικιλία που τραβούν την προσοχή του καταναλωτή. Το χρώμα εξαρτάται από την επιλογή των ινών οι οποίες θα χρησιμοποιηθούν στην εξωτερική επιφάνεια. Οι επιλογές συνήθως είναι χρώματος καφέ, λευκού ή γκρι. Άλλοι χρωματισμοί επίσης επιτυγχάνονται με την χρήση βαμμένων ινών ή με την επίστρωση του υλικού με το κατάλληλο χρώμα.
- Παράγεται εύκολα από ανανεώσιμες πρώτες ύλες και μπορεί να συνδυαστεί με άλλα υλικά ώστε να αποκτήσει επιθυμητές ιδιότητες φραγμού έναντι των αερίων και της υγρασίας. Η έλλειψη καλού φραγμού οφείλεται στα διάκενα του

πλέγματος των ινών (πόροι) οι οποίοι έχουν συνήθως κυλινδρική δομή και παίζουν καθοριστικό ρόλο στην κίνηση τόσο των αερίων όσο και των υγρών. Ο όγκος τους, η κατανομή του μεγέθους τους (0.3 έως 7 μm) καθώς και το σχήμα τους διαφέρουν από χαρτί σε χαρτί. Οι επιφανειακοί πόροι συνήθως είναι μεγαλύτεροι σε σύγκριση με τους πόρους στο εσωτερικό του χαρτιού με συνέπεια η διείσδυση μελανιών αλλά και άλλων πιθανών μολυντών να είναι ταχύτερη και σε μεγαλύτερη έκταση στην επιφάνεια του χαρτιού. Η χάρτινη συσκευασία είναι διαπερατή από την υγρασία καθώς και από διάφορα αέρια όπως οξυγόνο, διοξείδιο του άνθρακα και άζωτο. Η διαπερατότητα των αερίων πραγματοποιείται κυρίως διαμέσου των μεγάλων πόρων στην δομή του χαρτιού. Η υγρασία διαπερνώντας το χαρτί τείνει να διογκώσει τις ίνες του προκαλώντας επίσης μεταβολές στο πλέγμα των ινών και των πόρων του χαρτιού. Το χαρτί παρουσιάζει επίσης διαπερατότητα έναντι των πτητικών αρωματικών συστατικών και μικρή αντίσταση έναντι των λιπαρών συστατικών των τροφίμων (Soderhjelm et al 1996).

Τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα του χαρτιού ως υλικού συσκευασίας συνοψίζονται στον πίνακα 4 (Αρβανιτογιάννης και Στρατάκος 2011).

Πίνακας 4. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα του χαρτιού ως υλικού συσκευασίας.

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
1. Χαμηλό κόστος	1. Μεγάλη διαπερατότητα σε υδρατμούς, αέρια και λίπη
2. Μεγάλη διαθεσιμότητα	2. Δύσκολη αποθήκευση σε υψηλές τιμές σχετικής υγρασίας
3. Πολλαπλές εφαρμογές	3. Τροφή για ορισμένα τρωκτικά
4. Δυνατότητα συνδυασμού με άλλα υλικά	4. Απώλεια αντοχής κατά τη διαβροχή του
5. Βιοαποικοδομησιμότητα	
6. Σχετικά εύκολη ανακύκλωση	

A.3.2 Παραγωγή χαρτιού

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 με αυτές 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 ίνα (Κονταδάκης 1990). Τα κύρια είδη πολτών είναι τα εξής (Gordon & Collins 1996, Minor 1996, Roberts 1996)(εικόνα 1):

1. Μηχανικός Πολτός (Mechanical Pulp, MP): Ο διαχωρισμός των ινών του ξύλου επιτυγχάνεται με μηχανική επεξεργασία. Οι μηχανικοί πολτοί περιέχουν σημαντικές ποσότητες λιγνίνης και έτσι έχουν μεγαλύτερη απόδοση σε τελικό προϊόν από τους

χημικούς πολτούς. Για τον ίδιο λόγο όμως, παράγουν χαμηλότερης ποιότητας χαρτί που κιτρινίζει γρήγορα κατά την έκθεσή του στο φως.

1.1. Ξυλοπολτοί (Groundwood Pulp, GP): Πολτοί που παρασκευάζονται από καθαρισμένους και αποφλοιωμένους κορμούς δέντρων, οι οποίοι πιέζονται πάνω σε μια ταχέως περιστρεφόμενη μύλοπετρα που αποσπά τις ίνες του ξύλου από τη θέση τους. Η αντοχή των ινών μπορεί να ρυθμιστεί χρησιμοποιώντας πέτρες διαφορετικών επιφανειών.

- Ξυλοπολτοί Λίθου (Stone Groundwood Pulp, SG): Ξυλοπολτοί που παρασκευάζονται με παραδοσιακό τρόπο.
- Ξυλοπολτοί Πίεσης (Pressure Groundwood Pulp, PG): Νεότερη μέθοδος κατά την οποία χρησιμοποιείται πολύ μεγαλύτερη πίεση και θερμοκρασία από την παραδοσιακή. Έτσι παρασκευάζονται πολτοί μεγαλύτερης αντοχής.

1.2. Διυλισμένοι Ξυλοπολτοί (Refiner Wood Pulp): Παρασκευάζονται με λειοτρίβηση κομματιών ξύλου, πριονιδιών ή υπολειμμάτων άλλων επεξεργασιών ξύλου ανάμεσα από δύο περιστρεφόμενες μεταλλικές πλάκες.

- Διυλισμένος Μηχανικός Πολτός (Refiner Mechanical Pulp, RMP): Η απλούστερη μέθοδος της κατηγορίας, κατά την οποία η πρώτη ύλη προθερμαίνεται πριν από την επεξεργασία, χωρίς άλλη χρήση ενέργειας, πλην της μηχανικής.
- Θερμομηχανικός Πολτός (Thermomechanical Pulp, TMP): Απαιτεί υψηλότερες θερμοκρασίες από την RMP.
- Χημι-μηχανικός Πολτός (Chemimechanical Pulp, CMP): RMP που παρασκευάζεται με τη βοήθεια χημικών.
- Πολτοί Αλφαβήτου (Alphabet Pulps): Υπάρχουν τόσο πολλές παραλλαγές της επεξεργασίας RMP και τόσο πολλά ακρωνύμια, όπως για παράδειγμα το CTMP: Chemithermomechanical Pulp, ώστε οι παραγόμενοι πολτοί έχουν γίνει γνωστοί ως «πολτοί αλφαβήτου».

2. Χημικός Πολτός (Chemical Pulp, CP): Πολτός που παρασκευάζεται από την επεξεργασία του ξύλου με διάφορα χημικά. Η χημική επεξεργασία αφαιρεί μεγάλα ποσοστά της μη ινώδους λιγνίνης και μειώνει την απόδοση. Το χαρτί που παρασκευάζεται από χημικούς πολτούς έχει γενικά καλύτερες μηχανικές αντοχές και οπτικές ιδιότητες απ' αυτό που παρασκευάζεται από μηχανικούς πολτούς. Οι κλασικές μέθοδοι παραγωγής χημικών πολτών είναι οι εξής τρεις, των οποίων έχουν αναπτυχθεί πολλές παραλλαγές:

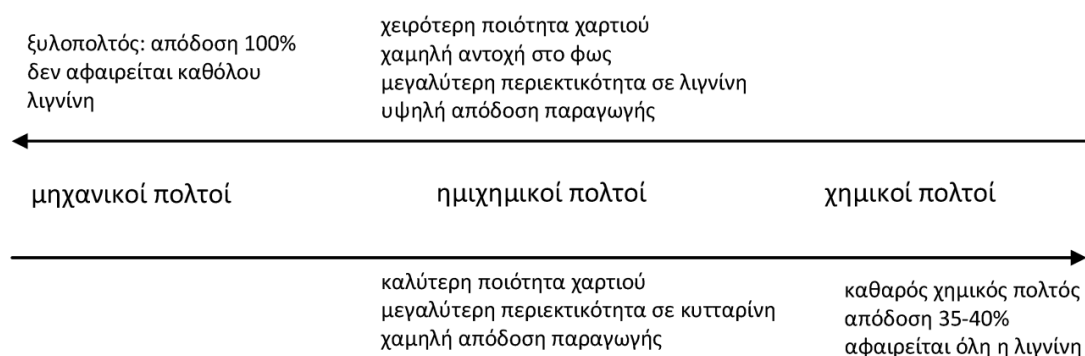
2.1. Μέθοδος Θειωδών (Sulfite Process): Όξινη μέθοδος πολτοποίησης κατά την οποία χρησιμοποιείται διθειώδες ασβέστιο και διαλυμένο διοξειδίο του θείου σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (135°C), ώστε να αποφευχθεί εκτεταμένη όξινη υδρόλυση της κυτταρίνης. Οι πολτοί που παράγονται έχουν μικρότερη αντοχή από τους πολτούς kraft αλλά λευκαίνονται ευκολότερα.

2.2. Μέθοδος Σόδας (Soda Process): Αλκαλική μέθοδος πολτοποίησης, πρόδρομος της μεθόδου kraft, κατά την οποία χρησιμοποιείται διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ως χημικό πολτοποίησης.

2.3. Μέθοδος Θεικών (Sulfate [Kraft] Process): Εξέλιξη της soda process. Εκτός από υδροξειδίο του νατρίου χρησιμοποιείται και θειούχο νάτριο ως χημικό πολτοποίησης. Η κατεργασία διαρκεί 1 – 2 ώρες και απαιτεί θέρμανση στους 150 με 180°C. Η μέθοδος kraft παράγει πολτούς με πολύ καλές μηχανικές αντοχές (kraft στα Γερμανικά σημαίνει

δύναμη, αντοχή). Μειονέκτημα της μεθόδου είναι η δυσκολότερη λεύκανση του πολτού kraft.

3. Ημιχημικοί πολτοί (Semichemical pulps): Χημικοί πολτοί των οποίων η επεξεργασία σταματά σε υψηλότερες αποδόσεις και περιεκτικότητες λιγνίνης από των καθαρά χημικών πολτών. Οι πολτοί αυτοί συνήθως χρησιμοποιούνται αλεύκαστοι στα χαρτοκιβώτια συσκευασίας.



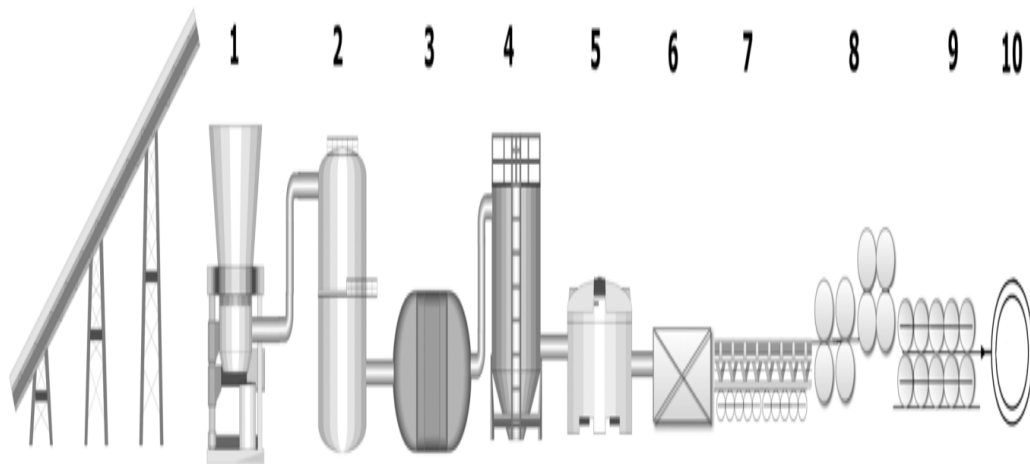
Εικόνα 1. Σύγχρονες μέθοδοι πολτοποίησης σε σχέση με την απόδοσή τους.

Την πολτοποίηση συνήθως ακολουθεί η λεύκανση, η οποία είναι χημική επεξεργασία που έχει ως σκοπό την αύξηση της λαμπρότητας (brightness) του παραγόμενου χαρτιού. Η λεύκανση επιτυγχάνεται είτε με τη διαλυτοποίηση και απομάκρυνση των έγχρωμων συστατικών του πολτού (κυρίως της λιγνίνης, σε φυσική ή τροποποιημένη μορφή από τη χημική πολτοποίηση) είτε με τον αποχρωματισμό τους. Τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται για τον σκοπό αυτό μπορεί να είναι το χλώριο, τα υποχλωριώδη άλατα, το διοξείδιο του χλωρίου, το οξυγόνο, το υπεροξείδιο του υδρογόνου, το όζον, καθώς και συνδυασμοί τους σε διάφορες συνθήκες και με προσθήκη διαφόρων προσθέτων. Η πρακτική εφαρμογή απαιτεί επανάληψη των διαδικασιών με τροποποιημένες συνθήκες, καθώς και συνδυασμούς μεθόδων (bleaching sequences). Το επόμενο στάδιο είναι αυτό του χτυπήματος (beating), στο οποίο η μηχανική επεξεργασία του χαρτοπολτού προκαλεί σημαντικές μεταβολές στις ίνες της κυτταρίνης που επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες του παραγόμενου χαρτιού. Το χτύπημα προκαλεί τη δημιουργία ινιδίων, αυξάνοντας έτσι την επιφάνεια επαφής των ινών. Η συνοχή του χαρτιού οφείλεται στην πληθώρα των δεσμών υδρογόνου που σχηματίζονται μεταξύ των ινών της κυτταρίνης. Το χτύπημα, με την παραγωγή ινιδίων, αυξάνει σημαντικά το πλήθος των δεσμών υδρογόνου, προσδίδοντας στο φύλλο του χαρτιού τις απαιτούμενες μηχανικές αντοχές. Ο βαθμός χτυπήματος καθορίζει σε σημαντικό βαθμό την αντοχή, την ακαμψία, τη διαφάνεια, την απορροφητικότητα και την απαλότητα του τελικού προϊόντος.

Η δημιουργία του χαρτιού γίνεται στη χαρτοποιητική μηχανή (μηχανή Fourdiner). Ο πολτός μεταφέρεται με συνεχή ροή και αποτίθεται πάνω σε κινούμενο πλέγμα

σχηματίζοντας ένα συνεχές φύλλο χαρτιού, το οποίο πιέζεται, στεγνώνει και μετά τυλίγεται σε ρολό. Στο στάδιο αυτό προστίθενται υλικά επιβάρυνσης (fillers) και γίνεται και η υδροφοβίωση (κολλάρισμα, sizing) του χαρτιού (εικόνα 2).

Ανάλογα με την επιθυμητή ποιότητα του παραγόμενου χαρτιού, τροποποιείται η γραμμή παραγωγής και χρησιμοποιούνται μίγματα πολτών σε διάφορες αναλογίες. Έτσι επιτυγχάνονται διαφορετικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος, που ανάλογα με τη χρήση για την οποία προορίζεται παρουσιάζει διαφορετική αντοχή, υφή, χρωματισμό, υδατοαπορροφητικότητα κ.λπ.



Εικόνα 2. Σχηματικό διάγραμμα ενός εργοστασίου παραγωγής χαρτιού. 1. Λειτουργία του ξύλου 2. Θερμική και χημική κατεργασία, υψηλή πίεση (στάδιο πολτοποίησης) 3. Καθαρισμός από ξένα σώματα και έκπλυση των υπολειμμάτων των χημικών 4. Λεύκανση 5. Χτύπημα του πολτού 6. Τροφοδοσία μηχανής Fourdiner: ανάμιξη διαφορετικών πολτών και προσθήκη χημικών όπως υλικών επιβάρυνσης, υδροφοβίωσης κ.λπ. (ανάλογα με το επιθυμητό τελικό προϊόν) 7. Σχηματισμός χαρτιού, μερική αφαίρεση νερού 8. Ξήρανση και πρεσάρισμα 9. Φινίρισμα, στίλβωση (λείανση επιφάνειας, πίεση για επίτευξη επιθυμητού πάχους) 10. Τύλιγμα τελικού προϊόντος σε κυλίνδρους (ένας τυπικός κύλινδρος μπορεί να ζυγίζει 30 τόνους και να είναι φαρδύς όσο ένας δρόμος), συσκευασία σε μικρότερα ρολά (Ζερβός 2015).

A.3.3 Τύποι χαρτιού

Το χαρτί διαχωρίζεται κυρίως σε δύο κατηγορίες:

- 1) Το λεπτόκοκκο χαρτί, που παράγεται από πούλπα που υφίσταται λεύκανση και χρησιμοποιείται για χαρτί αλληλογραφίας, ετικέτες, βιβλία και εξώφυλλα.
- 2) Το χονδρόκοκκο χαρτί που παράγεται από πούλπα από μαλακό ξύλο που δεν έχει υποστεί λεύκανση.

Οι κυριότεροι τύποι χαρτιού για συσκευασία παρουσιάζονται παρακάτω.

Χαρτί τύπου Kraft

Ο τύπος του χονδρόκοκκου αυτού χαρτιού χαρακτηρίζεται από εξαιρετική μηχανική αντοχή και χρησιμοποιείται συνήθως ως υλικό περιτυλίγματος. Μπορεί να υποστεί επιπλέον επεξεργασία προκειμένου να χρησιμοποιηθεί για άλλες χρήσεις. Όταν προορίζεται για την κατασκευή σακουλών, δεν υφίσταται λείανση ώστε η τραχεία επιφάνειά του να εμποδίζει την ολίσθηση όταν χρησιμοποιείται σε παλέτες.

Χαρτί που υφίσταται λεύκανση (Bleached paper)

Αυτό κατασκευάζεται από πούλπες με σχετικά υψηλή λευκότητα, λάμψη και δυνατότητα για ειδική χημική επεξεργασία ώστε να αναπτυχθούν οι κατάλληλες λειτουργικές ιδιότητες. Είναι γενικά περισσότερο ακριβό και ευαίσθητο στη μηχανική καταπόνηση από τα χαρτιά που δεν υφίστανται λεύκανση. Η καλαιίσθητη εμφάνισή τους βελτιώνεται με την επικάλυψη της μίας πλευράς ή και των δύο πλευρών με στρώμα αργίλου.

Λαδόχαρτο (Greaseproof paper)

Αφορά ημιδιαφανές, επεξεργασμένο σε μηχανή χαρτί που έχει ενυδατωθεί ώστε να είναι ανθεκτικό σε λίπη και έλαια. Παρατεταμένη μηχανική καταπόνηση και λείανση αποσκοπούν στη διάσπαση ινών κυτταρίνης ώστε να απορροφήσουν μεγαλύτερη ποσότητα νερού (ενυδάτωση).

Η επιτυχημένη επίδοση του λαδόχαρτου εξαρτάται από την ικανοποιητική απόφραξη των πόρων του χαρτιού. Εφόσον υπάρχει περιορισμένος αριθμός πόρων που επικοινωνούν μεταξύ των ινών, η διέλευση των ρευστών γίνεται με δυσκολία. Το χαρτί αυτό δεν είναι απόλυτα αδιαπέραστο στα λίπη και έλαια, καθώς τα τελευταία το διαπερνούν μετά από κάποιο χρονικό διάστημα. Παρ' όλα αυτά, το χαρτί αυτό συχνά χρησιμοποιείται για τη συσκευασία βουτύρου και παρόμοιων τροφίμων, εφόσον μπορεί να αντισταθεί στη διέλευση του λίπους για ένα δεδομένο χρονικό διάστημα.

Χαρτί γλασσέ (Glassine paper)

Ο τύπος αυτός του χαρτιού έχει λεία επιφάνεια, υψηλή πυκνότητα και διαπερατότητα. Παράγεται από λαδόχαρτο το οποίο έχει υποστεί περαιτέρω επεξεργασία που έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία δεσμών υδρογόνου μεταξύ των ινών. Η διαφάνεια του χαρτιού μπορεί να ποικίλλει σημαντικά ανάλογα με τον βαθμό ενυδάτωσης της πούλπας και το βάρος του χαρτιού. Η προσθήκη διοξειδίου του τιτανίου στη μάζα του χαρτιού χρησιμοποιείται συχνά για βελτίωση της σκληρότητας του χαρτιού.

Περγαμινόχαρτο (Vegetable parchment)

Η μέθοδος παραγωγής του τύπου αυτού, αναπτύχθηκε περίπου το 1850 και περιλαμβάνει την διέλευση υψηλής ποιότητας χημικού πολτού από λουτρό συμπυκνωμένου θειικού οξέος. Οι ίνες κυτταρίνης διογκώνονται και μερικώς

διαλύονται με ταυτόχρονη πλήρωση των κενών μεταξύ των ινών και δημιουργία δικτύου με εκτεταμένους δεσμούς υδρογόνου. Στη συνέχεια, πλένεται με νερό και ξηραίνεται. Το αποτέλεσμα της επεξεργασίας αυτής είναι ένας τύπος χαρτιού, που είναι υγρός, άγευστος, άοσμος και αδιαπέραστος στα λίπη και έλαια, που όμως δεν είναι αδιαπέραστο στα αέρια, αν δεν έχει υποστεί την κατάλληλη επεξεργασία.

Επειδή το χαρτί είναι ανθεκτικό στα λίπη και στη διαβροχή, είναι δυνατή η απομάκρυνσή του από το τρόφιμο χωρίς να παραμείνουν υπολείμματα χαρτιού σε αυτό, με αποτέλεσμα να βρίσκει εφαρμογή στη συσκευασία κρέατος και αρτοποιημάτων. Ετικέτες για λιπαρά τρόφιμα συνήθως κατασκευάζονται από τέτοιο υλικό. Η επιπλέον επεξεργασία του χαρτιού αυτού επιτρέπει τη χρήση του και σε άλλες εφαρμογές.

Λεπτό χαρτί (Tissue paper)

Ο τύπος αυτός του χαρτιού ποικίλλει από ημιδιαφανής σε πλήρη αδιαφανή και μπορεί να επικαλυφθεί με επίστρωση κεριού. Χρησιμοποιείται για την περιτύλιξη φρούτων και λαχανικών που υφίστανται μηχανικές καταπονήσεις.

Επικηρωμένο χαρτί (Waxed paper)

Το επικηρωμένο χαρτί χαρακτηρίζεται από αυξημένη αντοχή στα ρευστά και αέρια. Πολλοί τύποι χαρτιού (κυρίως γλασσέ και λαδόχαρτο) μπορούν να επικαλυφθούν με στρώμα κεριού. Αν και παρουσιάζουν καλές ιδιότητες, ο συγκεκριμένος τύπος χαρτιού χρησιμοποιείται κυρίως στη συσκευασία τροφίμων που απαιτούν για τη συντήρησή τους προστασία από την υγρασία και τον θρυμματισμό. Ένα από τα βασικά μειονεκτήματα που παρουσιάζει είναι ότι με αναδίπλωσή του το στρώμα του κεριού σπάζει και χάνει τις ιδιότητές του στα σημεία αναδίπλωσης (Αρβανιτογιάννης και Στρατάκος 2011).

Στον πίνακα 5 δίνονται οι τύποι χαρτιού, η πρώτη ύλη παραγωγής καθώς και η επίδρασή τους στις φυσικοχημικές ιδιότητες.

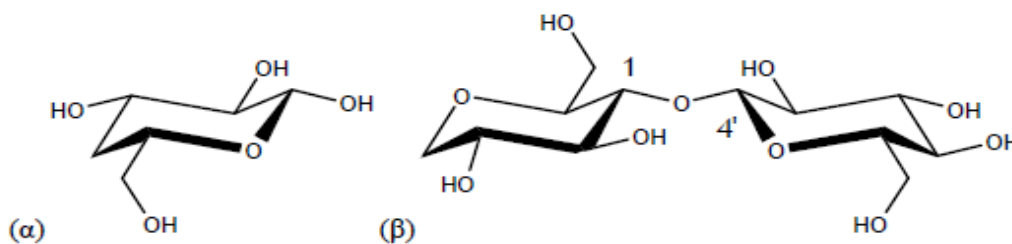
Πίνακας 5. Τύποι χαρτιού, πρώτη ύλη παραγωγής και επίδραση στις φυσικοχημικές ιδιότητες.

Υλικό	Πρώτη ύλη	Βάρος(kg/1000m ²)	Αντοχή(kg/m)	Ιδιότητες και χρήσεις
Χαρτί τύπου Kraft	Θειωμένος πολτός από μαλακό ξύλο	70-300	250-1150	Χαρτί με μεγάλη μηχανική αντοχή, λευκασμένο, φυσικό ή χρωματισμένο, μπορεί να υποστεί περαιτέρω επεξεργασία. Χρησιμοποιείται για σακούλες, σάκους από πολύφυλλες μεμβράνες και ως πρώτη ύλη για την παραγωγή χαρτονιού με αναδιπλώσεις. Οι ποικιλίες που έχουν υποστεί λεύκανση χρησιμοποιούνται για συσκευασία τροφίμων που απαιτούν υψηλή μηχανική αντοχή.
Θειωμένο χαρτί	Συνήθως υφίσταται λεύκανση. Παρασκευάζεται από μείγμα μαλακού και σκληρού ξύλου	35-300	ποικίλλει	Καθαρό, με άριστες εκτυπωτικές ιδιότητες και λάμψη που χρησιμοποιείται για μικρές σακούλες, κουτιά, φακέλους, χαρτί με επικάλυψη κηρού, ετικέτες και πολύφυλλες μεμβράνες.
Λαδόχαρτο	Από πολτό που έχει υποστεί υψηλό βαθμό μηχανικής καταπόνησης	70-150	180-450	Ανθεκτικό στα λίπη και έλαια. Χρησιμοποιείται για ψημένα προϊόντα με υψηλή περιεκτικότητα σε λίπη.
Χαρτί γλασσέ	Επεξεργασία παρόμοια με του λαδόχαρτου	40-150	140-535	Αντοχή σε λίπη και έλαια. Χρησιμοποιείται ως υλικό που παρεμποδίζει τη διέλευση οσμών από και προς το τρόφιμο σε χαρτόνια, κουτιά και τρόφιμα που περιέχουν λίπος.
Περγαμινόχαρτο	Επεξεργασία με συμπυκνωμένο θειικό οξύ	12-75	215-1450	Μη τοξικό, υψηλής αντοχής όταν είναι βρεγμένο, αντοχή σε λίπη και έλαια. Κατάλληλο για προϊόντα με υψηλή περιεκτικότητα σε λίπος.
Λεπτό χαρτί	Ελαφρύ χαρτί από τους περισσότερους πολτούς	20-50	Χαμηλή	Ελαφρύ, μαλακό χαρτί επικάλυψης.

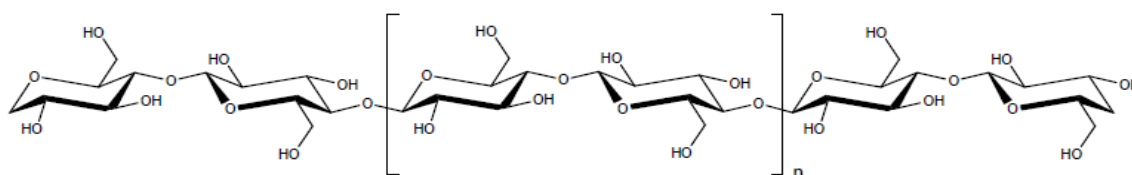
A.3.4 Σύσταση χαρτιού

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 (Mc Murry et al 2012):

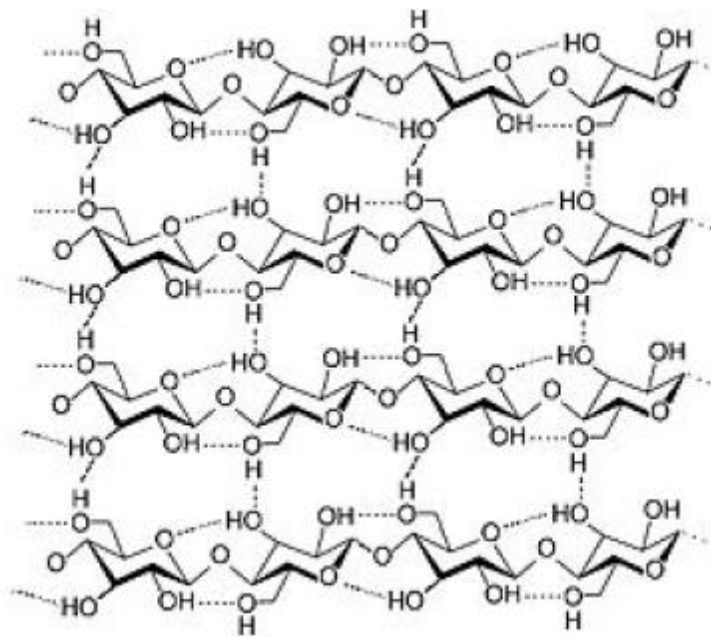
Κυτταρίνη (40-45%): Βασική δομική μονάδα της κυτταρίνης είναι η D-γλυκόζη (εικόνα 3α). Τα μόρια της κυτταρίνης συνδέονται μεταξύ τους μέσω 1,4'-β-γλυκοζιτικών δεσμών (εικόνα 3β). Τα επαναλαμβανόμενα μόρια της D-γλυκόζης σχηματίζουν τεράστια μακρομόρια (εικόνα 4), τα οποία συγκρατούνται μεταξύ τους μέσω δεσμών υδρογόνων, οι οποίοι αναπτύσσονται μεταξύ των υδροξυλικών ομάδων, δημιουργώντας κι αυτές με τη σειρά τους ένα πυκνό πλέγμα (εικόνα 5). Στο σχηματιζόμενο πλέγμα οι ίνες κατευθύνονται μεταξύ τους έτσι ώστε να σχηματίζουν γωνία 90°. 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.



Εικόνα 3. (α) Γλυκόζη η βασική δομική μονάδα του μορίου της κυτταρίνης, (β) 1,4'-β-γλυκοζιτικός δεσμός μεταξύ μορίων 2 μορίων γλυκόζης στην κυτταρίνη.



