



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

**«ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ ΣΕ ΠΛΑΣΤΙΚΑ
ΥΛΙΚΑ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΠΟΥ ΠΡΟΕΡΧΟΝΤΑΙ ΑΠΟ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ»**



ΣΙΟΥΤΑ ΓΕΩΡΓΙΑ, ΧΗΜΙΚΟΣ MSc

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2014



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

**«ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ ΣΕ ΠΛΑΣΤΙΚΑ
ΥΛΙΚΑ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΠΟΥ ΠΡΟΕΡΧΟΝΤΑΙ ΑΠΟ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ»**



ΣΙΟΥΤΑ ΓΕΩΡΓΙΑ, ΧΗΜΙΚΟΣ MSc

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2014

Η έγκριση της Διδακτορικής Διατριβής από το Τμήμα Χημείας της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα.

(Ν.5343/1932, άρθρο 202, παράγραφος 2)

Ορισμός Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής από τη Γ.Σ.Ε.Σ.: **738^A/08-04-2009, 870^A/04-07-2013 αντικατάσταση μέλους.**

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων:

Δεμερτζής Παναγιώτης, Καθηγητής

Μέλη:

Ακρίδα-Δεμερτζή Κωνσταντούλα, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια

Ρηγανάκος Κυριάκος, Αναπληρωτής Καθηγητής

Ημερομηνία ορισμού θέματος: **739^A/10-04-2009**

Θέμα: **«Προσδιορισμός προϊόντων αποικοδόμησης σε πλαστικά υλικά συσκευασίας που προέρχονται από ανακύκλωση»**

ΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ από τη Γ.Σ.Ε.Σ.: 897^A/28-11-2014

1. Δεμερτζής Παναγιώτης, Καθηγητής
2. Ακρίδα-Δεμερτζή Κωνσταντούλα, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια
3. Ρηγανάκος Κυριάκος, Αναπληρωτής Καθηγητής
4. Μπαδέκα Αναστασία, Επίκουρος Καθηγήτρια
5. Βλεσσίδης Αθανάσιος, Αναπληρωτής Καθηγητής
6. Μπόκαρης Ευθύμιος, Αναπληρωτής Καθηγητής
7. Σακκάς Βασίλειος, Επίκουρος Καθηγητής

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «**Άριστα**» στις 19-12-2014



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ
επένδυση στην κοινωνία της γνώσης

ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος II . Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας Τροφίμων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων υπό την εποπτεία και καθοδήγηση του Καθηγητή Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Π. Γ. Δεμερτζή τον οποίο και ευχαριστώ θερμά για την καθοδήγησή του, όλα αυτά τα χρόνια και για την τελική επιμέλεια της διατριβής μου.

Ευχαριστίες εκφράζω επίσης στην κα. Κ. Ακρίδα-Δεμερτζή, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων και στον κ. Κ. Ρηγανάκο, Αναπληρωτή Καθηγητή Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την επιστημονική συνεργασία και για τις εύστοχες παρατηρήσεις τους στο κείμενο της παρούσας διατριβής.

Ευχαριστίες εκφράζονται και προς τον κ. Β. Σακκά, Επίκουρο Καθηγητή Αναλυτικής Χημείας καθώς και τον κ. Α. Βλεσσίδα, Αναπληρωτή Καθηγητή Αναλυτικής Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για τις πολύτιμες συμβουλές και τις υποδείξεις τους στο κείμενο της παρούσας διατριβής. Ευχαριστώ τον κ. Ε. Μπόκαρη, Αναπληρωτή Καθηγητή Βιομηχανικής Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για τις παρατηρήσεις του στην παρούσα διατριβή. Ευχαριστώ επίσης το προσωπικό του Εργαστηρίου Χημείας Τροφίμων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και ειδικότερα την κα. Α. Μπαδέκα Επίκουρο Καθηγήτρια του Π.Ι. που μόνιμα με φιλική διάθεση και πνεύμα συνεργασίας διευκόλυναν τη διεξαγωγή των πειραμάτων. Ακόμα, θέλω να ευχαριστήσω τη Μονάδα Πιστοποίησης Τροφίμων του Δικτύου Οριζοντίων Εργαστηριακών Μονάδων και Κέντρων του Παν/μίου Ιωαννίνων.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους μου για τη συμπαράστασή τους και τις ευχάριστες ώρες ξεγνοιασιάς που περάσαμε.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου για την στήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια που είμαι μακριά τους, τους ευχαριστώ που πιστεύουν σε εμένα και με βοηθούν να πραγματοποιήσω τα όνειρά μου.

Αφιερώνεται στους γονείς μου Βαγγέλη και Ελένη

και τον αδερφό μου Θωμά

Πίνακας Περιεχομένων

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	1
A.1] ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ	2
A.1.1] Πλαστικά υλικά συσκευασίας.....	5
A.1.1.1] ΕΙΣΑΓΩΓΗ	7
A.1.1.2] Πολυεστέρες	12
A.1.1.2.1] Πολυαιθυλενο τереφθαλικός εστέρας (τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο, PET)	12
A.1.1.2.2] Πολυαιθυλενο ναφθαλινικός δικαβοξυλικός εστέρας	13
A.1.1.3] Πολυολεφίνες	14
A.1.1.3.1] Πολυαιθυλένιο	14
A.1.1.3.2] Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE)	15
A.1.1.3.3] Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE)	15
A.1.1.3.4] Γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας	16
A.1.1.3.5] Συμπολυμερή του αιθυλενίου	16
A.1.1.3.2] Πολυπροπυλένιο (PP)	18
A.1.1.4] Υποκατεστημένες ολεφίνες	19
A.1.1.4.1] Πολυστυρόλιο (PS)	19
A.1.1.4.2] Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC).....	20
A.1.1.4.3] Πολυβινυλιδένοχλωρίδιο (PVDC)	21
A.1.1.5] Πολυαμίδια (PA)	22
A.1.1.6] Πολυανθρακικές ρητίνες (PC)	23
A.1.2] Χάρτινη συσκευασία	23
A.1.3] Γυάλινη συσκευασία	25

A.1.4] Μεταλλική συσκευασία	27
A.1.5] Πολυστρωματικά υλικά συσκευασίας	28
A.2] ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ – ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΥΛΙΚΩΝ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ	30
A.2.1] Εισαγωγή-Νομοθετικό πλαίσιο	30
A.2.2] Ανακύκλωση πλαστικών	32
A.2.3] Κωδικοποίηση των ανακυκλώσιμων πλαστικών προϊόντων	36
A.2.4] Ασφάλεια ανακυκλώσιμων υλικών συσκευασίας τροφίμων/ Μετανάστευση (migration) από πλαστικά υλικά	38
A.2.5] Νομοθεσία για την χρήση ανακυκλωμένων πλαστικών στην συσκευασία τροφίμων	42
A.3] ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ	43
A.3.1] Μικροεκχύλιση υπερκείμενου χώρου δια της στερεάς φάσης (head-space solid-phase microextraction, HS-SPME)	44
A.3.2] Εκχύλιση με υπερήχους (ultrasound assisted extraction, UAE)	46
A.3.3] Εκχύλιση Soxhlet/ Soxtec	47
A.3.4] Εκχύλιση με μικροκύματα (microwave assisted extraction, MAE)	48
A.4] Ταυτοποίηση των συστατικών με GC/MS.....	49
Αντικείμενο διδακτορικής διατριβής	51
B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	52
B.1] ΥΛΙΚΑ	53
B.1.1] Δείγματα πλαστικών	53
B.1.2] Αντιδραστήρια και γυαλικά	53
B.2] ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ	54
B.2.1] Εκχύλιση με υπερήχους (UAE)	54
B.2.1.1] Αεριοχρωματογραφική ανάλυση GC/MS	55

B.2.2] Υγρή εκχύλιση Soxhlet (Soxtec)	57
B.2.3] Εκχύλιση με μικροκύματα (MAE)	59
B.2.4] Μικροεκχύλιση υπερκείμενου χώρου δια της στερεάς φάσης (HS-SPME) .	60
Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ	64
Γ.1] Ταυτοποίηση και ποσοτικός προσδιορισμός προϊόντων αποικοδόμησης με την μέθοδο της εκχύλισης με υπερήχους (UAE)	65
Γ.2] Ταυτοποίηση και ποσοτικός προσδιορισμός προϊόντων αποικοδόμησης με την μέθοδο της εκχύλισης Soxhlet (Soxtec)	81
Γ.3] Ταυτοποίηση και ποσοτικός προσδιορισμός προϊόντων αποικοδόμησης με την μέθοδο της εκχύλισης με μικροκύματα (MAE).	96
Γ.4] Ταυτοποίηση και ποσοτικός προσδιορισμός προϊόντων αποικοδόμησης με την μέθοδο της μικροεκχύλισης υπερκείμενου χώρου δια της στερεάς φάσης (HS-SPME)	106
Δ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	125
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	129
ABSTRACT	132
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	135

Α. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

A.1] ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Κάνοντας μια ιστορική αναδρομή από τα χρόνια που ο άνθρωπος, για την εύρεση τροφής, κυνηγούσε και καλλιεργούσε τη γη, δημιουργήθηκε η ανάγκη για τη συσκευασία των τροφίμων. Οι πρώτες συσκευασίες τροφίμων ήταν από φυσικά υλικά, όπως φύλλα, φλοιοί δέντρων και δέρμα ζώων, προκειμένου να προστατέψουν την τροφή τους από περιβαλλοντικές συνθήκες και να τη διατηρήσουν για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα. Πριν από περίπου 8000 χρόνια, χρησιμοποιήθηκαν οι πρώτοι περιέκτες, δηλαδή τα αγγεία, ενώ το γυαλί και το ξύλο χρησιμοποιήθηκαν από τους Φοίνικες και τους Αιγυπτίους περίπου το 4000-3000 π.Χ.. Το χαρτί πιθανόν αναπτύχθηκε ταυτόχρονα με το γυαλί στην Άπω Ανατολή. Το 1812 ο Brian Donkin ίδρυσε στην Αγγλία το πρώτο εργοστάσιο κατασκευής λευκοσιδηρών κονσερβών. Το 1840, ο Άγγλος Tomas Hancock και ο Αμερικανός Charles Goodyear, ανέπτυξαν τη διαδικασία βουλκανισμού των ελαστικών, που πρόσθεσε ελαστικότητα στα φυσικά ελαστικά (Brydson, 1999). Το 1850 ο Francis Wolle στην Πενσυλβάνια των Η.Π.Α ανέπτυξε την πρώτη μηχανή για την κατασκευή χαρτοσακούλας. Είκοσι χρόνια αργότερα άρχισε να χρησιμοποιείται στη συσκευασία το κυματοειδές χαρτόνι. Το 1903 ο Michael Owens στις ΗΠΑ εγκατέστησε το πρώτο αυτοματοποιημένο εργοστάσιο παραγωγής γυάλινων φιαλών. Η χρήση των πλαστικών υλικών συσκευασίας ξεκίνησε κυρίως μετά τον β' Παγκόσμιο Πόλεμο. Το 1956 η Tetra Pak παρουσίασε την πρώτη χάρτινη συσκευασία γάλακτος αποτελούμενη από χαρτόνι καλυμμένο με πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας. Το 1973 η Du Pont κατασκεύασε την πρώτη πλαστική φιάλη από PET για αεριούχα αναψυκτικά, η οποία από το 2000 χρησιμοποιείται επίσης για συσκευασία μπίρας, μεταλλικών νερών, γάλακτος κ.α. Τελευταία εξέλιξη στη συσκευασία τροφίμων αποτελούν οι πολυστρωματικές μεμβράνες (laminates) και οι μεμβράνες συνεχώθησης (Hernandez, Selke, & Culter, 2000).

Τα περισσότερα τρόφιμα στις μέρες μας πωλούνται συσκευασμένα. Η συσκευασία τροφίμων αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι της παραγωγής και διανομής τροφίμων. Ο ρόλος της συσκευασίας συνοψίζεται στα εξής: Να προστατεύει το περιεχόμενο είδος από διάφορες μολύνσεις (μικροοργανισμών, εντόμων, τρωκτικών), από την επίδραση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου του αέρα, την επίδραση του φωτός και να ελέγχει την

πρόσληψη ή την απώλεια της υγρασίας και των διαφόρων πτητικών συστατικών. Η συσκευασία επίσης πρέπει να προστατεύει το προϊόν από μηχανικές καταπονήσεις εξαιτίας των συνεχών μετακινήσεων. Η προστασία που παρέχει η συσκευασία στο περιεχόμενο προϊόν είναι η κυριότερη λειτουργία της και αποτελεί μέρος της διαδικασίας συντήρησης των προϊόντων, επομένως μπορεί να χαρακτηριστεί ως μια φυσική μέθοδος συντήρησης με σκοπό την αύξηση του χρόνου διατήρησης αυτών, παρεμποδίζοντας ταυτόχρονα την υποβάθμιση της ποιότητάς τους για καθορισμένο χρονικό διάστημα. Η συσκευασία έχει ως στόχο επίσης να καταστήσει το προϊόν ελκυστικό για τον αγοραστή έτσι ώστε να γίνεται η καλύτερη δυνατή προώθησή του. Η συσκευασία λειτουργεί ως σιωπηλός πωλητής και διαφημιστής που πείθει τον καταναλωτή. Πρέπει επίσης να πληροφορεί σωστά τον καταναλωτή. Τα στοιχεία τα οποία αναγράφονται υποχρεωτικά στη συσκευασία είναι τα εξής: η ονομασία του προϊόντος, η σύνθεση του προϊόντος και η περιεκτικότητά του σε βασικά συστατικά, η καθαρή ποσότητα του συσκευασμένου προϊόντος εκφρασμένη σε L, ml, g, kg. Επίσης απαραίτητο είναι να αναγράφεται η χρονολογία ελάχιστης διατηρησιμότητας, που εκφράζεται με την ένδειξη «ανάλωση κατά προτίμηση πριν από...», το όνομα και η διεύθυνση του παρασκευαστή, συσκευαστή ή πωλητή του προϊόντος σε χώρα της Ε.Ε, καθώς επίσης και οδηγίες χρήσης του προϊόντος (Simoneau & Raffael, 2004). Η συσκευασία προστατεύει επίσης το συσκευασμένο προϊόν από εσκεμμένη νοθεία (Gerding, 1996). Αυτό επιτυγχάνεται με ένα μηχανισμό ασφαλείας όπως μια χάρτινη ταινία ασφαλείας σε ένα γυάλινο βάζο, η ακεραιότητα του βιδωτού πώματος στις φιάλες αναψυκτικών κ.α. (Δεμερτζής & Κοντομηνάς, 1997)

Η συσκευασία διακρίνεται σε τρεις κατηγορίες σύμφωνα με την Οδηγία 94/62 της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Robertson, 1993):

Α) Πρωτογενής: Στην πρωτογενή συσκευασία ή συσκευασία πώλησης, το υλικό βρίσκεται σε άμεση επαφή με το περιεχόμενο προϊόν. Η συσκευασία είναι σχεδιασμένη κατά τρόπο που να αποτελεί στο σημείο αγοράς χωριστή μονάδα προς πώληση στον τελικό καταναλωτή (για παράδειγμα τα χαρτόκουτα συσκευασίας χυμών ή γάλακτος, οι κονσέρβες, οι φιάλες κ.λ.π.). Η πρωτογενής συσκευασία διακρίνεται σε συσκευασία απλής χρήσης, στην οποία ο περιέκτης δεν μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί μετά την

κατανάλωση του προϊόντος και σε πολλαπλής χρήσης, στην οποία ο ίδιος περιέκτης χρησιμοποιείται πολλές φορές, όπως για παράδειγμα οι γυάλινες φιάλες μπίρας και αναψυκτικών. Το υλικό κατασκευής της πρωτογενούς συσκευασίας παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για το προϊόν και τον καταναλωτή, καθώς μπορεί να επηρεάσει τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του προϊόντος, ενώ ουσίες που είναι πιθανόν να μεταναστεύσουν στο τρόφιμο από αυτό μπορεί να έχουν αρνητική επίδραση στην υγεία του καταναλωτή.

Β) Δευτερογενής: Η δευτερογενής ή ομαδοποιημένη συσκευασία περικλείει έναν αριθμό πρωτογενών συσκευασιών. Η δευτερογενής συσκευασία δεν έρχεται σε άμεση επαφή με το προϊόν αλλά διευκολύνει συνήθως τη διάθεσή του στο χονδρικό εμπόριο. Έχει ως σκοπό να διατηρήσει σε άριστη κατάσταση την πρωτογενή συσκευασία, καθώς επίσης και να διευκολύνει τη διάθεση των προϊόντων. Παράδειγμα δευτερογενούς συσκευασίας αποτελεί το χάρτινο κουτί που περιέχει 20-25 τεμάχια φακέλων τσαγιού.

Γ) Τριτογενής: Η τριτογενής ή συσκευασία μεταφοράς αποτελείται από έναν αριθμό δευτερογενών συσκευασιών (για παράδειγμα η παλέτα). Σκοπό έχει τη διευκόλυνση της μεταφοράς και τη προστασία των προϊόντων από την καταπόνηση των συνεχών μετακινήσεων.

Τέλος, η *τεταρτογενής* συσκευασία μπορεί να θεωρηθεί ως μια ακόμη κατηγορία συσκευασίας. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν τα μεταλλικά κοντέινερ, τα οποία περιέχουν πολλές μονάδες τριτογενούς συσκευασίας και μεταφέρονται ως αυτοτελείς μονάδες με φορτηγά, τρένα ή πλοία.

Τα περισσότερο χρησιμοποιούμενα υλικά συσκευασίας για τα τρόφιμα είναι το χαρτί και το χαρτόνι, τα πλαστικά σε μορφή άκαμπτων περιεκτών ή μεμβρανών, το γυαλί και τα επιστρωμένα μέταλλα (όπως ο κασσίτερος, ο χάλυβας και το αλουμίνιο). Το χαρτί και το χαρτόνι, καθώς και το PET είναι τα υλικά συσκευασίας τροφίμων που ανακυκλώνονται σε μεγαλύτερο βαθμό. Είναι επομένως αναγκαίο να γνωρίζουμε επαρκώς και σε επιστημονική βάση τον τρόπο συλλογής και ανακύκλωσης των υλικών συσκευασίας τροφίμων, ώστε να μην προκαλούνται μολύνσεις.