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



Εικόνα 5. Σχηματισμός δεσμών υδρογόνου μεταξύ μακρομορίων κυτταρίνης για το σχηματισμό του χαρτιού.

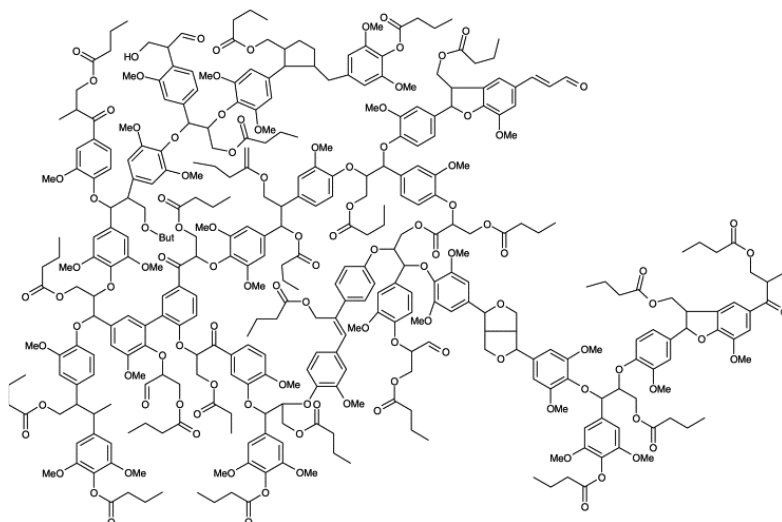
Ημικυτταρίνη (20-30%): ο όρος ημικυτταρίνη είναι λανθασμένος, αφού υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί τύποι ημικυτταρινών. Μπορούν να οριστούν ως το μείγμα συμπολυμερών ουσιών που μαζί με την κυτταρίνη και τη λιγνίνη συγκροτούν τα κυτταρικά τοιχώματα των ξύλινων ιστών. Η παρουσία τους στη φύση είναι στενά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

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 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) (Χριστακόπουλος και Τόπακας 2008, Τσουφάκης 2012).

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). 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. 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 (εικόνα 6).



Εικόνα 6. Μοντέλο λιγνίνης

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, ότι η λιγνίνη προσδίδει υψηλή αντοχή σε κάμψη, σύνθλιψη και κρούση (Χριστακόπουλος και Τόπακας 2008, Τσουφάκης 2012).

Άλλα συστατικά του χαρτιού

Στο χαρτί μπορεί να περιέχονται και διάφορα πρόσθετα όπως:

- Πληρωτικά υλικά και υλικά επικάλυψης (fillers - coatings), καολίνης, ανθρακικό ασβέστιο, οξείδιο του τιτανίου (Schwalbe 1951, Beazley 1991, Roberts 1996). Χρησιμοποιούνται για να αυξήσουν το βάρος και την αδιαφάνεια και για να μειώσουν το πορώδες του χαρτιού βελτιώνοντας έτσι την απόθεση των μελανιών εκτύπωσης και γραφής. Η χρήση τους προσδίδει λεία επιφάνεια, κατάλληλη για γραφή ή εκτύπωση.
- Υλικά υδροφοβίωσης (sizing agents, sizing, size). Φυσικές ή συνθετικές ρητίνες, άμυλο, ζελατίνη (DeCew et al 1951, Roberts 1996). Ελαττώνουν την απορρόφηση των μελανιών και αδιαβροχοποιούν μερικά το χαρτί.
- Στυπτηρία K-Al, κοινώς στύψη [$\text{Alum: K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$] ή Θεϊκό Αργίλιο [Papermakers Alum: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$], (DeCew et al 1951, Roberts 1996). Χρησιμοποιούνται κυρίως για την καθίζηση των ρητινών. Για αιώνες θεωρήθηκε ότι η χρήση τους αποτελούσε τη λύση σε κάθε πρόβλημα που παρουσιαζόταν κατά την παραγωγή του χαρτιού. Στη χρήση τους οφείλεται κυρίως η υψηλή οξύτητα και η μικρή διάρκεια ζωής πολλών ιστορικών χαρτιών (El-Saied et al 1998).
- Διάφορες χρωστικές (Laughlin και Soderberg 1951).

- Ενισχυτικά λαμπρότητας (optical brighteners, μπλε χρωστικές ή φθορίζουσες ουσίες). Χρησιμοποιούνται για να βελτιώνουν τη λαμπρότητα χαρτιών που αλλιώς θα εμφανίζονταν υποκίτρινου χρώματος.

Ως προσμείξεις και ακαθαρσίες μπορεί επίσης να περιέχονται:

- Ιόντα βαρέων μετάλλων (κυρίως Fe, Cu). Πολύ βλαπτικά, καταλύουν την οξειδωση της κυτταρίνης (Shahani and Hengemihle 1986).
- Ανθρακικό ασβέστιο και ανθρακικό μαγνήσιο. Προέρχονται από τη σκληρότητα των νερών επεξεργασίας ή από την κατεργασία των κουρελιών (πρώτη ύλη για την κατασκευή χαρτιού μέχρι το τέλος του 18ου αιώνα) με υδροξείδιο του ασβεστίου. Στην παρουσία τους κυρίως αποδίδεται η άριστη αντοχή στον χρόνο πολλών ιστορικών χαρτιών (Barrett 1989, Waterhouse and Barrett 1991).

A.3.5 Προϊόντα χαρτιού

Το χαρτί γενικά χαρακτηρίζεται ως χαρτόνι όταν υπερβαίνει τα 250 g/m², εκτός από το Ηνωμένο Βασίλειο όπου η διαχωριστική γραμμή έχει οριστεί στα 220 g/m². Υπάρχει μεγάλη ποικιλία στους τύπους χαρτονιού που παράγονται. Οι απλούστεροι τύποι περιλαμβάνουν απλά (μονό) στρώμα χονδρών χαρτιών που παράγονται από 100% χημικά επεξεργασμένη πούλπα ξύλου που έχει υποστεί λεύκανση. Χρησιμοποιούνται για συσκευασία τροφίμων όταν απαιτείται καθαρότητα και ικανοποιητική εμφάνιση παράλληλα με σχετική μηχανική αντοχή.

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή τους είναι παρόμοιες με αυτές των διαφόρων τύπων χαρτιού. Η μόνη βασική διαφορά ανάμεσα στην παραγωγή χαρτιού και χαρτονιού εντοπίζεται στις μηχανές για μορφοποίηση. Γενικά, οι συμπαγείς χάρτινοι περιέκτες κατασκευάζονται από χαρτόνι ή από έναν συνδυασμό χαρτονιού και χαρτιού.

Χάρτινες σακούλες /σάκοι

Μεγάλη ποικιλία τύπων χαρτιού χρησιμοποιείται για την κατασκευή χάρτινων σακουλών ανάλογα με την τελική χρήση τους. Οι πιο συνηθισμένες καφέ χάρτινες σακούλες παρασκευάζονται από χαρτί τύπου Kraft. Οι σακούλες μπορεί να διαφέρουν ως προς το σχέδιο, τον τύπο, το σχήμα και τον αριθμό των στρωμάτων χαρτιού που χρησιμοποιήθηκαν. Οι σακούλες με πολλά στρώματα χαρτιού ονομάζονται και χάρτινοι σάκοι.

Οι χάρτινοι σάκοι χρησιμοποιούνται κυρίως για τη συσκευασία υλικών όπως σκόνης και τεμαχιδίων. Ο βασικός στόχος των συσκευασιών αυτών είναι να εσωκλείουν το προϊόν και να το προστατεύσουν από επιμολύνσεις, χωρίς ωστόσο να παρέχουν σημαντική αντοχή σε μηχανικές καταπονήσεις. Είναι σημαντικό για το χαρτί να έχει κάποια αντοχή. Η αντοχή του χαρτιού εξαρτάται σημαντικά από το ποσοστό υγρασίας

που περιέχει. Όσο πιο ξηρές είναι οι σακούλες τόσο μειώνεται και η αντοχή τους, ενώ μπορεί να αυξηθεί με την ύπαρξη μεγαλύτερου ποσοστού υγρασίας.

Πολλές φορές σακούλες με πολλά στρώματα χαρτιού ενισχύονται και με άλλα υλικά ώστε να αποκτήσουν καλύτερες ιδιότητες. Έτσι σε συνδυασμό με στρώμα πολυαιθυλενίου γίνονται ανθεκτικές σε νερό και ρευστά. Γενικά καλύτερη επίδοση κατά τη συμπίεση φαίνεται να παρουσιάζουν οι σακούλες που κατασκευάζονται από στρώματα λεπτού και όχι χονδρού χαρτιού.

Αναδιπλούμενα χαρτόνια

Ο τύπος του χαρτονιού αυτού κατασκευάζεται από φύλλα χαρτονιού (συνήθως με πάχος 300 μm - 1000 μm) τα οποία έχουν τεμαχιστεί και έχουν αναδιπλωθεί στα επιθυμητά σχήματα. Τα χαρτόνια που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή κυτίων έχουν φλοιώδη δομή και ποικιλία σχημάτων. Συνήθως ο εξωτερικός φλοιός αποτελείται από καλύτερης ποιότητας πούλπα για να προσδώσει καλύτερη μορφή στο κουτί, ενώ η επίστρωση με κερί αυξάνει τον αριθμό των πιθανών εφαρμογών της συγκεκριμένης συσκευασίας (συσκευασία κατεψυγμένων προϊόντων).

Χάρτινα καλούπια

Ως χάρτινα καλούπια χαρακτηρίζονται οι περιέκτες που έχουν κατασκευαστεί από μείγμα νερού και ινώδους υλικού που μπορεί να επεξεργαστεί με τη συνήθη μέθοδο παρασκευής χαρτιού. Συνήθως οι πρώτες ύλες αποτελούνται από μηχανικά και χημικά επεξεργασμένη πούλπα ξύλου, ή απορρίμματα χαρτιού ή συνδυασμό των δύο υλικών.

Η διαδικασία μορφοποίησης είναι παρόμοια με τη μέθοδο παρασκευής χαρτιού με μικρές μόνο διαφορές. Χρησιμοποιούνται δύο μέθοδοι μορφοποίησης: α) Μορφοποίηση με εκτόξευση αέρα με πίεση, όπου αέρας υπό πίεση και θερμοκρασία 480°C χρησιμοποιείται για προώθηση της πούλπας και του νερού μέσα στο καλούπι και β) Μορφοποίηση με προσρόφηση, όπου εφαρμόζεται μερικό κενό στη μία πλευρά του καλουπιού καθώς το μείγμα πούλπας-νερού εισέρχεται στο καλούπι. Η τελευταία μέθοδος χρησιμοποιείται συνήθως για την κατασκευή θηκών για αυγά και παρόμοιων περιεκτών.

Χαρτόνια με αναδιπλώσεις

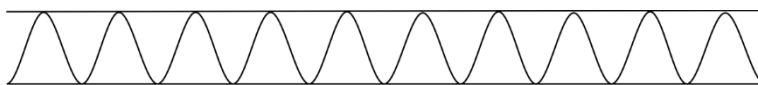
Η πρώτη χρήση των χαρτονιών με αναδιπλώσεις για συσκευασία έγινε το 1871 όταν η πατέντα χορηγήθηκε στον Αμερικάνο Albert Jones παρ'όλο που το 1857 η ίδια πατέντα είχε δοθεί στους Άγγλους Healey και Allen. Η ευρεία κατασκευή χαρτονιών με αναδιπλώσεις ξεκίνησε στις αρχές του 20^{ου} αιώνα και σήμερα χρησιμοποιείται εκτεταμένα σε όλες τις ανεπτυγμένες χώρες.

Το χαρτόνι με αναδιπλώσεις χαρακτηρίζεται από την κυψελοειδή δομή του, τη μεγάλη αντοχή του στη συμπίεση και το σχετικά χαμηλό βάρος του. Κατασκευάζεται από δύο βασικά συστατικά που συνδυάζονται με διαφορετικούς τρόπους για την κατασκευή προϊόντων με διάφορα χαρακτηριστικά. Τα βασικά συστατικά του είναι η εσωτερική και η εξωτερική επένδυση. Η εσωτερική και εξωτερική επένδυση του χαρτονιού με αναδιπλώσεις όταν συνδυάζονται με διάφορους τρόπους καθώς και τα διάφορα είδη χαρτονιού που χρησιμοποιούνται μπορούν να δώσουν διαφορετικούς τύπους χαρτονιού με αναδιπλώσεις και ραβδώσεις.

Υπάρχουν τέσσερις τύποι ραβδώσεων που χρησιμοποιούνται και διαφέρουν ως προς το ύψος και τον αριθμό των ραβδώσεων ανά μονάδα μήκους. Οι διάφοροι τύποι και τα μεγέθη φαίνονται στον πίνακα 6 και στην εικόνα 7 (Αρβανιτογιάννης και Στρατάκος 2011).

Πίνακας 6. Μεγέθη ραβδώσεων που χρησιμοποιούνται σε χαρτόνι με αναδιπλώσεις.

Τύπος ραβδώσεως	Ύψος ραβδώσεων		Αριθμός ραβδώσεων	
	εκατοστά	ίντσες	ανά μέτρο	ανά πόδι
A	0,470	0,185	110	33,5
B	0,246	0,097	154	47
C	0,361	0,142	128	39
E	0,114	0,045	315	96



Τρίφυλλο χαρτόνι τύπου A



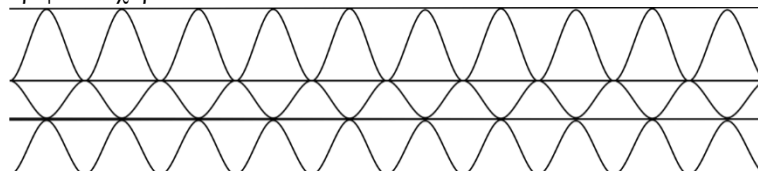
Τρίφυλλο χαρτόνι τύπου B



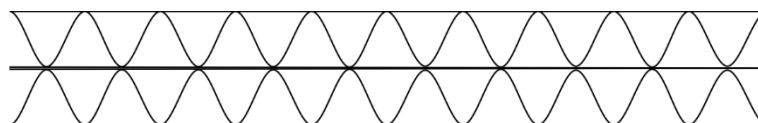
Τρίφυλλο χαρτόνι τύπου C



Τρίφυλλο χαρτόνι τύπου D



Επτάφυλλο χαρτόνι τύπου A,B και C



Πεντάφυλλο χαρτόνι τύπου C και C

Εικόνα 7. Διάφοροι τύποι χαρτονιού με αναδιπλώσεις.

A.4 Ανακύκλωση υλικών συσκευασίας

A.4.1 Εισαγωγή

Η ανακύκλωση σήμερα αποτελεί ένα περίπλοκο μέρος της επεξεργασίας των αποβλήτων για τις περισσότερες χώρες του κόσμου. Οι λόγοι που την καθιστούν αναγκαία καθώς και τα οφέλη που απορρέουν από αυτή είναι λίγο έως πολύ γνωστά. Όλοι μας, σε καθημερινή βάση, ερχόμαστε σε επαφή με ανακυκλωμένα ή ανακυκλώσιμα υλικά, τα ξεχωρίζουμε σε κάποιο βαθμό από τα μη ανακυκλώσιμα και ανάλογα με την περίπτωση, τα προτιμούμε ή όχι. Γινόμαστε έτσι τμήμα αυτής της αλυσιδωτής διαδικασίας, που ξεκινά από το πρωτογενές υλικό, περνά στη βιομηχανική του επεξεργασία και παραγωγή προϊόντος και μετά το πέρας της χρήσης του, το αξιοποιεί μέσω κατάλληλης επεξεργασίας ώστε να επαναχρησιμοποιηθεί, είτε με την ίδια μορφή είτε τροποποιημένο.

Ο ακριβής ορισμός της ανακύκλωσης δίνεται ως «η διαδικασία επανάχρησης υλικών, είτε προ-κατανάλωσης, είτε μετα-κατανάλωσης, τα οποία κανονικά θεωρούνται απόβλητα». Επίσης αναφέρεται ως «Η επαναφορά των χρήσιμων υλικών στο φυσικό και οικονομικό κύκλο». Ουσιαστικά είναι ένας τρόπος να συντηρηθούν οι φυσικοί πόροι με τη διάσωση των μετάλλων, του χαρτιού, του πλαστικού, του γυαλιού και άλλων υλικών που χρησιμοποιούνται στη συσκευασία και τη βιομηχανία και τη μετατροπή τους σε νέα και χρησιμοποιήσιμα προϊόντα (Μπαλαμπάνη και συν 2006).

Η ανακύκλωση αποτελείται από πέντε βασικά στάδια:

1. συλλογή και διαχωρισμός των ανακυκλώσιμων υλικών από το ρεύμα των αποβλήτων,
2. ανάκτηση πρώτων υλών με ειδικές επεξεργασίες, ώστε να μπορούν να αντικαταστήσουν τις πρωτογενείς πρώτες ύλες στην παρασκευή των προϊόντων,
3. προώθηση των ανακυκλωμένων υλικών στην αγορά,
4. δημιουργία αγοράς για τα ανακυκλωμένα προϊόντα,
5. συμμετοχή του καταναλωτικού κοινού στο πρόγραμμα της ανακύκλωσης.

Ο στόχος των προγραμμάτων ανακύκλωσης είναι η περισυλλογή των άχρηστων υλικών από το ρεύμα των απορριμμάτων και η επεξεργασία τους ώστε τα υλικά αυτά να επιστρέψουν στις βιομηχανίες ως πρώτη ύλη για διάφορες εφαρμογές. Κάθε πρόγραμμα ανακύκλωσης που θέλει να χαρακτηρίζεται ολοκληρωμένο και περιβαλλοντικά υπεύθυνο πρέπει να εξυπηρετεί τις απαιτήσεις της αγοράς και να ανταποκρίνεται στις τρέχουσες οικονομικές και περιβαλλοντικές προϋποθέσεις. Η βιωσιμότητα της ανακύκλωσης εξαρτάται από τους ακόλουθους παράγοντες:

1. Τη συσκευασία ή σχεδιασμό του προϊόντος. Εφόσον το προϊόν πρόκειται να ανακυκλωθεί, η ανάμιξη πολλών πλαστικών υλικών πρέπει να αποφεύγεται κατά το σχεδιασμό του προϊόντος.
2. Τις πρωτογενείς πρώτες ύλες. Είναι σημαντικό το προϊόν να μην εμπεριέχει στα συστατικά του μη ανακυκλώσιμες πρώτες ύλες.
3. Αποφάσεις της διοίκησης.
4. Νομοθεσία. Η υπάρχουσα νομοθεσία για τη συσκευασία και τους φόρους που εμπεριέχονται μπορούν να επηρεάσουν τις αποφάσεις για τη διαχείριση των αποβλήτων.
5. Τη συμπεριφορά των καταναλωτών σε ότι αφορά την ανακύκλωση. Η αύξηση του ποσοστού των ενημερωμένων καταναλωτών σχετικά με την ανακύκλωση είναι σημαντικός παράγοντας για κάθε σχέδιο οργάνωσης κάποιου προγράμματος ανακύκλωσης.
6. Την τεχνολογία και την ενημέρωση που μπορούν να παίζουν σημαντικό ρόλο στην ανακύκλωση.

Όσο αφορά την οικονομική βιωσιμότητα της ανακύκλωσης, το κόστος της υπολογίζεται κυρίως από τρία στοιχεία:

- το κόστος συλλογής και διαχωρισμού,
- μείον, το κόστος του χώρου της χωματερής που αποφεύγεται,
- μείον, το κέρδος που προκύπτει από την πώληση του ανακυκλωμένου υλικού (Δεμερτζής 2016).

A.4.2 Ιστορική αναδρομή

Προσπαθώντας να εντοπίσουμε τη χρονική εποχή που γεννήθηκε η ιδέα της ανακύκλωσης και άρχισε να πρωτοεφαρμόζεται, οδηγούμαστε σε περιόδους πολύ παλιότερες απ'ότι περιμέναμε. Άλλωστε από τότε που υπάρχουν άνθρωποι υπάρχουν και απορρίμματα. Η σύστασή τους βέβαια από τις πρώιμες κοινωνίες μέχρι τις σημερινές έχει αλλάξει δραματικά, όμως η περαιτέρω διάθεσή τους φαίνεται να είναι ένα ζήτημα που ανέκαθεν απασχολούσε τους ανθρώπους. Άλλοτε χάριν οικονομίας κι άλλοτε για το καλό της δημόσιας υγιεινής, φρόντιζαν με κάποιο τρόπο να τα αξιοποιούν.

Οι αρχαιότερες πρακτικές ανακύκλωσης εντοπίζονται σχεδόν 4000 χρόνια πριν, οπότε εφαρμοζόταν ένα σύστημα επεξεργασίας και επανάχρησης των ρινισμάτων χαλκού στην Ευρώπη ενώ υπάρχουν στοιχεία σύμφωνα με τα οποία η κομποστοποίηση γινόταν από τότε στην Κίνα.

Στα παλιά, προ-βιομηχανικά χρόνια, τα απορρίμματα αποτελούνταν κυρίως από στάχτη, ξύλο, οστά, πτώματα και γεωργικά απόβλητα. Αποτίθονταν δε στο έδαφος, όπου λειτουργούσαν ως λίπασμα βελτιώνοντας έτσι τις καλλιέργειες. Οι χώροι ταφής απορριμμάτων στην αρχαιότητα, που ανακαλύφθηκαν από τις ανασκαφές, περιελάμβαναν στάχτες, σπασμένα εργαλεία και κεραμικά αντικείμενα. Αξίζει ίσως να σημειωθεί ότι η παλαιότερη μαρτυρία μιας συστηματικής απόθεσης απορριμμάτων έρχεται από την Κνωσό, το 3000 π.Χ. όπου τα απορρίμματα θαύονταν σε μεγάλες λακούβες στο έδαφος και καλύπτονταν με πολλά στρώματα χώματος. Οτιδήποτε μπορούσε να διορθωθεί, επισκευαζόταν και επαναχρησιμοποιούνταν. Οι πληθυσμοί ήταν μικρότεροι και οι άνθρωποι ζούσαν σε μικρότερες κοινότητες. Ωστόσο η μετάβαση από τη νομαδική, κυνηγητική εποχή, στην αγροτική οδήγησε στην ανάκυψη του προβλήματος των απορριμμάτων. Μάλιστα τον 5ο αιώνα π.Χ. στην Αθήνα, αποφασίστηκε ότι η απόθεση των αποβλήτων να γίνεται στη δημοτική χωματερή η οποία θα βρίσκεται σε απόσταση τουλάχιστον 1,5 χιλιομέτρου από τα τείχη της πόλης.

Μέχρι τη Βιομηχανική Επανάσταση όπου τα υλικά έγιναν διαθέσιμα, η επανάχρηση και η ανακύκλωση ήταν συνήθειες διεργασίες που όμως εφαρμόζονταν για οικονομικούς λόγους. Οι τεχνικές αυτές υπήρχαν πάντα με τη μορφή της «διάσωσης» των αντικειμένων, μια παράδοση που χρονολογείται πριν από τον μεσαίωνα, οπότε και εμφανίστηκαν οι ρακοσυλέκτες. Συνήθως τα υλικά που επεξεργάζονταν και ξαναχρησιμοποιούνταν ήταν δέρματα, πουπουλένια και χνουδωτά αντικείμενα και υφάσματα. Η ανακύκλωση επίσης περιλάμβανε τη χρήση γεωργικών υπολειμμάτων ως τροφή για τα κατοικίδια και ως λίπασμα. Τα γουρουνάκια θεωρούνταν ένα καλό μέσο διάθεσης των αποβλήτων. Η ξυλεία αξιοποιούνταν στην ναυπηγική, ενώ υλικά όπως ο χρυσός τήκονταν και επαναμορφοποιούνταν πολλές φορές. Αργότερα, μέθοδοι ανάκτησης υλικών εφαρμόζονταν στα υπολείμματα μετάλλων, στο χαρτί και στα μη σιδηρούχα μεταλλικά αντικείμενα.

Η βιομηχανική επανάσταση οδήγησε σε μαζικές παραγωγές αγαθών και την ακόλουθη έκρηξη καταναλωτισμού. Οι πληθυσμοί των πόλεων αυξήθηκαν, ενώ ο διαθέσιμος χώρος για την απόθεση των αποβλήτων μειώθηκε. Το πρόβλημα απόθεσης των αποβλήτων οξύνθηκε σημαντικά και οι κοινωνίες αναγκάστηκαν να καταφύγουν σε νέες μεθόδους διάθεσής τους. Τα τελευταία 100 χρόνια η σύσταση των οικιακών απορριμμάτων έχει αλλάξει σημαντικά, λόγω ανόδου τόσο του οικονομικού όσο και του κοινωνικού επιπέδου, που με τη σειρά τους επηρέασαν τον τρόπο ζωής μας στρέφοντάς τον προς πιο καταναλωτικά πρότυπα. Είναι πλέον αδύνατος ο ποσοτικός υπολογισμός του όγκου των αποβλήτων και μόλις τις τελευταίες δεκαετίες έγιναν προσπάθειες εκτίμησης της σύστασης του οικιακού φόρτου σκουπιδιών.

Η ανακύκλωση και η επανάχρηση πλέον γίνονται για περιβαλλοντικούς λόγους και όσο τα περιθώρια στενεύουν τόσο οι πρακτικές αυτές επιβάλλονται με νομοθετικές ρυθμίσεις.

Από την αρχαιότητα λοιπόν υπήρχε ένας μικρός προβληματισμός σχετικά με το θέμα των σκουπιδιών. Όμως η οικολογική συνείδηση και η ανάγκη για την προστασία και

την πρόληψη της υποβάθμισης των οικοσυστημάτων από την υπέρογκη αύξηση των σκουπιδιών, διαμορφώθηκε με το πέρασμα των αιώνων. Κάθε χώρα ανάλογα με τους δικούς της ρυθμούς τεχνολογικής και πολιτισμικής ανάπτυξης, έκανε βήματα προς αυτή την κατεύθυνση, ώσπου σήμερα στις περισσότερες χώρες του κόσμου έχουν θεσπιστεί σχετικοί νόμοι και διατάξεις (Μπαλαμπάνη και συν 2006).

A.4.3 Νομοθεσία για την ανακύκλωση υλικών συσκευασίας

Το ενδιαφέρον για το περιβάλλον σχετικά με τα απορρίμματα και τα νομοθετικά μέτρα των κυβερνήσεων έχει αυξηθεί την τελευταία δεκαετία.

Το 1989, για πρώτη φορά, η Ευρωπαϊκή Κοινότητα παρουσίασε και ψήφισε ένα έγγραφο στρατηγικής σχετικά με την διαχείριση των απορριμμάτων στις ενδοκοινοτικές χώρες. Στην οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης 94/62/EC του Δεκεμβρίου του 1994 σχετικά με τη συσκευασία και τα προερχόμενα από αυτήν απορρίμματα, το ευρωπαϊκό συμβούλιο σε συμφωνία με την στρατηγική διαχείρισης των απορριμμάτων της κοινότητας που θεσπίστηκε το Μάιο του 1990 και την οδηγία 75/44R/EEC της 15 Ιουλίου του 1975 σχετικά με τα απορρίμματα έθεσε ως προτεραιότητα την αποφυγή περαιτέρω αύξησης των απορριμμάτων και θέσπισε σημαντικές αρχές όπως επαναχρησιμοποίηση της συσκευασίας, ανακύκλωση και άλλες μορφές ανάκτησης των απορριμμάτων των συσκευασιών.

Η οδηγία αυτή είχε ως στόχο την εναρμόνιση των σχετικών νομοθεσιών των κρατών μελών, ώστε να αποφευχθούν προβλήματα στο ενδοκοινοτικό εμπόριο που ίσως οδηγούσαν σε αποδυνάμωση του ανταγωνισμού. Συγκεκριμένα για την Ελλάδα, Ιρλανδία και Πορτογαλία, εξαιτίας του μεγάλου αριθμού νησιών, της παρουσίας αγροτικών και ορεινών περιοχών και του χαμηλού ποσοστού κατανάλωσης συσκευασιών τροφίμων, το Ευρωπαϊκό συμβούλιο αποφάσισε τα εξής:

1. να θέσουν το αργότερο σε πέντε χρόνια από τη στιγμή που θα τεθεί σε ισχύ η σχετική οδηγία, χαμηλότερους στόχους που ωστόσο θα επιβάλλουν την ανάκτηση τουλάχιστον του 25% των υλικών.
2. μπορούν να διαφοροποιήσουν το χρονοδιάγραμμα επίτευξης των στόχων σε σχέση με το ισχύον για τις υπόλοιπες χώρες της Ε.Ε. που ωστόσο δεν πρέπει να υπερβαίνει την 31 Δεκεμβρίου του 2005.
3. τα μέλη κράτη, τα οποία έχουν ή πρόκειται να θέσουν σε λειτουργία προγράμματα με στόχους διαφορετικούς από αυτούς που έχουν τεθεί, έχουν το δικαίωμα να επιδιώξουν την επίτευξη των στόχων αυτών εφόσον πρόκειται για την προστασία του περιβάλλοντος.

Νέες νομοθεσίες σχετικά με τα απόβλητα έχουν ψηφιστεί από πολλά μέλη κράτη ώστε να επιτύχουν τους στόχους της Ευρωπαϊκής Κοινότητας. Η Αγγλία, η Σκωτία και η Ουαλία, έθεσαν ως στόχο την ανάκτηση ενέργειας με ανακύκλωση, κομποστοποίηση

ή καύση από τουλάχιστον το 50% όλων των συσκευασιών. Σύμφωνα με το σχέδιο αυτό, το λιγότερο 15% κάθε υλικού συσκευασίας πρέπει να ανακυκλωθεί ως το 2001. Στόχοι που εκπληρώθηκαν έως το 1998 για ανάκτηση και για ανακύκλωση του κάθε υλικού ήταν 40% και 8%, αντίστοιχα.