A.1.1] Πλαστικά υλικά συσκευασίας

Η χρήση των πλαστικών ως υλικά συσκευασίας ξεκίνησε κυρίως μετά τον Β' Παγκόσμιο πόλεμο. Η παραγωγή του πολυαιθυλενίου γνώρισε μεγάλη άνθιση κατά τα χρόνια του πολέμου και έγινε εμπορικά διαθέσιμο αμέσως μετά την λήξη του. Αν και αρχικά χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή καλωδίων και σε ραδιοφωνικό εξοπλισμό, γρήγορα ανακαλύφθηκε η ευκολία μορφοποίησής του σε διάφορα σχήματα κατάλληλα για συσκευασία. Όλα τα συνηθισμένα πλαστικά μπορούν να μορφοποιηθούν εύκολα, ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες και να μετατραπούν σε εύκαμπτες και δύσκαμπτες συσκευασίες. Αυτό τους δίνει πλεονέκτημα σε σχέση με τις συσκευασίες από μέταλλο ή γυαλί, όπου το ενεργειακό κόστος παραγωγής είναι πολύ μεγαλύτερο.

Η χρήση των πλαστικών ως υλικά συσκευασίας έχει αυξηθεί ραγδαία μετά το 1970. Αυτό οφείλεται κυρίως στη μικρή πυκνότητα αυτών ($0,9-1,4 \text{ g/cm}^3$) σε σχέση με άλλα υλικά συσκευασίας. Το γυαλί για παράδειγμα έχει πυκνότητα της τάξης του $2,6 \text{ g/cm}^3$, το αλουμίνιο $2,7 \text{ g/cm}^3$ και ο ανοξείδωτος χάλυβας 8 g/cm^3 . Μόνο το χαρτί είναι ελαφρύτερο από τα πλαστικά (πυκνότητα $0,9 \text{ g/cm}^3$), αλλά είναι ακατάλληλο για τη συσκευασία πολλών τροφίμων επειδή δεν είναι ανθεκτικό στη διαβροχή με νερό. Επίσης, εξαιτίας της μικρής πυκνότητας που έχουν τα πλαστικά, διευκολύνουν τη μεταφορά και διανομή των προϊόντων, συμβάλλοντας στη μείωση του κόστους (Hernandez, Selke, & Culter, 2000).

Τα εύκαμπτα πλαστικά υλικά συσκευασίας εξασφαλίζουν αποτελεσματική θερμοσυγκόλληση, χωρίς να υπάρχει ανάγκη επικάλυψης με συγκολλητικές ουσίες, όπως συμβαίνει στην περίπτωση του χαρτιού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μειώνεται το κόστος συσκευασίας, αφού εξοικονομείται η επιπλέον δαπάνη της αγοράς αυτών των ουσιών και της εργασίας για την επίστρωσή τους.

Άλλο ένα πλεονέκτημα που εμφανίζουν οι πλαστικές συσκευασίες είναι η αδρανής συμπεριφορά σε οσμηρές ενώσεις, οι οποίες δεν μεταφέρονται στο τρόφιμο προκαλώντας αλλοιώσεις στα οργανοληπτικά τους χαρακτηριστικά. Επιπλέον, εξασφαλίζουν στεγανότητα στους υδρατμούς και το οξυγόνο, όχι ανάλογη με αυτή του γυαλιού, αλλά σαφώς μεγαλύτερη από το χαρτί. Αν και η διαπερατότητα των

διαφορετικών πλαστικών σε οξυγόνο ποικίλλει, μπορούν να συνδυαστούν και να σχηματίσουν πολυστρωματικά υλικά τα οποία εξασφαλίζουν ικανοποιητική στεγανότητα. Εξ' άλλου, υπάρχουν περιπτώσεις που η μικρή διαπερατότητα σε οξυγόνο είναι επιθυμητή, όπως σε νωπά προϊόντα των οποίων η αναπνευστική δραστηριότητα συνεχίζεται και κατά τη συντήρησή τους.

Ως προς τη διαπερατότητά τους στο φως, οι πλαστικές μεμβράνες μπορεί να είναι από διάφανες έως θαμπές. Σε ορισμένες περιπτώσεις οι βιομηχανίες επιθυμούν το συσκευασμένο προϊόν να είναι ορατό από τον καταναλωτή. Αν το προϊόν όμως είναι ευαίσθητο στην επίδραση του φωτός, τότε υπάρχει η δυνατότητα χρωματισμού του πλαστικού με χρωστικές ουσίες. Σε άλλες περιπτώσεις μπορεί να γίνει ακόμα και επίστρωση των πλαστικών μεμβρανών με κάποιο μέταλλο, όπως το αλουμίνιο.

Κατά το άνοιγμα ενός γυάλινου ή μεταλλικού περιέκτη μπορεί εύκολα να τραυματιστεί ο καταναλωτής (π.χ. το στόμιο αναψυκτικών), γεγονός που δύσκολα μπορεί να συμβεί στην περίπτωση της αντίστοιχης πλαστικής συσκευασίας. Οι δύσκαμπτοι πλαστικοί περιέκτες είναι περισσότερο ανθεκτικοί στο σπάσιμο, σε σχέση με το γυαλί και γι' αυτό το έχουν αντικαταστήσει σε μεγάλο βαθμό. Ακόμα, οι πλαστικές μεμβράνες εμφανίζουν μεγάλη αντίσταση στο σχίσιμο. Αν όμως ξεκινήσει το σχίσιμο της μεμβράνης, επεκτείνεται εύκολα. Αυτό βρίσκει εφαρμογή στις πλαστικές σακούλες που φέρουν μια μικρή χαραγή σχήματος V που διευκολύνει το άνοιγμά τους.

Σημαντική είναι επίσης και η ανθεκτικότητα που εμφανίζουν τα πλαστικά στις συνθήκες περιβάλλοντος. Δεν διαβρώνονται όπως τα μέταλλα και δεν μουχλιάζουν όπως το χαρτί. Έτσι, είναι ιδανικά για τη συσκευασία και τη συντήρηση ακόμα και διαβρωτικών προϊόντων και σε οποιοδήποτε σχεδόν περιβάλλον. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη συντήρηση τροφίμων σε κατάψυξη (-20°C) ή βαθιά κατάψυξη (-40°C), αλλά ακόμα και για τη θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων (100°C) ή και την αποστείρωση (120°C).

A.1.1.1] ΕΙΣΑΓΩΓΗ

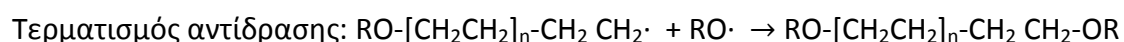
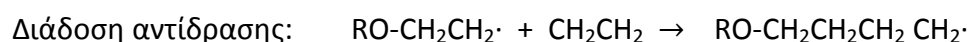
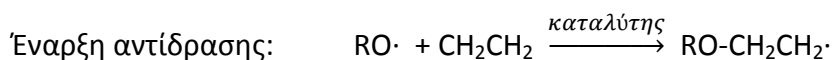
Ο όρος πλαστικό προέρχεται από την Ελληνική λέξη πλαστός (πλαστικός), που σημαίνει οτιδήποτε έχει την ικανότητα να πλάθεται και να μορφοποιείται σε οποιοδήποτε σχήμα. Αποτελούν ειδική ομάδα πολυμερών με χαρακτηριστικά που τα διαφοροποιούν από τις ίνες, τα ελαστικά, τις κόλλες και άλλα υλικά, τα οποία είναι επίσης πολυμερή (Hernandez, Selke, & Culter, 2000).

Πίνακας 1. Ταξινόμηση των σημαντικότερων πλαστικών που χρησιμοποιούνται στη συσκευασία τροφίμων

Πλαστικά	Συντομογραφία
Φυσικά πολυμερή	
1. Αναγεννημένη κυτταρίνη	<i>Cellophane</i>
2. Οξική κυτταρίνη	<i>CA</i>
Συνθετικά πολυμερή	
1. Πολυαιθυλένιο	<i>PE</i>
Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας	<i>LDPE</i>
Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας	<i>HDPE</i>
Γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας	<i>LLDPE</i>
Οξικός αιθυλενοβινυλεστέρας	<i>EVA</i>
Αιθυλενοβινυλική αλκοόλη	<i>EVOH</i>
Αιθυλενο-ακρυλικό οξύ	<i>EAA</i>
Αιθυλενο-μεθακρυλικό οξύ	<i>EMAA</i>
Ιονομερή	<i>Ionomer</i>
2. Πολυπροπυλένιο	<i>PP</i>
3. Πολυβινυλοχλωρίδιο	<i>PVC</i>
4. Πολυβινυλιδενοχλωρίδιο	<i>PVDC</i>
5. Πολυστυρόλιο	<i>PS</i>
6. Πολυακρυλονιτρίλιο	<i>PAN</i>
7. Πολυαιθυλενοτερεφθαλικός εστέρας	<i>PET</i>
8. Πολυαμίδια	<i>PA</i>
Nylon 6 /Nylon 6.6	<i>Nylon</i>

Τα πολυμερή είναι οργανικές ενώσεις που σχηματίζονται από την επανάληψη μιας ή περισσότερων δομικών μονάδων, που ονομάζονται μονομερή, και ενώνονται μεταξύ τους σχηματίζοντας μακρομοριακές αλυσίδες με μεγάλες σχετικές μοριακές μάζες, που κυμαίνονται από 10.000 έως και περισσότερο από 1.000.000 g/mol. Τα πολυμερή διακρίνονται με βάση την προέλευσή τους σε φυσικά και συνθετικά (Van der Vegt, 2002). Στον Πίνακα 1 δίνεται η ταξινόμηση των σημαντικότερων πλαστικών που χρησιμοποιούνται στη συσκευασία τροφίμων.

Το 1929 ο Wallace H. Carothers κατέταξε τα πολυμερή σε δύο κατηγορίες, ανάλογα με τη δομή τους: στα πολυμερή *προσθήκης* και τα πολυμερή *συνπύκνωσης*. Τα πολυμερή προσθήκης σχηματίζονται με τη συνένωση διαδοχικών μονομερών ένα προς ένα στο άκρο της αλυσίδας. Οι ανθρακικές αλυσίδες του πολυμερούς είναι ευθύγραμμες ή με διακλαδώσεις, ενώ οι σταυροειδείς δεσμοί είναι σχεδόν απόντες. Το αιθυλένιο και όλα τα μονομερή που είναι παράγωγα του αιθυλενίου πολυμερίζονται με αυτόν τον τρόπο. Ο μηχανισμός προσθήκης γίνεται κυρίως με τη μέθοδο των ελευθέρων ριζών, παρουσία καταλύτη και στην περίπτωση του αιθυλενίου πραγματοποιείται σε τρία στάδια:



Με τον πολυμερισμό προσθήκης σχηματίζονται τα *θερμοπλαστικά* πολυμερή, τα οποία μαλακώνουν κάθε φορά που θερμαίνονται και σκληραίνουν με την ψύξη. Με αύξηση της θερμοκρασίας, οι αλυσίδες των πολυμερών αυτών μπορούν να μετακινηθούν ανεξάρτητα η μια από την άλλη και η απουσία εγκάρσιων δεσμών μεταξύ τους, επιτρέπει στα θερμοπλαστικά να χυτευτούν σε καλούπια και να επαναμορφοποιούνται σε οποιοδήποτε σχήμα. Τα θερμοπλαστικά είναι η βασικότερη κατηγορία πλαστικών που χρησιμοποιούνται, με σημαντικότερους εκπροσώπους το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυπροπυλένιο (PP), το πολυστυρόλιο (PS) και το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) (Hernandez, Selke, & Culter, 2000).

Τα πολυμερή *συμπύκνωσης* προκύπτουν από διαδοχικές αντιδράσεις διαφορετικών μονομερών που φέρουν στα μόρια τους δραστικές ομάδες, όπως καρβοξυλομάδες, υδροξυλομάδες ή αμινομάδες. Ο μηχανισμός αυτού του είδους πολυμερισμού περιλαμβάνει δύο στάδια στα οποία απελευθερώνονται ενώσεις μικρού μοριακού βάρους, π.χ. νερό, μεθανόλη. Κατά το πρώτο στάδιο, που είναι και το γρήγορο, σχηματίζονται εστέρες ή αμίδια από διόλες και δικαρβοξυλικά οξέα ή δικαρβοξυλικά οξέα και διαμίνες, αντίστοιχα. Σε αυτό το είδος πολυμερισμού σχηματίζονται σταυροδεσμοί μεταξύ των αλυσίδων του πολυμερούς και παρασκευάζονται οι πολυεστέρες, τα πολυαμίδια και όλα τα *θερμοστατικά* ή *θερμοσκληρυνόμενα* πολυμερή. Τα θερμοστατικά πολυμερή όταν θερμανθούν για πρώτη φορά μαλακώνουν και κατά την ψύξη τους σκληραίνουν και παραμένουν αμετάβλητα ακόμα και αν επαναθερμανθούν (Hernandez, Selke, & Culter, 2000).

Τα πλαστικά είναι πολυμερή τα οποία στις περισσότερες περιπτώσεις περιέχουν και άλλα πρόσθετα και πληρωτικά υλικά (additives and fillers) για να βελτιώσουν τις μηχανικές και φυσικοχημικές τους ιδιότητες (Pritchard, 1998, Brydson, 1999, Hernandez, Selke, & Culter, 2000). Ανάλογα με τον σκοπό που εξυπηρετούν, διακρίνονται στις επόμενες κατηγορίες:

Αντιοξειδωτικά. Τα πολυμερικά υλικά αποικοδομούνται κατά την επεξεργασία και αποθήκευσή τους, εξαιτίας μιας σειράς αντιδράσεων οξείδωσης από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας. Οι αντιδράσεις αυτές ακολουθούν μηχανισμό ελευθέρων ριζών και ευνοούνται με την θέρμανση. Υπάρχουν δύο είδη αντιοξειδωτικών που είναι εμπορικά διαθέσιμα: τα πρωτεύοντα και τα δευτερεύοντα. Τα πρωτεύοντα αντιοξειδωτικά δρουν παγιδεύοντας τις ελεύθερες ρίζες και μετατρέποντάς τις σε λιγότερο ενεργές μορφές, εμποδίζουν τον πολλαπλασιασμό των ελευθέρων ριζών. Τα δευτερεύοντα αντιοξειδωτικά, επηρεάζουν τον σχηματισμό των ελευθέρων ριζών και είναι γνωστά και ως προληπτικά αντιοξειδωτικά.

Σταθεροποιητές. Οι σταθεροποιητές είναι ουσίες που προστίθενται στα πλαστικά για να τα προστατέψουν από την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας και της θερμότητας. Το πολυβινυλοχλωρίδιο και γενικά τα πλαστικά που έχουν στο μόριό τους χλώριο, είναι

ευπαθή στην επίδραση υπεριώδους φωτός (UV) και θερμότητας. Γίνεται απόσπαση μορίων υδροχλωρίου και ταυτόχρονα σχηματίζονται αλκένια. Για την αποφυγή αυτού του φαινομένου, προστίθενται στο πλαστικό ουσίες που δεσμεύουν το υδροχλώριο. Τέτοιες ουσίες, που έχουν πάρει την έγκριση από τον FDA (Food and Drug Administration- Υπηρεσία Ελέγχου Τροφίμων και Φαρμάκων Αμερικής) για χρήση στη συσκευασία τροφίμων, είναι κυρίως ο διβουτυλοκασσίτερος (dibutyltin) και ενώσεις ασβεστίου- ψευδαργύρου.

Πλαστικοποιητές. Οι πλαστικοποιητές είναι ουσίες που όταν προστεθούν στο πολυμερές, το κάνουν πιο εύκαμπτο και εκτατό. Επίσης, βελτιώνουν γενικά τις μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς και μειώνουν την απαιτούμενη θερμοκρασία επεξεργασίας. Δεν είναι απαραίτητη η προσθήκη πλαστικοποιητών σε όλα τα πολυμερή, αλλά υπάρχουν πλαστικά, όπως το PVC, στο οποίο η προσθήκη τους κρίνεται απαραίτητη. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι πλαστικοποιητές είναι φθαλικοί εστέρες, όπως ο φθαλικός-δι-αιθυλεξυλεστέρας (που είναι εμπορικά γνωστός και με το όνομα φθαλικός διοκτυλεστέρας, DOP), αλλά υπάρχουν ανησυχίες για τη χρήση του σε πλαστικά που έρχονται σε επαφή με τα τρόφιμα, οι οποίες δεν έχουν αποσαφηνιστεί πλήρως. Έτσι, τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιείται κυρίως ένας αδιπικός πλαστικοποιητής, ο αδιπικός-δι-2-αιθυλεξυλεστέρας, ο οποίος είναι εγκεκριμένος από τον FDA, καθώς και πολυμερικοί πλαστικοποιητές.

Αντιστατικά. Ο στατικός ηλεκτρισμός αποτελεί σημαντικό πρόβλημα στην επεξεργασία των πλαστικών, που κατά βάση είναι μη αγωγικά υλικά. Κατά την κατεργασία του πλαστικού, για παράδειγμα όταν είναι σε ρολό και κινείται στη μονάδα παραγωγής, αναπτύσσεται στατικός ηλεκτρισμός λόγω τριβής, με αποτέλεσμα να επικάθεται σκόνη και άλλα ανεπιθύμητα σωματίδια στην επιφάνεια του πλαστικού. Τα αντιστατικά μπορούν να προστεθούν στο πλαστικό ή να γίνει εμβάπτιση του πλαστικού σε αυτά για να εμποδιστεί το παραπάνω φαινόμενο. Συνήθως, χρησιμοποιείται νερό, άλατα του αμμωνίου και κατιονικά, ιονικά ή μη ιονικά απορρυπαντικά.

Λιπαντικά. Υπάρχουν διάφοροι τύποι λιπαντικών που χρησιμοποιούνται για να μειώσουν το ιξώδες του πολυμερούς. Στον πρώτο τύπο ανήκουν υλικά τα οποία

μειώνουν την τριβή, όπως για παράδειγμα ο γραφίτης. Στο δεύτερο τύπο ανήκουν υλικά τα οποία απελευθερώνονται από το πολυμερές στη διεπιφάνεια μεταξύ του πολυμερούς και των μεταλλικών επιφανειών κατά την επεξεργασία του. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν τα άλατα του ασβεστίου, του καδμίου, του βαρίου και υδρογονάνθρακες με μεγάλο αριθμό ατόμων άνθρακα.

Πληρωτικά υλικά. Είναι ανόργανα και οργανικά υλικά, τα οποία όταν προστεθούν στο πλαστικό αυξάνουν την αντοχή του και κυρίως μειώνουν το κόστος παραγωγής του. Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα πληρωτικά υλικά είναι το ξυλάλευρο, ο τάλκης, μέταλλα σε μορφή σκόνης και κυτταρινούχες ίνες. Τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνται κυρίως στα θερμοσκληρυνόμενα πλαστικά και όχι τόσο στα θερμοπλαστικά.

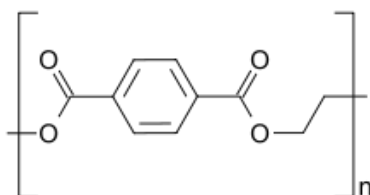
Χρωστικές. Η χρήση των χρωστικών έχει ως σκοπό να βελτιώσει την εμφάνιση του πλαστικού και να το καταστήσει πιο ελκυστικό στους καταναλωτές. Δεν έχει ως στόχο να βελτιώσει τις μηχανικές του ιδιότητες ή τις ιδιότητες φραγμού, παρά μόνο στην περίπτωση που το πλαστικό γίνει αδιαφανές (opaque) προστατεύοντας το προϊόν από την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας. Διακρίνονται σε ανόργανες χρωστικές ουσίες, όπως είναι τα οξειδία του τιτανίου, του μολύβδου, του σιδήρου, του χρωμίου κ.α., σε οργανικές χρωστικές ουσίες, όπως η αιθάλη, τα αζωχρώματα κ.α. και σε βαφές. Πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στη χρήση των χρωστικών και να μην υπερβαίνουν τα ανώτερα όρια που καθορίζονται από τον Κώδικα Τροφίμων και Ποτών.

Τέλος, υπάρχουν και άλλα πρόσθετα, όπως **αντιμικροβιακά, εντομοκτόνα, αντικολλητικά, διογκωτικά μέσα, αντιθαμβωτικά μέσα** και άλλα. Πέρα όμως από τα πρόσθετα τα οποία εισάγονται για διάφορους λόγους στα πολυμερή, τα πλαστικά μπορεί να περιέχουν και άλλες ουσίες, όπως υπολείμματα από τη διαδικασία πολυμερισμού (καταλύτες, διαλύτες, μονομερή) ή και ουσίες που έχουν μεταναστεύσει στο πλαστικό από το περιεχόμενο της συσκευασίας ή και το περιβάλλον.

A.1.1.2] Πολυεστέρες

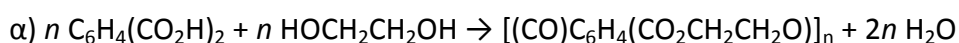
A.1.1.2.1] Πολυαιθυλενο τereφθαλικός εστέρας (τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο, PET)

Το PET είναι θερμοπλαστικό πολυμερές και η δομή του φαίνεται στο *σχήμα 1*. Στην πιο καθαρή του μορφή είναι άμορφο και διαυγές υλικό που μοιάζει με γυαλί. Όμως, με την επίδραση κατάλληλων προσθέτων μπορεί να εμφανιστεί σε κρυσταλλική μορφή.

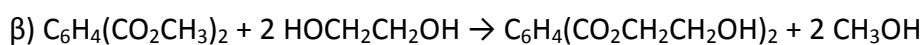


Σχήμα 1. Δομή του PET

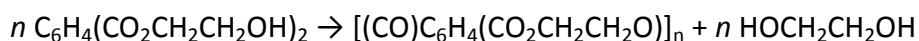
Το PET μπορεί να σχηματιστεί κατά την αντίδραση εστεροποίησης του τereφθαλικού οξέος (TPA) με την αιθυλενο γλυκόλη (EG), όπου σχηματίζεται το μονομερές bis-υδροξυαιθυλ-τερεφθαλικό (BHET) μαζί με μικρού μοριακού βάρους πολυμερή (ολιγομερή) και ως παραπροϊόν το νερό. Μπορεί επίσης να παρασκευαστεί κατά την αντίδραση trans-εστεροποίησης ανάμεσα στην αιθυλενο γλυκόλη και το διμεθυλοτερεφθαλικό οξύ (DMT) και σε αυτή την περίπτωση σχηματίζεται ως παραπροϊόν η μεθανόλη. Οι αντιδράσεις εστεροποίησης φαίνονται στο *σχήμα 2*. (ILSI Europe, 2000).



TPA EG ολιγομερές (n=2 έως 5)



DMT EG BHET



BHET Πολυαιθυλενο τereφθαλικός εστέρας (n=130 έως 150)

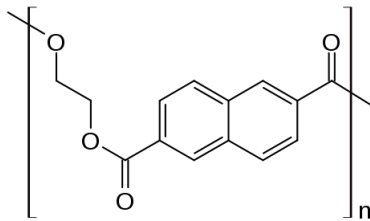
Σχήμα 2. Αντίδραση εστεροποίησης του τereφθαλικού οξέος (α) και του διμεθυλοτερεφθαλικού οξέος (β)

Το PET εμφανίζει μοναδικές φυσικές ιδιότητες, όσον αφορά στη μορφολογία του. Ανήκει στην κατηγορία των ημι-κρυσταλλικών πολυμερών και πάνω από τους 72°C μετατρέπεται από άκαμπτο σαν γυαλί σε ελαστικό, όπου οι αλυσίδες του πολυμερούς μπορούν να τανυστούν και να ευθυγραμμιστούν προς μια κατεύθυνση σχηματίζοντας ίνες, ή σε δύο κατευθύνσεις και να σχηματίσουν μεμβράνες και φιάλες. Αν ψυχθεί γρήγορα σε αυτό το στάδιο, το υλικό που προκύπτει είναι πολύ σκληρό και ανθεκτικό, με πολύ μικρή διαπερατότητα σε οξυγόνο και διοξείδιο του άνθρακα.

Είναι ένα πλαστικό υλικό συσκευασίας, το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως, κυρίως λόγω της διαύγειάς του σε συνδυασμό με το γεγονός ότι εμφανίζει υψηλό λόγο σκληρότητας/βάρους. Οι τρεις βασικότερες εφαρμογές που βρίσκει στη συσκευασία τροφίμων είναι ως περιέκτης (φιάλες, βάζα), ημίσκληρα φύλλα (δίσκοι και blisters) και ως μεμβράνες, όπως για παράδειγμα στις σακούλες. Το PET τήκεται σε υψηλές θερμοκρασίες (260°C) και οι μεμβράνες του συρρικνώνονται σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 180°C. Η αντοχή που εμφανίζουν οι μεμβράνες του σε υψηλές θερμοκρασίες, το καθιστούν κατάλληλο για την συσκευασία τροφίμων τα οποία θα μαγειρευτούν μέσα στον περιέκτη, όπως είναι τα τρόφιμα σε συσκευασίες τύπου boil-in-bag. Τέλος, οι μεμβράνες PET είναι εύκαμπτες ακόμα και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (μέχρι και στους -100°C), οπότε είναι κατάλληλες και για την συσκευασία κατεψυγμένων προϊόντων (ILSI Europe, 2000).

A.1.1.2.2] Πολυαιθυλενο ναφθαλινικός δικαβοξυλικός εστέρας

Ο πολυαιθυλενο ναφθαλινικός δικαβοξυλικός εστέρας (polyethylene naphthalene dicarboxylate, PEN), παράγεται κατά την αντίδραση της αιθυλενογλυκόλης με τον διμεθυλο-ναφθαλινικό δικαρβοξυλεστέρα (NDC). Επειδή είναι ένα ομοπολυμερές με κανονική δομή, μπορεί να κρυσταλλοποιηθεί όπως το PET και η δομή του παρουσιάζεται στο *σχήμα 3*. Εμφανίζει όμως 400-500% καλύτερο φραγμό στο οξυγόνο και το νερό, σε σχέση με το PET και 35% μεγαλύτερη αντοχή. Επίσης, είναι ανθεκτικό σε υψηλές θερμοκρασίες και στην επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας.



Σχήμα 3. Δομή του PEN

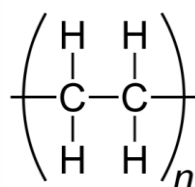
Τον Απρίλιο του 1996, ο FDA ενέκρινε την χρήση του PEN για εφαρμογές σε επαφή με τρόφιμα. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ακόμα και στην κατασκευή συμπολυμερούς PET/PEN, βρίσκοντας πολλές εφαρμογές. Βέβαια, το υψηλότερο κόστος κατασκευής φιαλών από PEN σε σχέση με το PET, περιορίζει τη χρήση του στη συσκευασία τροφίμων.

A.1.1.3] Πολυολεφίνες

A.1.1.3.1] Πολυαιθυλένιο

Το πολυαιθυλένιο (Polyethylene, PE) είναι πολυμερές προσθήκης του αιθυλενίου και αποτελεί το πιο διαδεδομένο πλαστικό υλικό συσκευασίας (Andrew, 2000). Η δομή του φαίνεται στο *σχήμα 4*. Ανάλογα με τον τρόπο πολυμερισμού του, εμφανίζει τέσσερις τύπους:

- πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (low density polyethylene, LDPE)
- πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (high density polyethylene, HDPE)
- γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (linear low density polyethylene, LLDPE)
- συμπολυμερή του αιθυλενίου



Σχήμα 4. Δομή του PE

A.1.1.3.2] Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE)

Το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας παράγεται κάτω από συνθήκες υψηλής πίεσης (συνήθως 1000-3000 atm) και θερμοκρασίας (100-350°C). Σε αυτές τις συνθήκες, οι μακρομοριακές αλυσίδες του πολυμερούς διακλαδίζονται σε μεγάλο βαθμό, επηρεάζοντας σημαντικά τις ιδιότητές του. Οι διακλαδώσεις εμποδίζουν την προσέγγιση των μορίων του πολυαιθυλενίου, με αποτέλεσμα το προϊόν να έχει μικρή πυκνότητα που κυμαίνεται από 0,910 έως 0,940 g/cm³, γεγονός που μειώνει το κόστος παραγωγής του. Επίσης, παρεμποδίζουν την ευθυγράμμιση των μακρομορίων, με συνέπεια να μην μπορεί το πολυμερές να αποκτήσει κρυσταλλική δομή κατά την ψύξη του και να μειώνεται η θερμοκρασία στην οποία αυτό μαλακώνει (κοντά στους 100°C), καθιστώντας το ακατάλληλο για συσκευασία τροφίμων τα οποία προορίζονται για θέρμανση πάνω από τους 95°C. Τέλος, η παρουσία των διακλαδώσεων, μειώνει την ακαμψία του, αλλά ταυτόχρονα βελτιώνει σε μεγάλο βαθμό τη διαύγειά του (ILSI Europe, 2003).

Το LDPE είναι ελαφρώς ημιδιαφανές, εύκαμπτο, έχει μηχανική αντοχή και καλές ελαστικές ιδιότητες, ενώ στην αφή δίνει την αίσθηση του κηρού. Παρουσιάζει καλό φραγμό στους υδρατμούς, αλλά είναι σχετικά διαπερατό στο οξυγόνο, καθώς και σε άλλα αέρια και οσμές. Ενώ εμφανίζει αντίσταση στην επίδραση οξέων, βάσεων και υδατικών διαλυμάτων ανόργανων αλάτων, προσβάλλεται από τα λίπη και τα έλαια. Αποτελεί το πλαστικό που βρίσκει τη μεγαλύτερη εφαρμογή στη συσκευασία τροφίμων εξαιτίας του μικρού κόστους παραγωγής του και της ευκαμψότητάς του. Είναι σχετικά χημικά αδρανές και μπορεί να θερμοσυγκολληθεί ή και να επιστρωθεί πάνω σε άλλα υλικά συσκευασίας, όπως το χαρτί και το φύλλο αλουμινίου.

A.1.1.3.3] Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE)

Το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας παράγεται σε συνθήκες χαμηλής πίεσης (μέχρι 40 atm) και θερμοκρασίας (50-70°C). Κάτω από αυτές τις συνθήκες το πολυμερές που σχηματίζεται αποτελείται από παράλληλες γραμμικές αλυσίδες που βρίσκονται πολύ κοντά μεταξύ τους, με αποτέλεσμα το προϊόν να εμφανίζει διαφορετικές ιδιότητες σε σχέση με το LDPE. Έχει υψηλή πυκνότητα που κυμαίνεται από 0,950 έως 0,970 g/cm³ και κρυσταλλική δομή που κυμαίνεται στο 90%, σε αντίθεση με το 50% του LDPE. Συγκρινόμενο με το LDPE είναι πιο άκαμπτο, πιο σκληρό και λιγότερο διαφανές. Επίσης,

εμφανίζει μικρότερη διαπερατότητα σε υδρατμούς και αέρια, προβάλλει μεγαλύτερη αντίσταση στα λίπη και τα έλαια, αλλά έχει μικρότερη αντοχή κρούσης.

Εμφανίζει δυσκολίες κατά τη θερμοσυγκόλληση, αλλά χρησιμοποιείται ευρύτατα στην κατασκευή φιαλών, τσαντών και οικιακών συσκευών. Ακόμα μπορεί να μετατραπεί σε μεμβράνη, κυρίως στη συρρικνωμένη συσκευασία και σε μεμβράνη για περιτύλιξη με στρίψιμο (π.χ. καραμέλες). Το βασικό πλεονέκτημα που εμφανίζει είναι ότι μαλακώνει σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, γεγονός που το καθιστά κατάλληλο για τη συσκευασία προϊόντων που πρόκειται να αποστειρωθούν, καθώς εμφανίζει αντοχή στην επίδραση του ατμού.

A.1.1.3.4] Γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας

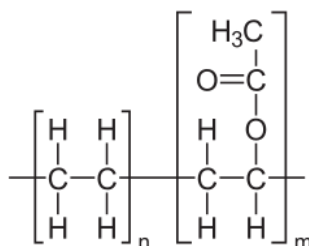
Το γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας παράγεται κάτω από τις ίδιες συνθήκες παραγωγής του HDPE, με μόνη διαφορά την ενσωμάτωση μικρής ποσότητας αλκενίων, όπως το βουτένιο, το εξένιο και το οκτένιο στην αλυσίδα του πολυμερούς. Η ενσωμάτωση αυτή εμποδίζει την διακλάδωση μεγάλων σε μέγεθος μακρομοριακών αλυσίδων, αλλά επιτρέπει τη διακλάδωση μικρών πλευρικών αλυσίδων, με αποτέλεσμα το πολυμερές να εμφανίζει την ίδια περίπου πυκνότητα με το LDPE. Η γραμμικότητα στο μακρομόριο παρέχει αντοχή, ενώ οι διακλαδώσεις σκληρότητα. Τέλος, έχει μεγαλύτερη αντοχή σε χημικά αντιδραστήρια και στο όριο θραύσης σε σχέση με το LDPE.

A.1.1.3.5] Συμπολυμερή του αιθυλενίου

Με τον όρο συμπολυμερή εννοούμε τα πολυμερή που περιέχουν στο μακρομόριό τους δύο διαφορετικά μονομερή. Ο τρόπος παραγωγής των συμπολυμερών του αιθυλενίου μοιάζει με τη διαδικασία παραγωγής του LDPE, μόνο που κατά τον πολυμερισμό του αιθυλενίου γίνεται ενσωμάτωση και άλλων ακόρεστων μονομερών. Τα σημαντικότερα συμπολυμερή του αιθυλενίου είναι: α) ο οξικός αιθυλενοβινυλεστέρας, β) η αιθυλενοβινυλική αλκοόλη, γ) το αιθυλενο-ακρυλικό οξύ, δ) το αιθυλενο-μεθακρυλικό οξύ και ε) τα ιονομερή.

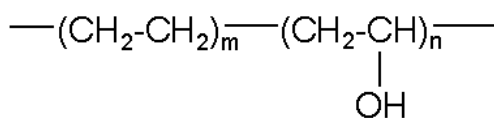
Ο οξικός αιθυλενοβινυλεστέρας (Ethylene Vinyl Acetate, EVA) είναι προϊόν συμπολυμερισμού αιθυλενίου και οξικού βινυλεστέρα σε ποσοστό 6-8% και χρησιμοποιείται ως συγκολλητικό μέσο στην κατασκευή πολυστρωματικών μεμβρανών.

Η δομή του φαίνεται στο *σχήμα 5*. Επίσης, χρησιμοποιείται στη συσκευασία προϊόντων βαθιάς κατάψυξης, καθώς οι μεμβράνες από EVA θερμοσυγκολλούνται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από αυτές που είναι κατασκευασμένες από LDPE, διατηρώντας παράλληλα την ευκαμπτότητά τους σε χαμηλές θερμοκρασίες.



Σχήμα 5. Δομή του EVA

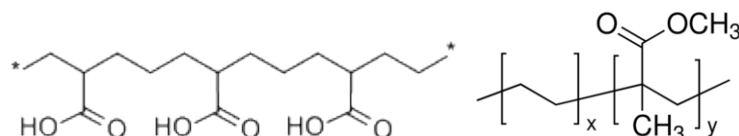
Η αιθυλενοβινυλική αλκοόλη (Ethylene Vinyl Alcohol, EVOH) είναι συμπολυμερές του αιθυλενίου με βινυλική αλκοόλη και η δομή της φαίνεται στο *σχήμα 6*. Εμφανίζει πολύ καλές στεγανοποιητικές ιδιότητες και ιδιαίτερα χαμηλή διαπερατότητα σε οξυγόνο και γι' αυτό είναι κατάλληλη για την συσκευασία τροφίμων που είναι ευπαθή σε οξειδώσεις ή πρόκειται να συσκευαστούν υπό κενό. Επίσης, έχει και πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες, μεγάλη στιλπνότητα και μικρή θαμπάδα, αντέχει στην επίδραση λιπαρών ουσιών και αποτελεί άριστο φραγμό σε οσμηρές ενώσεις. Το κυριότερο μειονέκτημα που εμφανίζει είναι ότι λόγω των υδροξυλομάδων στο μακρομόριο της, είναι υγροσκοπικό υλικό και προσροφά υγρασία από το περιβάλλον. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να αυξάνεται η διαπερατότητα του υλικού σε οξυγόνο και επομένως να μειώνεται η στεγανοποιητική του ικανότητα. Για τον λόγο αυτό συνήθως χρησιμοποιείται ως ενδιάμεσο στρώμα σε πολυστρωματικά υλικά συσκευασίας, έχοντας εκατέρωθεν μεμβράνες από πλαστικά που εμφανίζουν χαμηλή διαπερατότητα σε υγρασία (π.χ. πολυπροπυλένιο).



Σχήμα 6. Δομή της EVOH

Το αιθυλενο-ακρυλικό οξύ (Ethylene-Acrylic Acid, EAA) και το αιθυλενο-μεθακρυλικό οξύ (Ethylene-Methacrylic Acid, EMAA) περιέχουν ακρυλικό και μεθακρυλικό οξύ αντίστοιχα,

σε ποσοστό 5-15%. Οι δομές τους δίνονται στο *σχήμα 7*. Οι μεμβράνες από τα συμπολυμερή EAA και EMAA έχουν καλύτερη διαύγεια και ανθεκτικότητα σε σχέση με αυτές από LDPE, αλλά έχουν πολύ μεγαλύτερο κόστος παραγωγής, περιορίζοντας την χρήση τους. Συνήθως χρησιμοποιούνται σε πολυστρωματικά υλικά συσκευασίας που περιέχουν φύλλο αλουμινίου, με το οποίο η απλή μεμβράνη από LDPE παρουσιάζει δυσκολίες συγκόλλησης.