Η διάταξη περί συσκευασίας που θεσπίστηκε στις 12 Ιουνίου του 1991 στη Γερμανία, θεωρείται από πολλές απόψεις η πιο αυστηρή νομοθεσία που έχει ψηφιστεί από Ευρωπαϊκή κυβέρνηση σχετικά με τα απορρίμματα. Το βασικό στοιχείο της διάταξης είναι η υποχρέωση των κατασκευαστών και διανομέων να παραλάβουν τα απορρίμματα συσκευασίας για επαναχρησιμοποίηση ή ανακύκλωση ανεξάρτητα από το δημόσιο πρόγραμμα διαχείρισης των αποβλήτων. Οι υψηλότεροι στόχοι που είχαν τεθεί από τη διάταξη αυτή επιτεύχθηκαν περίπου στα μέσα του 1995. Για το γυαλί, λευκοσίδηρο και αλουμίνιο, οι στόχοι ήταν 72% επί των χρησιμοποιημένων συσκευασιών και για το χαρτί/χαρτόνια, πλαστικά και συνθετικά υλικά ήταν το 64% των συσκευασιών.

Το 1992, δύο νέες νομοθεσίες τέθηκαν σε εφαρμογή στην Γαλλία. Η πρώτη αφορούσε τον τομέα διαχείρισης των οικιακών απορριμμάτων, ενώ η άλλη επικεντρώθηκε στα απορρίμματα των οικιακών συσκευασιών. Μετά το τέλος του 2002, στις χωματερές θα μεταφέρονται μόνο υλικά που δεν επιβαρύνουν το περιβάλλον για τελική απόθεση, ενώ όλες οι άλλες κατηγορίες απορριμμάτων θα πρέπει να αξιοποιηθούν. Η γαλλική νομοθεσία ολοκληρώθηκε με ένα ειδικό τμήμα σχετικό με τα απορρίμματα συσκευασιών, σύμφωνα με το οποίο οι βιομηχανίες είναι υποχρεωμένες να αναλάβουν ή να συμβάλλουν στην εξάλειψη των απορριμμάτων αυτών. Ο αντικειμενικός σκοπός είναι ο περιορισμός της ταφής.

Στην Ιταλία, ο νόμος σχετικά με τα απορρίμματα και συγκεκριμένα με τις πλαστικές φιάλες βρίσκεται σε ισχύ από το 1993 και έχουν δημιουργηθεί συνεταιρισμοί για διαχείριση αυτών των υλικών.

Η Ολλανδία αντιμετωπίζει ένα ιδιαίζον πρόβλημα σε σχέση με τη διάθεση των απορριμμάτων καθώς η ταφή είναι πολύ ακριβότερη από την καύση, ενώ η ανακύκλωση φαίνεται να είναι η καλύτερη λύση. Στην Δανία, η κυβέρνηση ενθαρρύνει την ανακύκλωση και ταυτόχρονα επιδιώκει ανάκτηση ενέργειας σε ποσοστό 80%, ενώ η Ισπανία ακολουθεί το γαλλικό μοντέλο.

Στις ΗΠΑ η οργάνωση περιβαλλοντικής προστασίας έθεσε ως εθνικούς στόχους την ανακύκλωση του 25% των στερεών αστικών απορριμμάτων. Έχουν συμπεριλάβει στη νομοθεσία τους, τόσο την πολιτική που πρέπει να ακολουθηθεί, όσο και τους κανονισμούς.

Στον Καναδά, τον Μάρτιο του 1994, μια σειρά κανονισμών γνωστών ως 3Rs (Reducing, Reusing, Recycling) ψηφίστηκαν ως νόμοι στο Οντάριο με σκοπό να επιβληθεί η μείωση, επαναχρησιμοποίηση και ανακύκλωση των απορριμμάτων που παράγονται από φορείς της βιομηχανίας, του εμπορίου και ιδρυμάτων. Με εφαρμογή

αυτής της νομοθεσίας, το Υπουργείο πέτυχε τη μείωση κατά 50% των απορριμμάτων μέχρι το έτος 2000.

Στην Αυστραλία, στόχοι έχουν τεθεί από διάφορους οργανισμούς σε μια προσπάθεια να μειωθεί δραστικά το πρόβλημα διάθεσης των απορριμμάτων και συγκεκριμένα κατά 50%.

Σχετικά πρόσφατα εκδόθηκαν δύο οδηγίες από την Ε.Ε. που τροποποιούν την οδηγία 94/62/ΕΚ για τις συσκευασίες και τα απορρίμματα συσκευασίας και είναι οι εξής:

1) Οδηγία 2004/12/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Συμβουλίου και του Συμβουλίου της 11/2/2004

2) Οδηγία 2005/20/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Συμβουλίου και του Συμβουλίου της 9/3/2005

Επίσης, το 2008 εκδόθηκε η νέα οδηγία για τα απόβλητα (Οδηγία 2008/98/ΕΚ) που θέτει νέους στόχους για την ανακύκλωση για το έτος 2020. Ενσωματώθηκε το 2011 στην Εθνική νομοθεσία και οι βασικές της προτεραιότητες είναι:

- πρόληψη και αποτροπή δημιουργίας απορριμμάτων
- επαναχρησιμοποίηση
- ανακύκλωση
- ανάκτηση
- ασφαλής εναπόθεση (Δεμερτζής 2016).

Οι νεότερες οδηγίες που εκδόθηκαν από την Ε.Ε. είναι οι παρακάτω:

1) Οδηγία 2013/2/ΕΕ που αφορά την τροποποίηση του παραρτήματος I της οδηγίας 94/62/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου για τις συσκευασίες και τα απορρίμματα συσκευασίας. Η συγκεκριμένη οδηγία ορίζει τον όρο «συσκευασία», καθορίζοντας μια σειρά κριτηρίων και εκτιμά την αναγκαιότητα της επανεξέτασης και τροποποίησης του καταλόγου των επεξηγηματικών παραδειγμάτων, ώστε να αποσαφηνιστούν άλλες περιπτώσεις, όπου παραμένει ασαφής η διαχωριστική γραμμή μεταξύ του τι αποτελεί συσκευασία και τι όχι.

2) Οδηγία 2015/720/ΕΕ σχετικά με την τροποποίηση της οδηγίας 94/62/ΕΚ με σκοπό τη μείωση της κατανάλωσης λεπτών πλαστικών σακουλών μεταφοράς. Αυτή η οδηγία εκδόθηκε προκειμένου να προληφθούν ή να μειωθούν οι επιπτώσεις των συσκευασιών και των απορριμμάτων συσκευασίας στο περιβάλλον.

Μέχρι σήμερα δεν έχει θεσπιστεί, στα πλαίσια της Ευρωπαϊκής κοινοτικής νομοθεσίας, ειδικός κανονισμός σχετικά με τα υλικά από χαρτί και χαρτόνι που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα.

Το 2002 εγκρίθηκε από το Συμβούλιο της Ευρώπης το ψήφισμα ResAP (2002) για τα υλικά και αντικείμενα από χαρτί και χαρτόνι που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα (Council of Europe, 2018). Ωστόσο, η έκθεση ειδικής ομάδας εργασίας (ESCO) της Ευρωπαϊκής Αρχής για την Ασφάλεια των Τροφίμων (EFSA) περιλαμβάνει κατάλογο απογραφής των ουσιών που χρησιμοποιούνται σε μη πλαστικά υλικά που έρχονται σε

επαφή με τρόφιμα, συμπεριλαμβανομένου του χαρτιού και του χαρτονιού (European Food Safety Authority 2018). Παρόλο που η έκθεση αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ενημέρωση άλλων μονάδων εργασίας στα πλαίσια της EFSA, δεν αποσκοπεί στην έκδοση επιστημονικής γνωμοδότησης, η οποία θα μπορούσε να ενημερώσει ανάλογες δράσεις της Ευρωπαϊκής Επιτροπής. Το 2012, η Συνομοσπονδία Μεταποίησης Χαρτιού/Χαρτονιού της Ευρώπης (International Confederation of Paper and Board Converters in Europe, CIPPA) δημοσίευσαν μια εθελοντική κατευθυντήρια οδηγία για τη συμμόρφωση των υλικών από χαρτί/χαρτόνι που προορίζονται για επαφή με τρόφιμα (Confederation of European Paper Industries 2018). Στον Πίνακα 7 δίνονται τα προτεινόμενα όρια, σύμφωνα με τον βιομηχανικό οδηγό. Το 2015 τέλος, το γερμανικό Ομοσπονδιακό Ινστιτούτο Αξιολόγησης Κινδύνου (BfR) εξέδωσε μια οδηγία-πρόταση σχετικά με το χαρτί και το χαρτόνι που προορίζονται για επαφή με τα τρόφιμα (BfR 2018).

A.4.4 Ανακύκλωση χαρτιού

A.4.4.1 Εισαγωγή

Τα χάρτινα υλικά που προορίζονται για ανακύκλωση αποτελούν μια σημαντική πηγή πρώτης ύλης της βιομηχανίας χαρτιού. Περίπου 42 εκατομμύρια τόνοι απορριπτόμενων χάρτινων υλικών ανακυκλώθηκαν στην Ευρώπη το 2001 έναντι μόλις 26 εκατ. τόνων που ανακυκλώθηκαν το 1991. Το ποσό αυτό (42 εκατ. τόνοι) αντιπροσωπεύει το 52% των συνολικά χρησιμοποιηθέντων χάρτινων υλικών στην ΕΕ.

Η ανάκτηση του χαρτιού πραγματοποιείται κυρίως με τη διαδικασία της ανακύκλωσης (επαναπολτοποίηση με χρήση κατάλληλων τεχνικών καθαρισμού του προϊόντος). Μόλις το 6% οδηγείται σε καύση ή υγειονομική ταφή.

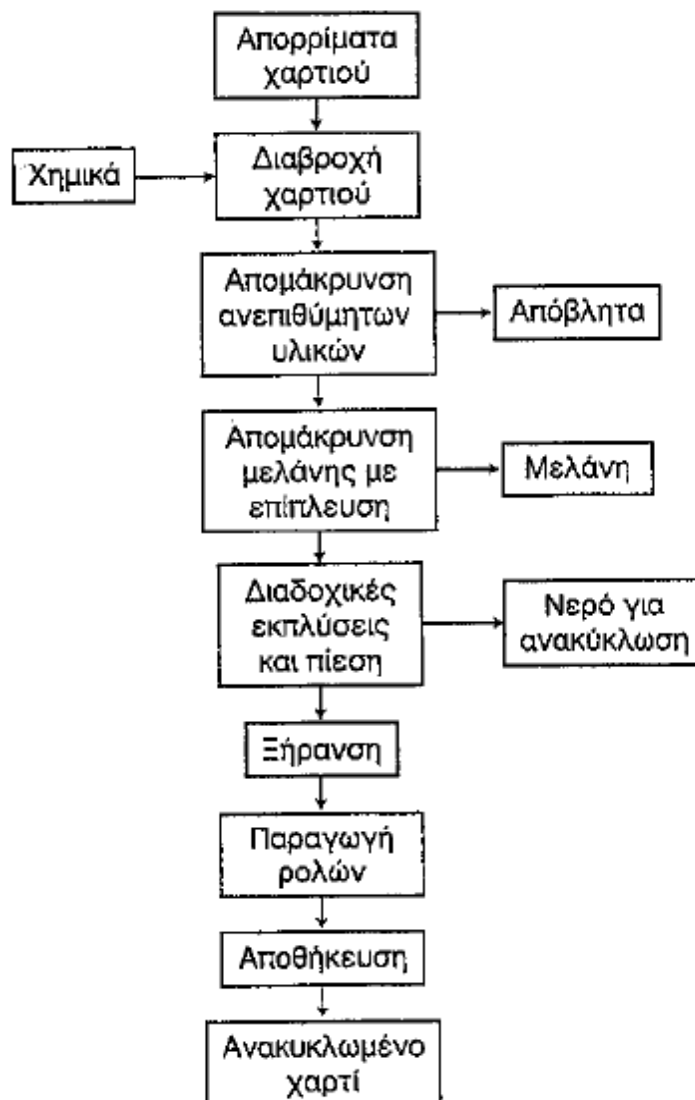
Τα ανακυκλωμένα χάρτινα υλικά αξιοποιούνται κυρίως ως υλικά συσκευασίας. Το 2001 οι 26.2 εκατομμύρια τόνοι από τους συνολικά 42 εκατομμύρια ανακυκλωμένου χαρτιού χρησιμοποιήθηκαν για παραγωγή νέων συσκευασιών για διάφορες χρήσεις. Η αξία της ανακύκλωσης του χαρτιού / χαρτονιού φαίνεται από το ότι με την ανακύκλωση εξοικονομείται το 90% του νερού και το 50% της ενέργειας που απαιτείται για την παραγωγή του από πρωτογενή πρώτη ύλη και περιορίζει τη μόλυνση του περιβάλλοντος κατά 75%. Η ανακύκλωση του χαρτιού δεν είναι απεριόριστη, επειδή σε κάθε ανακύκλωση οι ίνες κυτταρίνης υφίστανται κατάτμηση και φθορά με αποτέλεσμα να υποβαθμίζεται σταδιακά η ποιότητα και η αντοχή του ανακυκλωμένου προϊόντος (Dainelli 2003).

Πίνακας 7. Προτεινόμενα όρια ουσιών-μολυντών 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 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 (δισαιθυλαμινο) βενζοφαινόνη	0,01 (μη ανιχνεύσιμο)	0,0016 mg/dm ²	# ▼
Αζωχρωστικές ^a και αρωματικές αμίνες	0,1	0,1 mg/kg ως αρωματική αμίνη ^b (μη ανιχνεύσιμο)	#
Βαφές και χρωστικές ^c	-	καμία έκχυση	#
Φθορίζουσες λευκαντικές ύλες	-	καμία έκχυση	#
Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες	0,01 (μη ανιχνεύσιμο)	0,0016 mg/dm ² ^d	▼
Δι- <i>n</i> -βουτυλοφθαλικός εστέρας	0,3	0,05 mg/dm ²	▼
Δισαιθυλοεξαφθαλικός εστέρας	1,5	0,25 mg/dm ²	▼
Δισοβούτυλοφθαλικός εστέρας	0,3	0,05 mg/dm ²	▼
Σύνολο Δι- <i>n</i> -βουτυλοφθαλικός εστέρας + Δισοβούτυλοφθαλικός εστέρας	0,3	0,05 mg/dm ²	▼
Βενζυλοβουτυλοφθαλικός εστέρας	30	5 mg/dm ²	▼
Δισοεννεανοφθαλικός εστέρας	9	1,5 mg/dm ²	▼
Δισοδεκανοφθαλικός εστέρας	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	
Δισοπροπυλοναφθαλένια	-	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 για αυτές να ελεγχθεί 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 ή/και λιπαρό τρόφιμο.			
^a Έλεγχος για αζωχρωστικές στο παρθένο χαρτί χρειάζεται μόνον εφόσον προστίθενται στον πολύ παρθένον ιών κατά την παραγωγή.			
^b Σύνολο αμινών, οι οποίες αναφέρονται στο Παράρτημα XVII Προσάρτημα 8 Κανονισμού ΕΚ 1907/2006 (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ XX).			
^c Έλεγχος απαιτείται μόνο εφόσον βαφές/ χρωστικές/ λευκαντικές ύλες προστίθενται.			
^d Άθροισμα PAHs που αναφέρονται (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ XX). Μέθοδος για τις PAHs που προετοιμάζεται, αναφέρεται στο CEN/TC172/WG3.			

Α.4.4.2 Επεξεργασία ανακύκλωσης χαρτιού

Η επεξεργασία των απορριμμάτων χαρτιού ποικίλλει ανάλογα με τον τύπο του χαρτιού που ανακυκλώνεται, που με τη σειρά του, θα καθορίσει την ποιότητα του παραγόμενου χαρτιού. Επίσης, ανάλογα με τη μέθοδο ανακύκλωσης πρώτα γίνεται διαχωρισμός του χαρτιού από άλλα ανακυκλώσιμα υλικά καθώς και διαχωρισμός στην πηγή. Ωστόσο, τα βασικά στάδια της επεξεργασίας είναι η διασπορά του χαρτιού σε νερό, όπου το χαρτί διαχωρίζεται στις ίνες που το αποτελούν, η απομάκρυνση των ανεπιθύμητων ενώσεων και υλικών, η απομάκρυνση της μελάνης, η πίεση των ινών για τη παραγωγή χαρτιού, το φινίρισμα και η περιτύλιξη του χαρτιού (Σχήμα 2). Κατά τις διαδικασίες αυτές, εκτός από ανεπιθύμητα υλικά απομακρύνεται και ποσότητα ινών από το σύστημα. Οι απώλειες αυτές κατά την ανακύκλωση των εφημερίδων έχουν υπολογιστεί ότι ανέρχονται περίπου σε 15%. Επομένως η έναρξη της ανακύκλωσης με ένα τόνο χαρτιού, θα έχει ως αποτέλεσμα τη παραγωγή 850 kg ανακυκλωμένου χαρτιού.



Σχήμα 2. Στάδια ανακύκλωσης χαρτιού.

Όπως αναφέρθηκε το πρώτο στάδιο για την ανακύκλωση του χαρτιού είναι η διαβροχή και ο διαχωρισμός στις επιμέρους ίνες που το αποτελούν. Συγκεκριμένα στη Γερμανία σε 550 μύλους χαρτιού χρησιμοποιούνται πουλλοποιητές για αυτή τη διαδικασία. Αυτοί είναι μεγάλες δεξαμενές 4-80 m³ με σύστημα ανάδευσης, όπου το χαρτί αναμιγνύεται με το νερό με σκοπό το διαχωρισμό των ινών. Η παραγόμενη μάζα μεταφέρεται από τον πυθμένα της δεξαμενής και το νερό απομακρύνεται με ισχυρή συμπίεση. Οι σύγχρονοι πουλλοποιητές τυμπάνων λειτουργούν με την ίδια αρχή αλλά έχουν πολύ μεγαλύτερη χωρητικότητα.

Κατά το δεύτερο στάδιο, η μάζα των ινών καθαρίζεται ώστε να απομακρυνθούν η σκόνη, το χρώμα και άλλα ανεπιθύμητα υλικά, όπως οι συνδετήρες, η κόλλα και οι κολλητικές ταινίες. Στη συνέχεια, διαχωρίζονται από το υλικό εξωγενείς ύλες όπως τεμάχια ξύλου, φελλού, πολυστυρενίου και άλλων πλαστικών. Αυτό επιτυγχάνεται με διάφορες μεθόδους όπως για παράδειγμα με ηλεκτρονικά συστήματα ελέγχου και διαχωρισμού, με φυγοκέντρωση χρησιμοποιώντας την τεχνολογία των υδροκυκλώνων για το διαχωρισμό ανεπιθύμητων υλικών που έχουν διαφορετική πυκνότητα ή χρησιμοποιώντας το διαφορετικό ειδικό βάρος των υλικών με επίπλευση.

Ανάλογα με την ποιότητα του χαρτιού και την πιθανή χρήση του μετά την ανακύκλωση, η χαρτομάζα μπορεί να χρειαστεί να υποστεί τη διαδικασία της απομελάνωσης. Αυτή η διεργασία περιλαμβάνει την απομάκρυνση μελάνης εκτύπωσης από τις ίνες και μπορεί να επιτευχθεί με έκπλυση και επίπλευση. Η έκπλυση αφορά μια μηχανική μέθοδο που χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση της μελάνης από τις ίνες κατά την οποία η πολτοποιημένη χαρτομάζα υφίσταται διαδοχικά πλυσίματα και συμπίεσεις κατά την διάρκεια των οποίων απομακρύνεται η μελάνη. Η μέθοδος της επίπλευσης είναι πιο σημαντική και διαδεδομένη. Η μάζα του χαρτιού, το νερό, η καυστική σόδα και το σαπούνι αναμιγνύονται με ταυτόχρονη διοχέτευση αέρα στο σύστημα σχηματίζοντας φυσαλίδες που ανέρχονται στην ελεύθερη επιφάνεια και στη συνέχεια απομακρύνονται μαζί με τη μελάνη. Η μέθοδος βασίζεται στις υδρόφιλες και υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις των στερεών σωματιδίων με το νερό και τις φυσαλίδες αέρα. Η υδρόφιλη φάση τείνει να παραμείνει σε διασπορά στην υδατική φάση ενώ η υδρόφοβη προσκολλάται στις φυσαλίδες. Οι ουσίες που περιέχει το χαρτί, συμπεριλαμβανομένης και της μελάνης, είναι υδρόφοβες με αποτέλεσμα να προσκολλούνται στις φυσαλίδες αέρα και στη συνέχεια να απομακρύνονται με αυτές. Επειδή και οι δύο μέθοδοι παρουσιάζουν μειονεκτήματα κατά την εφαρμογή τους συνήθως γίνεται συνδυασμός αυτών για καλύτερα αποτελέσματα.

Ανάλογα με τη μετέπειτα χρήση του υλικού, μπορεί να είναι απαραίτητη η λεύκανση για να βελτιωθεί το χρώμα του χαρτιού. Η έλλειψη λευκότητας του χαρτιού οφείλεται στην ύπαρξη λιγνίνης ή άλλων ανεπιθύμητων ουσιών. Η λιγνίνη είναι ένα φυσικό πολυμερές που συνδέει τις ίνες του ξύλου και βρίσκεται στο μηχανικά πουλλοποιημένο χαρτί. Συμβάλλει στον φαιό χρωματισμό του χαρτιού κατά την επίδραση υπεριώδους φωτός ή θέρμανσης. Η λεύκανση τροποποιεί χημικά τη λιγνίνη αλλά διαφέρει από την λεύκανση που υφίσταται το παρθένο χαρτί.

Κατά το τελευταίο στάδιο η καθαρή πλέον χαρτομάζα μεταφέρεται σε ένα αναλογικό σύστημα που κατανέμει το υλικό ομοιόμορφα στις μηχανές παρασκευής χαρτιού, όπου το υλικό συμπίεζεται, το νερό απομακρύνεται και με τη βοήθεια κυλίνδρων το υλικό μεταφέρεται στο τμήμα ξήρανσης. Μετά το φινιρίσμα το χαρτί μετατρέπεται σε ρολά που ζυγίζουν μέχρι και 30 τόνους. Οι σύγχρονες μηχανές μπορούν να παράγουν περίπου 1400 m χαρτιού / min.

Κατά μία άλλη μέθοδο η καθαρή χαρτομάζα, διαλυτοποιείται στο 1% περίπου με προσθήκη των απαραίτητων χημικών ενώσεων. Το διάλυμα εκτοξεύεται σε ταχείες μεταφορικές ταινίες όπου το νερό απομακρύνεται αρχικά με τη βαρύτητα και στη

συνέχεια, με την εφαρμογή κενού ωσότου η περιεκτικότητα σε ίνες, φθάσει το 20%. Στη συνέχεια το χαρτί διέρχεται μέσα από κυλίνδρους πίεσης οπότε η περιεκτικότητα σε ίνες αυξάνεται στο 50%. Το νερό που περιέχει στη φάση αυτή η χαρτομάζα απομακρύνεται με ξήρανση και το χαρτί διέρχεται έπειτα διαμέσου θερμών κυλίνδρων (Δεμερτζής 2016).

A.4.4.3 Επιπτώσεις ανακύκλωσης χαρτιού στο περιβάλλον

Κατά τη παραγωγή χαρτιού από "πρωτογενείς" πρώτες ύλες η ολική κατανάλωση ενέργειας αντιστοιχεί σε 1,2-1,3 τόνους πετρελαίου ανά τόνο χαρτιού. Με την ανακύκλωση του χαρτιού γίνεται εξοικονόμηση ενέργειας κατά 50% ενώ το αντίστοιχο ποσοστό κατά τη καύση του είναι 2,5%. Συνεπώς η ανακύκλωση είναι η καλύτερη εναλλακτική λύση καθώς επιτυγχάνεται τόσο εξοικονόμηση ενέργειας όσο και αναγέννηση πρώτων υλών. Η καύση αποτελεί αποδεκτή εναλλακτική μέθοδο μόνο όταν η ανακύκλωση δεν είναι εφικτή.

Για να χαρακτηριστεί μια διεργασία ως περιβαλλοντολογικά αποδεκτή πρέπει αυτή να εκλύει λιγότερα ανεπιθύμητα αέρια και υποπροϊόντα στο περιβάλλον. Στον πίνακα 8 γίνεται σύγκριση της παραγωγής χαρτιού από "πρωτογενείς" και ανακυκλωμένες πρώτες ύλες. Υπολογίζεται ότι κατά την ανακύκλωση του χαρτιού καταγράφονται απώλειες υλικού οι οποίες για τις εφημερίδες υπολογίζονται στο 15% και για τα υπόλοιπα χαρτιά στο 15-20%. Επίσης κατά την ανακύκλωση χαρτιού, εκτός από την εξοικονόμηση ενέργειας, περιορίζονται και οι εκλύσεις αερίων (Δεμερτζής 2016).

Πίνακας 8. Κατανάλωση ενέργειας και εκλύσεις κατά τη παραγωγή χαρτιού από "πρωτογενείς" και ανακυκλωμένες πρώτες ύλες.

Πηγή	ανακυκλωμένο χαρτί / τόνο παραγόμενου χαρτιού	παρθένας πρώτες ύλες / παραγόμενο τόνο (φυσικό, χωρίς λεύκανση) χαρτιού	Εξοικονόμηση / παραγόμενο τόνο χαρτιού	Εξοικονόμηση / τόνο ανακτημένου χρησιμοποιούμενου υλικού ^α
Κατανάλωση ενέργειας (GJ)	14,4	22,7	8,3	6,8
Εκλύσεις αερίων (g)				
Σωματίδια	357	4346	3989	3270
CO	383	3165	2782	2280
NO _x	2295	5114	2819	2310
N ₂ O	280	345	65	53
SO _x	6054	10868	4814	3947
HCl	0	4	4	3,3
HF	0,004	0,01	0,006	0,005
H ₂ S	0	15	15	12
HC	4195	6285	2063	1692
Αμμωνία	2,9	3,4	0,5	0,4
Υδράργυρος	0	0,004	0,004	0,003
Εκλύσεις νερού(g)				
BOD	1	2921	2920	2390
COD	3	25423	25420	20840
Σωματίδια	1	1	0	0
Ολικές οργανικές	25	30	5	4
Αμμώνιο	0,331	0,876	0,545	0,447
Υδράργυρος	0	0	0	0
Χλωριούχα	9	22	13	11
Φθοριούχα	0,714	1,89	1,18	0,97
Σουλφίδια	0	7	7	6
Στερεά απόβλητα (kg)	70,6	150,2	79,60	65,3

A.5 Αλληλεπίδραση υλικού συσκευασίας/ τροφίμου

A.5.1 Εισαγωγή

Παρ' ότι η συσκευασία εξ ορισμού οφείλει να προστατεύει το περιεχόμενο τρόφιμο από πάσης φύσεως αλλοιώσεις, εν τούτοις πολλές φορές η ίδια η συσκευασία γίνεται πηγή αλλοίωσης του συσκευασμένου προϊόντος, λόγω μεταφοράς ορισμένων συστατικών της στο τελευταίο. Το φαινόμενο αυτό της μεταφοράς είναι πολύ πιο γνωστό για τα πλαστικά υλικά συσκευασίας, εμφανίζεται όμως και στα μεταλλικά κουτιά όπως και στη χάρτινη συσκευασία. Το γυαλί, ως το μόνο χημικά αδρανές υλικό συσκευασίας δεν αλληλεπιδρά με το περιεχόμενο τρόφιμο.

Η αλληλεπίδραση υλικού συσκευασίας/τροφίμου μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα:

- α) την υποβάθμιση της ποιότητας του περιεχομένου τροφίμου λόγω αλλοίωσης κάποιου ή κάποιων οργανοληπτικών χαρακτηριστικών αυτού (γεύση, οσμή, χρώμα, υφή)
- β) την μόλυνση του τροφίμου με ουσίες οι οποίες είναι π.χ. τοξικές ή καρκινογόνες με αποτέλεσμα το τρόφιμο να καθίσταται ακατάλληλο για κατανάλωση.

Διάκριση πρέπει να γίνει μεταξύ ολικής μετανάστευσης (overall migration) και ειδικής μετανάστευσης (specific migration). Στην πρώτη περίπτωση μετρείται το ολικό ποσό των υλών που μετανάστευσαν από τη συσκευασία στο τρόφιμο, ενώ στη δεύτερη ενδιαφέρει η μετανάστευση ενός συγκεκριμένου συστατικού π.χ. βινυλοχλωριδίου από το υλικό συσκευασίας στο τρόφιμο.

Το πρόβλημα αυτό της μετανάστευσης έχει απασχολήσει εθνικούς και διεθνείς οργανισμούς που ασχολούνται με θέματα υγιεινής των τροφίμων (FDA, ΕΕ, ΓΧΚ, ΕΦΕΤ κ.α). Οι οργανισμοί αυτοί θεσπίζουν νόμους, κανονισμούς κ.α οι οποίοι καθορίζουν το είδος και τα ανώτατα επιτρεπτά επίπεδα ορισμένων ουσιών σε επαφή με τα τρόφιμα. Στη χώρα μας εκτός των άρθρων του Κώδικα Τροφίμων και Ποτών ισχύουν και οι ειδικοί κανονισμοί της ΕΕ π.χ. 81/432, 82/711, 2011/10, 2014/202, 2016/1416, 2017/752 κ.α. που αφορούν διάφορα ειδικά θέματα υγιεινής της συσκευασίας.