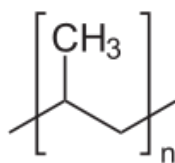
Σχήμα 7. Δομές των EAA και EMAA αντίστοιχα

Τα ιονομερή (Ionomers) είναι συμπολυμερή του αιθυλενίου με μεθακρυλικό οξύ εξουδετερωμένο με ιόντα μετάλλων, όπως νατρίου και ψευδαργύρου (Na^+ , Zn^{2+}). Η αντικατάσταση του υδρογόνου της καρβοξυλομάδας με άτομα μετάλλων έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ισχυρών ιοντικών δεσμών μεταξύ των μακρομοριακών αλυσίδων του συμπολυμερούς. Τα ιονομερή, μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην κατασκευή πολύφυλλων μεμβρανών καθώς εμφανίζουν μεγάλη συγκολλητική ικανότητα και μπορούν να προσκολληθούν ακόμα και σε φύλλα αλουμινίου. Επιπλέον, παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή στο σχίσιμο, μεγάλη αντίσταση στην επίδραση λιπαρών ουσιών και έχουν μεγάλη διαύγεια.

A.1.1.3.2] Πολυπροπυλένιο (PP)

Το πολυπροπυλένιο (Polypropylene, PP), η δομή του οποίου φαίνεται στο *σχήμα 8*, παράγεται κατά τον πολυμερισμό του προπυλενίου. Όταν η κατανομή των μεθυλομάδων είναι τυχαία όσον αφορά στον οριζόντιο άξονα του μακρομορίου, το πολυμερές χαρακτηρίζεται ως ατακτικό. Είναι άμορφο, μαλακό και κολλώδες, με πυκνότητα $0,85 \text{ g/cm}^3$ και χρησιμοποιείται μόνο ως συγκολλητικό μέσο. Με τη χρήση ειδικού καταλύτη κατά τον πολυμερισμό του προπυλενίου, οι μεθυλομάδες μπορούν να τοποθετηθούν όλες στην μια πλευρά του μακρομορίου. Σε αυτήν την περίπτωση, το πολυμερές που προκύπτει χαρακτηρίζεται ως ισοτακτικό ή προσανατολισμένο. Η προσανατολισμένη

αυτή δομή επιτρέπει την προσέγγιση των αλυσίδων, προσδίδοντας στο πολυμερές κρυσταλλική δομή και πυκνότητα 0,905 g/cm³.



Σχήμα 8. Δομή του PP

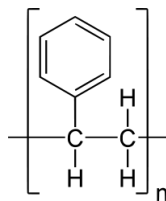
Η μεμβράνη από προσανατολισμένο πολυπροπυλένιο (Oriented polypropylene, OPP) είναι διαυγής, με μεγάλη αντοχή στον εφελκυσμό και στο τρύπημα και χαμηλό συντελεστή τριβής. Είναι πιο άκαμπτη και ανθεκτική σε σχέση με τη μεμβράνη από πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας, έχει μικρότερη διαπερατότητα σε υγρασία και αέρια, ενώ μαλακώνει σε υψηλότερες θερμοκρασίες (140-150°C). Γι' αυτό, το OPP θεωρείται ιδανικό για συσκευασία υγρών τροφίμων τα οποία εκτίθενται σε υψηλές θερμοκρασίες και για θέρμανση σε φούρνους μικροκυμάτων. Η θερμοσυγκολλητική του ικανότητα είναι όμως προβληματική και γι' αυτό συνήθως γίνεται επίστρωση με άλλο πολυμερές χαμηλότερου σημείου τήξης, όπως είναι το πολυαιθυλένιο (ILSI Europe, 2002).

A.1.1.4] Υποκατεστημένες ολεφίνες

A.1.1.4.1] Πολυστυρόλιο (PS)

Το πολυστυρόλιο (Polystyrene, PS) (σχήμα 9) είναι προϊόν πολυμερισμού του στυρολίου. Είναι άμορφο πολυμερές, εξαιρετικά διαυγές, σκληρό αλλά εύθραυστο και έχει πυκνότητα ίση με 1,05 g/cm³. Μαλακώνει σε χαμηλή θερμοκρασία, κοντά στους 90-100°C, έχει υψηλή διαπερατότητα και όταν προσπίπτει σε σκληρή επιφάνεια παράγει χαρακτηριστικό υπόκωφο, μεταλλικό ήχο.

Η άμορφη δομή του και οι άλλες ιδιότητες που εμφανίζει, οφείλονται στον αρωματικό του δακτύλιο και τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) που είναι περίπου 100°C, και είναι αρκετά διαφορετικές από τις πολυολεφίνες που έχουν αλειφατικούς υδρογονάνθρακες ως μονομερή.



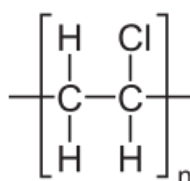
Σχήμα 9. Δομή του PS

Χρησιμοποιείται κυρίως ως αφρώδες ή διογκωμένο πλαστικό για την κατασκευή δίσκων που προορίζονται για την συσκευασία οπωροκηπευτικών και κρέατος. Οι μεμβράνες από πολυστυρόλιο μπορούν να προσανατολιστούν σε δύο άξονες διατηρώντας την διαύγεια και μειώνοντας σε έναν βαθμό την ευθραυστότητα του πλαστικού, οπότε καθίστανται κατάλληλες για συσκευασία που αντέχει σε υψηλές θερμοκρασίες.

Τέλος, κατά τον συμπολυμερισμό συνθετικών ελαστικών του βουταδιένιου με στυρόλιο, παράγεται πολυστυρόλιο ανθεκτικό στη συμπίεση (High Impact Polystyrene, HIPS). Το συμπολυμερές αυτό εμφανίζει σημαντικά αυξημένη αντοχή στην πρόσκρουση και την συμπίεση σε σχέση με το καθαρό PS. Τόσο το PS, όσο και το HIPS, είναι πλαστικά υλικά συσκευασίας με χαμηλές ιδιότητες φραγμού στην υγρασία και τα αέρια, όπως το οξυγόνο και το διοξείδιο του άνθρακα (ILSI Europe, 2002).

A.1.1.4.2] Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC)

Το πολυβινυλοχλωρίδιο (Polyvinyl chloride, PVC) (σχήμα 10) παράγεται κατά τον πολυμερισμό του βινυλοχλωριδίου κάτω από συνθήκες χαμηλής πίεσης και θερμοκρασίας (35-75°C) παρουσία υπεροξειδίων. Τα άτομα του χλωρίου στο μακρομόριο έχουν τυχαία διάταξη, με αποτέλεσμα το πολυμερές που προκύπτει να έχει περισσότερο άμορφη παρά κρυσταλλική δομή. Είναι σκληρό και δύσκαμπτο υλικό, διαυγές και στιλπνό με εξαιρετικά χαμηλή διαπερατότητα στην υγρασία, χαμηλή διαπερατότητα στο οξυγόνο και εξαιρετική αντίσταση στην επίδραση λιπών και ελαίων.



Σχήμα 10. Δομή του PVC

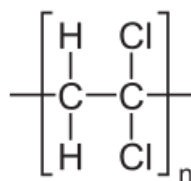
Με την προσθήκη κατάλληλων πλαστικοποιητών το πολυμερές γίνεται μαλακό και μπορεί εύκολα να μορφοποιηθεί σε μεμβράνη. Η μεμβράνη αυτή μπορεί να επιμηκύνεται και να συρρικνώνεται ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες σε ποσοστό μέχρι και 50% και εμφανίζει πολύ καλές ιδιότητες φραγμού.

Ως υλικό συσκευασίας εμφανίζει αρκετά μειονεκτήματα, με κυριότερα τα εξής:

- ✓ Επειδή περιέχει χλώριο σε ποσοστό περίπου 50% κατά βάρος, έχει μεγαλύτερη πυκνότητα (περίπου $1,4\text{g/cm}^3$) από άλλα υλικά, όπως το πολυαιθυλένιο και το πολυπροπυλένιο.
- ✓ Οι πλαστικοποιητές που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή του υφίστανται εξίδρωση (exudation) κατά την παρατεταμένη συντήρησή του, με αποτέλεσμα οι μεμβράνες από PVC να γίνονται βαθμιαία εύθραυστες.
- ✓ Το βινυλοχλωρίδιο που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του είναι καρκινογόνο και έχουν διαπιστωθεί μέχρι και θάνατοι από καρκίνο του ήπατος σε ανθρώπους που εργάζονταν σε μονάδες παραγωγής PVC. Αν και σήμερα η συγκέντρωση του βινυλοχλωριδίου στο πολυμερές είναι μικρότερη από 1 ppm, το οποίο θεωρείται ασφαλές για την ανθρώπινη υγεία, παρόλα αυτά υπάρχει διστακτικότητα στη χρήση του για τη συσκευασία τροφίμων και σε πολλές χώρες, όπως στην Ελβετία, έχει απαγορευτεί η χρήση του.
- ✓ Κατά την καύση του, λόγω του χλωρίου που περιέχει, παράγονται διοξίνες, οι οποίες είναι τοξικές ουσίες, με αποτέλεσμα να εγείρονται θέματα οικολογικής ανησυχίας (ILSI Europe, 2003).

A.1.1.4.3] Πολυβινυλιδένοχλωρίδιο (PVDC)

Το πολυβινυλιδένοχλωρίδιο (Polyvinylidene chloride, PVDC) παράγεται κατά τον πολυμερισμό του βινυλιδενοχλωριδίου, το οποίο περιέχει δύο άτομα χλωρίου στο μόριό του. Βρίσκει περιορισμένες εφαρμογές στην συσκευασία τροφίμων, εξαιτίας του υψηλού κόστους παραγωγής του λόγω της πολύ υψηλής πυκνότητας που έχει ($1,7\text{g/cm}^3$). Χρησιμοποιείται κυρίως ως συμπολυμερές με το πολυβινυλοχλωρίδιο και η δομή του φαίνεται στο *σχήμα 11*.

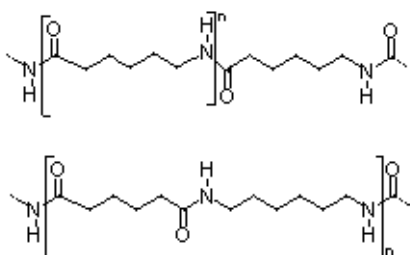


Σχήμα 11. Δομή του PVDC

Το συμπολυμερές PVDC/PVC σχηματίζει εύκαμπτες και διαυγείς μεμβράνες, με μικρή διαπερατότητα σε υδρατμούς και αέρια και για αυτόν τον λόγο είναι κατάλληλο για τη συσκευασία τροφίμων τα οποία μπορούν να τοποθετηθούν απευθείας από την κατάψυξη στον φούρνο (freezer to oven foods). Επιπλέον, εμφανίζει ισχυρή θερμοσυγκολλητική ικανότητα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επίστρωση σε χαρτί, σελλοφάν και πλαστικούς περιέκτες για να εξασφαλιστεί η αντίσταση στις λιπαρές ουσίες και ο φραγμός στο οξυγόνο και τους υδρατμούς. Τέλος, είναι ανθεκτικό σε υψηλές θερμοκρασίες και για τον λόγο αυτό είναι ιδανικό για την συσκευασία προϊόντων τα οποία είναι ακόμα θερμά (hot filling), καθώς και για προϊόντα τα οποία πρόκειται να αποστειρωθούν.

A.1.1.5] Πολυαμίδια (PA)

Τα πολυαμίδια (Polyamides, PA) είναι γνωστά εμπορικά με τον όρο Nylon. Υπάρχουν διάφοροι τύποι Nylon, αλλά στη συσκευασία τροφίμων χρησιμοποιούνται κυρίως το Nylon 6 και το Nylon 6.6, τα οποία έχουν παρόμοια δομή που φαίνεται στο *σχήμα 12*. Παράγονται κατά τον πολυμερισμό συμπύκνωσης διβασικών οξέων και διαμινών (Nylon 6.6) ή κατά τον πολυμερισμό συμπύκνωσης αμινοξέων (Nylon 6.), τα οποία περιέχουν στο ίδιο μόριο αμινομάδα και καρβοξυλομάδα.

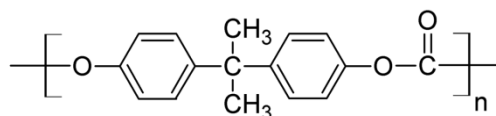


Σχήμα 12. Δομές του Nylon 6 και του Nylon 6.6

Τα Nylon είναι υλικά με καλές μηχανικές ιδιότητες, κρυσταλλικότητα και εμφανίζουν μεγάλη αντοχή στο σχίσσιμο και το τρύπημα. Έχουν μεγάλο εύρος θερμοκρασιών εφαρμογής από -60°C έως +200°C, χαμηλή διαπερατότητα σε αέρια και αρωματικές ενώσεις, αλλά έχουν υψηλή διαπερατότητα στην υγρασία. Αν και έχουν παρόμοιες ιδιότητες με το PET, έχουν υψηλότερο κόστος παραγωγής σε σχέση με άλλες μεμβράνες και για αυτόν τον λόγο δεν βρίσκουν πολλές εφαρμογές στην συσκευασία τροφίμων.

A.1.1.6] Πολυανθρακικές ρητίνες (PC)

Οι πολυανθρακικές ρητίνες (Polycarbonates, PC) (σχήμα 13), είναι πολυμερή της δισφαινόλης-A και περιέχουν εστερομάδα. Είναι άμορφα πολυμερή, με εξαιρετική διαύγεια, έχουν πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες και διατηρούν τις ιδιότητές τους ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες. Όμως, εμφανίζουν σχετικά υψηλή διαπερατότητα από αέρια και νερό.



Σχήμα 13. Δομή των PC

Είναι ανθεκτικές στα έλαια και τα οξέα, όμως προσβάλλονται από τα αλκάλια και τις βάσεις. Χρησιμοποιούνται σε συσκευασίες τροφίμων όπως γάλακτος και χυμών φρούτων και μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σε εφαρμογές που περιλαμβάνουν θέρμανση σε φούρνους μικροκυμάτων, αλλά και για την αποθήκευση τροφίμων.

A.1.2] Χάρτινη συσκευασία

Η χάρτινη συσκευασία καλύπτει το 40% της ολικής παραγωγής χάρτου, ενώ περίπου το 50% της συνολικά παραγόμενης χάρτινης συσκευασίας αξιοποιείται στη βιομηχανία τροφίμων (Escabasse & Ottenio, 2002, Kirwan, 2003, Simoneau & Raffael, 2004). Το χαρτί/χαρτόνι είναι πορώδες υλικό, το οποίο παράγεται σε μορφή φύλλου από ίνες ή τμήματα ινών κυτταρίνης οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους κατά τρόπο ώστε να

αποτελούν ένα συνεκτικό και ενιαίο σύνολο. Ως πρώτες ύλες για την παραγωγή χαρτιού/χαρτονιού μπορούν να χρησιμοποιηθούν το ξύλο, το λινάρι, το άχυρο, το μπαμπού και το βαμβάκι. Το 97% της παγκόσμιας παραγωγής χαρτιού προέρχεται από πολτό ξύλου και το 85% αυτού παράγεται από κωνοφόρα δένδρα (έλατα και πεύκα). Η σύσταση του ξύλου των κωνοφόρων είναι η εξής: 40-45% κυτταρίνη, 26-30% λιγνίνη και 15-25% ημικυτταρίνη (Roberts, 1996) Χρησιμοποιείται κυρίως ως πρωτογενής και δευτερογενής συσκευασία πολλών τροφίμων. 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 χάρτινη συσκευασία βρίσκει πολλές εφαρμογές επειδή εμφανίζει πολλά πλεονεκτήματα, μερικά από τα οποία είναι τα εξής: 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. Είναι εύκολα μορφοποιήσιμη και στη μορφή των χαρτοκιβωτίων έχει κατάλληλη ακαμψία-σκληρότητα ώστε να προστατεύονται τα προϊόντα που περιέχονται σε αυτήν κατά την μεταφορά από μηχανικές βλάβες. Επιπλέον, το χαρτί είναι ελαφρύ και φθινό υλικό με αποτέλεσμα το κόστος μεταφοράς των προϊόντων να είναι χαμηλό. Είναι εύκολα εκτυπώσιμο, με αποτέλεσμα να παράγονται συσκευασίες πιο ελκυστικές για τον καταναλωτή, είναι ανακυκλώσιμο υλικό και δημιουργεί τα λιγότερα προβλήματα στη ρύπανση του περιβάλλοντος επειδή αποσυντίθενται εύκολα (Μπλούκας, 2004).

Έναντι των παραπάνω πλεονεκτημάτων το χαρτί και το χαρτόνι παρουσιάζουν και αρκετά μειονεκτήματα: Χάνουν την αντοχή τους όταν διαβραχούν και πρέπει να προστατεύονται από την υγρασία κατά την αποθήκευσή τους. Έχουν μεγάλη διαπερατότητα στους υδρατμούς, τα αέρια και τις πτητικές αρωματικές ουσίες, λόγω των μεγάλων πόρων που υπάρχουν στη δομή του χαρτιού. Η χρήση λεπτών φύλλων μετάλλου (αλουμίνιο) μπορεί να βελτιώσει τις ιδιότητες φραγμού, καθώς και η επίστρωση του χαρτιού με μεμβράνη PVDC ή με το συμπολυμερές βινυλοχλωρίδιο /βινυλιδενοχλωρίδιο (Saran) εξασφαλίζει καλό φραγμό στο οξυγόνο και τους υδρατμούς (ILSI Europe, 2004).

Σήμερα, είναι διαθέσιμα για συσκευασία αγαθών, χάρτινα υλικά συσκευασίας διαφόρων τύπων (από παρθένες ή/και ανακυκλωμένες ίνες, επικαλυμμένα ή όχι), διαφορετικού πάχους και βάρους. Τα κυριότερα από αυτά είναι τα εξής: χαρτί τύπου Kraft (χαρτί τραχύ με ιδιαίτερη αντοχή), λαδόχαρτο, χαρτί γλασσέ, περγαμινόχαρτο, κηρωμένο χαρτί, χαρτί ανθεκτικό στη διαβροχή, λεπτόφυλλο χαρτί, συμπαγές χαρτόνι, κυματοειδές χαρτόνι κλπ.