Ο αριθμός των ουσιών/συστατικών της συσκευασίας που μπορούν να μεταναστεύσουν στα τρόφιμα είναι μεγάλος (πίνακας 9). Οι ουσίες αυτές είναι είτε ολιγομερή μικρού μοριακού βάρους, μονομερή κατάλοιπα του πολυμερισμού, ουσίες που βοηθούν στον πολυμερισμό, πρόσθετα για την βελτίωση των φυσικών, χημικών και μηχανικών ιδιοτήτων του πολυμερούς (πλαστικοποιητές, σταθεροποιητές, αντιοξειδωτικά, διολισθητικά μέσα κ.α.) (Δεμερτζής και Κοντομηνάς 2012).

Πίνακας 9. Συστατικά της συσκευασίας που μπορεί να μεταναστεύσουν στα τρόφιμα.

Κατάλοιπα μονομερή
Χαμηλού Μ.Β. πολυμερή
Κατάλοιπα καταλυτών
Αντιοξειδωτικά
Αντιστατικοί παράγοντες
Διολισθητικά μέσα
Χρωστικές
Αντικολλητικοί παράγοντες της επιφάνειας των πλαστικών
Γαλακτοματοποιητές
Κατάλοιπα διαλυτών
Σταθεροποιητές
Αντιαφριστικά μέσα
Αντιπυριτικοί παράγοντες
Δευτερεύοντα προϊόντα πολυμερισμού και αποικοδόμησης

A.5.2 Τύποι μετανάστευσης και παράγοντες που την επηρεάζουν

Οι τύποι μετανάστευσης, ανάλογα με τη φύση του τροφίμου, διακρίνονται στους ακόλουθους τέσσερις:

α) Εκρόφιση, εξάτμιση της ένωσης και προσρόφιση από το τρόφιμο. Σε στερεά, ξηρά τρόφιμα, οι πτητικές ενώσεις είναι δυνατόν να μεταναστεύσουν στο τρόφιμο που είναι σε στερεά κατάσταση μόνο από την επιφάνεια του περιέκτη. Μελέτες έδειξαν ότι το μοριακό βάρος της τάξης 250, αποτελεί το όριο μεταξύ ενώσεων που είναι σε θέση και ενώσεων που δεν μπορούν να επιμολύνουν τα τρόφιμα με αυτόν τον μηχανισμό. Το βουτυλο-υδροξυτολουόλιο (BHT), που είναι από τα μικρότερου MB αντιοξειδωτικά και κάποια μονομερή και υπολείμματα διαλυτών που χρησιμοποιούνται στη μελάνη έχουν ταυτοποιηθεί να μεταναστεύουν σε τρόφιμα, όπως δημητριακά, κέικ και καφέ.

β) Το τρόφιμο είναι υγρό και η ένωση διαχέεται σε αυτό λόγω:

- της διαλυτότητάς της (π.χ. ακρυλονιτρίλιο στο νερό, φαινολικά αντιοξειδωτικά ή πλαστικοποιητές με δομή διεστέρα σε λιπόφιλα τρόφιμα)
- της ανατάραξης (μεταφορά, δονήσεις).

Σε αυτήν την περίπτωση ο ρυθμός της μετανάστευσης εξαρτάται κυρίως από τον ρυθμό διάχυσης του πολυμερούς.

γ) Αποτελεί παρόμοια περίπτωση με τη (β) με μόνη διαφορά, ότι εδώ συμβαίνει διείσδυση συστατικών του τροφίμου στο υλικό του περιέκτη. Το λιπόφιλο τρόφιμο διεισδύει στο υλικό και συμπαρασύρει τις υποψήφιες για μετανάστευση ενώσεις. Μερικές φορές έχει παρατηρηθεί ελαφρά διόγκωση του περιέκτη, ενώ στη περίπτωση που η διόγκωση είναι μεγάλη, είναι έντονη και η μετανάστευση ενώσεων από τον

περιέκτη. Στην περίπτωση αυτή η μετανάστευση πραγματοποιείται και ολοκληρώνεται με ρυθμό ταχύτερο από τον ρυθμό διάχυσης στο πολυμερές.

δ) Το τρόφιμο είναι υγρό με συσσώρευση της ένωσης στη διεπιφάνεια. Η ουσία που μεταναστεύει είναι ελάχιστα ή καθόλου διαλυτή στο τρόφιμο. Μετά από ένα αρχικό, μάλλον βραδύ, στάδιο μετανάστευσης, η μεταναστεύουσα ένωση συσσωρεύεται στη διεπιφάνεια τροφίμου/περιέκτη. Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα αποτελεί η περίπτωση λιπόφιλων ενώσεων που μεταναστεύουν σε υδαρή τρόφιμα ή υδρόφιλων ενώσεων που μεταναστεύουν σε λιπαρά τρόφιμα. Η μετανάστευση πραγματοποιείται με ρυθμό βραδύτερο από τον αντίστοιχο της διάχυσης στο πολυμερές.

Είναι προφανές ότι η κατάταξη είναι αυθαίρετη και φυσικά μπορούν να περιγραφούν άλλες ενδιάμεσες περιπτώσεις ή υποπεριπτώσεις. Λόγου χάρη, μια ενδιάμεση περίπτωση των (β) και (γ) τύπων προκύπτει εάν οι μεταναστεύουσες ενώσεις απομακρύνονται από την διεπιφάνεια με ανατάραξη ή δονήσεις, που συμβαίνουν κατά τη μεταφορά (Αρβανιτογιάννης και Στρατάκος 2011).

Γενικά οι παράγοντες που επηρεάζουν τη μετανάστευση είναι οι εξής:

- *Το μοριακό βάρος της μεταναστεύουσας ένωσης*

Με βάση την ικανότητά τους να επιμολύνουν τα τρόφιμα, διακρίνονται τρεις κατηγορίες τέτοιων ενώσεων:

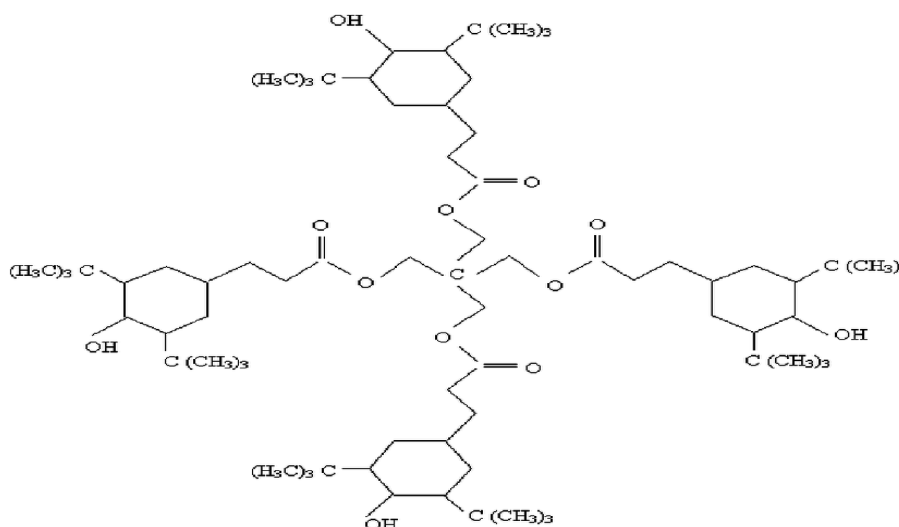
Ενώσεις με μοριακό βάρος <250-300: σε αυτή την κατηγορία εμπίπτει η πλειοψηφία των συνήθων μονομερών καθώς και κάποια πρόσθετα. Οι ενώσεις αυτές είναι πτητικές με πολύ υψηλούς συντελεστές διάχυσης στο πολυμερές. Επίσης μπορούν να αποβληθούν αυτόματα από την επιφάνεια του περιέκτη και κατά αυτόν τον τρόπο να επιμολύνουν ακόμη και ξηρά τρόφιμα.

Ενώσεις με μοριακό βάρος της τάξης 200-1.200: στην κατηγορία αυτή υπάγονται ορισμένα μονομερή, συνήθη πρόσθετα καθώς και κάποια προϊόντα αποικοδόμησης. Η έκταση της μετανάστευσης αυτών των ενώσεων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση του τροφίμου με το οποίο έρχονται σε επαφή. Για παράδειγμα, δεν έχει αναφερθεί επιμόλυνση ξηρών τροφίμων, αλλά οι λιπόφιλες ενώσεις που ανήκουν στην κατηγορία αυτή έχει δειχθεί ότι μεταναστεύουν σε λιπαρά ή υδαρή τρόφιμα.

Ενώσεις με μοριακό βάρος >1.200: Ενώσεις υψηλότερου μοριακού βάρους κυρίως ολιγομερή, πρόσθετα, προϊόντα αντιδράσεων των προσθέτων, είναι μερικές αντιπροσωπευτικές ενώσεις αυτής της κατηγορίας. Η τάση για μετανάστευση των ενώσεων αυτής της κατηγορίας, είναι πολύ μικρή και επιμολύνουν τα τρόφιμα σε περιορισμένη έκταση.

- Η δομή του μορίου της ουσίας που μεταναστεύει

Η μοριακή δομή της ένωσης που μεταναστεύει επηρεάζει τον συντελεστή διάχυσης στο πολυμερές. Τα ευθύγραμμα μόρια διαχέονται ταχύτερα στα πολυμερή απ' ό,τι τα σφαιρικά, που καταλαμβάνουν αντίστοιχο όγκο στο χώρο. Η παρουσία πλευρικών αλυσίδων στα μόρια των προσθέτων, περιορίζει σημαντικά την ταχύτητα διάχυσης. Πολλά γνωστά πρόσθετα (Σχήμα 3), όπως τα φαινολικά αντιοξειδωτικά, έχουν προκύψει από τέτοια υποκατάσταση. Η εισαγωγή αυτών των ομάδων έχει διττό χαρακτήρα: αφενός σταθεροποιείται η κύρια αλυσίδα κι αφετέρου ελαττώνεται σημαντικά η τάση για μετανάστευση.



Σχήμα 3. Μοριακή δομή του αντιοξειδωτικού Irganox.

- Η φύση του τροφίμου

Η επίδραση της φύσης του τροφίμου έχει μελετηθεί χρησιμοποιώντας υγρά, προσομοιάζοντα σε τρόφιμα, που έρχονται σε επαφή με τα πολυμερή. Οι ιδιότητες των υλικών αυτών στα οποία επικεντρώνεται η μελέτη είναι: η αλληλεπίδρασή τους με το πολυμερές και η ικανότητά τους να διαλύουν την υποψήφια προς μετανάστευση ένωση. Τα λιπόφιλα, για παράδειγμα, τρόφιμα φαίνεται να είναι πιο ευαίσθητα, σε επιμόλυνση από λιπόφιλες ενώσεις προερχόμενες από λιπόφιλα πολυμερή.

- Ο χρόνος επαφής και η συγκέντρωση της ένωσης

Στα πλαίσια πειραματικών μελετών έχει βρεθεί ότι η ποσότητα μιας ένωσης που μεταναστεύει είναι ευθέως ανάλογη με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου καθώς επίσης και της αρχικής συγκέντρωσης της ένωσης στο πολυμερές.

- *Η θερμοκρασία*

Η θερμοκρασία αυξάνει την ταχύτητα μετανάστευσης, αλλά και τη διαλυτότητα του συστατικού στο τρόφιμο. Συγκεκριμένα, ο λογάριθμος της μετανάστευσης σε σχέση με το αντίστροφο της απόλυτης θερμοκρασίας ($1/T$) δίνει μια ευθεία γραμμή (Σαββάκης 2004, Αρβανιτογιάννης και Στρατάκος 2011).

A.5.3 Μηχανισμός μετανάστευσης και προσομοιωτές τροφίμων

Η μεταφορά ουσιών από το υλικό συσκευασίας στο τρόφιμο είναι πολύπλοκο φαινόμενο μεταφοράς μάζας. Θεωρείται όμως ότι η διάχυση των μορίων της μεταναστεύουσας ουσίας μέσα στη μάζα του υλικού συσκευασίας είναι ο κύριος μηχανισμός μεταφοράς μάζας. Η «κινούσα δύναμη» στη μεταφορά μάζας είναι η διαφορά συγκέντρωσης της συγκεκριμένης ουσίας από περιοχή σε περιοχή. Οπότε η ουσία διαχέεται από την περιοχή υψηλής, προς την περιοχή χαμηλής συγκέντρωσης. Μέτρο της κινητικότητας της ουσίας στο υλικό συσκευασίας αποτελεί ο συντελεστής διάχυσης D_p .

Όσον αφορά τη διάχυση, τρεις είναι οι τύποι συμπεριφοράς του συστήματος υλικό συσκευασίας-τρόφιμο:

Τύπος I: Αμελητέα μετανάστευση, ανεξάρτητα από την παρουσία ή όχι τροφίμου.

Τύπος II: Υπολογίσιμη μετανάστευση που δεν εξαρτάται όμως από το τρόφιμο.

Τύπος III: Εκχύλιση. Η μετανάστευση εξαρτάται από το τρόφιμο και είναι αμελητέα απουσία τροφίμου αλλά σημαντική παρουσία τροφίμου.

Στις περιπτώσεις I και II ο συντελεστής διάχυσης D_p της μεταναστεύουσας ουσίας στο υλικό συσκευασίας είναι ανεξάρτητος του είδους του τροφίμου, του χρόνου και της συγκέντρωσης της μεταναστεύουσας ουσίας στο υλικό συσκευασίας. Στα συστήματα τύπου I, ο D_p είναι μικρότερος του 10^{-12} cm^2/s , ενώ στα συστήματα τύπου II, είναι μεγαλύτερος τους 10^{-9} cm^2/s . Στα συστήματα τύπου III, ο D_p είναι μικρότερος του 10^{-12} cm^2/s απουσία τροφίμου αλλά μεγαλύτερος του 10^{-9} cm^2/s παρουσία τροφίμου.

Στα συστήματα τύπου III, κάποιο συστατικό του τροφίμου εισχωρεί στο υλικό συσκευασίας προκαλώντας αλλαγή της δομής του (συνήθως διόγκωσή του) με αποτέλεσμα να αυξηθεί σημαντικά η κινητικότητα της μεταναστεύουσας ουσίας σ' αυτήν τη ζώνη. Ο συντελεστής διάχυσης αυτής αυξάνεται πάνω από δύο τάξεις μεγέθους, οπότε η ουσία διαχέεται εύκολα σ' αυτήν τη ζώνη και στη συνέχεια στο τρόφιμο. Η διάχυση της ουσίας στη διογκωμένη ζώνη του υλικού συσκευασίας αναφέρεται και ως εκχύλιση. Παραδείγματα συμπεριφοράς αποτελεί η μετανάστευση προσθέτων σε υδρόφοβα πλαστικά (π.χ. πολυολεφίνες) όταν βρεθούν σε επαφή με λιπαρά τρόφιμα και η μετανάστευση προσθέτων σε υδρόφιλα πλαστικά (π.χ. νάιλον) όταν βρεθούν σε επαφή με υδατικά τρόφιμα (Παπαδάκης 2014).

Τα τρόφιμα αποτελούν ένα πολυσύνθετο μείγμα αποτελούμενο από νερό, λίπος, πρωτεΐνες, υδατάνθρακες και ιχνοστοιχεία, όπως βιταμίνες, μεταλλικά στοιχεία, χρωστικές, αντιοξειδωτικά, συντηρητικά, σταθεροποιητές κ.α. Επιπλέον υφίστανται αλλαγές στη σύστασή τους με βάση τις συνθήκες στις οποίες εκτίθενται ή διατηρούνται. Επομένως για να αποφευχθεί η γηγενής πολυπλοκότητα και αστάθεια των τροφίμων προτιμάται η χρήση κάποιων προσομοιωτών τροφίμων (π.χ. πρότυπα διαλύματα) που κατατάσσονται στις ακόλουθες κατηγορίες:

1. *Απεσταγμένο νερό.* Επιλέγεται για τον προσδιορισμό μετανάστευσης σε υδατικά τρόφιμα με $pH > 5$. Σε ορισμένες περιπτώσεις ενδείκνυται η χρήση διαλύματος ανθρακικού νατρίου για τον προσδιορισμό μετανάστευσης ενώσεων από πολυμερή που βρίσκονται σε επαφή με ψάρια, αφού τα συσκευασμένα ψάρια περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνίας και υποκατεστημένων αμινών.

2. *Υδατικά διαλύματα οξέων.* Διαλύματα οξικού οξέος (2-5%) χρησιμοποιούνται συνήθως για να υποκαταστήσουν όξινα τρόφιμα ($pH < 5$) όπως ξύδι, τουρσιά και χυμούς φρούτων. Άλλη εναλλακτική λύση αποτελεί η χρήση διαλυμάτων κιτρικού και γαλακτικού οξέος παρόλο που το τελευταίο δεν είναι ο πιο κατάλληλος προσομοιωτής για χυμούς φρούτων.

3. *Μείγμα αιθανόλης/νερού.* Χρησιμοποιείται για οινοπνευματώδη ποτά σε διάφορες συγκεντρώσεις αλκοόλης, 5% για μύρα και μηλίτη, 15% για τα κρασιά και 40-50% για άλλα οινοπνευματώδη ποτά. Για τον προσδιορισμό της μετανάστευσης ουσιών από τα υλικά συσκευασίας στο γάλα και γενικά σε άλλα γαλακτοκομικά προϊόντα χρησιμοποιείται μίγμα αλκοόλης/νερού σε συγκέντρωση που ποικίλλει ανάλογα με την λιποπεριεκτικότητα του τροφίμου.

4. *Προσομοιωτές λιπαρών τροφίμων.* Έχει προταθεί πληθώρα τέτοιων προσομοιωτών, όπως το n-επτάνιο, διαιθυλαιθέρας, υγρή παραφίνη, καθώς και πραγματικά προϊόντα, όπως έλαιο καρύδας, ελαιόλαδο, ηλιέλαιο καθώς και συνθετικά τριγλυκερίδια. Οι οργανικοί διαλύτες παρουσιάζουν συμπεριφορά που δεν είναι ιδιαίτερα συγκρίσιμη με την πραγματική μετανάστευση μιας ουσίας. Αντίθετα, τα μείγματα τριγλυκεριδίων είναι αυτά που είναι πλησιέστερα στην πραγματική αναπαράσταση της λειτουργίας των προσομοιωτών για μετανάστευση ουσιών. Αυτά είναι ιδιαίτερα χρήσιμα σε περιπτώσεις που δεν απαιτούνται χαμηλά επίπεδα ανίχνευσης και όταν η ένωση που μεταναστεύει μπορεί να διαχωριστεί εύκολα από τη λιπαρή ύλη με βάση την πτητικότητα, τη διαλυτότητα και την πολικότητά της.

Αφού γίνει η επιλογή του προσομοιωτή, ένα δείγμα γνωστής επιφάνειας από το υπό εξέταση υλικό, τοποθετείται σε επαφή με τον προσομοιωτή κάτω από καθορισμένες συνθήκες και το υπόλειμμα ξηραίνεται και ζυγίζεται. Οι υδατικοί προσομοιωτές συνήθως εκχυλίζονται με έναν μη αναμειγνύμενο οργανικό διαλύτη, όπως το χλωροφόρμιο, ο οποίος στη συνέχεια εξατμίζεται και το υπόλειμμα ξηραίνεται και ζυγίζεται. Το τελικό αποτέλεσμα εκφράζεται σε mg υπολείμματος/ dm^2 επιφάνειας του υλικού, που έρχεται σε επαφή με τον εκάστοτε προσομοιωτή.

Στην περίπτωση πειραματισμού με προσομοιωτές λιπαρών υλών δεν υιοθετείται η εξάτμιση, αλλά η σταθμική μέθοδος, στα πλαίσια της οποίας δείγμα πολυμερούς γνωστής επιφάνειας (S) ζυγίζεται πριν (W_1) και μετά (W_2) την επαφή με τον προσομοιωτή. Η ποσότητα του προσομοιωτή που προσροφήθηκε από το υλικό συσκευασίας (F) αφαιρείται από το βάρος του δείγματος που έχει προσροφηθεί μετά την επαφή με τον προσομοιωτή και προκύπτει η σχέση της ολικής μετανάστευσης (GM):

$$GM=(W_1-W_2+F)/S$$

(Αρβανιτογιάννης και Στρατάκος 2011).

Οι συνθήκες των δοκιμασιών μετανάστευσης (χρόνος επαφής και θερμοκρασία) καθορίζονται από διεθνείς προδιαγραφές ή επιλέγονται ανάλογα με την πειραματική διαδικασία. Ορισμένες συνθήκες ελέγχου μετανάστευσης είναι:

- 10 ημέρες στους 40°C
- 2 ημέρες στους 20 °C
- 30 min στους 150 °C (121-150 °C)
- 120 min στους 175 °C (>150 °C).

Το όριο συνολικής μετανάστευσης έχει οριστεί ως 10 mg/dm² ή 60 mg/kg (Μπαδέκα 2016).

Από τα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιούνται ως προσομοιωτές τροφίμων σε πειράματα μετανάστευσης επιμολυντών από το χαρτί ή το χαρτόνι, το Tenax[®] (Τροποποιημένο οξειδίο του πολυφαινυλενίου, modified polyphenylene oxide, MPPO) είναι το πιο διαδεδομένο. Το Tenax είναι αρκετά πορώδες υλικό το οποίο χρησιμοποιείται ιδιαίτερα αποτελεσματικά για παγίδευση των πτητικών ουσιών λόγω της υψηλής προσροφητικής ικανότητάς του. Παρουσιάζει μεγάλη θερμική σταθερότητα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μελέτες μεταφοράς σε υψηλές θερμοκρασίες ως προσομοιωτής για ξηρά και λιπαρά τρόφιμα (Piringer et al 1993). Μπορεί εύκολα να καθαριστεί με εκχύλιση με κατάλληλο διαλύτη και να επαναχρησιμοποιηθεί. Κυριότερο μειονέκτημά του αποτελεί το υψηλό κόστος του. Έχει χρησιμοποιηθεί επίσης για την παγίδευση και στη συνέχεια ανάλυση των πτητικών ουσιών οι οποίες προέρχονται από χάρτινα υλικά που χρησιμοποιούνται σε φούρνους μικροκυμάτων, αλλά και για την μελέτη πτητικών ουσιών προερχόμενων από υλικά PET κατά τη διάρκεια παρατεταμένης θέρμανσής τους (50 min) σε υψηλές θερμοκρασίες έως 230°C (Freire et al 1998).

Πολλές μελέτες έχουν γίνει σχετικά με την μετανάστευση ενώσεων από υλικά συσκευασίας στο Tenax. Ορισμένα παραδείγματα αποτελεί η μετανάστευση των φθαλικών εστέρων (Aurela et al 1999), του δισοπροπυλοναφθαλενίου (Summerfield & Cooper 2001), των διϋδροαβιετικών και αβιετικών οξέων (Ozaki et al 2006), των αλκυλοβενζολίων (Aurela et al 2001) και των εστέρων των λιπαρών οξέων (Richter et al 2009). Επιπλέον, οι Canellas et al (2012) μελέτησαν τη χρήση του Tenax στον προσδιορισμό των μη σκοπίμως προστιθέμενων ουσιών σε ακρυλικές κόλλες, ενώ οι

Zurfluh et al (2013) μελέτησαν τη χρήση του Tenax για την ανάλυση των κεκορεσμένων υδρογονανθράκων (MOSH) από ανακυκλωμένο χαρτόνι. Τέλος οι Τριανταφύλλου και συν (2007), Bradley et al (2014) και Nerín and Asensio (2007) ερεύνησαν τη χρήση του Tenax για την κινητική μελέτη της μετανάστευσης διαφόρων επιμολυντών.

A.5.4 Παρουσία ουσιών-μολυντών και μετανάστευση αυτών από χάρτινα μέσα συσκευασίας

Η χρήση ανακυκλωμένου χαρτιού ως υλικού συσκευασίας τροφίμων μπορεί να παρουσιάζει εν δυνάμει κινδύνους, λόγω της ενδεχόμενης κακής προηγούμενης χρήσης του μετακαταναλωτικού υλικού και επιμόλυνσης αυτού με ουσίες που μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα υγείας, αν το χαρτί χρησιμοποιηθεί για συσκευασία τροφίμων.

Σε διάφορες μελέτες προσδιορίστηκαν βαρέα μέταλλα στο χαρτί και χαρτόνι (Conti et al 1996, Castle et al 1997, Sipilainen-Malm et al 1997). Συγκεκριμένα οι Sipilainen-Malm et al 1997 προσδιόρισαν μέταλλα όπως As, Pb, Cd, Hg, Ni, Zn, Cu, Mn σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις σε ανακυκλωμένα χάρτινα υλικά χωρίς αυτά να προσδιορίζονται σε παρθένες ίνες.

Οι Damant and Castle (1999) σε βιβλιογραφική τους ανασκόπηση αναφέρουν σειρά από μελέτες, στις οποίες προσδιορίστηκαν μέταλλα στο χαρτί από διάφορους ερευνητές καθώς επίσης και σε περιεχόμενα τρόφιμα. Μόλυβδος προσδιορίστηκε σε 168 δείγματα χαρτιού, τα οποία εκχυλίστηκαν με 3% οξικό οξύ για 24h στους 40 °C. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο μόλυβδος βρέθηκε σε υψηλότερα επίπεδα κυρίως σε χαρτιά από ανακυκλωμένες ίνες, προερχόμενος από την προηγούμενη χρήση μελανιών. Στην παραπάνω ανασκόπηση αναφέρεται επίσης μελέτη μετανάστευσης χαλκού σε βούτυρο από περγαμινόχαρτο (vegetable parchment) και χαρτί γλασσέ (glassine) με αρχική συγκέντρωση του χαρτιού σε χαλκό 10 mg/kg. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι χρόνος επαφής δύο εβδομάδων ήταν αρκετός ώστε να αποκτήσει το βούτυρο δυσάρεστη οσμή και γεύση καθώς είναι γνωστό ότι ο χαλκός καταλύει την οξειδωση των λιπαρών οξέων στα τρόφιμα με αποτέλεσμα την τάγγισή τους στο βούτυρο.

Οι Damant and Castle (1999) μελέτησαν την μετανάστευση συστατικών από κηρωμένα χαρτιά (waxed). Τα επίπεδα μετανάστευσης αυτών των συστατικών σε ελαιόλαδο (ως προσομοιωτής) βρέθηκαν 10 έως 20 φορές υψηλότερα σε σύγκριση με τα αντίστοιχα που ελήφθησαν σε πραγματικά τρόφιμα. Τα επίπεδα της μεταφοράς εξαρτώνται, σύμφωνα με την μελέτη, από την περιεκτικότητα του τροφίμου σε λίπος και από τη θερμοκρασία αποθήκευσης και η μεταφορά των συστατικών αυτών αυξάνει όσο η περιεκτικότητα του λίπους του τροφίμου και η θερμοκρασία αυξάνει.

Το 1995 το MAFF (Ministry of Agriculture Fisheries and Food) στο Ην. Βασίλειο παρουσίασε έρευνα στην οποία περιέχονταν δεδομένα που αφορούν την παρουσία φθοριζόντων λευκαντικών μέσων (FWAs), στο χαρτί και στο χαρτόνι. Μελετήθηκαν 117 δείγματα χαρτιού που περιελάμβαναν χάρτινα φίλτρα καφέ, σακουλάκια τσαγιού,

χάρτινα πιάτα, χαρτί κουζίνας, χαρτοπετσέτες κτλ. Εξήντα πέντε (65) από τα δείγματα που αναλύθηκαν περιείχαν FWAs, σε επίπεδα κάτω από 50 mg/kg. Τέσσερα δείγματα περιείχαν FWAs σε επίπεδα από 430-1160 mg/kg χαρτιού. Τα επίπεδα των συγκεντρώσεων που βρέθηκαν στα τρόφιμα, σύμφωνα με τη μελέτη, δεν προκαλούν καμιά ανησυχία για την ανθρώπινη υγεία, με βάση και τα τοξικολογικά δεδομένα τα οποία είναι διαθέσιμα για αυτή την κατηγορία ενώσεων (Damant and Castle 1999).

Αρκετές μελέτες έχουν γίνει επίσης σε σχέση με την ύπαρξη οργανοχλωριομένων ουσιών (πολυχλωριομένα διβενζοδιοξίνες/φουράνια PCDDs/PCDFs) στο χαρτί/χαρτόνι (LaFleur et al 1991., Beck et al 1992, Berry et al 1993., Gruber and Santl 1993., Gruber και et al 1993., Santl et al 1994a, 1994b, 1994c, Sipilainen-Malm και et al 1997). Η παρουσία των παραπάνω ουσιών στο χαρτί μελετήθηκε λόγω της λεύκανσης που υφίσταται ο πολτός με στοιχειακό χλώριο καθώς επίσης και εξαιτίας της περιβαλλοντικής μόλυνσης. Οι Beck et al 1992 μελέτησαν τη μεταφορά διοξινών από χάρτινα κουτιά τα οποία είχαν υποστεί λεύκανση με χλώριο, σε γάλα και τη μεταφορά επίσης από χάρτινα φίλτρα καφέ σε ρόφημα καφέ. Τα αποτελέσματα έδειξαν ποσοστά μεταφοράς περίπου 10% στο γάλα και 28% στον καφέ αντίστοιχα. Σήμερα η λεύκανση του χαρτιού γίνεται με υπεροξειδίο του υδρογόνου (H₂O₂) με αποτέλεσμα το πρόβλημα μεταφοράς διοξινών από τη χάρτινη συσκευασία στα τρόφιμα να έχει αποφευχθεί σε ένα μεγάλο βαθμό.

Έχει επίσης μελετηθεί και επιβεβαιωθεί η παρουσία πλαστικοποιητών (αδипικοί και φθαλικοί εστέρες κλπ.), λόγω μετανάστευσης από χάρτινα υλικά συσκευασίας στα τρόφιμα. Οι πλαστικοποιητές δεν προστίθενται στο χαρτί αλλά βρίσκουν εφαρμογή σε βερνίκια, σε συγκολλητικά, σε μελάνια εκτύπωσης κτλ. Η χρήση των πλαστικοποιητών στην περίπτωση αυτή συνεισφέρει στη συγκόλληση των παραπάνω υλικών στη συσκευασία διότι προσδίδει ευκαμψία και αντίσταση στο τσαλάκωμα. Οι Nerin et al 1993, μελέτησαν και προσδιόρισαν πλαστικοποιητές σε σειρά υλικών που χρησιμοποιούνται για συσκευασία τροφίμων (σοκολάτες, είδη ζαχαροπλαστικής, σνακ, πατατάκια και μπισκότα). Επίσης σε άλλη μελέτη προσδιορίστηκαν φθαλικοί εστέρες ως κύριοι πλαστικοποιητές των μελανιών (Castle et al 1989, Aurela et al 1999).

Η παρουσία πτητικών ουσιών στο χαρτί έχει επίσης απασχολήσει αρκετούς ερευνητές. Στα συστατικά αυτά έχει αποδοθεί η δυσάρεστη οσμή και γεύση που αποκτούν τα τρόφιμα λόγω της μεταφοράς τους από τη χάρτινη συσκευασία. Διάφοροι ερευνητές έχουν προσδιορίσει πληθώρα αλκανίων, αλκενίων, αλδεϋδών, εστέρων, αλκοολών, κετονών, θειούχων ενώσεων κλπ. στην αέρια φάση πάνω από χαρτί και χαρτόνι. Τα συστατικά αυτά προέρχονται από την οξειδωση ακόρεστων λιπαρών οξέων που περιέχονται στις ρητίνες του ξύλου (Damant and Castle 1999). Για παράδειγμα οι Rysstad et al 1998, μελέτησαν διάφορες χάρτινες συσκευασίες γάλακτος UHT, όπου προσδιορίστηκαν κυρίως αλδεϋδες και κετόνες C₄ έως C₉. Ακόμη οι Eskilson and Huber 1998, προσδιόρισαν πτητικές θειούχες ενώσεις όπως διμεθυλοσουλφίδιο (5-2470 pg S /g χαρτιού).

Οι Johns et al 1995, 1996, 2000, μελέτησαν την παρουσία βενζοφαινόνης σε τυπωμένα χάρτινα υλικά συσκευασίας τροφίμων, καθώς και την πιθανότητα μετανάστευσης τόσο σε τρόφιμα που υφίστανται θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων όσο και κατά την αποθήκευσή τους. Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν την ύπαρξη βενζοφαινόνης

στο τυπωμένο χαρτί σε επίπεδα έως 0,7 mg/dm² χαρτιού. Η μελέτη της μετανάστευσης αυτής σε τρόφιμα έδειξε ότι μεταφέρεται σε σημαντικά ποσοστά ακόμα και όταν τα τρόφιμα είναι αποθηκευμένα στους -20 °C. Η μετανάστευση της βενζοφαινόνης μελετήθηκε επίσης σε τρόφιμα τα οποία ήταν αποθηκευμένα και στη συνέχεια θερμάνθηκαν. Τα μεταφερόμενα ποσά βενζοφαινόνης βρέθηκαν σε ιδιαίτερα υψηλά επίπεδα (0,3-1 mg/kg). Ο μηχανισμός μετανάστευσης υποδείχθηκε ότι μπορεί να είναι είτε με άμεση επαφή, είτε μέσω διάχυσης στην αέρια φάση.

Τέλος, το 1996, παρουσιάστηκαν στην Μεγ. Βρετανία από το κεντρικό ερευνητικό εργαστήριο του MAFF (Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries) τα αποτελέσματα μελέτης υπολειμματικών αμινών σε 260 δείγματα χάρτινης συσκευασίας που προορίζονται για επαφή σε τρόφιμα. Τα υπολείμματα των ουσιών αυτών μπορεί να προέρχονται από πρόσθετα τα οποία χρησιμοποιούνται στο χαρτί για να προσδώσουν αντοχή στην υγρασία. Ουσίες όπως αιθυλενοδιαμίνη (EDA), διαιθυλενοτριαμίνη (DETA), μελαμίνη κλπ. είναι μερικά από τα συστατικά τα οποία αποτέλεσαν αντικείμενο μελέτης. Σε κανένα από τα εκχυλίσματα ή τα διαλύματα νερού που χρησιμοποιήθηκαν για τις μελέτες μετανάστευσης στα 260 δείγματα δεν προσδιορίστηκαν ανιχνεύσιμες ποσότητες αμινών. Τα όρια ανίχνευσης ήταν 0,05 mg/kg, για την EDA και 0,1 mg/kg για τις DETA και μελαμίνη (Damant and Castle 1999).

A.6 Μέθοδοι προσδιορισμού

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*. Οι πιο γνωστές τεχνικές στις οποίες εφαρμόζεται η διαδικασία της εκχύλισης είναι οι εξής:

α) Μικροεκχύλιση δια της στερεάς φάσης, SPME (Solid-Phase MicroExtraction),
β) Εκχύλιση στερεού-υγρού

- Εκχύλιση αναλυτών υποβοηθούμενη με υπέρηχους, Ultrasound Assisted Extraction (UAE)
- Εκχύλιση με την τεχνική Soxhlet (αυτοματοποιημένη εκχύλιση Soxhlet)

Μέθοδος ποιοτικού και ποσοτικού προσδιορισμού επιμολυντών

α) Αέρια χρωματογραφία
β) Υγρή χρωματογραφία
γ) Φασματομετρία μάζας

A.6.1 Εκχύλιση στερεού-υγρού υποβοηθούμενη με υπερήχους (Ultrasound Assisted Extraction-UAE)

Υπέρηχοι είναι τα ακουστικά κύματα που διαδίδονται με συχνότητα πάνω από 16kHz και δεν προκαλούν το αίσθημα της ακοής στο ανθρώπινο αυτί. Η διάδοσή τους γίνεται με διαδοχικά πυκνώματα και αραιώματα. Όταν διαδίδονται μέσα σε αέρια, η ταχύτητα διάδοσής τους είναι της τάξης των 500 m/s, ενώ όταν διαδίδονται μέσα σε στερεά και υγρά είναι των 5000 m/s.

Η εκχύλιση με τη χρήση των υπερήχων στηρίζεται στο φαινόμενο της ταλάντωσης που προκαλεί η πηγή των υπερήχων στα μόρια του υλικού με το οποίο έρχεται σε επαφή. Έτσι παρατηρείται μεταβολή της πίεσης του υλικού που συνήθως είναι υγρός διαλύτης, η οποία οδηγεί στη δημιουργία και κατάρρευση φυσαλίδων. Συνέπεια της αναταραχής αυτής στο υγρό, είναι η διάβρωση του στερεού υποστρώματος που βρίσκεται μέσα σ' αυτό, με αποτέλεσμα την καλύτερη διείσδυση του διαλύτη στο υπόστρωμα και αποικοδόμηση των πολυμερών που αυτός περιέχει.

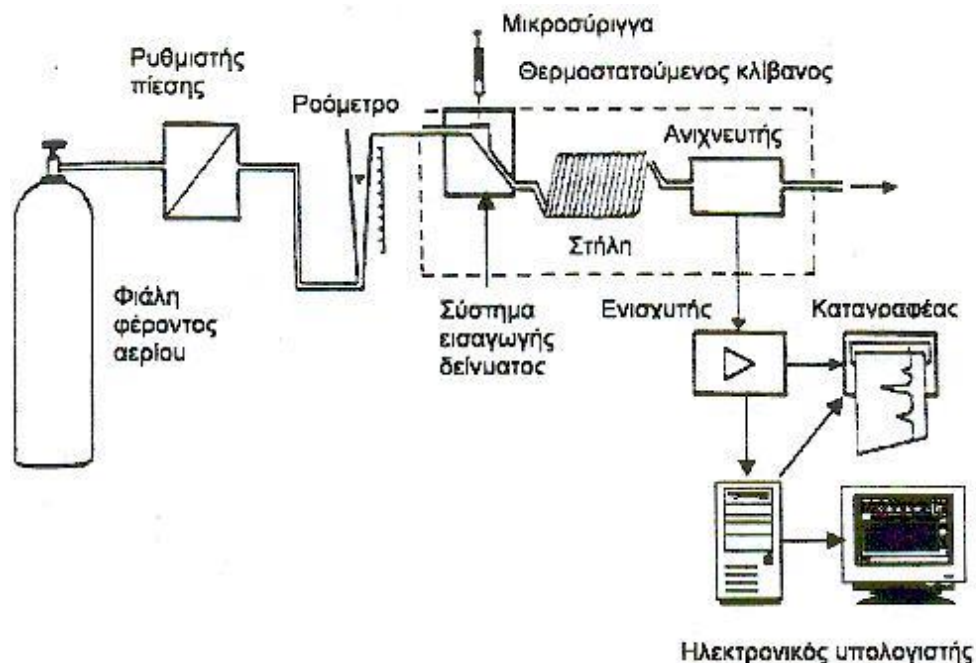
Οι παράγοντες που επηρεάζουν την δράση των υπερήχων κατά την εκχύλιση, είναι η συχνότητά τους, οι ιδιότητες του υγρού (διαλύτης), η θερμοκρασία του υγρού και η περιεκτικότητά του σε αέρια.

Γενικά, οι υπέρηχοι είναι μια τεχνική εκχύλισης που κερδίζει συνεχώς έδαφος σε σχέση με τις υπόλοιπες τεχνικές εκχύλισης, λόγω της απλότητας και της ευκολίας της στον χειρισμό, της απλής οργανολογίας της, της ταχύτητας, της αποτελεσματικότητας και του σχετικά χαμηλού κόστους (Σάλτας 2012).

A.6.2 Αέρια χρωματογραφία

Η *αέρια χρωματογραφία* είναι μέθοδος διαχωρισμού μίγματος στα συστατικά του, που λαμβάνει χώρα μεταξύ μιας υγρής ή στερεάς στατικής φάσης και μιας αέριας κινούμενης φάσης μέσα σε στήλη (Κοντομηνάς 2016). Στη χρωματογραφία κατανομής αερίου-υγρού, η στατική φάση είναι ένα μη πτητικό υγρό συνδεδεμένο στο εσωτερικό της στήλης ή σε ένα λεπτό στρώμα στερεού υλικού στήριξης. Στη χρωματογραφία προσφρόφισης αερίου-στερεού, οι προς ανάλυση ουσίες προσροφώνται απευθείας στα στερεά σωματίδια της στατικής φάσης.

Η αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιεί ειδική συσκευή, τον αέριο χρωματογράφο (Εικόνα 8). Το πτητικό υγρό ή αέριο μείγμα, εισάγεται μέσω του διαφράγματος (septum) σε θερμαινόμενο θάλαμο, στον οποίο εξατμίζεται απότομα. Ο ατμός παρασύρεται στη στήλη από το φέρον αέριο, που είναι He, N₂ ή H₂, όπου οι προς ανάλυση ουσίες διαχωρίζονται και στη συνέχεια περνούν στον ανιχνευτή, του οποίου η απόκριση παρουσιάζεται σε υπολογιστή-καταγραφέα. Η θερμοκρασία της στήλης πρέπει να είναι αρκετά υψηλή για να υπάρχει ικανοποιητική τάση ατμών, ώστε οι ουσίες να εκλούνται σε εύλογο χρόνο. Ο ανιχνευτής διατηρείται σε υψηλότερη θερμοκρασία από τη στήλη, ώστε όλοι οι αναλύτες να βρίσκονται στην αέρια φάση.



Εικόνα 8. Σχηματική απεικόνιση αέριου χρωματογράφου.

Οι **στήλες** διαχωρίζονται σε τριχοειδείς στήλες (capillary columns) και σε πακεταρισμένες στήλες (packed columns). Στις περισσότερες αναλύσεις χρησιμοποιούνται μεγάλης μήκους και μικρής διαμέτρου ανοικτές τριχοειδείς στήλες από τηγμένη πυριτία (SiO_2) καλυμμένες με πολυϊμίδιο (πλαστικό ικανό να αντέχει τους 350°C) για τη στήριξη και την προστασία από την ατμοσφαιρική υγρασία. Εμφανίζουν πλεονεκτήματα όπως μεγαλύτερη διαχωριστική ικανότητα, μικρότερους χρόνους ανάλυσης και μεγαλύτερη ευαισθησία από τις πληρωμένες στήλες, αλλά έχουν μικρότερη χωρητικότητα δείγματος.

Η επιλογή υγρής στατικής φάσης 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 (Harris 2011).

Οι **ανιχνευτές** που χρησιμοποιούνται στην αέρια χρωματογραφία είναι:

θερμικής αγωγιμότητας (Thermal conductivity detector, TCD)
 ιοντισμού φλόγας (Flame ionization detector, FID)
 σύλληψης ηλεκτρονίων (Electron capture detector, ECD)
 αζώτου-φωσφόρου (Nitrogen- Phosphorus detector, NPD)
 φλογοφωτομετρικός (Flame photometric detector, FPD)
 χημειοφωτοδιάγεια (Chemiluminescence detector) και
 φασματομετρητής μάζας (Mass spectrometry, MS)

Ο ιδανικός ανιχνευτής ενός αεριοχρωματογράφου πρέπει να διαθέτει:

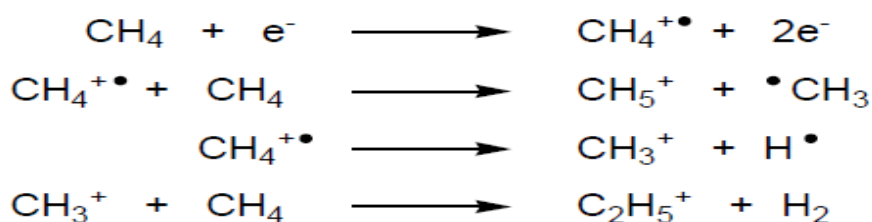
1. Ικανοποιητική ευαισθησία.
2. Σταθερότητα και επαναληψιμότητα.
3. Γραμμική απόκριση.

4. Περιοχή θερμοκρασιών λειτουργίας από τη θερμοκρασία δωματίου μέχρι τουλάχιστον 400 °C.
5. Σύντομους χρόνους απόκρισης ανεξάρτητους από τη ταχύτητα ροής.
6. Εξαιρετική αξιοπιστία και ευκολία στη χρήση.
7. Παρόμοια απόκριση προς όλες τις διαχωριζόμενες ουσίες ή εκλεκτική απόκριση προς την προσδιοριζόμενη ουσία.
8. Να μην καταστρέφει το δείγμα (Κοντογιάννης 2015).

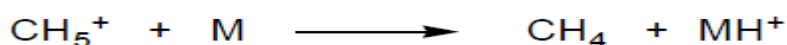
A.6.3 Φασματομετρία μάζας

Η φασματομετρία μάζας (Εικόνα 9) είναι μια σύγχρονη τεχνική ανάλυσης ουσιών που στηρίζεται στη μετατροπή του δείγματος σε θετικά φορτισμένα ιόντα και στον διαχωρισμό αυτών ανάλογα με το πηλίκο m/z (μάζα/φορτίο) τους (Κοντομηνάς 2016). 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. Το φάσμα μάζας δείχνει την απόκριση του ανιχνευτή ως προς τον m/z , το δε εμβαδό της κορυφής είναι ανάλογο της αφθονίας του κάθε ισότοπου.

Οι συνήθεις τρόποι για τον ιοντισμό των μορίων είναι δύο. Στον **ηλεκτρονιακό ιονισμό** τα μόρια που εισέρχονται στην περιοχή ιονισμού μετατρέπονται σε ιόντα (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. Στον **χημικό ιονισμό** προκύπτει λιγότερη θραυσματοποίηση από τον ηλεκτρονιακό ιονισμό. 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 CH_4 σε μια σειρά από δραστικά προϊόντα:



Το CH_5^+ είναι δότης ηλεκτρονίων που αντιδρά με την προς ανάλυση ουσία, M , για να δώσει το πρωτονιωμένο μόριο, MH^+ , που συνήθως είναι το ιόν με τη μεγαλύτερη αφθονία στο φάσμα χημικού ιοντισμού.



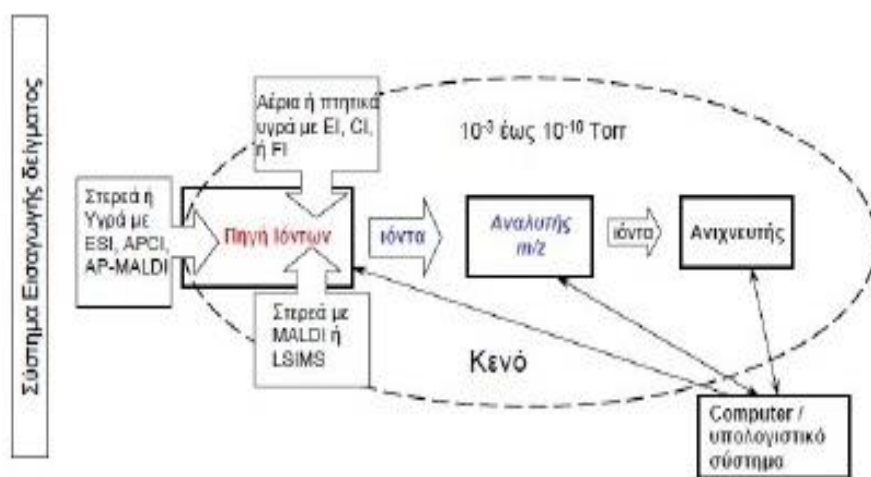
Ανάλογα με τον τρόπο που επιταχύνουν τα παραγόμενα ιόντα και τον τρόπο που τα ανιχνεύουν, τα φασματόμετρα διακρίνονται στους παρακάτω τύπους:

Φασματόμετρο μάζας μαγνητικού τομέα
Φασματόμετρο διπλής εστίασης

Τετραπολικό φασματοόμετρο μάζας διαπερατότητας
 Φασματοόμετρο μάζας χρόνου πτήσεως
 Τετραπολικό φασματοόμετρο μάζας παγίδευσης ιόντων
 Φασματοόμετρο κινητικότητας ιόντος

(Harris 2011)

Τα κύρια πλεονεκτήματα της φασματομετρίας μαζών είναι η αυξημένη ευαισθησία της και η υψηλή εξειδίκευσή της κατά την ταυτοποίηση ουσιών. Ως μειονεκτήματα μπορεί να θεωρηθούν το συγκριτικά μεγάλο κόστος των απαιτούμενων οργάνων, το μεγάλο κόστος λειτουργίας και συντήρησής τους και ο μεγάλος βαθμός εξειδίκευσης του χρήστη για το χειρισμό των σχετικών συσκευών και την ορθή ερμηνεία των φασμάτων μάζας (Χατζηιωάννου και Κουμπάρης 2010).



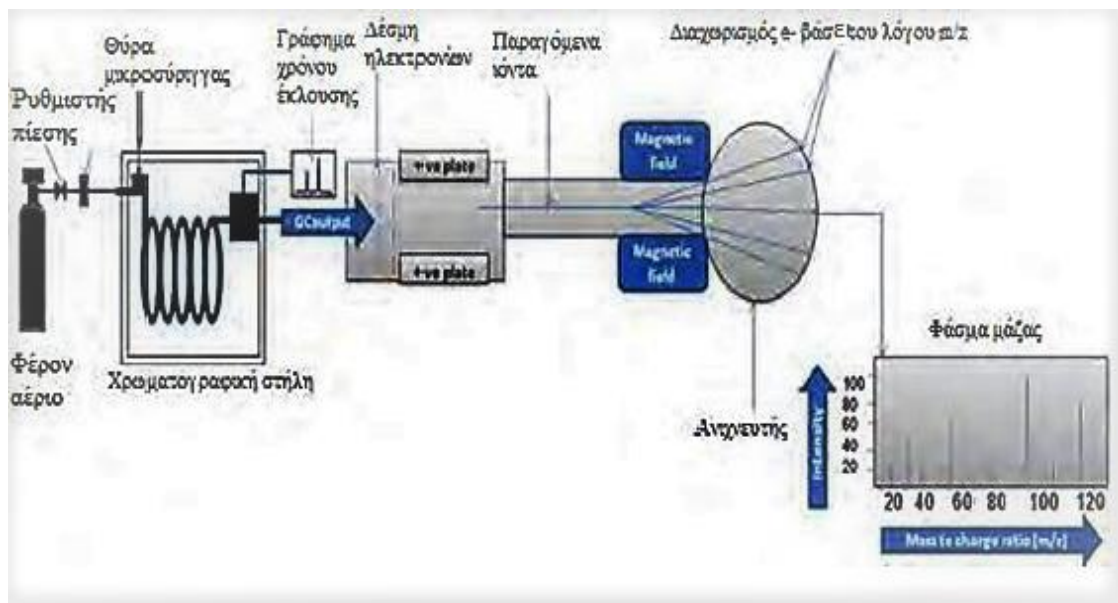
Εικόνα 9. Διάταξη φασματομέτρου μαζών.

A.6.4 Συνδυασμός αέριας χρωματογραφίας- φασματομετρίας μάζας (GC-MS)

Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιείται με ολοένα αυξανόμενη συχνότητα ο συνδυασμός αέριου χρωματογράφου με φασματογράφο μαζών (Εικόνα 10). Γενικά μέσω της τεχνικής GC-MS, η αέρια χρωματογραφία διαχωρίζει τα συστατικά του μίγματος και κάθε συστατικό ταυτοποιείται με τη φασματομετρία μάζας.

Η κάθε ουσία μετά την έκλουσή της από τη στήλη του αέριου χρωματογράφου εισέρχεται μέσω του διαχωριστή στο θάλαμο ιονισμού του φασματογράφου μαζών, όπου γίνεται η ταυτοποίησή της. Ο χρόνος σάρωσης στο φασματογράφο μαζών είναι αρκετά γρήγορος, ώστε να επιτυγχάνεται η λήψη του φάσματος μαζών της καθεμιάς από τις εκλουόμενες στον χρωματογράφο ουσίες. Ο διαχωριστής του δείγματος, λόγω της κατασκευής του από πορώδες γυαλί και με τη βοήθεια της αντλίας κενού, απομακρύνει το φέρον αέριο (He) (το οποίο συνοδεύεται από κάθε εκλουόμενη ουσία) με πολύ μεγαλύτερη ταχύτητα απ' ό,τι το δείγμα πριν αυτό εισέλθει στο θάλαμο

ιονισμού. Με αυτό τον τρόπο εμπλουτίζεται η οργανική ουσία που πρόκειται να ταυτοποιηθεί (Κοντομηνάς 2016).



Εικόνα 10. Σχηματική διάταξη ενός οργάνου GC-MS.

A.7 ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Το αντικείμενο της παρούσας διατριβής ήταν η μελέτη της αλληλεπίδρασης ενός αντιπροσωπευτικού μίγματος ουσιών/μολυντών (αζωτούχες ενώσεις) με ανακυκλωμένα χάρτινα υλικά συσκευασίας, με σκοπό να αξιολογηθεί η ασφάλεια και η καταλληλότητα της χρήσης ανακυκλωμένων χάρτινων υλικών στη συσκευασία τροφίμων.

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

B.1 Υλικά

1. Υλικά συσκευασίας

Για τα πειράματα προσδιορισμού των αρχικών συγκεντρώσεων των επιμολυντών στα χαρτόνια καθώς επίσης και για τα πειράματα μετανάστευσης χρησιμοποιήθηκαν συνολικά τέσσερα διαφορετικά χάρτινα υλικά συσκευασίας, τα χαρακτηριστικά των οποίων δίνονται στον πίνακα 10.

Πίνακας 10. Χάρτινα υλικά συσκευασίας που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη.

Κωδικός	% ανακύκλωση	Βάρος ανά m ² Grammage (g/m ²)	Πάχος (μm)	Πυκνότητα (kg/m ³)
R1	100	128	191	667
R2	10-30	145	188	774
R3	100	406	576	706
R4	0	267	478	559

R1→ ΧΑΡΤΟΝΙ (R KRAFT), 100% ανακυκλωμένο με επιφανειακή πυκνότητα (grammage) 128 g/m² και πάχος 191 μm. Το υλικό αυτό εμφανίζει αυξανόμενη ζήτηση, κυρίως στη Δυτική Ευρώπη και χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά για τη συσκευασία τροφίμων. Διακρίνεται εύκολα από το καφέ χρώμα της οπίσθιας πλευράς του, που είναι αποτέλεσμα της χρήσης της ανακτημένης ίνας τύπου Kraft.

R2→ ΧΑΡΤΟΝΙ (UNBLEACHED KRAFT), 10-30% ανακυκλωμένο με επιφανειακή πυκνότητα 145 g/m² και πάχος 188 μm. Παράγεται με την μέθοδο kraft και συγκεκριμένα από πολτό που δεν υφίσταται λεύκανση. Ο βασικός του κορμός έχει σκούρο χρώμα, βρίσκει δε εφαρμογή σε περιπτώσεις όπου απαιτείται ο περιέκτης να έχει υψηλή αντοχή στο τρύπημα, στο σχίσιμο καθώς και στην διαβροχή.

R3→ ΧΑΡΤΟΝΙ, 100% ανακυκλωμένο με επιφανειακή πυκνότητα 406 g/m² και πάχος 575 μm. Το χαρτόνι αυτό αποτελείται από στρώματα ανακυκλωμένου πολτού, έχει σκούρο χρώμα, μικρή μηχανική αντοχή και συνήθως δεν χρησιμοποιείται για άμεση επαφή με το τρόφιμο.

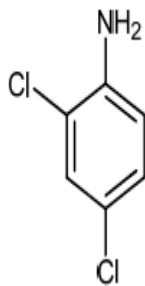
R4→ ΧΑΡΤΟΝΙ (B1.kraft+CTMP), 0% ανακυκλωμένο με επιφανειακή πυκνότητα 267 g/m² και πάχος 478 μm. Το χαρτόνι αυτό έχει ως μόνο χημικό πρόσθετο την πιο διαδεδομένη ουσία αλκαλικής αδιαβροχοποίησης, η οποία προκύπτει από τον διμερισμό του αλκυλοκετενίου (AKD).

2. Ουσίες-μολυντές -αντιδραστήρια

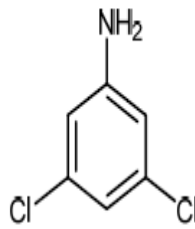
Χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω ουσίες-μολυντές, η χημική δομή των οποίων απεικονίζεται στο Σχήμα 4.

- 1) 2,4-διχλωροανιλίνη, (C₆H₅Cl₂N), σ.ζ. 251 °C
- 2) 3,5-διχλωροανιλίνη, (C₆H₅Cl₂N), σ.ζ. 260 °C
- 3) 2,4- διμεθυλοανιλίνη, (C₈H₁₁N), σ.ζ. 194 °C
- 4) 4-χλωροανιλίνη,(C₆H₆ClN), σ.ζ. 232 °C
- 5) 2- ναφθυλαμίνη, (C₁₀H₉N), σ.ζ. 306 °C
- 6) 5-νιτρο-2-μεθυλοανιλίνη, (C₇H₈N₂O₂), σ.ζ. 330 °C
- 7) 4-αμινοδιφαινύλιο, (C₁₂H₁₁N), σ.ζ. 302 °C

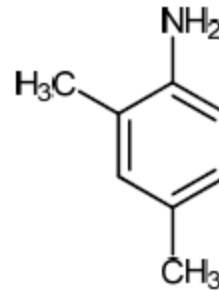
Οι παραπάνω αζωτούχες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ως επιμολυντές απεικονίζονται παρακάτω:



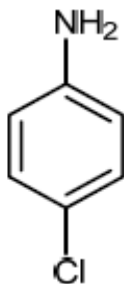
2,4-διχλωροανιλίνη



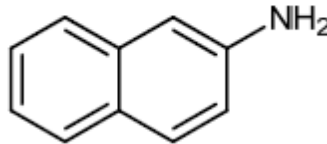
3,5-διχλωροανιλίνη



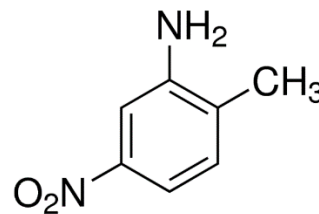
2,4-διμεθυλοανιλίνη



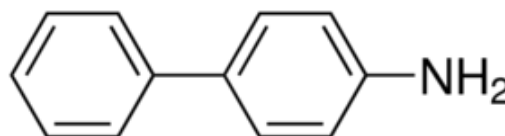
4-χλωροανιλίνη



2-ναφθυλαμίνη



5-νιτρο-2-μεθυλοανιλίνη



4-αμινοδιφαινύλιο

Σχήμα 4. Αζωτούχες ενώσεις που μελετήθηκαν.

Οι ουσίες αυτές καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα μολυντών με μεγάλη πιθανότητα να βρίσκονται σε ανακυκλωμένη χάρτινη συσκευασία.

Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα οι διαλύτες υψηλής καθαρότητας (>99.8%): ακετονιτρίλιο και αιθανόλη.

Όλες οι χημικές ουσίες ήταν αναλυτικού βαθμού και αγοράστηκαν από την εταιρεία Sigma –Aldrich.

Tenax → Το Tenax (MPPO-modified polyphenylene oxide, 60-80 mesh), που χρησιμοποιήθηκε ως προσομοιωτής ξηρών τροφίμων, αγοράστηκε από την Chrompak.

3. Όργανα και συσκευές

Χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω όργανα και συσκευές:

UAE → Η εκχύλιση στερεού-υγρού των χάρτινων δειγμάτων έγινε με χρήση υδατόλουτρου υπερήχων Elmasonic S10 H (Elma GmbH, Singen/Htw, 37 kHz) (Εικόνα 11).