Οι βασικότερες χάρτινες συσκευασίες που χρησιμοποιούνται σήμερα στην αγορά είναι: χάρτινες τσάντες/σακούλες, χαρτιά περιτυλίγματος, φάκελοι, χάρτινα πακέτα, χαρτοκιβώτια μεταφοράς από κυματοειδές χαρτόνι, πτυσσόμενα κουτιά, πολυστρωματικοί περιέκτες κ.α.

A.1.3] Γυάλινη συσκευασία

Σύμφωνα με την Αμερικανική Ένωση Δοκιμών και Υλικών (American Society for Testing and Materials, ASTM 1965), το γυαλί ορίζεται ως ένα ανόργανο προϊόν τήξης, το οποίο έχει ψυχθεί σε μια στερεή κατάσταση, χωρίς κρυσταλλοποίηση. (Girling, 2011)

Οι κυριότερες πρώτες ύλες για την κατασκευή του γυαλιού είναι η άμμος, ο χαλαζίας και η ανθρακική σόδα. Το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) αποτελεί βασικό συστατικό της χαλαζιακής άμμου, η οποία αποτελεί την κύρια πρώτη ύλη για την κατασκευή του γυαλιού αφού προστίθεται σε ποσοστό μέχρι 72%. Σε ποσοστό περίπου 12% προστίθενται στο μείγμα των πρώτων υλών οξείδιο του νατρίου (Na_2O) και του ασβεστίου (CaO). Σχεδόν σε όλους τους τύπους γυαλιού προστίθεται αλουμίνα (Al_2O_3) με σκοπό να βελτιώσει την αντοχή του.

Υπάρχουν και ειδικοί τύποι γυαλιού, όπως για παράδειγμα γυαλί υψηλής αντοχής στη θερμότητα που χρησιμοποιούνται για τον εξοπλισμό χημικών μονάδων ή και για οικιακή χρήση. Το γυαλί Pyrex αποτελείται κατά 80-82% από SiO_2 και 12% από βορικό ανυδρίτη (B_2O_3) και έχει εξαιρετική αντοχή στις απότομες μεταβολές της θερμοκρασίας.

Το γυαλί αποτελεί ένα από τα παλαιότερα υλικά συσκευασίας. Έχουν βρεθεί σε ανασκαφές γυάλινα αντικείμενα στην Αίγυπτο και τη Μεσοποταμία και στην ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου που χρονολογούνται το 3000 π.Χ. Σήμερα το γυαλί εξακολουθεί να κατέχει σημαντική θέση μεταξύ των υλικών συσκευασίας και να χρησιμοποιείται στην κατασκευή οικιακών σκευών με τα οποία τα τρόφιμα έρχονται σε επαφή, κυρίως με τη μορφή φιαλών και βάζων. Ωστόσο άλλα υλικά συσκευασίας κυρίως οι πλαστικές φιάλες PET και το αλουμίνιο έχουν κερδίσει έδαφος στη συσκευασία προϊόντων όπως γάλα, μεταλλικό νερό, αναψυκτικά, μπίρα κλπ.

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα που προσφέρει η γυάλινη συσκευασία είναι η διαφάνεια, η χημική αδράνεια, η μη διαπερατότητα από υγρά και αέρια-πλήρης στεγανότητα, η αντοχή στην διάβρωση, η δυνατότητα για συσκευασία προϊόντων τα οποία πρέπει να υποστούν θερμική επεξεργασία ή θέρμανση με μικροκύματα και κυρίως η ικανότητα ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης των περιεκτών που καθιστούν το γυαλί φιλικό προς το περιβάλλον. Οι γυάλινοι περιέκτες παρουσιάζουν ωστόσο σημαντικά μειονεκτήματα: έχουν μικρή αντίσταση στις απότομες μεταβολές της θερμοκρασίας, έχουν μεγάλο βάρος με αποτέλεσμα να αυξάνει το κόστος μεταφοράς και είναι ιδιαίτερα εύθραυστοι σε σύγκριση με άλλα υλικά.

Πολλές φορές η γυάλινη φιάλη χρωματίζεται κατάλληλα με τη χρήση μεταλλικών οξειδίων, όπως του σιδήρου και του χρωμίου στην τρισθενή τους μορφή (πράσινο χρώμα), ώστε να γίνει πιο ελκυστική και συγχρόνως λιγότερο περατή στο φως για να χρησιμοποιηθεί στη συσκευασία τροφίμων που είναι ευαίσθητα στην επίδραση του φωτός. Η καφέ ή η πράσινη χρώση του γυαλιού ελαττώνει σημαντικά την διαπερατότητά του στο υπεριώδες φως, το οποίο είναι καταστρεπτικό για ορισμένα συστατικά του περιεχόμενου τροφίμου όπως για παράδειγμα βιταμίνες ή μπορεί να προκαλέσει την αλλοίωση της γεύσης του (π.χ. μπίρα).

A.1.4] Μεταλλική συσκευασία

Η μεταλλική συσκευασία εξασφαλίζει τη συντήρηση των συσκευασμένων προϊόντων για μεγάλο χρονικό διάστημα λόγω της στεγανότητας που εξασφαλίζει έναντι των παραγόντων του περιβάλλοντος και της σχετικά μικρής τοξικότητας που εμφανίζει. Επίσης, έχει μεγάλη αντοχή που διευκολύνει τη διακίνηση και μπορεί και μορφοποιείται σε διάφορα σχήματα. Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της μεταλλικής συσκευασίας είναι η αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες που επιτρέπει τη χρήση της σε θερμικές κατεργασίες. Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται κυρίως για την συσκευασία τροφίμων είναι ο επικασσιτερωμένος χάλυβας ή λευκοσίδηρος, ο επιχρωμιωμένος χάλυβας και το αλουμίνιο.

Το σπουδαιότερο είδος μεταλλικής συσκευασίας αποτελούν οι κονσέρβες. Οι κονσέρβες κατασκευάζονται είτε από λευκοσίδηρο και προορίζονται κυρίως για τη συσκευασία προϊόντων τα οποία υφίστανται θερμική επεξεργασία, είτε από αλουμίνιο και προορίζονται κυρίως για τη συσκευασία μπίρας και αναψυκτικών. Το 78% των χρησιμοποιούμενων κονσερβών χρησιμοποιείται στη συσκευασία μπίρας και αναψυκτικών, ενώ το 22% στη συσκευασία κονσερβοποιημένων τροφίμων. Από αλουμίνιο κατασκευάζονται επίσης οι φόρμες ζαχαροπλαστικής, τα σωληνάρια αλουμινίου, το οικιακό αλουμινόχαρτο, κ.α.

Ο λευκοσίδηρος είναι το ευρύτερα χρησιμοποιούμενο υλικό με μεγάλη διαφορά από τα άλλα δύο. Ο χάλυβας που χρησιμοποιείται για την κατασκευή των φύλλων έχει μικρή περιεκτικότητα σε άνθρακα και με διάφορες επεξεργασίες μπορεί να βελτιώσει τις μηχανικές ιδιότητες του λευκοσιδήρου. Η επικασσιτέρωση των φύλλων του χάλυβα αυξάνει την αντοχή σε διάβρωση, ενώ με την αδρανοποίηση σταθεροποιείται η επιφάνεια του κασσιτέρου, μέσω ελεγχόμενου σχηματισμού φυσικών οξειδίων.

Ο επιχρωμιωμένος χάλυβας καλείται και χάλυβας ελεύθερος κασσιτέρου. Κατασκευάζεται όπως ακριβώς και ο λευκοσίδηρος, αλλά με ηλεκτρολυτική επικάλυψη με χρώμιο. Η αδρανοποίηση γίνεται με σχηματισμό λεπτότατου στρώματος οξειδίου του χρωμίου. Το κύριο πλεονέκτημά του είναι η χαμηλότερη τιμή. Παρουσιάζει όμως μικρότερη αντίσταση σε διάβρωση από ότι ο λευκοσίδηρος, μεγαλύτερη δυσκολία στη

διαμόρφωση δοχείων και αδυναμία συγκόλλησης στις ραφές. Λόγω της μικρής αντοχής σε διάβρωση τα δοχεία από χάλυβα επικαλύπτονται πάντα με ειδικές λάκκες (βερνίκια).

Το αλουμίνιο είναι ελαφρύτερο, λιγότερο σκληρό και περισσότερο εύκαμπτο από τα άλλα δύο υλικά. Το καθαρό αλουμίνιο είναι πολύ ευλύγιστο και μαλακό και είναι κατάλληλο για την παραγωγή λεπτών φύλλων. Για την παρασκευή δύσκαμπτων περιεκτών χρησιμοποιούνται κράματά του με διάφορα στοιχεία, κυρίως με μαγνήσιο και μαγγάνιο. Η προσθήκη αυτών των μετάλλων, ιδιαίτερα του μαγνησίου αυξάνει σημαντικά τη μηχανική αντοχή του υλικού, αλλά μειώνει την αντίστασή του σε διάβρωση. Επίσης, το αλουμίνιο εμφανίζει ικανοποιητική αντίσταση στην ατμοσφαιρική διάβρωση και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κονσέρβες με εύκολο άνοιγμα. Τα κύρια μειονεκτήματά του είναι η υψηλή τιμή και η μικρότερη μηχανική αντοχή.

A.1.5] Πολυστρωματικά υλικά συσκευασίας

Η ανάγκη παραγωγής σύνθετων συσκευασιών ή πολυστρωματικών υλικών (laminates) στη συσκευασία προέκυψε από το γεγονός ότι κανένα υλικό συσκευασίας δεν μπορεί από μόνο του να εμφανίζει όλες τις επιθυμητές ιδιότητες (φυσικές, χημικές και μηχανικές) που απαιτούνται σε μια σύγχρονη συσκευασία. Η συγκόλληση των μεμβρανών και των άλλων ειδικών εύκαμπτων υλικών πραγματοποιείται με ειδικές κόλλες. Το τελικό προϊόν εμφανίζεται βελτιωμένο ως προς τις ιδιότητες φραγμού που παρέχει έναντι του φωτός, των αερίων και της υγρασίας (π.χ. χάρτινη συσκευασία πορτοκαλοχυμού).

Στις μεμβράνες συνεξώθησης, πλαστικές μεμβράνες με διαφορετικές ιδιότητες συνδυάζονται σε μια σύνθετη μεμβράνη που εξασφαλίζει τις πλέον επιθυμητές ιδιότητες για τη συσκευασία ενός συγκεκριμένου προϊόντος. Διαφέρουν από τις λαμιναρισμένες πολυστρωματικές μεμβράνες στο ότι σχηματίζονται αποκλειστικά από πλαστικές μεμβράνες και δεν περιλαμβάνουν άλλα εύκαμπτα υλικά, όπως χαρτί και φύλλο αλουμινίου. Από τον Πίνακα 2 είναι εμφανής η διαδεδομένη χρήση των εύκαμπτων πολυστρωματικών μέσων ως συσκευασία για μια πληθώρα προϊόντων.

Πίνακας 2. Εύκαμπτα υλικά που χρησιμοποιούνται σε πολυστρωματικούς συνδυασμούς και εφαρμογές τους (Καρακασιδής, 1999).

ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ – MULTILAYER FILMS	
Υλικά φραγμού και υψηλού φραγμού για τη μέγιστη προστασία των προϊόντων, 5-7 διαφορετικών στρώσεων	
PE/PA/PE	Τυριά, αλλαντικά, κρέατα, ψάρια, σάλτσες, ξηροί καρποί, χημικά κ.τ.λ.
PA/PE	Τυριά (φέτα), αλλαντικά, σάλτσες, ψάρια, ξηροί καρποί κ.τ.λ.
PA/SURLYN	Τυριά, αλλαντικά, κρέατα, πουλερικά, ψάρια, πατέ κ.τ.λ.
PE/EVOH/PE	Τυριά, αλλαντικά, κρέατα, ψάρια, σάλτσες, ξηροί καρποί, χημικά, γάλα σε σκόνη κ.τ.λ.
PP/EVOH/PE	Κατεψυγμένα (κρέατα, ψάρια κ.τ.λ.)
PA/EVOH/PE	Κατεψυγμένα, snacks, τυριά, κρέατα, σάλτσες, bag in box κ.τ.λ.
ΜΕΤΑΛΛΟΠΟΙΗΜΕΝΑ (ΠΛΑΣΤΙΚΑ-ΧΑΡΤΙΑ-ΧΑΡΤΟΝΙΑ)	
met OPP	Snacks, ξηροί καρποί, παγωτά, σοκολατοποιία, ανθοπωλεία κ.τ.λ.
met PET	Καφές, καπάκια γιαουρτιών, χυμοί, είδη ζαχαροπλαστικής, bag in box κ.τ.λ.
met PVC	Καραμέλες, χριστουγεννιάτικα στολίδια και γιρλάντες, θήκες για σοκολατάκια, πούλιες κ.τ.λ.
met LDPE	Κατεψυγμένα (λαχανικά, σφολιάτες) κ.τ.λ.
met χαρτί	Διακοσμητικά, τσιγάρα, ετικέτες (ποτών) κ.τ.λ.
ΣΥΝΘΕΤΑ ΕΥΚΑΜΠΤΑ ΥΛΙΚΑ- LAMINATES	
Αλουμ.// χαρτί	Τσιγάρα, πατατάκια κ.τ.λ.
Αλουμ.// χαρτόνι	Διακοσμητικά κουτιά (ζαχαροπλαστικών, δώρων) κ.τ.λ.
met PA// LDPE	Μπαλόνια, συσκευασία κρεάτων, αλλαντικών και τυριών
met PET// LDPE	Γάλα σκόνη, πουρές, αφυδατωμένα λαχανικά, δημητριακά κ.τ.λ.

A.2] ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ – ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΥΛΙΚΩΝ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ

A.2.1] Εισαγωγή-Νομοθετικό πλαίσιο

Η συνηθέστερη μέθοδος αντιμετώπισης του προβλήματος που δημιουργεί ο μεγάλος όγκος στερεών αποβλήτων ήταν και παραμένει η εναπόθεσή τους σε χωματερές. Όμως, η υγειονομική ταφή των απορριμμάτων εμπεριέχει κινδύνους, καθώς τα απορρίμματα υφίστανται χημικές και βιοχημικές μεταβολές. Έτσι υπάρχει κίνδυνος ρύπανσης των υπεδάφειων υδατικών συστημάτων με αποτέλεσμα την επιμόλυνση σημαντικών φυσικών πηγών. Ακόμα, τα αέρια που παράγονται στις χωματερές είναι ένα πρόβλημα που δύσκολα μπορεί να ελεγχθεί. Για τον λόγο αυτό η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θέσει χρονοδιαγράμματα για την απαγόρευση της διάθεσης των απορριμμάτων σε ανεξέλεγκτες χωματερές και επιβάλλει την προδιαλογή τους πριν οδηγηθούν σε ΧΥΤΑ και ΧΥΤΥ. Η επιλογή, ο σχεδιασμός και η λειτουργική απόδοση των χώρων αυτών μπορεί να συμβάλει σε ένα βαθμό στη λύση του προβλήματος.

Η διαχείριση των αποβλήτων αποτελεί ένα από τα πλέον σύνθετα και δύσκολα προβλήματα που καλείται να αντιμετωπίσει η χώρα μας, όπως και κάθε σύγχρονη κοινωνία. Σε Ευρωπαϊκό, αλλά και εθνικό επίπεδο, υπάρχουν νομοθετικές ρυθμίσεις που υποχρεώνουν τα κράτη μέλη να εφαρμόσουν ολοκληρωμένες πολιτικές διαχείρισης απορριμμάτων. Η Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ) από το 1994 έθεσε σε ισχύ την Οδηγία 94/62/ΕΚ, με απώτερο σκοπό την επαναχρησιμοποίηση, ανακύκλωση αλλά και την ανάκτηση ενέργειας από τα υλικά συσκευασίας. Η οδηγία αυτή αποτελεί τον κορμό της νομοθεσίας που σχετίζεται με την ανακύκλωση και επιδιώκει να διασφαλιστεί η ορθολογική διαχείριση των απορριπτόμενων υλικών συσκευασίας ώστε να προστατευθεί το περιβάλλον. Η ιεράρχηση της διαχείρισης των αποβλήτων όπως αυτή αποτυπώνεται στην Οδηγία 2008/98/ΕΚ «για τα απόβλητα και την κατάργηση ορισμένων οδηγιών» η οποία ενσωματώθηκε στο εθνικό δίκαιο με το ν. 4042/2012, παρουσιάζεται στο σχήμα 14:



Σχήμα 14. Ιεράρχηση της Ε.Ε. των βασικών επιλογών στη διαχείριση των στερεών αποβλήτων.

Η λήψη μέτρων μέσα από τις οδηγίες της ΕΕ αποσκοπεί στην πρόληψη δημιουργίας απορριμμάτων συσκευασίας, στην εφαρμογή συστήματος συλλογής μετακαταναλωτικών συσκευασιών, στη μελέτη διαχείρισης των απορριμμάτων και στην ενημέρωση των καταναλωτών. Επίσης, βασική κατευθυντήρια αρχή, σε Ευρωπαϊκό αλλά και εθνικό επίπεδο συνιστά το: «Ο ρυπαίνων πληρώνει». Ο παραγωγός και ο κάτοχος των αποβλήτων θα πρέπει να διαχειρίζονται τα απόβλητα κατά τρόπο που να εξασφαλίζεται υψηλό επίπεδο προστασίας του περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας. Με την οδηγία 2008/98/ΕΚ εισάγεται η «διευρυμένη ευθύνη του παραγωγού» η οποία είναι ένα από τα μέσα για την υποστήριξη του σχεδιασμού και της παραγωγής αγαθών, προκειμένου να διευκολυνθεί η αποτελεσματική διαχείριση των πόρων καθ' όλο τον κύκλο ζωής τους. Τα φυσικά ή νομικά πρόσωπα τα οποία κατ' επάγγελμα αναπτύσσουν, κατασκευάζουν, μεταποιούν, επεξεργάζονται, πωλούν ή εισάγουν προϊόντα, φέρουν διευρυμένη ευθύνη παραγωγού. Ήδη από την νομοθεσία για την «εναλλακτική διαχείριση» των αποβλήτων (ν. 2939/01 όπως τροποποιήθηκε και ισχύει με το ν. 3854/2010 και τα κατ' εξουσιοδότηση αυτού εκδοθέντα ΠΔ και ΚΥΑ) απορρέει ρητά η υποχρέωση του παραγωγού / διαχειριστή συσκευασιών και άλλων προϊόντων, να οργανώσει την επαναχρησιμοποίηση των προϊόντων ή συστατικών στοιχείων αυτών

καθώς και τις εργασίες διαχείρισης των αποβλήτων, δηλαδή συλλογή, μεταφορά, αποθήκευση, ανάκτηση, με την οργάνωση ή συμμετοχή σε συστήματα εναλλακτικής διαχείρισης (Escabasse & Ottenio, 2002; Franz, 2002)

Επίσης με την εφαρμογή του Νόμου 4042/2012 καθορίζεται μια νέα στρατηγική, αντίληψη και πολιτική στη διαχείριση των αποβλήτων με κύριο στόχο τη μετάβαση σε μια Ευρωπαϊκή Κοινωνία Ανακύκλωσης, με υψηλό επίπεδο αποδοτικότητας των πόρων. Στο πλαίσιο αυτό, λαμβάνονται τα κατάλληλα μέτρα για να προωθηθεί η επαναχρησιμοποίηση προϊόντων και οι δραστηριότητες προετοιμασίας προς επαναχρησιμοποίηση, ενθαρρύνοντας κυρίως τη δημιουργία και τη στήριξη δικτύων επαναχρησιμοποίησης και επισκευής, την χρήση οικονομικών μέσων, κριτηρίων προμηθειών, ποσοτικών στόχων ή άλλων μέτρων.