Εικόνα 11. Υδατόλουτρο υπερήχων Elmasonic S10 H

UM500 → Τα πειράματα μετανάστευσης των ουσιών από τα χάρτινα δείγματα στον προσομοιωτή τροφίμων σε ήπιες συνθήκες έγιναν σε πυριαντήριο Memmert UM500, με εύρος θερμοκρασιών 20/220 °C (memmert GmbH +Co).

WTE binder → Τα πειράματα μετανάστευσης των ουσιών από τα χάρτινα δείγματα στον προσομοιωτή τροφίμων σε ακραίες συνθήκες έγιναν σε πυριαντήριο WTE binder, με εύρος θερμοκρασιών 10/70 °C (binder GmbH).

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

GC-MS → Αέριος χρωματογράφος Hewlett-Packard 6890 (Εικόνα 12), με ανιχνευτή φασματογράφο μάζας, φέρον αέριο καθαρό He 99.999% με ροή 0.8 ml/min, ενέργεια ιονισμού 200 eV, εύρος μάζας μάζας/φορτίο (m/z):29-550, αριθμό σαρώσεων 2.92 scans/s και θερμοκρασία συστήματος έγχυσης 280 °C.



Εικόνα 12. Αέριος χρωματογράφος Hewlett-Packard 6890 με ανιχνευτή φασματογράφο μάζας.

HP5-MS → Στήλη HP5-MS 190915-433 5% Phenyl Methyl Siloxane μήκους 30m και 0.25 mm εσωτερικής διαμέτρου με πάχος μεμβράνης 0.25 μm της εταιρίας Hewlett-Packard.

B.2 Πειραματικές πορείες

B.2.1 Κατασκευή πρότυπων καμπυλών αναφοράς

Αρχικά, για τη χάραξη των καμπυλών αναφοράς παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα των επιλεγμένων ουσιών συγκέντρωσης 5 mg/l (ppm). Με κατάλληλες αραιώσεις παρασκευάστηκαν τα διαλύματα εργασίας πέντε επιπέδων συγκέντρωσης για κάθε μια από τις προς ανάλυση ουσίες. Τα επίπεδα συγκεντρώσεων των διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: 2, 1, 0,5, 0,1 και 0,05 mg/l (ppm).

Έγιναν αρκετές δοκιμές για να επιλεγεί ο κατάλληλος διαλύτης, δηλαδή ο διαλύτης στον οποίο θα υπάρξει η μέγιστη διαλυτότητα των πρότυπων ουσιών-μολυντών και επιλέχθηκε το ακετονιτρίλιο (αιθανονιτρίλιο). Το ακετονιτρίλιο είναι μέτριας πολικότητας διαλύτης και διαλύει πολλές ιονικές και μη πολικές ενώσεις.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές για την επιλογή του κατάλληλου θερμοκρασιακού προγράμματος ώστε να επιτευχθεί η ανίχνευση των επιλεγμένων ουσιών με τον μέγιστο διαχωρισμό τους, με έγχυση 1 μl των διαλυμάτων στη διάταξη GC-MS.

Ορισμένα από τα θερμοκρασιακά προγράμματα που δοκιμάστηκαν αλλά απορρίφθηκαν είτε λόγω αλληλεπικάλυψης των κορυφών των ενώσεων είτε λόγω απουσίας ανίχνευσης ορισμένων ενώσεων, είναι τα παρακάτω:

Ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας (° C/min)	Θερμοκρασία (° C)	Χρόνος (min)
	60	2
10	80	3
15	280	0

Ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας (° C/min)	Θερμοκρασία (° C)	Χρόνος (min)
	250	0
10	300	0
15	350	0

Ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας (° C /min)	Θερμοκρασία (° C)	Χρόνος (min)
	150	2
10	250	3
15	300	0

Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που τελικά επιλέχθηκε για τον προσδιορισμό των ουσιών-μολυντών ήταν το εξής:

Ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας (° C /min)	Θερμοκρασία (° C)	Χρόνος (min)
	150	0
10	250	0
15	280	0

Συνολικός χρόνος: 8 min

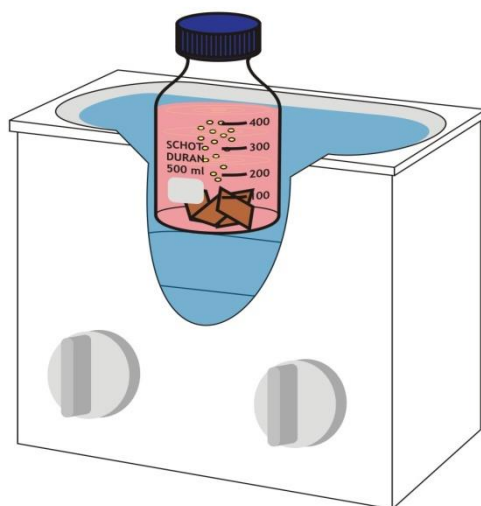
Πραγματοποιήθηκαν πολλές επαναλήψεις για κάθε επίπεδο συγκεντρώσεων τόσο την ίδια ημέρα όσο και σε διαφορετικές ημέρες, έτσι ώστε να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα της μεθόδου.

B.2.2 Πειράματα επιμόλυνσης και εκχύλισης των χάρτινων υλικών

Ανεξάρτητα από το σκοπό της ανάλυσης, σε πρώτο στάδιο, είναι απαραίτητος ο διαχωρισμός των αναλυόμενων ενώσεων από το υλικό συσκευασίας.

Για την ανάκτηση των ουσιών-μολυντών από τα δείγματα χαρτονιού χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της εκχύλισης στερεού-υγρού με χρήση υπερήχων (Εικόνα 13).

Χαρτιά τύπου R1, R2 και R3 εκχυλίστηκαν διαδοχικά σε λουτρό υπερήχων με 10 ml ακετονιτρίλιο προκειμένου να απαλλαγούν πλήρως από κάθε είδος επιμόλυντή.

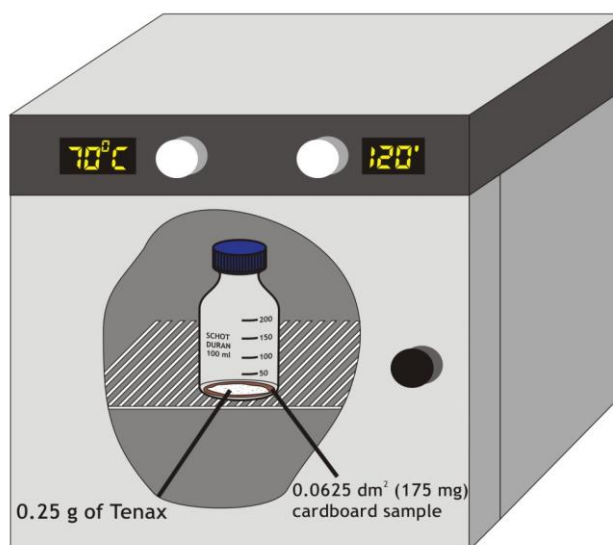


Εικόνα 13. Εκχύλιση με τη χρήση θερμοστατούμενου λουτρού υπερήχων.

Ζυγίστηκε με ακρίβεια σε αναλυτικό ζυγό 0,1 g του παρθένου χαρτονιού R4 καθώς και των ανακυκλωμένων χαρτονιών R1, R2 και R3. Επιμολύνθηκαν με 100 μl από το πρότυπο διάλυμα ουσιών συγκέντρωσης 1 mg/l, τοποθετήθηκαν σε φιάλες Schott duran και προστέθηκαν 30 ml διαλύτη (ακετονιτρίλιο). Στη συνέχεια, τοποθετήθηκαν οι φιάλες στο θερμοστατούμενο λουτρό υπερήχων σε θερμοκρασία 20 ± 5 °C για χρονικό διάστημα 30 min. Μετά το πέρας της εκχύλισης το μίγμα χαρτονιού/διαλύτη διηθήθηκε και το στερεό υπόλειμμα εκπλύθηκε δύο φορές με 1 ml ακετονιτρίλιο. Στη συνέχεια έγινε εξάτμιση υπό ρεύμα αζώτου μέχρι ξηρού και επαναδιάλυση σε 1 ml ακετονιτρίλιο ώστε να αυξηθεί η προσυγκέντρωση. Τέλος, πραγματοποιήθηκε έγχυση 1 μl του μίγματος με κατάλληλη σύριγγα στον αέριο χρωματογράφο με ανιχνευτή μάζας (GC-MS). Η διαδικασία αυτή εφαρμόστηκε εις τριπλούν για κάθε είδος χαρτονιού έτσι ώστε να εξασφαλιστούν αξιόπιστα αποτελέσματα.

Για την βελτιστοποίηση της μεθόδου έγινε έλεγχος της επίδρασης που ασκούν ο όγκος του διαλύτη εκχύλισης καθώς, και ο χρόνος εκχύλισης. Όσο αναφορά τον όγκο του διαλύτη έγινε έλεγχος με ποσότητες όπως 10, 20, 30, 40 ml και για τον χρόνο εκχύλισης δοκιμάστηκαν χρόνοι όπως 20, 30, 40 min. Οι βέλτιστες συνθήκες, οι οποίες αναφέρθηκαν παραπάνω, είναι 30 ml διαλύτη σε θερμοκρασία $20 \pm 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ για 30 min.

B.2.3 Πειράματα μετανάστευσης των επιμολυντών (Εικόνα 14)



Εικόνα 14. Πειραματική διάταξη μετανάστευσης επιμολυντών.

Σε "ήπιες" συνθήκες

Περίπου 0,175 g από τα δείγματα ανακυκλωμένων χαρτονιών R1, R2 και R3 επιμολύνθηκαν με 175 μl από πρότυπο διάλυμα των ουσιών συγκέντρωσης 1 mg/l. Μετά το στέγνωμα, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε φιάλες Schott duran όγκου 50 ml και καλύφθηκαν με 0,25-3 g προσομοιωτή τροφίμου Tenax στην επιχρισμένη πλευρά τους (η οποία είναι αυτή που θα έρθει σε επαφή με τα τρόφιμα). Οι φιάλες σφραγίστηκαν και τοποθετήθηκαν σε πυριαντήριο στους $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ για 10 ημέρες. Στη συνέχεια, αφού απομακρύνθηκαν τα δείγματα χαρτονιών από τις φιάλες, πραγματοποιήθηκε εκχύλιση των ουσιών από τον προσομοιωτή τροφίμου με ήπια ανάδευση για 5-10 min σε θερμοκρασία δωματίου με διαλύτη εκχύλισης αιθανόλη. Η εκχύλιση των ουσιών από τον προσομοιωτή τροφίμου επαναλήφθηκε δύο φορές. Ακολούθησε διήθηση του μίγματος διαλύτη/προσομοιωτή τροφίμου, έκπλυση του στερεού υπολείμματος με 1 ml αιθανόλη και εξάτμιση του διαλύτη υπό ρεύμα αζώτου μέχρι ξηρού. Στη συνέχεια έγινε επαναδιάλυση σε 1 ml ακετονιτριλίου και έγχυση 1 μl του μίγματος με κατάλληλη σύριγγα στον αέριο χρωματογράφο με ανιχνευτή μάζας. Η

παραπάνω διαδικασία εφαρμόστηκε εις τριπλούν για να ληφθούν αξιόπιστα αποτελέσματα.

Σε "ακραίες" συνθήκες

Πραγματοποιήθηκε η ίδια διαδικασία αλλάζοντας τη θερμοκρασία και το χρόνο έκθεσης του προσομοιωτή τροφίμου σε 70 °C και 6 h αντίστοιχα.

Αναλυτικότερα, περίπου 0,175 g από τα δείγματα ανακυκλωμένων χαρτονιών R1, R2 και R3 επιμολύνθηκαν με 175 μl από πρότυπο διάλυμα των ουσιών συγκέντρωσης 1 mg/l. Μετά το στέγνωμα, τα δείγματα χαρτονιού τοποθετήθηκαν σε φιάλες Schott duran όγκου 50 ml και καλύφθηκαν με 0,25-3 g προσομοιωτή τροφίμου Tenax στην επιχρισμένη πλευρά τους (η οποία είναι αυτή που θα έρθει σε επαφή με τα τρόφιμα). Οι φιάλες σφραγίστηκαν και τοποθετήθηκαν σε πυριαντήριο στους 70 °C για 6 h. Στη συνέχεια, αφού απομακρύνθηκαν τα δείγματα χαρτονιών από τις φιάλες, πραγματοποιήθηκε εκχύλιση των ουσιών από τον προσομοιωτή τροφίμου με ήπια ανάδευση για 5-10 min σε θερμοκρασία δωματίου με διαλύτη εκχύλισης αιθανόλη. Η εκχύλιση των ουσιών από τον προσομοιωτή τροφίμου επαναλήφθηκε δύο φορές. Ακολούθησε διήθηση του μίγματος διαλύτη/προσομοιωτή τροφίμου, έκπλυση του στερεού υπολείμματος με 1 ml αιθανόλη και εξάτμιση του διαλύτη υπό ρεύμα αζώτου μέχρι ξηρού. Στη συνέχεια έγινε επαναδιάλυση σε 1 ml ακετονιτριλίου και έγχυση 1ml του μίγματος με κατάλληλη σύριγγα στον αέριο χρωματογράφο με ανιχνευτή μάζας. Η διαδικασία αυτή εφαρμόστηκε εις τριπλούν για κάθε είδος χαρτονιού.

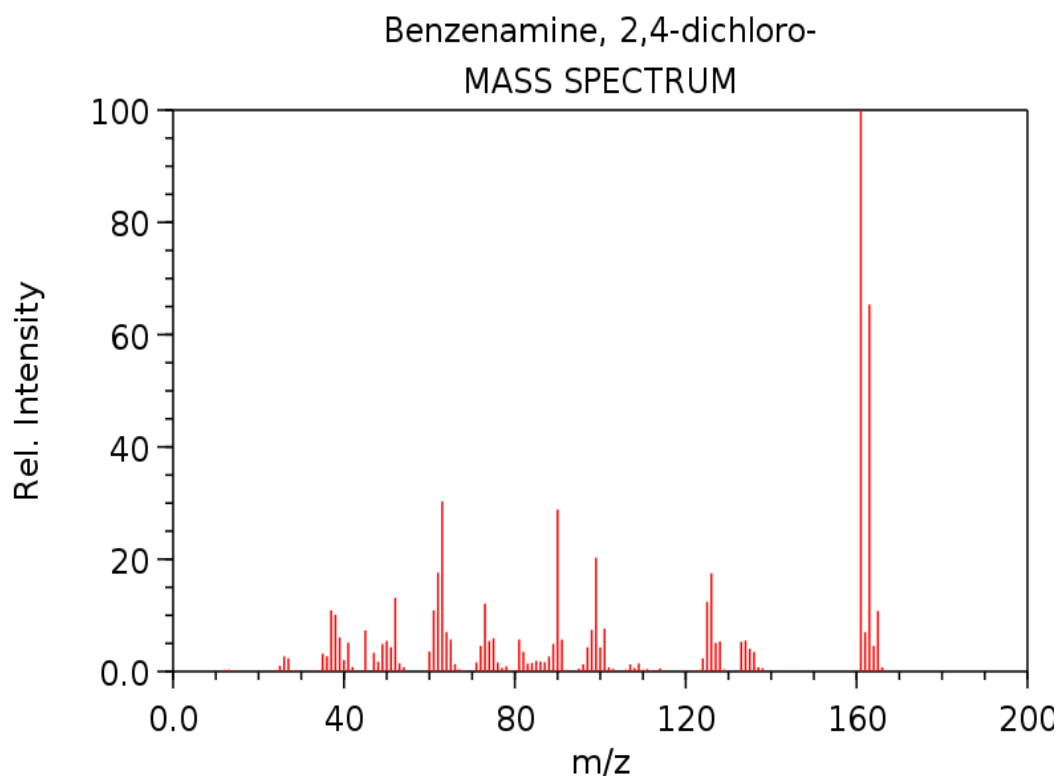
Επίσης έγιναν και αντίστοιχα πειράματα μετανάστευσης από τα εμπορικά δείγματα ανακυκλωμένων χαρτονιών (μη επιμολυνθέντα δείγματα) σε Tenax.

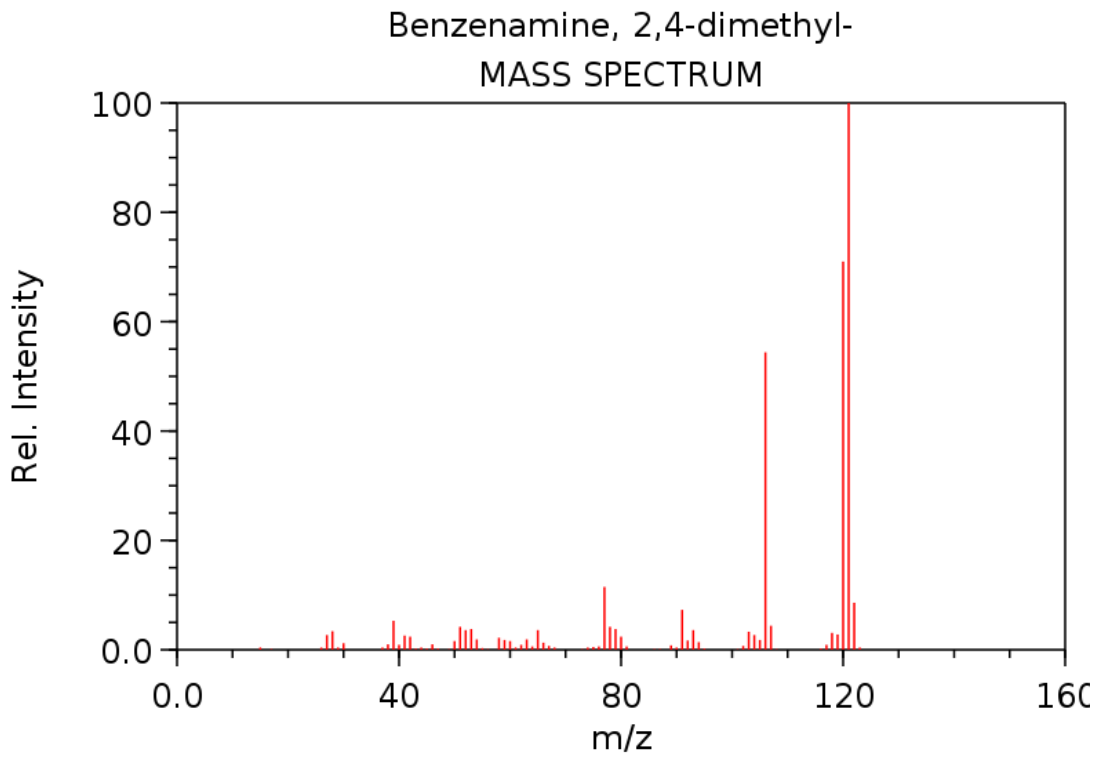
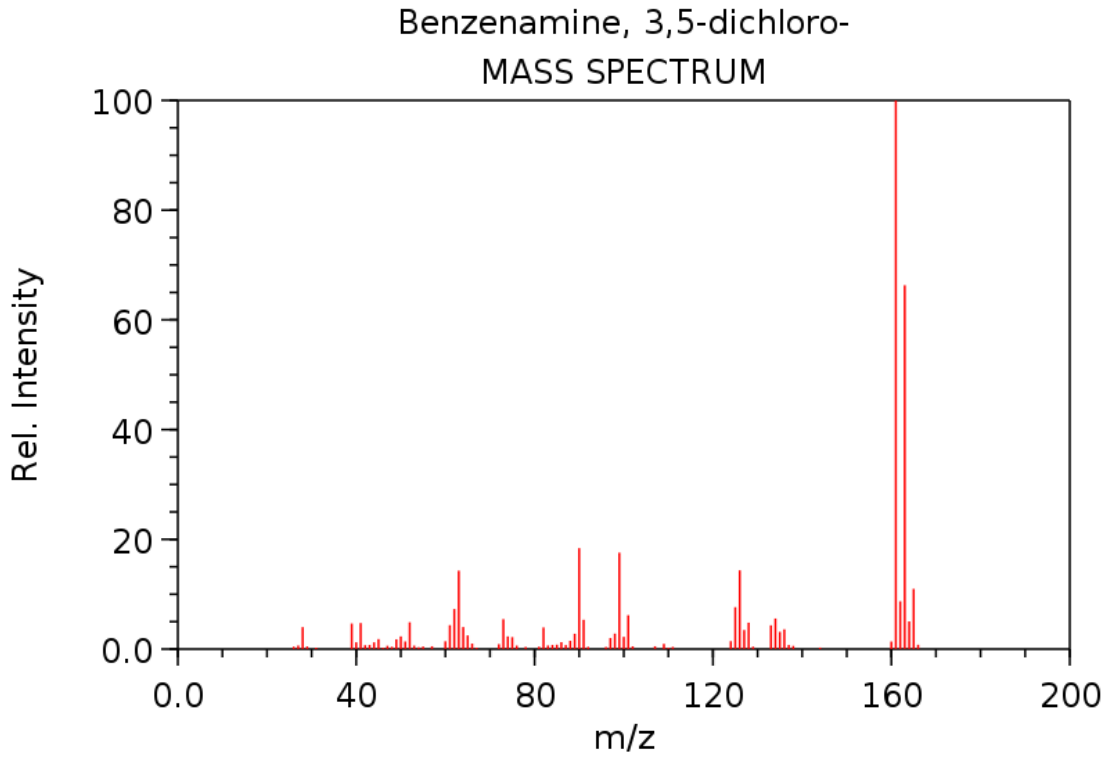
Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής έγιναν δοκιμές προκειμένου να προσδιοριστούν οι συγκεντρώσεις μιας ομάδας ουσιών - μολυντών που υπάρχουν στο ανακυκλωμένο χαρτόνι καθώς και τα ποσοστά των ουσιών αυτών που μεταναστεύουν στα τρόφιμα.

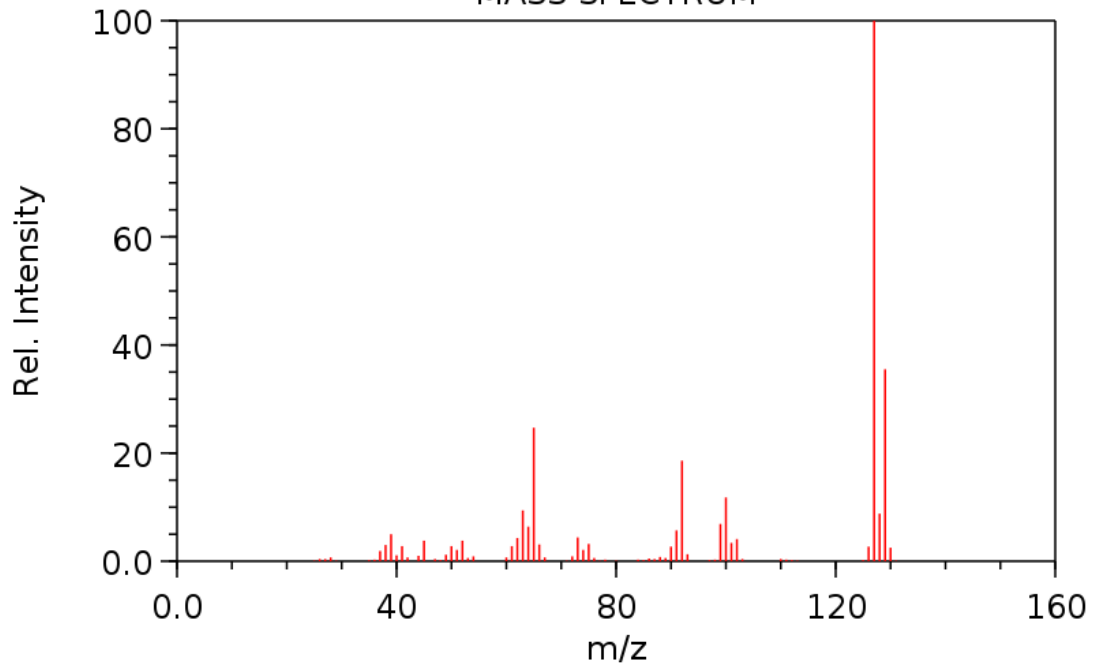
Γ.1 Χάραξη πρότυπης καμπύλης αναφοράς και προσδιορισμός ορίων ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης

Μελετήθηκαν 7 αζωτούχες ενώσεις (2,4-διχλωροανιλίνη, 3,5-διχλωροανιλίνη, 2,4-διμεθυλοανιλίνη, 4-χλωροανιλίνη, 2-ναφθυλαμίνη, 5-νιτρο-2-μεθυλοανιλίνη, 4-αμινοδιφαινύλιο) που είναι πιθανό να υπάρχουν στα ανακυκλωμένα χαρτόνια (Σχήμα 4). Στη συνέχεια απεικονίζονται τα φάσματα των μαζών των ενώσεων που μελετήθηκαν.