A.2.2] Ανακύκλωση πλαστικών

Με τον όρο «ανακύκλωση» εννοούμε την διαδικασία με την οποία τα απορρίμματα επαναχρησιμοποιούνται ή χρησιμοποιούνται για την παραγωγή νέων προϊόντων, με σκοπό την συντήρηση και διαφύλαξη των φυσικών πόρων καθώς επίσης την μείωση και καλύτερη διαχείριση των αστικών στερεών απορριμμάτων. Μέρος της διαδικασίας της ανακύκλωσης είναι και η μετατροπή βλαβερών, για το περιβάλλον, υλικών σε λιγότερο ή και καθόλου βλαβερά. Με τον τρόπο αυτό εξασφαλίζεται η προστασία του περιβάλλοντος και επιτυγχάνεται σημαντική εξοικονόμηση πρώτων υλών, ενέργειας και κεφαλαίων (Horrwell, Dvorak, & Kosior, 2009).

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η πλαστική συσκευασία εμφανίζει αρκετά πλεονεκτήματα και βρίσκει πολλές εφαρμογές, με αποτέλεσμα να αυξάνεται διαρκώς η παραγωγή πλαστικών υλικών συσκευασίας. Παρ' όλα αυτά και για λόγους που δεν είναι απόλυτα σαφείς, η πλαστική συσκευασία έχει συνδεθεί στη συνείδηση πολλών ως ένας από τους κυριότερους παράγοντες ρύπανσης του περιβάλλοντος (Cornell, 1995).

Ανάλογα με το είδος της εφαρμοζόμενης διεργασίας, η ανακύκλωση των πλαστικών απορριμμάτων διακρίνεται σε τέσσερις κατηγορίες (Λεζκίδου & Μπουντίνας, 2001):

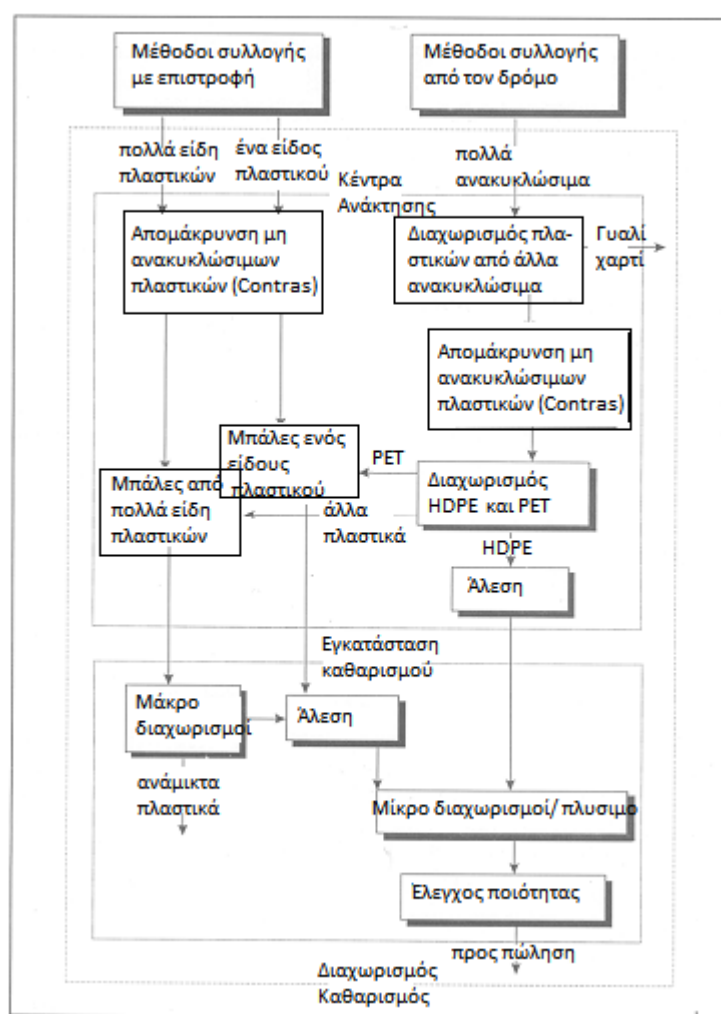
1. Πρωτογενής ανακύκλωση ή εσωτερική ή ανακύκλωση κλειστού βρόγχου είναι η ανατροφοδότηση του σκάρτου παραγωγής στις μονάδες (ελαττωματικών προϊόντων), για την παραγωγή προϊόντων εφάμιλλων με τα υπόλοιπα υλικά. Συνήθως, αυτό επιτυγχάνεται με τρεις τεχνικές: μορφοποίηση με εξώθηση, μορφοποίηση με έγχυση ή μορφοποίηση με εμφύσηση.

2. Δευτερογενής ανακύκλωση είναι η επεξεργασία απορριμμάτων που περιέχουν διάφορα πλαστικά με τυχαίες συστάσεις, προκειμένου να παραχθεί ένα προϊόν χαμηλότερης ποιότητας. Περιλαμβάνει τέσσερα βασικά στάδια: α) διαλογή στην πηγή, β) διαχωρισμός/καθαρισμός, γ) κατεργασία και δ) εφαρμογές/ αγορές, που περιγράφονται παρακάτω:

α) Με τον όρο «Διαλογή στην Πηγή» περιγράφεται η διαδικασία της ανακύκλωσης με την οποία επιτυγχάνεται ανάκτηση χρήσιμων υλικών πριν αυτά αναμειχθούν με την υπόλοιπη μάζα των απορριμμάτων. Θεωρείται ολοκληρωμένη, εναλλακτική λύση απέναντι στα συστήματα διάθεσης και κεντρικής ανάκτησης. Η βιωσιμότητά της εξαρτάται από παραμέτρους όπως η διαθεσιμότητα ανακυκλώσιμων υλικών, το κόστος των άλλων μεθόδων διαχείρισης, η ύπαρξη αγοράς για την απορρόφηση των ανακυκλωμένων υλικών, καθώς και η ενημέρωση και συμμετοχή του κοινού, του κράτους και της βιομηχανίας πλαστικών. Δεν αποτελεί μέθοδο για οριστική λύση του προβλήματος και πρέπει να εφαρμόζεται παράλληλα με άλλες μεθόδους.

β) Σε αυτό το στάδιο αρχικά μεταφέρονται τα υλικά που έχουν συλλεχθεί στα Κέντρα Ανάκτησης Υλικών (Materials Recovery Facility, MRFs) και γίνεται έλεγχος αν προέρχονται από συστήματα διαλογής με επιστροφή ή αν έχει γίνει περισυλλογή από τον δρόμο. Συνήθως, τα πλαστικά που προέρχονται από συστήματα συλλογής με επιστροφή είναι ενός είδους, ενώ τα υλικά που έχουν συλλεχθεί με την μέθοδο περισυλλογής από το δρόμο ή με άλλη παρεμφερή μέθοδο, πρέπει πρώτα να διαχωριστούν ανάλογα με το είδος του πλαστικού. Ο διαχωρισμός των πλαστικών μπουκαλιών γίνεται συνήθως με δύο τρόπους: τον χειρωνακτικό, δηλαδή με οπτική αναγνώριση των ειδών (διαφανή, αδιαφανή, ανάλογα με το χρώμα και ανάλογα με τους κωδικούς) και με τον μηχανικό διαχωρισμό, όπου γίνεται διαχωρισμός με βάση την πυκνότητα, την επίπλευσή τους στο

νερό (τα PVC, PS, PET καταβυθίζονται, ενώ οι πολυολεφίνες επιπλέουν), το ιξώδες, τη διαλυτότητα, την τάση ατμών κ.α. Μόλις ολοκληρωθεί ο μακρο-διαχωρισμός τα πλαστικά οδηγούνται σε ειδικούς μύλους και επιδέχονται μικρο-διαχωρισμούς και πλύσιμο για να απομακρυνθούν οι ρύποι/ ακαθαρσίες που πιθανόν να περιέχουν, και αναμορφώνονται σε νέα πλαστικά προϊόντα με καλύτερη ποιότητα στο τελικό προϊόν, καθώς επίσης και αποκτούν ανταγωνιστικές τιμές πώλησης στις βιομηχανίες ανακύκλωσης. Στο σχήμα 15 δίνεται το διάγραμμα εγκατάστασης διαχωρισμού/καθαρισμού.



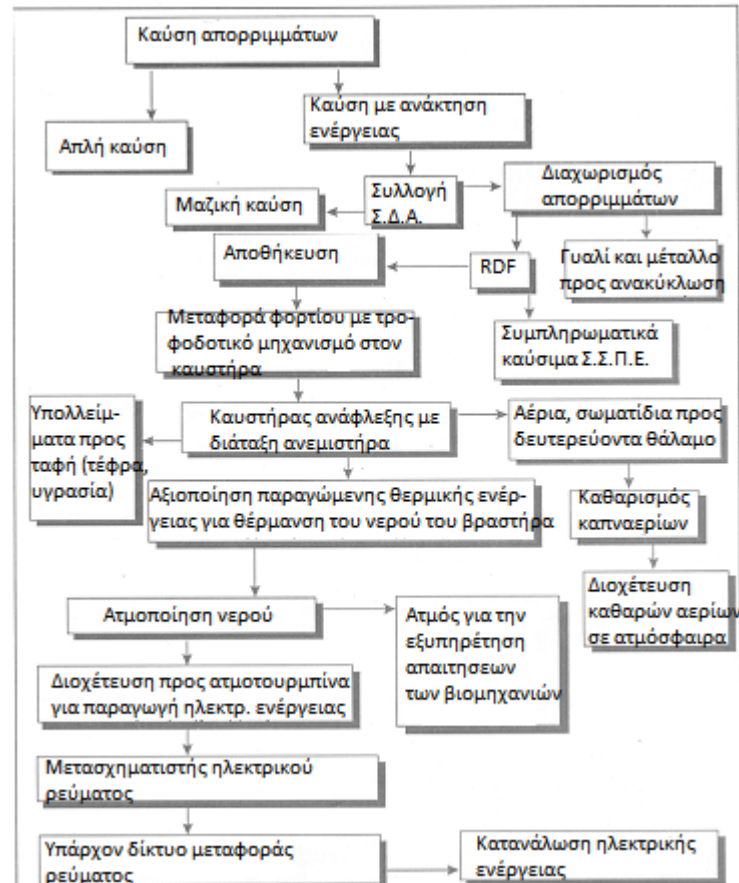
Σχήμα 15. Διάγραμμα εγκατάστασης Διαχωρισμού/Καθαρισμού

γ) Το στάδιο της κατεργασίας αφορά στην ποιότητα του τελικού προϊόντος και τη διατήρηση των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του. Εφαρμόζεται για την προκαταρκτική μορφοποίηση του ανακυκλωμένου πλαστικού σε πελέτες. Η δευτερογενής ανακύκλωση μπορεί να εφαρμοσθεί μόνο σε θερμοπλαστικά πολυμερή και όχι σε θερμοσκληρυνόμενα. Τα ανακυκλωμένα πλαστικά δεν χρησιμοποιούνται συνήθως σε άμεση επαφή με τρόφιμα ή ποτά γιατί κατά την αναθέρμανσή τους κατά την δευτερογενή ανακύκλωση μπορεί να γίνει μερική αποσύνθεση, με αποτέλεσμα να υποβαθμιστούν οι ιδιότητές τους.

δ) Κατά το τελευταίο αυτό στάδιο εξασφαλίζεται η προώθηση του ανακυκλωμένου υλικού στις αγορές.

3. Τριτογενής ανακύκλωση είναι η επεξεργασία του πολυμερούς με κατάλληλα χημικά αντιδραστήρια ώστε να διασπαστεί στα μονομερή του. Τα μονομερή αυτά, αφού καθαριστούν, πολυμερίζονται εκ νέου για να σχηματίσουν νέα, μη υποβαθμισμένα πολυμερή, έτοιμα για μορφοποίηση σε νέα προϊόντα. Η παραγωγή νέων πολυμερών με αυτόν τον τρόπο δεν γίνεται προς το παρόν σε ευρεία βιομηχανική κλίμακα γιατί δεν είναι οικονομικά συμφέρουσα ακόμα καθώς απαιτεί συνήθως μεγάλες ποσότητες ενέργειας. Η πυρόλυση είναι μια άλλη μέθοδος για τον χημικό μετασχηματισμό των πολυμερικών απορριμμάτων σε βιομηχανικά χρήσιμες χημικές ουσίες ή καύσιμα υψηλής ποιότητας και αξίας.

4. Τεταρτογενής ανακύκλωση ονομάζεται η αξιοποίηση των πλαστικών απορριμμάτων ως πηγή ενέργειας. Εφαρμόζονται σύγχρονες τεχνικές κλιβανισμού, σύμφωνα με τις οποίες γίνεται ελεγχόμενη καύση των πολυμερικών απορριμμάτων σε ειδικά σχεδιασμένους θερμοηλεκτρικούς σταθμούς και η ενέργεια που απελευθερώνεται χρησιμοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Στη χώρα μας δεν εφαρμόζεται η τεχνική αυτή, γιατί η σύσταση των απορριμμάτων είναι εκτός ορίων. Πρέπει η υγρασία να είναι μικρότερη από 50%, τα καύσιμα υλικά περισσότερα από 25% και τα μη καύσιμα υλικά λιγότερα από 60%, για να αποτελεί οικονομικά συμφέρουσα καύση. Στο *σχήμα 16* δίνεται η τεχνολογία τεταρτογενούς ανακύκλωσης πλαστικών και άλλων απορριμμάτων.



Σχήμα 16. Τεχνολογία τεταρτογενούς ανακύκλωσης πλαστικών και άλλων απορριμμάτων (ανάκτηση ενέργειας)

A.2.3] Κωδικοποίηση των ανακυκλώσιμων πλαστικών προϊόντων

Το 1988 η Ένωση της Βιομηχανίας Πλαστικών των ΗΠΑ (Society of the Plastics Industry, SPI) ανέπτυξε ένα σύστημα κωδικοποίησης των πλαστικών (Resin Identification Code, RIC), για να αναγνωρίζεται σε ποιο είδος πλαστικού ανήκουν, ώστε να διευκολύνεται η ανακύκλωση αυτών.

Το σύμβολο αυτών των κωδικών αποτελείται από τρία μη συνεχόμενα βέλη διευθετημένα σε ένα τρίγωνο. Στη μέση κάθε τριγώνου υπάρχει ένας αριθμός από το 1 έως το 7, με ή χωρίς την συντομογραφική ονομασία του εκάστοτε πλαστικού. Η χρήση αυτού του κώδικα αποτελεί ένα είδος προτύπου για κάποια πλαστικά προϊόντα που πωλούνται στην αγορά και διευκολύνουν τον καταναλωτή στην αναγνώριση του προϊόντος, αλλά δεν είναι υποχρεωτικός.

Πίνακας 3. Κωδικοποίηση των πλαστικών

Είδος πλαστικού	Σύμβολο	Νέα Σύμβολα και για παρθένα πλαστικά	
Πολυαιθυλενοтереφθαλικός εστέρας			
Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας			
Πολυβινυλοχλωρίδιο			
Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας			
Πολυπροπυλένιο			
Πολυστυρόλιο			
Όλα τα πλαστικά που δεν ανήκουν σε κάποια από τις παραπάνω κατηγορίες			

Το 2008 η SPI ξεκίνησε να συνεργάζεται με την Αμερικανική Ένωση για Έλεγχο και Υλικά (American Society for Testing and Materials, ASTM) και το 2010 εξέδωσαν την τυποποιημένη πρακτική ASTM D7611, για την κωδικοποίηση των παραγόμενων πλαστικών. Με μια τροποποίηση των προτύπων αυτών το 2013, κατέληξαν στην σημερινή μορφή της κωδικοποίησης. Αντικατέστησαν τα τρία βέλη, που συνήθως σχετίζονται με την ανακύκλωση, με ένα συμπαγές τρίγωνο στο κέντρο του οποίου υπάρχει ο αριθμός. Τα σύμβολα αυτά φαίνονται στον Πίνακα 3. (<http://www.plasticsindustry.org/AboutPlastics/Resin Identification Code>).

A.2.4] Ασφάλεια ανακυκλώσιμων υλικών συσκευασίας τροφίμων/ Μετανάστευση (migration) από πλαστικά υλικά

Τα περισσότερα υλικά συσκευασίας που ανακυκλώνονται πρέπει να υφίστανται ελέγχους για την ασφάλεια των καταναλωτών από μολύνσεις που μπορεί να προκαλέσει η επαναχρησιμοποίηση τους στη συσκευασία τροφίμων. Η πρόοδος της επιστήμης έχει βοηθήσει προς την κατεύθυνση αυτή με το να κατανοήσει καλύτερα τα φαινόμενα που συμβαίνουν κατά την επαφή του τροφίμου με τη συσκευασία και να βελτιώσει τις χρησιμοποιούμενες τεχνικές και να εξάγει σχέσεις που να βοηθούν στη σύγκριση των αποτελεσμάτων.

Είναι γενικά γνωστό ότι τα υλικά συσκευασίας που έρχονται σε επαφή με τα τρόφιμα δεν είναι πάντα αδρανή και αλληλεπιδρούν με αυτά. Μεγάλο ενδιαφέρον προκαλεί αυτή η αλληλεπίδραση των τροφίμων με τα πλαστικά και τις οργανικές ενώσεις, γενικά. Τέτοιες αλληλεπιδράσεις ξεκινούν από τη στιγμή που γεμίζονται οι συσκευασίες και συνεχίζουν μέχρι τη στιγμή που χρησιμοποιούνται από τους καταναλωτές, αλλά ακόμα και σε περιπτώσεις που δεν γίνεται ορθή χρήση τους, όπως για παράδειγμα όταν οι άδειες πλέον συσκευασίες χρησιμοποιηθούν ως περιέκτες καθαριστικών, ορυκτελαίων κ.α. Το μέγεθος αυτών των αλληλεπιδράσεων εξαρτάται από τις ιδιότητες απορρόφησης και τα φαινόμενα διάχυσης, τα οποία είναι χαρακτηριστικά για ορισμένους τύπους πολυμερών. Αυτές οι φυσικές ιδιότητες σε συνδυασμό με τις συνθήκες επαφής καθορίζουν τον πιθανό κίνδυνο μόλυνσης του τροφίμου. Με άλλα λόγια, δεν αρκεί να ληφθεί υπ' όψη

μόνο το πολυμερές και όχι οι τεχνικές ανακύκλωσης που εφαρμόστηκαν σε συνδυασμό με τις μεθόδους καθαρισμού. Η χημική αδράνεια των πιο κοινών πολυμερών που χρησιμοποιούνται στη συσκευασία, μειώνεται με την εξής σειρά:

πολυ(ναφθαλινικός αιθυλενεστέρας) (PEN), πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET), άκαμπτο πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) > πολυστυρόλιο (PS) > πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE), πολυπροπυλένιο (PP) > πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE)

Από αυτή την άποψη τα PEN, PET και το άκαμπτο PVC, έχουν τις πιο επιθυμητές ιδιότητες, από άποψη μετανάστευσης συστατικών, συγκριτικά με άλλα πλαστικά που χρησιμοποιούνται για συσκευασία και έτσι θεωρούνται πιο κατάλληλα για επαναχρησιμοποίηση σε διάφορες εφαρμογές (Franz & Welle, 2003). Παρά τα θετικά στοιχεία που εμφανίζει το PET, οι βιομηχανίες τροφίμων διστάζουν να προάγουν σύγχρονες εφαρμογές στη συσκευασία τροφίμων. Υπάρχει δυνατότητα επίσης να χρησιμοποιηθούν λειτουργικοί φραγμοί (functional barriers, FB), οι οποίοι αποτελούνται από ένα στρώμα παρθένου πολυμερούς τοποθετημένο ανάμεσα στο ανακυκλωμένο υλικό και το τρόφιμο, γεγονός το οποίο είναι ελκυστικό από την άποψη της ασφάλειας. Ο λειτουργικός φραγμός παίζει το ρόλο του προστατευτικού στρώματος και θεωρητικά δεν γίνεται διάχυση στο τρόφιμο μέσω του FB.

Η προσπάθεια αποφυγής μόλυνσης των τροφίμων από τη συσκευασία τους αποτελεί αντικείμενο διαρκών ερευνών. Κάθε ουσία η οποία μεταναστεύει από τη συσκευασία στο τρόφιμο εξετάζεται κατά πόσο είναι επικίνδυνη για την ανθρώπινη υγεία. Ακόμη και αν δεν είναι επιβλαβής, μπορεί να έχει ανεπιθύμητη επίδραση στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (οσμή και γεύση) του τροφίμου και συχνά γίνονται αντιληπτές από τους καταναλωτές και χαρακτηρίζονται ως 'γεύση πλαστικού'.

Η μετανάστευση ορίζεται ως η μεταφορά μάζας από μια εξωτερική πηγή (συσκευασία ή περιβάλλον) στο τρόφιμο με υπο-микροσκοπικές διεργασίες, ενώ η 'αρνητική' μετανάστευση είναι η μεταφορά μάζας από το τρόφιμο σε κάποιον εξωτερικό αποδέκτη με παρόμοιες διεργασίες. Ο κύριος μηχανισμός με τον οποίο γίνεται μετανάστευση είναι η διάχυση. Ο μηχανισμός μετανάστευσης των πρόσθετων ουσιών ή ουσιών που

προκαλούν μολύνσεις, από το πολυμερές στα τρόφιμα, μπορεί να χωριστεί σε τρία στάδια :

- Διάχυση μέσα στο πολυμερές
- Διαλυτοποίηση στη διεπιφάνεια πολυμερούς- τροφίμου
- Διασπορά/ Διάχυση στο τρόφιμο

Στο πρώτο στάδιο η μετανάστευση ακολουθεί τους νόμους της διάχυσης. Αν ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης είναι σταθερός, τότε μπορεί να εφαρμοστεί ο πρώτος νόμος του Fick.

$$F = - D_c (dC / dx)$$

Όπου: F = η ροή της ουσίας που μεταναστεύει ($\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}$), C = η συγκέντρωση (mol/cm^3), x = το πάχος του πολυμερούς (cm), D_c = ο συντελεστής διάχυσης (cm^2/s).

Αυτό σημαίνει ότι η διεργασία μετανάστευσης εξαρτάται από:

- την μεταβολή της συγκέντρωσης δια μέσου του πολυμερούς
- το συντελεστή διάχυσης, ο οποίος εξαρτάται από τη φύση του πολυμερούς
- την αρχική συγκέντρωση της ουσίας που μεταναστεύει στη συσκευασία πριν έρθει σε επαφή με το τρόφιμο
- τη διαλυτότητα της ουσίας που μεταναστεύει στην τροφική φάση ή το συντελεστή κατανομής ανάμεσα στο πολυμερές και το εφαιπτόμενο τρόφιμο
- τη θερμοκρασία του συστήματος και
- τον χρόνο επαφής

Αν ο συντελεστής διάχυσης δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση και ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης δεν είναι σταθερός, τότε μπορεί να εφαρμοσθεί ο δεύτερος νόμος του Fick για τη διάχυση.

$$dC / dt = D_c (d^2 C / dx^2)$$

όπου C = η συγκέντρωση (mol/cm^3), x = το πάχος του πολυμερούς (cm), D_c = ο συντελεστής διάχυσης (cm^2/s).

Στο δεύτερο στάδιο οι ουσίες μεταναστεύουν στο τρόφιμο με διαλυτοποίησή τους και αυτό διευκολύνεται αν η ουσία που μεταναστεύει έχει παρόμοια ή μεγαλύτερη διαλυτότητα στο τρόφιμο από ότι στο πολυμερές. Αυτός είναι ο λόγος που οι επιμολύνσεις σε λιπαρά τρόφιμα είναι πιο πιθανές, καθώς τα περισσότερα πρόσθετα και οι περισσότερες ουσίες που μεταναστεύουν είναι λιπόφιλα.

Στο τρίτο στάδιο, ακριβώς πέρα από τη διεπιφάνεια του πολυμερούς και του τροφίμου, τα διελυμένα μόρια της ουσίας που μεταναστεύουν διαχέονται μακριά από τη διεπιφάνεια και μετακινούνται στο τρόφιμο. Η διασπορά της ουσίας που μεταναστεύει εξαρτάται από τη διαλυτότητά της στο τρόφιμο και το συντελεστή διάχυσης. Αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να προκαλέσει αύξηση της διασποράς. Η μετανάστευση της ουσίας λόγω διάχυσης στο πολυμερές εξαρτάται από τις εξής παραμέτρους :

- την παρουσία δραστικών ομάδων στο πολυμερές: η παρουσία πολικών και υδρόφιλων υποκαταστατών μειώνει τη διαπερατότητα από αέρια και αυξάνει τη διαπερατότητα από το νερό.
- την πυκνότητα του πολυμερούς: μπορεί να θεωρηθεί ως εκτίμηση του ελεύθερου όγκου ανάμεσα στα μόρια. Υψηλές τιμές πυκνότητας εμποδίζουν τη μετανάστευση.
- την υαλώδη μετάπτωση: όλα τα πολυμερή έχουν μια θερμοκρασία η οποία ονομάζεται θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, κάτω από την οποία το υλικό γίνεται εύθραυστο σαν γυαλί και πάνω από την οποία γίνεται πολύ μαλακό και ελαστικό. Στην πρώτη περίπτωση ο ρυθμός διάχυσης είναι μικρότερος.
- τη διασύνδεση: δηλαδή τους ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ διαφορετικών αλυσίδων πολυμερούς (σταυροδεσμοί). Όσο πιο μεγάλος είναι ο αριθμός των ομοιοπολικών δεσμών, τόσο πιο μικρός είναι ο ρυθμός διάχυσης.

Επιπλέον, όταν το πολυμερές είναι σε επαφή με υγρό ή στερεό τρόφιμο, ενώσεις του τροφίμου μπορεί να μεταναστεύσουν στο πολυμερές. Η μετανάστευση ουσιών-μολυντών από το πολυμερές στο τρόφιμο αυξάνεται στην περίπτωση αυτή και έτσι μπορεί να θεωρηθεί ότι λαμβάνει χώρα διπλή μετανάστευση.

Τυπικές πτητικές ουσίες που μεταναστεύουν από πλαστικά υλικά συσκευασίας είναι: υπολείμματα διαλυτών και μικρού μοριακού βάρους ολιγομερή, μονομερή και πρόσθετα του πολυμερούς, προϊόντα αποικοδόμησης του πολυμερούς (όπως η ακεταλδεΐδη από το PET) και των προσθέτων του (όπως βενζόλιο και τολουόλιο από κάποιο στάδιο του πολυμερισμού), καταλύτες και άλλα (Simoneau & Raffael, 2004).

A.2.5] Νομοθεσία για την χρήση ανακυκλωμένων πλαστικών στην συσκευασία τροφίμων

Για τη χρησιμοποίηση των ανακυκλωμένων υλικών στη συσκευασία τροφίμων τίθεται ένα βασικό ερώτημα που αφορά το πόσο ασφαλή είναι τα τρόφιμα που συσκευάζονται σε ανακυκλωμένα υλικά συσκευασίας. Η πιθανή αλληλεπίδραση μεταξύ συσκευασμένου τροφίμου και υλικού συσκευασίας ενδέχεται να επηρεάσει την υγιεινή και ασφάλεια του περιεχόμενου τροφίμου, καθιστώντας το ακατάλληλο προς κατανάλωση. Στην Ευρώπη, τα τελευταία χρόνια, πληθαίνουν οι απόψεις για θεσμοθέτηση ενός κριτηρίου ανάλογο με αυτό που ισχύει στις ΗΠΑ και είναι γνωστό ως «νομοθετικό όριο ασφάλειας» (threshold of regulation). Καθορίζει το επίπεδο πρόσληψης των ουσιών κάτω από το οποίο δεν υπάρχει κανένας κίνδυνος. Ο FDA προσδιόρισε τις μέγιστες τιμές μετανάστευσης και τις μέγιστες συγκεντρώσεις στο πολυμερές, για διάφορα πλαστικά υλικά συσκευασίας. Για παράδειγμα, για το PET, η μέγιστη συγκέντρωση καταλοίπων επιμολυντών στο πολυμερές, ορίστηκε στα 215 ppb, ενώ η μέγιστη μεταφερόμενη ποσότητα αυτών από το PET στο τρόφιμο στα 10 ppb, ανεξάρτητα από την συνολική τους ποσότητα στο πολυμερές (Begley 1997, Bayer 1997, Bayer 2002).

Οι βασικές αρχές της χρήσης υλικών συσκευασίας για επαφή με τρόφιμα στην ΕΕ τίθενται στον Κανονισμό 1935/2004 (κατάργησε την Οδηγία 89/109/ΕΚ). Συσχετίζει την ασφάλεια των τροφίμων με τα χρησιμοποιούμενα υλικά σε επαφή με τα τρόφιμα, δεδομένου ότι η μεταφορά ουσιών από το υλικό στα τρόφιμα μπορεί να καταστήσει το τρόφιμο μη ασφαλές. Αποτελεί το οριζόντιο νομοθετικό πλαίσιο για τα υλικά και αντικείμενα σε επαφή με τρόφιμα. Θέτει τους ορισμούς και τις απαιτήσεις για τα υλικά σε επαφή με τρόφιμα, επιπλέον επιβάλλει κανόνες, μέτρα και κυρώσεις, υποστηρίζει την

ασφάλεια και απαιτεί τη διεξαγωγή ελέγχων. Τα πλαστικά υλικά συσκευασίας σε επαφή με τρόφιμα υπόκεινται επιπλέον στην Οδηγία 2007/19/EK που αντικατέστησε την Οδηγία 2002/72/EK για τον καθορισμό του καταλόγου των προσομοιωτών που πρέπει να χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της μετανάστευσης των συστατικών των υλικών και αντικειμένων από πλαστική ύλη που προορίζονται να έρθουν σε επαφή με τρόφιμα. Πρόσφατα η ΕΕ ενέκρινε επίσης τον Κανονισμό 10/2011, ο οποίος αντικατέστησε τον Κανονισμό 2023/2006 στον οποίο τίθενται οι κανόνες με ορθή πρακτική παραγωγής υλικών (Good Manufacturing Practice, GMP) και αντικειμένων που προορίζονται να έρθουν σε επαφή με τρόφιμα. Σύμφωνα με τον Κώδικα Τροφίμων και τον Κανονισμό 1935/2004 (άρθρο 3) τα υλικά και αντικείμενα συσκευασίας που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα πρέπει να κατασκευάζονται σύμφωνα με τις ορθές πρακτικές κατασκευής ώστε, υπό τις κανονικές ή προβλεπόμενες συνθήκες χρησιμοποίησής τους να μη μεταναστεύουν στα τρόφιμα συστατικά σε ποσότητα που είναι δυνατόν:

- α) να θέσουν σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία
- β) να επιφέρουν αντικανονική τροποποίηση στη σύσταση των τροφίμων
- γ) να επιφέρουν αλλοίωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των τροφίμων.

A.3] ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ

Τα ερευνητικά εργαστήρια των βιομηχανιών που ασχολούνται με τα πολυμερή, εξετάζουν πολλούς παράγοντες που επηρεάζουν την ποιότητα των προϊόντων τους. Μερικοί από αυτούς τους παράγοντες είναι η ποιότητα των πρώτων υλών, η σταθερότητα των πολυμερών κατά την επεξεργασία τους με την χρήση κατάλληλων προσθέτων, θέματα ασφάλειας και υγιεινής, ανάπτυξη νέων προϊόντων, ανακύκλωση προϊόντων, νομοθετικά θέματα και προβλήματα μετανάστευσης χημικών ουσιών. Για την επίτευξη αυτών των στόχων χρησιμοποιούν διάφορες τεχνικές εκχύλισης που περιλαμβάνουν ή όχι την χρήση διαλυτών (Bart, 2001).

A.3.1] Μικροεκχύλιση υπερκείμενου χώρου δια της στερεάς φάσης (head-space solid-phase microextraction, HS-SPME)

Η μικροεκχύλιση στερεάς φάσης είναι μια τεχνική προσρόφησης/εκρόφησης που αναπτύχθηκε στο Πανεπιστήμιο Waterloo από τον καθηγητή Janusz Pawliszyn (Ontario, Canada). Αποτελεί μια απλή και ευαίσθητη τεχνική για τον προσδιορισμό των πτητικών ενώσεων και ταυτόχρονα έχει το πλεονέκτημα της μη χρήσης οργανικών διαλυτών (Janusz, 1997)

Στην τεχνική SPME χρησιμοποιείται ίνα πυριτίου μήκους 1-2 cm επιστρωμένη με μια στατική φάση. Η ίνα συνδέεται σε στήριγμα που έχει τη μορφή σύριγγας, έτσι ώστε να μπορεί να προστατεύεται κατά τη μεταφορά της από το δείγμα στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου (GC) και το αντίστροφο. Υπάρχουν δύο τρόποι δειγματοληψίας ανάλογα με την θέση της ίνας: βύθιση της ίνας στο υδατικό δείγμα και έκθεση της ίνας στον υπερκείμενο χώρο πάνω από το δείγμα. Όταν ολοκληρωθεί η προσρόφηση των πτητικών ενώσεων στην ίνα γίνεται εκρόφησης τους με την βοήθεια υψηλής θερμοκρασίας μέσα στον εισαγωγέα ενός αέριου χρωματογράφου και ανάλυσή τους (Μπαδέκα, 2005).

Η επιλογή της κατάλληλης ίνας είναι απαραίτητη καθώς υπάρχουν ίνες με διαφορετική επίστρωση, πάχος και πολικότητα. Γενικά, για μη πολικές ενώσεις χρησιμοποιείται επίστρωση πολυδιμεθυλοσιλοξάνιου (PDMS) και για πολικές ενώσεις επίστρωση πολυακρυλικού εστέρα (PA). Η επίστρωση Carbowax/ διβινυλοβενζολίου (CW/DVB) χρησιμοποιείται για αλκοόλες, ενώ η πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο/ διβινυλοβενζόλιο (PDMS/DVB) για πτητικές αμίνες. Η PDMS διατίθεται σε διάφορα πάχη, καθώς το μεγάλο πάχος επίστρωσης είναι κατάλληλο για πτητικές ενώσεις, ενώ το μικρό πάχος για μεγαλύτερα μόρια. Υπάρχουν διάφοροι τύποι ινών ανάλογα με το είδος και το πάχος της επίστρωσής τους, διαθέσιμοι από την Supelco (www.sigma-aldrich/supelco.com). Οι κυριότεροι από αυτούς είναι:

- Πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο (PDMS) με πάχος 100, 30, 7 μm
- Πολυακρυλικός εστέρας (PA) με πάχος 85 μm

- Πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο/ διβινυλοβενζόλιο (PDMS/DVB) με πάχος 65 μm
- Carboxen/ πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο (CAR/PDMS) με πάχος 75 μm
- Carbowax/ διβινυλοβενζόλιο (CW/DVB) με πάχος 65 μm
- Carbowax/ επιστρωμένη ρητίνη (CW/TPR) με πάχος 50 μm
- Διβινυλοβενζόλιο/ carboxen/ πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο (DVB/CAR/PDMS) με πάχος 50/30 μm

Η μικροεκχύλιση υπερκείμενου χώρου δια της στερεάς φάσης, είναι μια τεχνική με πολλά πλεονεκτήματα, μερικά από τα οποία είναι το μικρό κόστος, η μικρή ή καθόλου χρήση διαλυτών και η ευκολία χειρισμού των δειγμάτων, καθώς η δειγματοληψία, η εκχύλιση και η συμπύκνωση του δείγματος γίνονται σε ένα στάδιο (Möller, Strömberg, & Karlsson, 2008). Για να είναι αποτελεσματική, πρέπει να εξεταστούν προσεκτικά οι συνθήκες εκχύλισης, οι οποίες περιγράφονται παρακάτω (Chai, Luo, & Zhu, 2001).

Συνήθως το δείγμα αναδεύεται με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα για να μπορέσει να επιτευχθεί πιο γρήγορα η ισορροπία και να συμπαρασυρθούν όλες οι πτητικές ενώσεις στον υπερκείμενο χώρο.