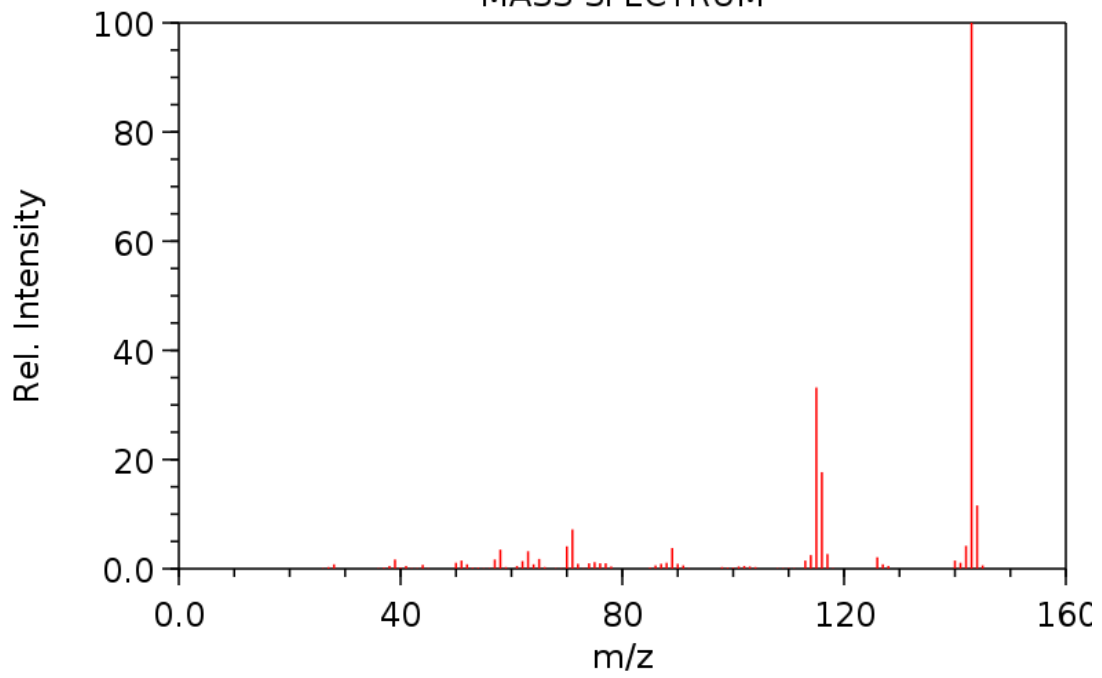




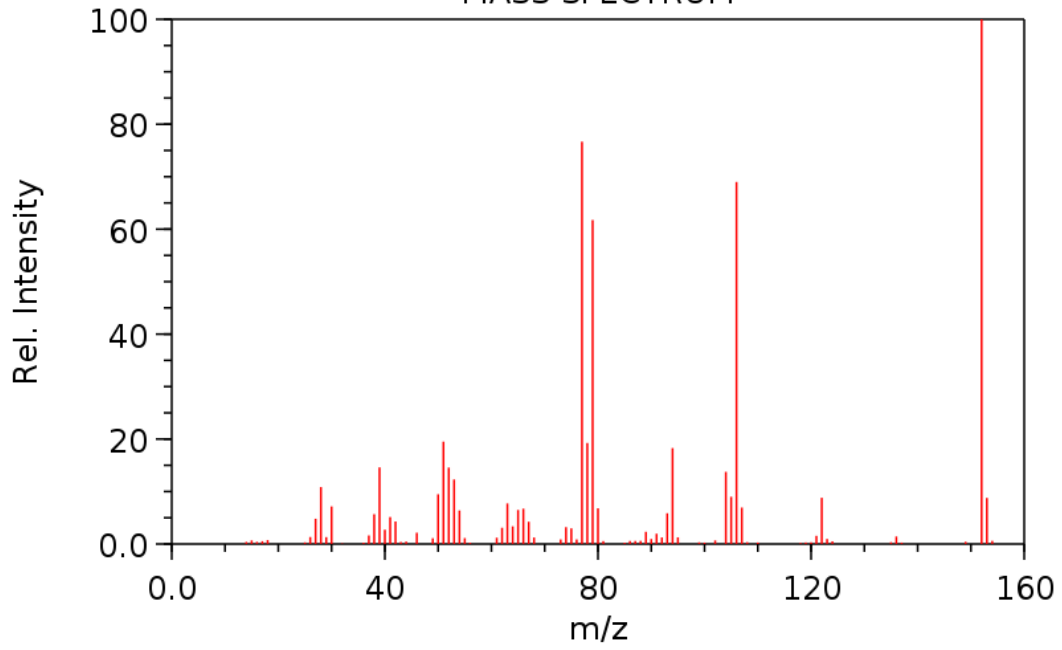
p-Chloroaniline
MASS SPECTRUM



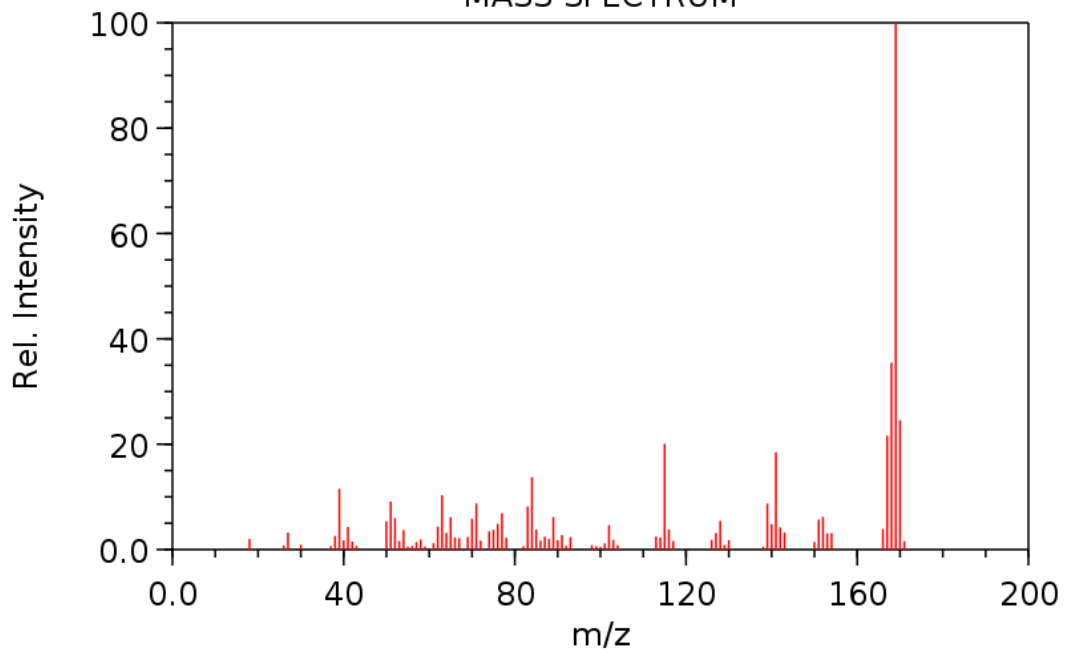
2-Naphthalenamine
MASS SPECTRUM



Benzenamine, 2-methyl-5-nitro-
MASS SPECTRUM



[1,1'-Biphenyl]-4-amine
MASS SPECTRUM

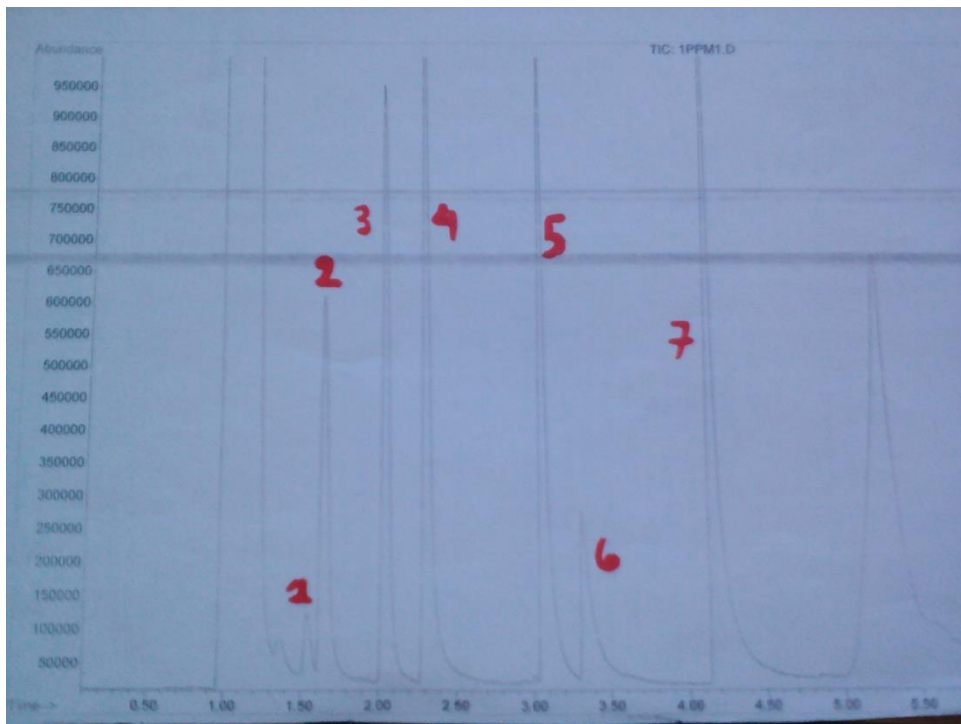
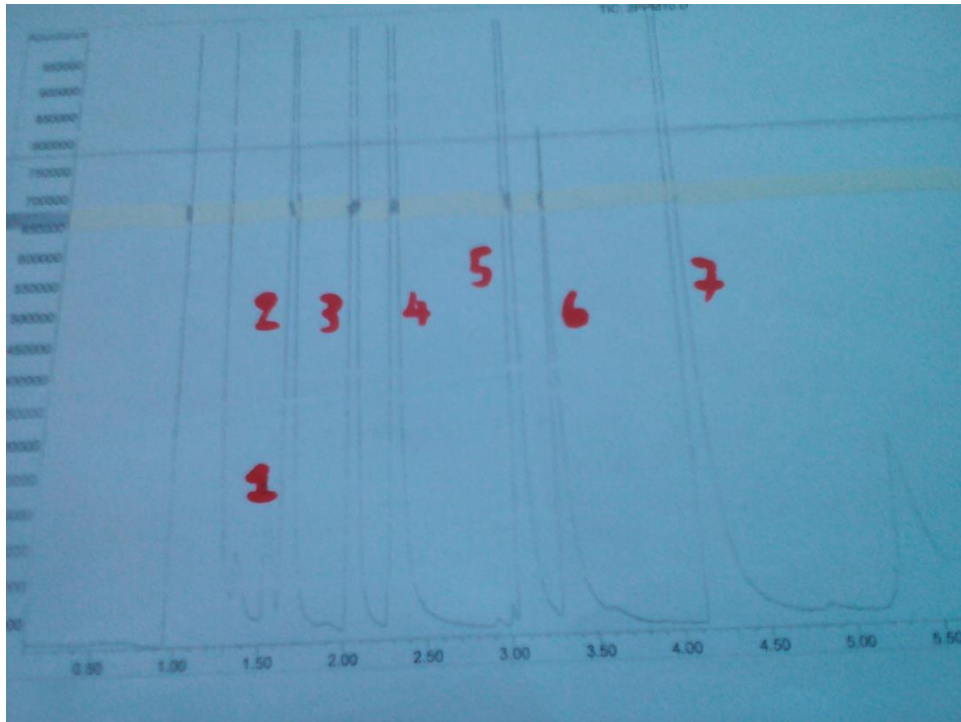


Ο λόγος m/z των βασικών κορυφών των 7 ουσιών-μολυντών δίνεται στον πίνακα 11.

Πίνακας 11. Ο λόγος m/z των βασικών κορυφών των 7 ουσιών-μολυντών.

Επιμολυντές	μάζα/φορτίο (m/z)
2,4-διγλωροανιλίνη	161
3,5-διγλωροανιλίνη	161
2,4-διμεθυλοανιλίνη	169
4-γλωροανιλίνη	143
2-ναφθυλαμίνη	152
5-νιτρο-2-μεθυλοανιλίνη	127
4-αμινοδιαφινύλιο	121

Το σύντομο θερμοκρασιακό πρόγραμμα εφαρμόστηκε για όλα τα επίπεδα συγκεντρώσεων (2, 1, 0,5, 0,1 και 0,05 mg/l) του μίγματος των ενώσεων έτσι ώστε να γίνει ο προσδιορισμός των ουσιών. Στο Σχήμα 5 παρατίθενται ορισμένα αντιπροσωπευτικά χρωματογραφήματα των μιγμάτων των ενώσεων.



1. 2,4-διμεθλοανιλίνη 2. 4-χλωροανιλίνη 3. 2,4-διχλωροανιλίνη 4. 3,5-διχλωροανιλίνη

5. 2-ναφθylaμίνη 6. 5-νιτρο-2-μεθylaμίνη 7. 4-αμινοδιφαινύλιο

Σχήμα 5. Χρωματογραφήματα GC-MS μίγματος επιμολυντών συγκέντρωσης 2 και 1 mg/l αντίστοιχα.

Παρατηρείται ότι διαχωρίζονται και οι 7 ενώσεις χωρίς αλληλεπικαλύψεις των κορυφών τους και με διακριτά εμβαδά. Το εμβαδόν της κάθε ένωσης μεταβάλλεται σε σχέση με τη συγκέντρωσή της, οπότε είναι εφικτή η χάραξη της πρότυπης καμπύλης αναφοράς.

- **Χάραξη πρότυπης καμπύλης αναφοράς**

Στον Πίνακα 12 παρουσιάζονται οι εξισώσεις ευθείας και οι συντελεστές γραμμικής συσχέτισης των καμπυλών αναφοράς.

Πίνακας 12. Εξισώσεις ευθείας και συντελεστές γραμμικής συσχέτισης για καμπύλες αναφοράς εύρους συγκεντρώσεων 0,05 mg/l έως 2 mg/l.

Στοιχεία καμπύλης αναφοράς			
Ένωση	Κλίση ευθείας	Τομή επί της αρχής	R ²
2,4-διχλωροανιλίνη	3x10 ⁷	2x10 ⁶	0,9782
3,5-διχλωροανιλίνη	3x10 ⁷	2x10 ⁶	0,9735
2,4-διμεθυλοανιλίνη	3x10 ⁶	2x10 ⁶	0,9782
4-χλωροανιλίνη	3x10 ⁷	2x10 ⁶	0,9782
2-ναφθυλαμίνη	3x10 ⁷	10 ⁶	0,9893
5-νιτρο-2-μεθυλοανιλίνη	10 ⁷	-163259	0,9905
4-αμινοδιαφινύλιο	4x10 ⁷	547701	0,9948

Σύμφωνα με τα δεδομένα που φαίνονται στον πίνακα 12 η μέθοδος έχει πολύ καλή γραμμικότητα για το σύνολο των ουσιών-μολυντών με τους συντελεστές γραμμικής συσχέτισης να κυμαίνονται από 0,9746 έως 0,9948.

- **Προσδιορισμός ορίων ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης**

Τα όρια ανίχνευσης (LoD) και ποσοτικοποίησης (LoQ) υπολογίζονται ως η τιμή της συγκέντρωσης για την οποία το σήμα του ανιχνευτή είναι αντίστοιχα τριπλάσιο και δεκαπλάσιο του θορύβου. Δίνονται από τις μαθηματικές σχέσεις:

$$\text{LoD} = 3s_b/m \text{ και}$$

$$\text{LoQ} = 10s_b/m, \text{ όπου } s_b \text{ η τυπική απόκλιση του σταθερού όρου}$$

και m η κλίση της ευθείας.

(Κουμπάρης 2015).

Στον Πίνακα 13 παρουσιάζονται τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης της μεθόδου.

Πίνακας 13. Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης για τις 7 ουσίες-μολυντές.

Ένωση	Όριο ανίχνευσης (μg/l)	Όριο ποσοτικοποίησης (μg/l)
2,4-διχλωροανιλίνη	0,438	1,462
3,5-διχλωροανιλίνη	0,609	2,031
2,4-διμεθυλοανιλίνη	0,878	2,920
4-χλωροανιλίνη	0,513	1,710
2-ναφθυλαμίνη	0,426	1,420
5-νιτρο-2-μεθυλοανιλίνη	0,464	1,548
4-αμινοδιαφινύλιο	0,264	0,882

Όταν μία ουσία δεν ανιχνεύεται δεν σημαίνει ότι δεν υπάρχει, αλλά ότι η συγκέντρωσή της βρίσκεται κάτω από ένα προκαθορισμένο επίπεδο.

Γ.2. Προσδιορισμός αρχικών συγκεντρώσεων των επιμολυντών στα χαρτόνια

Μετά τη διαδικασία εκχύλισης των επιλεγμένων ουσιών-μολυντών από τα χαρτόνια R1, R2 και R3 με τη χρήση θερμοστατούμενου λουτρού υπερήχων και ανάλυση GC-MS οι συγκεντρώσεις των ουσιών στα χάρτινα υλικά δίνονται στο Πίνακα 14.

Πίνακας 14. Συγκεντρώσεις των επιμολυντών στα χάρτινα υλικά συσκευασίας σε mg / l.

Επιμολυντές	R1 c (mg/l)	R2 c (mg/l)	R3 c (mg/l)
2,4-διχλωροανιλίνη	0,040	0,013	0,041
3,5-διχλωροανιλίνη	0,019	0,009	0,070
2,4-διμεθυλοανιλίνη	ίχνη	ίχνη	ίχνη
4-χλωροανιλίνη	ίχνη	ίχνη	ίχνη
2-ναφθυλαμίνη	0,010	ίχνη	0,011
5-νιτρο-2-μεθυλοανιλίνη	ίχνη	ίχνη	ίχνη
4-αμινοδιαφινύλιο	0,016	ίχνη	0,060

Ο ποσοτικός προσδιορισμός στηρίζεται στις εξισώσεις που προέκυψαν από τις καμπύλες αναφοράς που κατασκευάστηκαν για συγκεκριμένο εύρος συγκεντρώσεων

Στον Πίνακα 15 δίνονται οι συγκεντρώσεις των ουσιών-μολυντών σε mg/kg, σύμφωνα με την παρουσίαση των προτεινόμενων ορίων στο βιομηχανικό οδηγό συμμόρφωσης. Για τη μετατροπή χρησιμοποιήθηκε η πυκνότητα των χαρτιών (R1=667 kg/m³, R2=774 kg/m³ και R3=706 kg/m³).

Πίνακας 15. Συγκέντρωση των επιμολυντών στα χάρτινα υλικά συσκευασίας σε mg/kg.

Επιμολυντές	R1 c (mg/kg)	R2 c (mg/kg)	R3 c (mg/kg)
2,4-διχλωροανιλίνη	0,060	0,016	0,060
3,5-διχλωροανιλίνη	0,028	0,011	0,091
2,4-διμεθυλοανιλίνη	ίχνη	ίχνη	ίχνη
4-χλωροανιλίνη	ίχνη	ίχνη	ίχνη
2-ναφθυλαμίνη	0,015	ίχνη	0,015
5-νιτρο-2- μεθυλοανιλίνη	ίχνη	ίχνη	ίχνη
4-αμινοδιαφινύλιο	0,023	ίχνη	0,083

Παρατηρείται ότι οι ενώσεις 2,4-διμεθυλοανιλίνη, 4-χλωροανιλίνη και 5-νιτρο-2-μεθυλαμίνη και για τα τρία είδη χαρτονιών ανιχνεύθηκαν σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, κάτω από τα όρια ποσοτικοποίησης όπως και οι ενώσεις 2-ναφθυλαμίνη και 4-αμινοδιαφινύλιο για το χαρτόνι R2. Οι υπόλοιπες ενώσεις προσδιορίστηκαν σε σχετικά μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Γενικά βρέθηκε ότι στο χαρτόνι R3 προσδιορίστηκαν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των ουσιών-μολυντών σε σχέση με τα υπόλοιπα χαρτόνια. Ακολουθεί το χαρτόνι R1 και τέλος το R2.

Γ.3 Προσδιορισμός μετανάστευσης των επιμολυντών σε προσομοιωτή τροφίμων (Tenax)

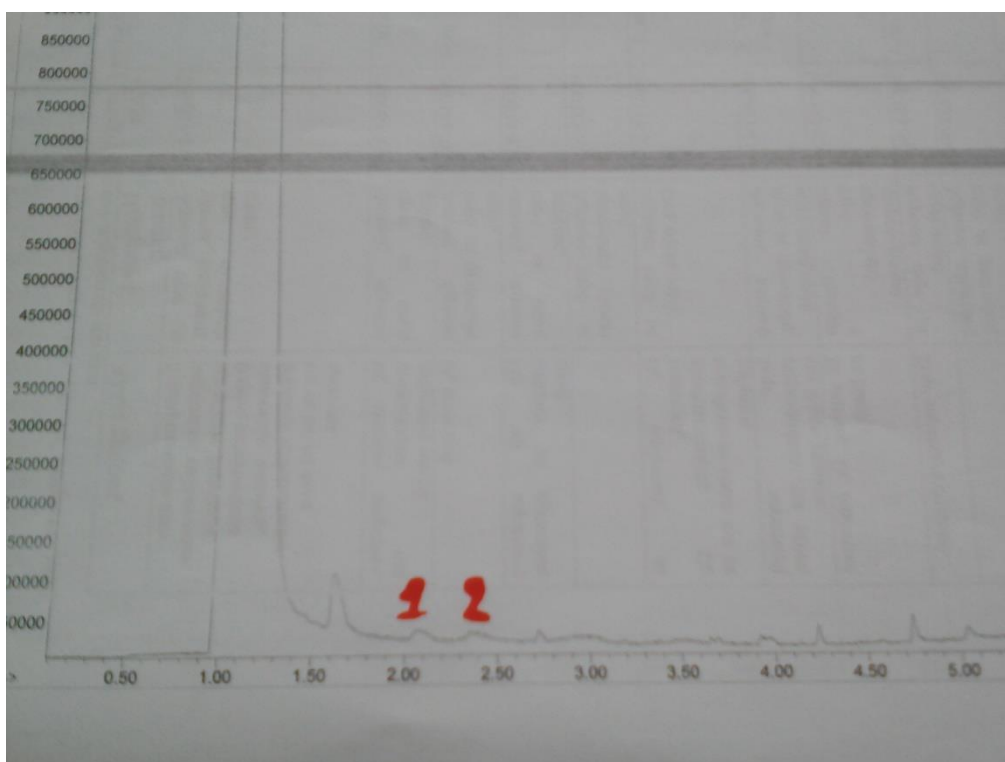
Αρχικά έγιναν δοκιμές μετανάστευσης στον προσομοιωτή ξηρών τροφίμων (Tenax) από τα 3 εμπορικά δείγματα ανακυκλωμένων χαρτονιών που προορίζονται για συσκευασία τροφίμων. Οι δοκιμές μετανάστευσης έγιναν σε 2 διαφορετικές συνθήκες έκθεσης: 10 ημέρες στους 40 °C ("ήπιες" συνθήκες) και 6 h στους 70 °C ("ακραίες" συνθήκες). Καμία από τις 7 ουσίες-μολυντές δεν ανιχνεύθηκε στον προσομοιωτή τροφίμων σε αμφότερες τις πειραματικές συνθήκες.

Στη συνέχεια έγιναν δοκιμές μετανάστευσης στο Tenax από τα επιμολυσμένα χαρτόνια και των 3 τύπων. Η μελέτη της μετανάστευσης με τη χρήση του Tenax ως προσομοιωτή

τροφίμου εστιάστηκε σε δύο τομείς. Στο χρόνο και τη θερμοκρασία έκθεσης του προσομοιωτή επί του ανακυκλωμένου χαρτιού.

Δοκιμές μετανάστευσης επιμολυντών σε "ήπιες" συνθήκες με τη χρήση Tenax ως προσομοιωτή τροφίμου

Στο Σχήμα 6 παρατίθεται χρωματογράφημα GC-MS των ουσιών που μετανάστευσαν από το χαρτόνι R3 στο Tenax σε "ήπιες" συνθήκες (έκθεση για 10 ημέρες στους 40 °C).



1. 2,4-διχλωροανιλίνη 2. 3,5-διχλωροανιλίνη

Σχήμα 6. Χρωματογράφημα GC-MS των ουσιών που μετανάστευσαν από το χαρτόνι R3 σε προσομοιωτή τροφίμου (Tenax) σε "ήπιες" συνθήκες.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν δίνονται στον Πίνακα 16.

Πίνακας 16. Συγκεντρώσεις των επιμολυντών που μετανάστευσαν από τα χάρτινα υλικά συσκευασίας στον προσομοιωτή Tenax σε mg / l.

Επιμολυντές	R1 c (mg/l)	R2 c (mg/l)	R3 c (mg/l)
2,4-διχλωροανιλίνη	0,007	0,009	0,04
3,5-διχλωροανιλίνη	0,011	0,004	0,04
2,4-διμεθυλοανιλίνη	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε
4-χλωροανιλίνη	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε
2-ναφθυλαμίνη	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε
5-νιτρο-2- μεθυλοανιλίνη	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε
4-αμινοδιαφινύλιο	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε

Στον Πίνακα 17 δίνονται οι συγκεντρώσεις των ουσιών-μολυντών σε mg/kg, σύμφωνα με την παρουσίαση των προτεινόμενων ορίων στο βιομηχανικό οδηγό συμμόρφωσης. Για τη μετατροπή χρησιμοποιήθηκε η πυκνότητα των χαρτιών (R1=667 kg/m³, R2=774 kg/m³ και R3=706 kg/m³).

Πίνακας 17. Συγκεντρώσεις των επιμολυντών που μετανάστευσαν από τα χάρτινα υλικά συσκευασίας στον προσομοιωτή Tenax σε mg / kg.

Επιμολυντές	R1 c (mg/kg)	R2 c (mg/kg)	R3 c (mg/kg)
2,4-διχλωροανιλίνη	0,010	0,011	0,055
3,5-διχλωροανιλίνη	0,016	0,005	0,051
2,4-διμεθυλοανιλίνη	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε
4-χλωροανιλίνη	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε
2-ναφθυλαμίνη	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε
5-νιτρο-2- μεθυλοανιλίνη	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε
4-αμινοδιαφινύλιο	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε

Με βάση τα αποτελέσματα (Πίνακες 16 και 17) παρατηρείται ότι από τις 7 αζωτούχες ενώσεις μόνο 2 έχουν την τάση να μεταναστεύσουν από τα χαρτόνια στον προσομοιωτή τροφίμου, οι 2,4-διχλωροανιλίνη και 3,5-διχλωροανιλίνη. Οι υπόλοιπες 5 ενώσεις δεν ανιχνεύτηκαν. Παρατηρείται επίσης ότι η συγκέντρωση των επιμολυντών που μετανάστευσαν από το χαρτόνι R3 ήταν πολύ υψηλότερη σε σχέση με τα υπόλοιπα χαρτόνια. Ακολουθεί το χαρτόνι R1 και μετά το R2.

Στον Πίνακα 18 δίνονται τα ποσοστά από τις ουσίες που μετανάστευσαν από τα 3 υλικά συσκευασίας στον προσομοιωτή τροφίμου Tenax.

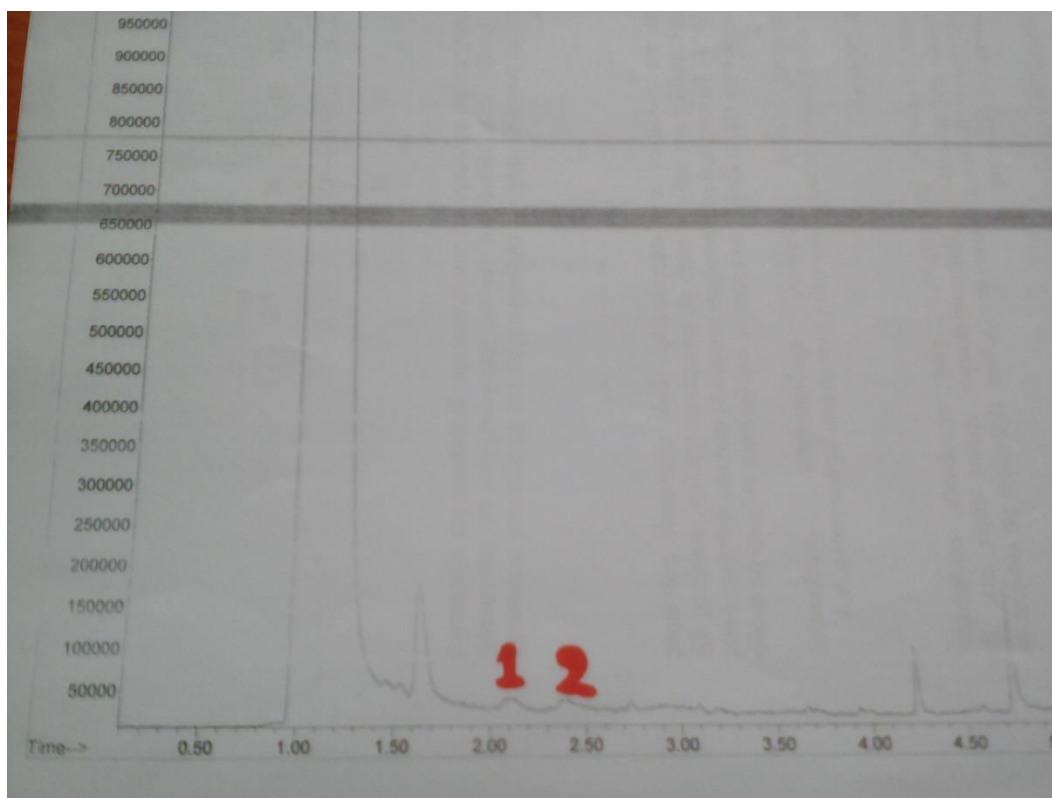
Πίνακας 18. Ποσοστά των επιμολυντών που μετανάστευσαν από τα χάρτινα υλικά συσκευασίας στον προσομοιωτή τροφίμου Tenax.

Επιμολυντές	R1	R2	R3
2,4-διχλωροανιλίνη	16,66%	68,75%	91,66%
3,5-διχλωροανιλίνη	53,33%	45,45%	56,66%
2,4-διμεθυλοανιλίνη	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε
4-χλωροανιλίνη	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε
2-ναφθυλαμίνη	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε
5-νιτρο-2-μεθυλοανιλίνη	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε
4-αμινοδιαφινύλιο	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε

Από τον Πίνακα 18 προκύπτει ότι τη μεγαλύτερη τάση μετανάστευσης στο τρόφιμο εμφάνισε η 2,4-διχλωροανιλίνη από το χαρτόνι R3, αφού σχεδόν ολόκληρη η ποσότητα αυτής έχει μεταναστεύσει στον προσομοιωτή τροφίμου. Στη συνέχεια η ίδια ένωση έχει αρκετά μεγάλη τάση μετανάστευσης από το χαρτόνι R2 με περισσότερη από τη μισή ποσότητα να έχει μεταναστεύσει. Η ένωση 3,5-διχλωροανιλίνη και στα τρία είδη χαρτονιού έχει μεταναστεύσει σχεδόν κατά το ήμισυ. Το μικρότερο ποσοστό μετανάστευσης εμφανίζει η 2,4-διχλωροανιλίνη στο χαρτόνι R1. Συνολικά, προκύπτει ότι το χαρτόνι R3 εμφανίζει τα μεγαλύτερα ποσοστά μετανάστευσης ουσιών και ακολουθούν τα R2 και R1.

Δοκιμές μετανάστευσης επιμολυντών σε “ακραίες” συνθήκες με τη χρήση Tenax ως προσομοιωτή τροφίμου

Στο Σχήμα 7 δίνεται χρωματογράφημα GC-MS των ουσιών που μετανάστευσαν από το χαρτόνι R1 στο Tenax υπό “ ακραίες” συνθήκες (έκθεση για 6 h στους 70 °C)).



1. 2,4-διχλωροανιλίνη 2. 3,5-διχλωροανιλίνη

Σχήμα 7. Χρωματογράφημα GC-MS των ουσιών που μετανάστευσαν από το χαρτόνι R1 σε προσομοιωτή τροφίμου (Tenax) σε "ακραίες" συνθήκες.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν δίνονται στον Πίνακα 19.

Πίνακας 19. Συγκεντρώσεις των επιμολυντών που μετανάστευσαν από τα χάρτινα υλικά συσκευασίας στον προσομοιωτή Tenax σε mg / l.

Επιμολυντές	R1 c (mg/l)	R2 c (mg/l)	R3 c (mg/l)
2,4-διχλωροανιλίνη	0,022	0,008	0,034
3,5-διχλωροανιλίνη	0,018	0,004	0,029
2,4-διμεθυλοανιλίνη	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε
4-χλωροανιλίνη	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε
2-ναφθυλαμίνη	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε
5-νιτρο-2- μεθυλοανιλίνη	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε
4-αμινοδιαφινύλιο	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε

Πραγματοποιήθηκε εκ νέου μετατροπή της συγκέντρωσης σε mg/kg και για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε η πυκνότητα των χαρτιών (R1=667 kg/m³, R2=774 kg/m³ και R3=706 kg/m³). Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 20.

Πίνακας 20. Συγκεντρώσεις των επιμολυντών που μετανάστευσαν από τα χάρτινα υλικά συσκευασίας στον προσομοιωτή Tenax σε mg / kg.

Επιμολυντές	R1 c (mg/kg)	R2 c (mg/kg)	R3 c (mg/kg)
2,4-διχλωροανιλίνη	0,033	0,010	0,050
3,5-διχλωροανιλίνη	0,027	0,005	0,041
2,4-διμεθυλοανιλίνη	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε
4-χλωροανιλίνη	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε
2-ναφθυλαμίνη	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε
5-νιτρο-2- μεθυλοανιλίνη	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε
4-αμινοδιαφινύλιο	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε

Παρατηρείται ότι, όπως και στις "ήπιες" συνθήκες έτσι και στις "ακραίες", μετανάστευσαν μόνο 2 από τις 7 αζωτούχες ενώσεις, οι 2,4-διχλωροανιλίνη και 3,5-διχλωροανιλίνη. Όπως και προηγούμενα, η συγκέντρωση των ουσιών που μετανάστευσαν από το χαρτόνι R3 στον προσομοιωτή ήταν πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με τα υπόλοιπα χαρτόνια. Ακολουθούν τα χαρτόνια R1 και R2.

Στον Πίνακα 21 δίνονται τα ποσοστά από τις ουσίες που μετανάστευσαν από τα 3 υλικά συσκευασίας στον προσομοιωτή τροφίμου Tenax.

Πίνακας 21. Ποσοστά των επιμολυντών που μετανάστευσαν από τα χάρτινα υλικά συσκευασίας στον προσομοιωτή τροφίμου Tenax.

Επιμολυντές	R1	R2	R3
2,4-διχλωροανιλίνη	55 %	62,5%	75 %
3,5-διχλωροανιλίνη	90 %	45,45%	45,55%
2,4-διμεθυλοανιλίνη	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε
4-χλωροανιλίνη	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε
2-ναφθυλαμίνη	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε
5-νιτρο-2- μεθυλοανιλίνη	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε
4-αμινοδιαφινύλιο	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε	δεν ανιχνεύτηκε

Παρατηρείται ότι το μεγαλύτερο ποσοστό μετανάστευσης εμφανίζει η ένωση 3,5-διχλωροανιλίνη από το χαρτόνι R1 και στη συνέχεια η 2,4-διχλωροανιλίνη από το

χαρτόνι R3, όπου το 90% και 75% αντίστοιχα έχει μεταναστεύσει στον προσομοιωτή. Στη συνέχεια, η 2,4-διχλωροανιλίνη μεταναστεύει σε ποσοστό πάνω από το ήμισυ από το χαρτόνι R2, ενώ από το χαρτόνι R1 περίπου η μισή ποσότητα. Όσο αναφορά την 3,5-διχλωροανιλίνη στα χαρτόνια R2 και R3 διαπιστώνεται μετανάστευση σχεδόν της μισής ποσότητας. Συνολικά, προκύπτει ότι το χαρτόνι R1 εμφανίζει τα μεγαλύτερα ποσοστά μετανάστευσης ουσιών και ακολουθούν τα R3 και R2.

Σύγκριση των επιπέδων μετανάστευσης των ουσιών-μολυντών σε "ήπιες" και "ακραίες" συνθήκες με τη χρήση Tenax ως προσομοιωτή τροφίμου

Από την σύγκριση των δύο διαδικασιών μετανάστευσης προκύπτει ότι η 2,4-διχλωροανιλίνη μεταναστεύει σε μεγαλύτερο ποσοστό από την 3,5-διχλωροανιλίνη τόσο στις "ήπιες", όσο και στις "ακραίες" συνθήκες. Συγκεκριμένα η μετανάστευση της 2,4-διχλωροανιλίνης λαμβάνει χώρα σε ποσοστό σχεδόν πάντα πάνω από το 50%, ενώ η μετανάστευση της 3,5-διχλωροανιλίνης κυμαίνεται στο 50%. Επίσης, το μεγαλύτερο ποσοστό μετανάστευσης της ένωσης 2,4-διχλωροανιλίνης βρέθηκε στο χαρτόνι R3 και της 3,5-διχλωροανιλίνης στο χαρτόνι R1. Συνολικά όμως, διαπιστώθηκε ότι από το χαρτόνι R3 εμφανίζεται μεγαλύτερη τάση μετανάστευσης των ενώσεων στον προσομοιωτή τροφίμου Tenax και ακολουθούν τα χαρτόνια R1 και R2.

Τέλος θα πρέπει να σημειωθεί ότι στα 2 από τα 3 χαρτόνια (R2 και R3) διαπιστώθηκε μεγαλύτερη τάση μετανάστευσης στις "ήπιες" συνθήκες. Μόνο στο χαρτόνι R1 η μετανάστευση ήταν μεγαλύτερη στις "ακραίες" συνθήκες. Θα πρέπει επίσης να τονιστεί ότι κατά τη διάρκεια της μετανάστευσης των ουσιών σε υψηλές θερμοκρασίες, λαμβάνουν ταυτόχρονα χώρα δύο φαινόμενα: α) επιπλέον μετανάστευση ουσιών λόγω αύξησης θερμοκρασίας σε σχέση με τη συνήθη μετανάστευση που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της παραμονής - αποθήκευσης και β) απομάκρυνση (εκρόφιση) ουσιών από το Tenax λόγω της εφαρμογής υψηλής θερμοκρασίας. Το Tenax, όπως αναφέρθηκε, είναι ένα πολύ καλό προσροφητικό το οποίο όμως σε υψηλές θερμοκρασίες εκροφά τους μολυντές. Κατά τη διάρκεια λοιπόν των πειραμάτων μετανάστευσης σε υψηλές θερμοκρασίες το Tenax προσροφά και ταυτόχρονα όμως εκροφά κυρίως τις περισσότερες πτητικές ουσίες. Στην περίπτωση λοιπόν των χάρτινων υλικών R2 και R3 φαίνεται ότι το δεύτερο φαινόμενο λαμβάνει χώρα σε μεγαλύτερη έκταση και υπερσχύει από οποιαδήποτε επιπλέον μετανάστευση που μπορεί να συμβεί εξ' αιτίας του πρώτου φαινομένου (λόγω αύξησης της θερμοκρασίας) με αποτέλεσμα να επέρχεται μείωση των ποσοστών μετανάστευσης στον προσομοιωτή Tenax. Στην περίπτωση του χάρτινου υλικού R1 ευνοείται περισσότερο το πρώτο φαινόμενο (επιπλέον μετανάστευση ουσιών λόγω αύξησης θερμοκρασίας) εξ' αιτίας των χαρακτηριστικών του χαρτιού R1 (μικρότερη επιφανειακή πυκνότητα και μικρότερο βάρος σε σύγκριση με το R2 και R3) με αποτέλεσμα η αύξηση της θερμοκρασίας να προκαλεί αύξηση του ποσοστού μετανάστευσης.

➤ *Σύγκριση με άλλες μελέτες*

Οι Kolado και Balcerzak (2008) μελέτησαν τη μετανάστευση (έκθεση για 10 ημέρες στους 40 °C) ορισμένων αρωματικών αμινών, όπως η 2-ναφθυλαμίνη και 4-αμινοδιφαινύλιο, από πλαστικό υλικό συσκευασίας τροφίμων στους προσομοιωτές απιονισμένο νερό και οξικό οξύ 3% με τη μέθοδο της φασματοφωτομετρίας. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μετανάστευση των ενώσεων από τα υλικά συσκευασίας στους προσομοιωτές τροφίμων ήταν κάτω από τα επιτρεπόμενα όρια.

Οι Nerin και συν. 2007 μελέτησαν τη μετανάστευση DiPNs από τρία ανακυκλωμένα ή μερικώς ανακυκλωμένα χάρτινα υλικά σε προσομοιωτή τροφίμων Porapak και Tenax. Η μελέτη διεξήχθη σε θερμοκρασίες από 25-100 °C για διαφορετικά χρονικά διαστήματα. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν με το Porapak ήταν συγκρίσιμα με αυτά του Tenax, ενώ παράλληλα επισημάνθηκε η σταθερότητα του εν λόγω υλικού σε υψηλές θερμοκρασίες, με αποτέλεσμα να θεωρηθεί ως κατάλληλος προσομοιωτής για πειράματα μετανάστευσης σε υψηλές θερμοκρασίες. Παράλληλα διαπιστώθηκε το φαινόμενο της απώλειας λόγω εκρόφησης των μεταναστευόμενων πτητικών ουσιών από το Tenax σε υψηλές θερμοκρασίες γεγονός που συμφωνεί με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης. Ακόμη βρέθηκε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας από τους 75 στους 100 °C οδήγησε σε μείωση του ποσοστού μετανάστευσης των DiPNs, γεγονός που αποδόθηκε σε απώλεια των ουσιών και από το Porapak λόγω εξάτμισης. Οι ίδιοι ερευνητές επεσήμαναν επίσης τη σημασία που έχουν τα χαρακτηριστικά του χαρτιού στη μετανάστευση. Η μετανάστευση βρέθηκε να είναι μεγαλύτερη για το μικρότερου πάχους χάρτινο δείγμα με το μικρότερο βάρος ανά μονάδα επιφάνειας (grammage). Ανάλογα αποτελέσματα βρέθηκαν και στην παρούσα μελέτη. Επίσης, οι παραπάνω ερευνητές επεσήμαναν ότι η διαφορετική περιεκτικότητα σε ανακυκλωμένο υλικό στη μάζα του χαρτιού δεν επιδρά στο μηχανισμό και την έκταση της μετανάστευσης των ουσιών-μολυντών όταν τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά των χάρτινων δειγμάτων είναι παρόμοια. Η διαφορετική όμως αρχική συγκέντρωση των μολυντών στα ανακυκλωμένα χάρτινα υλικά παίζει καθοριστικό ρόλο στην έκταση της μετανάστευσης.

Γ.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. Αναπτύχθηκε μια ταχεία και απλή μέθοδος προσδιορισμού μίγματος 7 ουσιών-μολυντών (αζωτούχες ενώσεις) σε ανακυκλωμένα δείγματα χαρτονιών καθώς και της μετανάστευσης των εν λόγω ουσιών από τα υλικά συσκευασίας σε Tenax (προσομοιωτής ξηρών τροφίμων). Η μέθοδος περιλαμβάνει εκχύλιση με υπερήχους και ανάλυση GC-MS.
2. Δεν βρέθηκε μετανάστευση των ουσιών-μολυντών που επιλέχθηκαν από τα εμπορικά δείγματα ανακυκλωμένων χαρτονιών στο Tenax, τόσο στις "ήπιες" όσο και στις "ακραίες" συνθήκες μετανάστευσης.
3. Τα ποσοστά μετανάστευσης ουσιών από τα επιμολυσμένα δείγματα ανακυκλωμένων χαρτονιών ήταν κατά κανόνα υψηλά σε όλες τις πειραματικές συνθήκες.
4. Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης οδηγούν στο συμπέρασμα ότι τα ανακυκλωμένα υλικά συσκευασίας από χαρτόνι μπορούν υπό προϋποθέσεις να χρησιμοποιηθούν για άμεση επαφή με τρόφιμα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το χαρτόνι αποτελεί ένα από τα πιο διαδεδομένα υλικά συσκευασίας τροφίμων, λόγω της ευκολίας της χρήσης του και της τιμής του. Τα τελευταία χρόνια το ανακυκλωμένο χαρτί χρησιμοποιείται ως υλικό συσκευασίας για τρόφιμα σε άμεση επαφή. Το υλικό όμως αυτό ενδέχεται να είναι επιβαρυνόμενο από κατάλοιπα των προηγούμενων χρήσεών του, καθώς είναι δύσκολη η απομάκρυνσή τους. Επομένως δημιουργείται το ερώτημα κατά πόσο ασφαλής είναι η χρήση του ανακυκλωμένου χαρτονιού ως υλικό συσκευασίας σε άμεση επαφή με το τρόφιμο.

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η αλληλεπίδραση μίγματος ουσιών-μολυντών (αζωτούχες ενώσεις) με ανακυκλωμένα υλικά συσκευασίας από χαρτόνι καθώς επίσης και η μετανάστευση αυτών σε προσομοιωτή τροφίμου (Tenax). Οι ουσίες- μολυντές που χρησιμοποιήθηκαν εκπροσωπούν ενώσεις οι οποίες είναι πιθανό να βρίσκονται στη χάρτινη συσκευασία και οι οποίες είναι δυνατόν να μεταναστεύσουν στα συσκευασμένα τρόφιμα.

Αρχικά, αναπτύχθηκε μια ταχεία και απλή μέθοδος προσδιορισμού μίγματος 7 ουσιών-μολυντών (αζωτούχες ενώσεις) σε ανακυκλωμένα δείγματα χαρτονιών καθώς και της μετανάστευσης των εν λόγω ουσιών από τα υλικά συσκευασίας σε Tenax (προσομοιωτής ξηρών τροφίμων). Η μέθοδος περιλαμβάνει εκχύλιση με υπερήχους και ανάλυση GC-MS.

Οι δοκιμές μετανάστευσης πραγματοποιήθηκαν τόσο στα εμπορικά δείγματα (μη επιμολυσμένα) ανακυκλωμένων χαρτονιών όσο και στα αντίστοιχα επιμολυσμένα δείγματα σε "ήπιες" (10 ημέρες στους 40 °C) και σε "ακραίες" (6 h στους 70 °C) συνθήκες. Στην πρώτη περίπτωση καμία από τις 7 ουσίες-μολυντές δεν ανιχνεύτηκε στον προσομοιωτή τροφίμων. Στην δεύτερη περίπτωση, από τις ενώσεις που μελετήθηκαν μόνο δύο (2,4-διχλωροανιλίνη και 3,5-διχλωροανιλίνη) μετανάστευσαν στο Tenax. Εντούτοις, τα ποσοστά μετανάστευσης των ουσιών αυτών ήταν σε γενικές γραμμές αρκετά έως πολύ υψηλά. Το ποσοστό μετανάστευσης ποικίλει ανάλογα με τη φύση της ουσίας, τη φύση και τις ιδιότητες της χάρτινης συσκευασίας, το χρόνο επαφής και τη θερμοκρασία.

Με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, εκτιμάται ότι το ανακυκλωμένο χαρτόνι θα μπορούσε υπό προϋποθέσεις να χρησιμοποιηθεί με ασφάλεια ως υλικό συσκευασίας τροφίμων.

ABSTRACT

Paper and board is one of the most commonly used food packaging materials, because of its ease of use and its price. In recent years, recycled paperboard is used as packaging material in direct contact with foodstuff. Paper, because of its previous use it is exposed to numerous surrogates that are difficult to be removed in the recycling process. Therefore, the question arises as to whether it is safe to use the recycled cardboard as packaging material in direct contact with food.

In this study, the interaction of a mixture of selected contaminants (nitrogen compounds) was studied with recycled cardboard with different characteristics as well their migration into a food simulant (Tenax). The contaminants used represent substances which may be present in recycled cardboards and which can be migrated to packaged food.

Initially a rapid and simple method of identifying and quantifying the mixture of contaminants including ultrasonic extraction and GC/MS analysis was developed. The method was used to determine the mixture of contaminants in commercial samples of recycled cartons, in contaminated cardboard samples, and to study the migration of contaminants from the above packaging materials into Tenax (dry food simulant). Migration trials were conducted in both “mild” (10 days at 40 °C) and “extreme” (6 h at 70 °C) conditions.

In case of commercial packaging materials, none of contaminants were found in the food simulant. In the case of contaminated cartons, of the contaminants studied, only two (2,4-dichloroaniline and 3,5-dichloroaniline) migrated to Tenax. However, the migration rate of these substances varied from moderate to very high. The rate of migration of the contaminants varies according to the nature of the substance, the nature and properties of the paperboard packaging, contact time and temperature.

Based on the results of this study, it is estimated that recycled cardboard materials could be safely used as food packaging materials under conditions.

Δ. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξενόγλωσση βιβλιογραφία

- 1) Aurela B, Kulmala H, Söderhjelm L., (1999), “Phtalates in paper and board packaging and their migration into Tenax and sugar”, *Food Additives and Contaminants*, **16**, 571–577.
- 2) Aurela B, Ohra-Aho T, Söderhjelm L., (2001), “Migration of alkylbenzenes from packaging into food and Tenax®”, *Packaging Technology Science*, **14**, 71–77.
- 3) Barrett T. D., (1989), “Early European papers/contemporary conservation papers- A report on research undertaken from fall 1984 through fall 1987. *The Paper Conservator*”, **15**, 1-180.
- 4) Beazley K., (1991), “Mineral fillers in paper. *The Paper Conservator*”, **15**, 17-27.
- 5) Beck H, Droa A. and Mathar W., (1992), “PCDD and PCDF in paper with food contact”, *Chemosphere*, **25**, 1533-1538.
- 6) Berry M., Luthe C.E., and Voss R.H., (1993), “Ubiquitous nature of dioxins: a comparison of the dioxins content of common everyday materials with that of pulps and papers”, *Environmental Science and Technology*, **27**, 1164-1168.
- 7) Bradley E. L, Castle L, Speck D. R. (2014), “Model studies of migration from paper and board into fruit and vegetables and into Tenax as a food stimulant”, *Food Additives and Contaminants*, **31**, 1301–1309.
- 8) Canellas E, Vera P, Domeño C, Alfaro P, Nerín C., (2012), “Atmospheric pressure gas chromatography coupled to quadrupole-time of flight mass spectrometry as a powerful tool for identification of non-intentionally added substances in acrylic adhesives used in food packaging materials”, *Journal of Chromatography A.*, **1235**, 141–148.
- 9) Castle L., Mayo A., Crews C. and Gilbert J., (1989), “Migration of PET oligomers from PET plastics into foods during microwave and conventional cooking and bottled beverages”, *Journal of Food Protection*, **52(5)**, 337-342.
- 10) Castle L., Offen C. P., Baxter M. J., and Gilbert J., (1997), “Migration studies from paper and board food packaging materials. 1. Compositional analysis”, *Food Additives and Contaminants*, **14**, 35-44.
- 11) CEPI (2012), “Industry Guideline for the Compliance of Paper and Board Materials and Articles for Food Contact.
- 12) Conti M. E., Boccacacci Mariani M., Milana M. R., and Gramiccioni L., (1996), “Heavy metals and optical whitenings as quality parameters of paper for food packaging”, *Journal of Food Processing and Preservation*, **20 (1)**, 1-11.
- 13) Dainelli D., (2003), “Recycling of packaging materials” In “Environmentally friendly food processing”, ed. B. Mattsson and U. Sonesson, Woodhead Publishing Limited CRC Press, UK, 154-179.
- 14) Damant, A., and Castle L., (1999), “Literature review of contaminants in recycled fibres of paper and board food contact materials”, EU project FAIR-CT98-4318 ‘Recyclability’ interim report from 01-01-99 to 31-07-99, Annex III.
- 15) DeCew J. A., Cobb R. M., Spencer H. S., Joachin H. L. and Lafontaine G.H., (1951), “Sizing of paper” In J. N. Stephenson (Ed.) “Preparation of stock for

- paper making vol.2”, New York, NY: McGraw-Hill Book Company, Inc.,294-451.
- 16) El-Saied H., Basta A. H. and Abdou M. M., (1998), “Permanence of paper 1: Problems and permanency of alum-rosin sized paper sheets from wood pulp”, *Restaurator*, **19(3)**, 155-171.
 - 17) Escabasse J. Y. and Ottenio D., (2002), “Food contact paper and board based on recycled fibres: regulatory aspects-new rules and guidelines”, *Food Additives and Contaminants*, **19**, 79-92.
 - 18) Eskilson M., and Huber M., (1998), “Screening of volatile sulfur compounds in waste based corrugated boards for food packaging using a sulfur sensitive chemiluminescence detector”, *Journal of High Resolution Chromatography*, **21**, 623-624.
 - 19) Freire M. T., Castle L., Reyes F. G. R., and Damant A. P., (1998), “Thermal stability of PET food contact materials: formation of volatiles from retail samples and implications for recycling”, *Food Additives & Contaminants*, **15**, 473-480.
 - 20) Gordon R. and Collins G., (1996), “Glossary of printing and papermaking terms”, Tappi Press.
 - 21) Gruber L., Stohrer E., and Santl H., (1993), “PCDD/F in the paper industry: new results and mass balances”, *Organohalogen Compounds*, **11**, 315-318.
 - 22) Gruber L. and Santl H., (1993), “Lower chlorinated dioxins and dioxin-like compounds in samples from the paper industry”, *Organohalogen Compounds*, **11**, 339-340.
 - 23) Harris D. C., (2011), Επιστημονική Επιμέλεια Χανιωτάκης Ν., Φουσκάκη Μ., “Ποσοτική ανάλυση” Τόμος Β΄, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.
 - 24) Johns, S. M., Gramshaw, J. W., Castle, L. and Jickells, S. M., (1995), “Studies on functional barriers to migration. 1. Transfer of benzophenone from printed paperboard to microwaved food”, *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, **91(3)**, 69- 73.
 - 25) Johns, S. M., Jickells, S. M., Read, W. A., Gramshaw, J. W., and Castle, L., (1996), “Studies on functional barriers to migration: Use of model substances to investigate transfer from paper and board packaging to food” , *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, **92**, 273-278.
 - 26) Johns, S. M., Jickells, S. M., Read, W. A., and Castle, L., (2000), “Studies on functional barriers to migration: 3. Migration of benzophenone and model ink components from cartonboard to food during frozen storage and microwave heating”, *Packaging Technology and Science*, **13**, 99-104.
 - 27) Kirwan M., (2003), “Paper and paperboard packaging” In “Food Packaging Technology”, ed. R. Colens, McDowell D. and Kirwan M., Blackwell Publishing CRC Press, USA , 241-281.
 - 28) Kolado W. and Balcerzak M., (2008), “The examination of migration of primary aromatic amines from laminated plastic food packaging materials into food simulants by psectrophotometric method”, *Acta Alimentaria*, **38(1)**, 45-54.
 - 29) Lafleur L., Bousquet T., Ramage K., Davis T., Mark M., Loruso D., Woodrow D. and Saldana T., (1991), “Migration of 2,3,7,8-TCDD/2,3,7,8-TCDF from paper based food packaging and food contact products”, *Chemosphere*, **23**, 1575-1580.
 - 30) Laughlin E. R. and Soderberg F. A., (1951), “Paper coloring” In J.N. Stephenson (Ed), “ Preparation of stock for paper making vol.2”, New York, NY: McGraw-Hill Book Company, Inc., 454-518.

- 31) Mader F., (1997), "Plastics management in Europe-The need for an integrated approach", In "Chemical aspects of plastics recycling", Hoyle W., Karsa D. R. (eds), RSC, 13-27.
- 32) McMurry J., Βάρβογλης Α., Ορφανόπουλος Μ., Σμόνου Ι., Στρατάκη Μ., (2012), "Οργανική Χημεία (ενιαίος τόμος)", Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.
- 33) Minor J. L., (1996), "Production of unbleached pulp" In C. Dence and D. Reeve (Eds.), "Pulp bleaching, principles and practice", Atlanta, GA:Tappi Press, 27-57.
- 34) Nerín C. and Asensio E., (2007), "Migration of organic compounds from a multilayer plastic – paper material intended for food packaging", *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, **389**, 589–596.
- 35) Nerin C., Cacho J., and Gancedo P., (1993), "Plasticizers from printing inks in a selection of food packaging and their migration to food", *Food Additives and Contaminants*, **10**, 453-460.
- 36) Nerin C., Contin E., and Asensio E., (2007), "Kinetic migration studies using Porapak as solid-food stimulant to access the safety of paper and board as food packaging materials ", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **387**, 2283-2288.
- 37) Ottenio D., Escabasse J. Y. and Podd B., (2004), "Packaging materials 6. Paper and board for food packaging applications", (LS) Report series.
- 38) Ozaki A, Ooshima T, Mori Y., (2006), "Migration of dehydroabietic and abietic acids from paper and paperboard food packaging into food-simulating solvents and Tenax TA", *Food Additives and Contaminants*, **23**, 854–860.
- 39) Piringer O., Wolff E., and Pfaff K., (1993), "Use of high temperature-resistant sorbents as simulants for testing, *Food Additives and Contaminants*, **10(6)**, 621-629.
- 40) Richter T, Gude T, Simat T., (2009), "Migration of novel offset printing inks from cardboard packaging into food", *Food Additives and Contaminants*, **26**, 1574–1580.
- 41) Roberts J. C., (1996), "The chemistry of paper", Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry
- 42) Rysstad G., Ebbesen A., and 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.
- 43) Santl H., Bichlmaier A., Gruber L., and Stohrer E., (1994a), "Mass balance of PCDF and PCDD in a recycling paper mill ", *Chemosphere*, **28**, 1633-1639.
- 44) Santl H., Gruber L., and Stohrer E., (1994b), "Investigation of the input formation and fate of PCDDs and PCDBs in the pulp and paper industry", *Chemosphere*, **29**, 1987- 1994.
- 45) Santl H., Gruber L., and Stohrer E., (1994c), "Some new sources of PCDDs and PCDBs in waste papers and recycled pulps ", *Chemosphere*, **29**, 1995-2003.
- 46) Schwable H. C., (1951), "Fillers and loading" In J. N. Stephenson (Ed.), "Preparation of stock for paper making vol.2", New York, NY : McGraw-Hill Book Company, 419-465.
- 47) Shahani C. J. and Hengemihle F. H., (1986), "The influence of copper and iron on the permanence of paper" In H. L .Needles and S. H. Zeronian (Eds.), "Historic textile and paper materials. Conservation and characterization", Washington. DC: American Chemical Society, 387-410.

- 48) Simoneau C., Raffael B. and Franz R., (2003), “Assessing the safety and quality of reused packaging materials” In “Environmentally – friendly food processing”, ed. B. Mattson and U. Sonesson, Woodhead Publishing Limited CRC Press, UK, 241-265.
- 49) Soderhjelm L. and Sipilainen-Malm T., (1996), “Paper and board” In “Migration from food contact materials”, ed. L. L. Katan, Blackie Academic and Professional Inc., London, 159-180.
- 50) Sumimoto M., (1990), “Paper and paperboard containers” In “Food Packaging”, ed. T. Kadoye Academic Press Inc., 53-83.
- 51) Sipilainen-Malm T., Latva-Kala K., Tikkanen L., Suihko M., and Skytta E., (1997), “Purity of recycled fibre-based materials”, Food Additives and Contaminants, **14**, 695-703.
- 52) Summerfield W, Cooper I., (2001), “Investigation of migration from paper and board into food-development of methods for rapid testing”, Food Additives and Contaminants, **18**, 77–88.
- 53) Waterhouse J. F. and Barrett T. D., (1991), “The aging characteristics of European handmade papers:1400-1800”, TAPPI Journal, **74(10)**, 207-212.
- 54) Zurfluh M, Biedermann M, Grob K., (2013), “ Simulation of the migration of mineral oil from recycled paperboard into dry foods by Tenax®”, Food Additives and Contaminants, **30**, 909–918.

Ελληνική βιβλιογραφία

- 55) Αρβανιτογιάννης Ι. Σ. και Στρατάκος Α. Χ., (2001), “Τεχνολογία επεξεργασίας και συσκευασίας τροφίμων”, Θεσσαλονίκη, σελ.277-278, 283-286, 305-308.
- 56) Δεμερτζής Π. Γ., (2016), Σημειώσεις μαθήματος “Ειδικά θέματα συσκευασίας τροφίμων”, Ιωάννινα.
- 57) Δεμερτζής Π.Γ. και Κοντομηνάς Μ.Γ.,(2012), “Τεχνολογία Τροφίμων”, Ιωάννινα,74-77,108-110.
- 58) Ζερβός Σ., (2015), “ Συντήρηση και Διατήρηση Χαρτιού, Βιβλίων και Αρχειακού Υλικού”, 10.
- 59) Κονταδάκης Γ. Κ., (1990), “Χαρτί-Χαρτόνι”, Οργανισμός Προώθησης Εξαγωγών, Ινστιτούτο Εξαγωγικών Σπουδών, Αθήνα.
- 60) Κοντογιάννης Χ., (2015), “Ενόργανη Ανάλυση Ι: Αέρια Χρωματογραφία”, Πανεπιστήμιο Πατρών.
- 61) Κοντομηνάς Μ. Γ., (2016), Σημειώσεις μαθήματος “Προχωρημένα μαθήματα Ανάλυσης Τροφίμων”, Ιωάννινα.
- 62) Κουπάρης Μ., (2015), “Έλεγχος και Διασφάλιση Ποιότητας”, Αθήνα.
- 63) Μπαλαμπάνη Α., Σφέτσας Θ. και Τσόνης Δ., (2006), “Η χημεία στην ανακύκλωση”, Θεσσαλονίκη.
- 64) Μπαδέκα Α. Β., (2016), Σημειώσεις μαθήματος “Ειδικά θέματα συσκευασίας τροφίμων”, Ιωάννινα.
- 65) Οδηγία 2013/2/ΕΕ της Επιτροπής της 7^{ης} Φεβρουαρίου, (8/2/2013), Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης, No L 37.
- 66) Οδηγία 2015/720/ΕΕ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και Συμβουλίου της 29^{ης} Απριλίου 2015, (6/5/2015), Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης, No L 115.
- 67) Παπαδάκης Σ. Ε.,(2014), “Συσκευασία Τροφίμων”, Θεσσαλονίκη, 322-323,335-337.

- 68) Ρηγανάκος Κ. Α., Σημειώσεις μαθήματος “Συσκευασία και Συντήρηση τροφίμων”, Ιωάννινα.
- 69) Σαββάκης Κ., “Πλαστικά σε επαφή με τρόφιμα”, ΤΕΙ Κρήτης, 106-107.
- 70) Σάλτας Δ. Κ., (2012), “Προσδιορισμός του Ροσμαρινικού οξέος σε Βότανα με την Εφαρμογή της Υγρής Χρωματογραφίας, της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου και της Χημειομετρίας”, Αθήνα.
- 71) Τριανταφύλλου Β., Ακρίδα-Δεμερτζή Κ. και Δεμερτζής Π., (2007), “Πιθανή μετανάστευση οργανικών ρύπων από υλικά συσκευασίας ανακυκλωμένου χαρτονιού σε ξηρά τρόφιμα”, **101**, 1759–1768.
- 72) Τσουφάκης Ε., (2012), “Χρήση φυσικά και χημικά κατεργασμένου χαρτιού εφημερίδας ως μέσου απομάκρυνσης ιόντων μολύβδου”, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Διπλωματική Εργασία, Αθήνα.
- 73) Χατζιωάννου Θ. Π. και Κουμπάρης Μ. Α., (2010), “Ενόργανη Ανάλυση”, Αθήνα, 335.
- 74) Χριστακόπουλος Π. και Τόπακας Ε., (2008), “Βιοτεχνολογία Παρασκευής Βιοκαυσίμων”, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 31-41.
- 75) <https://www.coe.int/en/web/portal/home>
- 76) <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/>
- 77) <http://www.cepi.org/>
- 78) <https://bfr.ble.de/kse/faces/DBEmpfehlung.jsp>