Το pH του δείγματος είναι αρκετά σημαντικό για ελαφρά όξινες ή βασικές ενώσεις. Πρέπει να δοθεί προσοχή κατά την χρήση των ινών PDMS, καθώς δεν είναι ανθεκτικές σε pH μικρότερο του 4 ή μεγαλύτερο του 10. Η προσθήκη ενός διαλυτού άλατος στο δείγμα, όπως NaCl και Na₂SO₄, αυξάνει την ιονική ισχύ του διαλύματος, με αποτέλεσμα οι οργανικές ενώσεις να είναι λιγότερο διαλυτές και οι συντελεστές διάχυσης να είναι πολύ μεγαλύτεροι. Η υγρασία του αέρα έχει κάποια επίδραση στην αποτελεσματικότητα της εκχύλισης από τον υπερκείμενο χώρο και σε σχετική υγρασία πάνω από 90% η προσρόφηση των ενώσεων στην ίνα μπορεί να ελαττωθεί ακόμα και κατά 10%.

Ο χρόνος εκχύλισης εξαρτάται από τον συντελεστή κατανομής της ένωσης μεταξύ του δείγματος και της ίνας. Η θερμοκρασία του δείγματος έχει διπλή επίδραση, καθώς σε υψηλές θερμοκρασίες οι συντελεστές διάχυσης στο διάλυμα αυξάνονται και ο χρόνος

εκχύλισης είναι μικρότερος. Η θέρμανση του δείγματος δεν συνιστάται παρά μόνο στην μικροεκχύλιση στερεάς φάσης υπερκείμενου χώρου (HS-SPME).

Ο όγκος του υπερκείμενου χώρου είναι σημαντικός, καθώς μεγάλος υπερκείμενος χώρος συνεπάγεται αργή εξισορρόπηση. Συνήθως προτιμάται η αναλογία του όγκου του δείγματος προς τον όγκο του υπερκείμενου χώρου να είναι 1:1. Τέλος, η θέση της ίνας στον υπερκείμενο χώρο πρέπει να είναι σταθερή και περίπου στο μέσο του για είναι επαναλήψιμα τα αποτελέσματα (Hakkarainen, 2008).

A.3.2] Εκχύλιση με υπερήχους (ultrasound assisted extraction, UAE)

Η τεχνική αυτής της εκχύλισης βασίζεται στην ανάδευση (agitation) του συστήματος διαλύτης/δείγμα, χρησιμοποιώντας κύματα υπερήχων. Τα κύματα των υπερήχων είναι μηχανικές ταλαντώσεις σε στερεά, υγρά ή αέρια. Η συχνότητά τους (1-16 KHz) είναι υψηλότερη από αυτή που μπορεί να γίνει αντιληπτή από τον άνθρωπο ως ήχος (20-20.000Hz). Τα κύματα αυτά δημιουργούν δύο φαινόμενα: διαστολής και συστολής των μορίων (Luque-García & Luque de Castro, 2003). Κατά τη διαστολή, τα μόρια απομακρύνονται, ενώ κατά την συστολή πλησιάζουν. Η διαστολή μέσα σε ένα υγρό μπορεί να δημιουργήσει αρνητική πίεση και αν οι υπέρηχοι είναι ισχυροί μπορούν να δημιουργηθούν κοιλότητες, για παράδειγμα μικρές φυσαλίδες. Όταν οι φυσαλίδες αυτές καταρρεύσουν (collapse), τα αέρια που υπάρχουν μέσα σε αυτές παράγουν υψηλές θερμοκρασίες και πίεση, λόγω αδιαβατικής συμπίεσης. Το μέγεθος των φυσαλίδων είναι πολύ μικρό σε σχέση με τον συνολικό όγκο του υγρού, με αποτέλεσμα το ποσό της θερμότητας που εκλύεται να μην επηρεάζει σημαντικά το περιβάλλον του υγρού. Με τον τρόπο αυτό αυξάνεται ο ρυθμός μεταφοράς ανάμεσα στο πολυμερές και τον υγρό διαλύτη, χωρίς να επηρεάζεται η διάχυση μέσα στο πολυμερές/δείγμα (Vandenburg, et al., 1997).

Η εκχύλιση με υπέρηχους, είναι μια σχετικά εύκολη τεχνική και χρησιμοποιείται για τη εκχύλιση οργανικών και ανόργανων ενώσεων, αλλά και για την προκατεργασία των δειγμάτων (πλύσιμο, ομογενοποίηση, δημιουργία νεφελώματος κ.α.) (Li, et. al., 2004). Είναι μια μέθοδος που μπορεί να εφαρμοστεί αποτελεσματικά σε πολυμερή και

ανάλογα με το είδος του πολυμερούς, η εκχύλιση μπορεί να επιτευχθεί σε σχετικά μικρό χρονικό διάστημα, από 10 λεπτά μέχρι 1 ώρα (Möller, Strömberg, & Karlsson, 2008).

A.3.3] Εκχύλιση Soxhlet/ Soxtec

Η μέθοδος εκχύλισης Soxhlet χρησιμοποιείται περισσότερο από έναν αιώνα και συχνά γίνεται σύγκριση της αποτελεσματικότητάς της σε σχέση με νέες μεθόδους εκχύλισης (Arias et. al. ,2009). Είναι μια απλή μέθοδος, κατά την οποία το δείγμα εισάγεται σε φυσίγγιο εκχύλισης από κυτταρίνη και γίνεται συνεχής έκπλυση του δείγματος με τον διαλύτη. Το βασικότερο πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η διαρκής θέρμανση και υγροποίηση των ατμών του διαλύτη, μέσω του δείγματος, που έχει ως αποτέλεσμα την μετατόπιση της ισορροπίας μεταφοράς. Επίσης, η θερμοκρασία της εκχύλισης είναι υψηλή και διατηρείται σε όλη την διάρκεια της εκχύλισης. Άλλο ένα πλεονέκτημα που εμφανίζει σε σχέση με άλλες μεθόδους είναι ότι δεν εξαρτάται από το είδος του δείγματος και ο εργαστηριακός εξοπλισμός που απαιτείται είναι σχετικά φθηνός (Luque de Castro & García-Ayuso, 1998).

Εμφανίζει όμως και κάποια μειονεκτήματα, τα βασικότερα εκ των οποίων είναι οι μεγάλοι χρόνοι εκχύλισης (6 έως 48 ώρες) και το ότι απαιτεί μεγάλους όγκους διαλυτών, οι περισσότεροι από τους οποίους είναι τοξικοί και δημιουργούν περιβαλλοντικά προβλήματα. Η εκχύλιση γίνεται συνήθως στο σημείο ζέσεως του χρησιμοποιούμενου διαλύτη, γεγονός που μπορεί να προκαλέσει αποικοδόμηση κάποιων ουσιών που πρόκειται να ανιχνευτούν. Για τους λόγους αυτούς έχουν γίνει κάποιες βελτιώσεις. Έτσι πλέον είναι εμπορικά διαθέσιμα διάφορα αυτοματοποιημένα συστήματα υψηλής πίεσης. Το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο, τα τελευταία χρόνια, είναι το σύστημα Soxtec. Το δείγμα εισάγεται πάλι σε φυσίγγιο εκχύλισης από κυτταρίνη και ακολουθούν τρία στάδια εκχύλισης: εκχύλιση με βύθιση του δείγματος στον διαλύτη, έκπλυση και ανάκτηση του διαλύτη, που μπορεί να φτάσει μέχρι και στο 75%. Βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η χρήση μικρών όγκων διαλύτη 20-100 ml, καθώς και οι σημαντικά μικρότεροι χρόνοι εκχύλισης (30-60 λεπτά) (Möller, Strömberg, & Karlsson, 2008).

A.3.4] Εκχύλιση με μικροκύματα (microwave assisted extraction, MAE)

Η τεχνική της εκχύλισης με μικροκύματα είναι μια συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος και βασίζεται στην θέρμανση του διαλύτη και του δείγματος με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Κατά την εκχύλιση με αυτήν την μέθοδο, διασπώνται οι ασθενείς δεσμοί υδρογόνου και τα ιόντα που υπάρχουν στο διάλυμα διευκολύνουν την διείσδυση του διαλύτη στο δείγμα, αυξάνοντας τη διαλυτότητα των προς ανάλυση ουσιών. Η θέρμανση του δείγματος είναι πιο αποτελεσματική όταν χρησιμοποιείται διαλύτης με μεγάλη διηλεκτρική σταθερά. Σχεδόν κάθε σύστημα διαλυτών μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αυτήν την μέθοδο, αρκεί να περιέχει μια τουλάχιστον μονάδα που να απορροφά μικροκύματα, π.χ. έναν πολικό διαλύτη. Όταν χρησιμοποιείται μη πολικός διαλύτης, το δείγμα θερμαίνεται, χωρίς να αυξηθεί η θερμοκρασία του διαλύτη, γεγονός επιθυμητό στην περίπτωση που οι ενώσεις που θα προσδιοριστούν είναι θερμοευαίσθητες (Möller, Strömberg, & Karlsson, 2008).

Η εκχύλιση με μικροκύματα μπορεί να είναι ανοιχτού ή κλειστού τύπου. Όταν τα δοχεία είναι κλειστού τύπου η θερμοκρασία και η πίεση είναι ελεγχόμενες. Η θερμοκρασία εξαρτάται από την ισχύ των μικροκυμάτων, τον όγκο του διαλύματος και το σημείο ζέσεως του χρησιμοποιούμενου διαλύτη. Οι διαλύτες μπορούν να θερμανθούν πάνω από το σημείο ζέσεώς τους, το οποίο μειώνει τον χρόνο εκχύλισης και αυξάνει την αποτελεσματικότητα της μεθόδου. Τα δείγματα συνήθως τοποθετούνται πάνω σε έναν περιστρεφόμενο δίσκο μέσα σε φούρνο μικροκυμάτων, για να εξασφαλιστεί η ομοιογενής θέρμανσή τους. Πολύ σημαντικό βήμα είναι η ψύξη των δειγμάτων σε θερμοκρασία δωματίου πριν ανοιχτούν τα δοχεία, για να μην υπάρχουν προβλήματα που σχετίζονται με την υψηλή πίεση, στην περίπτωση που στο δείγμα υπάρχουν πτητικές ενώσεις. Όταν χρησιμοποιούνται δοχεία ανοιχτού τύπου, η πίεση στο σύστημα διαλύτη/δείγματος είναι ίση με την ατμοσφαιρική πίεση, οπότε η μέγιστη θερμοκρασία που μπορεί να επιτευχθεί είναι ίση με το σημείο ζέσης του διαλύτη. Σε αυτήν την περίπτωση μπορούν να χρησιμοποιηθούν μεγαλύτεροι όγκοι διαλυτών σε σχέση με τα κλειστού τύπου δοχεία και ο χειρισμός του δείγματος είναι ευκολότερος (Nobrega et.al., 2002, Camacho & Karlsson, 2001).

Βασικό πλεονέκτημα αυτής της εκχύλισης με μικροκύματα είναι ότι μπορούν να αναλυθούν πολλά δείγματα παράλληλα και με την κατάλληλη επιλογή μεθόδου να χρησιμοποιηθούν μικροί όγκοι διαλύτη για κάθε ανάλυση. Παρ'όλα αυτά, ο εξοπλισμός είναι αρκετά ακριβός και σε πολλές περιπτώσεις έχουν αναφερθεί προβλήματα σε σχέση με την επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων (Eskilsson & Bjorklund, 2000, Luque-García & Luque de Castro, 2003).

A.4] Ταυτοποίηση των συστατικών με GC/MS

Η αέρια χρωματογραφία (gas chromatography- GC) είναι μια ιδιαίτερη χρωματογραφική τεχνική με την οποία τα συστατικά ενός μίγματος διαχωρίζονται με συνδυασμό τριών διεργασιών: κατανομή, προσρόφηση και διαφορά του σημείου ζέσεως των συστατικών στην αέρια φάση (Shibamoto, 2003). Στην αέρια χρωματογραφία το δείγμα θερμαίνεται γρήγορα και εξατμίζεται στην είσοδο του συστήματος εισαγωγής. Στη συνέχεια, ρεύμα αδρανούς αερίου (άζωτο, ήλιο ή αργό) μεταφέρει το δείγμα κατά μήκος της στήλης, η οποία περιέχει τη στατική φάση. Τα συστατικά του δείγματος κατανέμονται μεταξύ της κινούμενης αέριας φάσης και της στατικής φάσης (στερεή ή υγρή). Τα μόρια του μίγματος έχουν χαρακτηριστικό μέγεθος, συγγένεια με την ακίνητη φάση και συγκεκριμένο σημείο ζέσεως και έτσι μεταφέρονται μέσω της στήλης με διαφορετικούς χρόνους. Κατά την έξοδό τους οι ουσίες ανιχνεύονται και εμφανίζονται ως κορυφές στον καταγραφέα.

Ο χρόνος κατακράτησης μιας ουσίας (Retention time- t_R) εκφράζει τη συγγένειά της με τη στατική φάση. Όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος κατακράτησης, τόσο μεγαλύτερη είναι η συγγένεια της ουσίας με τη στατική φάση. Η επιφάνεια της κορυφής ενός χρωματογραφήματος είναι ανάλογη με το ποσό της ένωσης που ανιχνεύεται (Kolb & Ettre, 2006).

Η ουσία που εισάγεται στο φασματογράφο μάζας μεταβαίνει στην αέρια φάση με εφαρμογή υψηλού κενού και κατάλληλης θερμοκρασίας. Τότε, μια δέσμη ηλεκτρονίων με μεγάλη κινητική ενέργεια προσπίπτει πάνω στα μόρια της ουσίας που βρίσκονται υπό μορφή ατμού. Τα μόρια αποβάλλουν από ένα ηλεκτρόνιο και μετατρέπονται αρχικά στην αντίστοιχη κατιονική ρίζα που ονομάζεται μοριακό ιόν. Το μοριακό ιόν στη συνέχεια

διασπάται σε διάφορα θραύσματα, που είναι κυρίως ουδέτερα μόρια, κατιόντα και ελεύθερες ρίζες. Αυτά τα πρωτογενή θραύσματα είναι ασταθή και δίνουν νέα θραύσματα. Στη συνέχεια, τα μοριακά ιόντα ευθυγραμμίζονται σε λεπτή δέσμη και επιταχύνονται με εφαρμογή κατάλληλων ηλεκτρικών πεδίων στο χώρο των θραυσμάτων. Τα επιταχυνόμενα ιόντα διέρχονται από ένα ισχυρό μαγνητικό πεδίο, οπότε με την επίδραση δυνάμεων κινούνται σε κυκλική τροχιά με ακτίνα που καθορίζεται από τον λόγο m/z (μάζα/ φορτίο). Το ηλεκτρικό ρεύμα που παράγεται στον ανιχνευτή με διαφορετικό λόγο m/z ενισχύεται και καταγράφεται (Wittkowski & Matissek, 1990).

Ο τετραπολικός αναλυτής μάζας (quadrupole mass analyzer) είναι μια συσκευή με την οποία τα ιόντα μπορούν να διαχωριστούν σύμφωνα με τους λόγους m/z χωρίς την παρουσία μαγνητικού αναλυτή. Αποτελείται από 4 μεταλλικές ράβδους τοποθετημένες παράλληλα έτσι ώστε η δέσμη των ιόντων να διέρχεται από το κέντρο της διάταξης και συνδέονται διαγωνίως ηλεκτρικά μεταξύ τους. Κάθε ζεύγος συνδέεται με τον αντίθετο πόλο πηγής συνεχούς ρεύματος και με ταλαντωτή στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων, ο οποίος εφαρμόζει ένα εναλλασσόμενο δυναμικό. Όταν τα ιόντα εισέλθουν στο σύστημα διαχωρισμού, ταλαντώνονται κατά μήκος του άξονα του τετράπολου με μέγιστο εύρος μικρότερο της απόστασης μεταξύ των κυλίνδρων, εξαιτίας του εναλλασσόμενου δυναμικού. Για δεδομένες παραμέτρους εναλλασσόμενου δυναμικού και συνεχούς ρεύματος, γωνιακής ταχύτητας και εύρους του πεδίου, μόνο τα ιόντα της δεδομένης μάζας μπορούν να περάσουν το τετραπολικό φίλτρο μάζας. Όλα τα άλλα ιόντα που έχουν διαφορετικούς λόγους m/z , θα προσκρούσουν στις μεταλλικές ράβδους, οπότε θα χάσουν το φορτίο τους και απομακρύνονται πλέον ως μόρια .

Η αέρια χρωματογραφία - φασματομετρία μάζας (GC/MS) είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη τεχνική για ανάλυση με υψηλή ευαισθησία των πολύπλοκων μιγμάτων πτητικών και ημιπτητικών ενώσεων. Η τεχνική περιλαμβάνει το χρωματογραφικό διαχωρισμό των συστατικών του μίγματος και τη λήψη ενός φάσματος μαζών για κάθε συστατικό. Το φάσμα μάζας είναι μοναδικό αποτύπωμα κάθε ένωσης, γεγονός που καθιστά δυνατή την ταυτοποίηση κάθε συστατικού ενός μίγματος (Miller, 2005).

Αντικείμενο διδακτορικής διατριβής

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η ανίχνευση και ο ποσοτικός προσδιορισμός χαμηλού μοριακού βάρους (Low Molecular Weight, LMW) προϊόντων αποικοδόμησης σε ανακυκλωμένα πλαστικά υλικά συσκευασίας με εφαρμογή διαφορετικών μεθόδων εκχύλισης καθώς και η συγκριτική αποτίμηση της εκχυλιστικής ικανότητας των μεθόδων αυτών.

Ως ανακυκλωμένα υλικά χρησιμοποιήθηκαν μεμβράνες και φύλλα από:

- πολυαιθυλενοτερεφθαλικό εστέρα (PET),
- πολυαιθυλένιο (PE),
- πολυπροπυλένιο (PP),
- πολυστυρόλιο (PS) και
- πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC).

Οι μέθοδοι εκχύλισης που εφαρμόστηκαν περιλαμβάνουν:

- ❖ υγρή εκχύλιση Soxhlet (με το αυτοματοποιημένο σύστημα Soxtec),
- ❖ μικροεκχύλιση υπερκείμενου χώρου δια της στερεάς φάσης (head-space solid-phase microextraction, HS-SPME),
- ❖ εκχύλιση με υπερήχους (ultrasound assisted extraction, UAE) και
- ❖ εκχύλιση με μικροκύματα (microwave assisted extraction, MAE).

Η ταυτοποίηση και ο ποσοτικός προσδιορισμός των LMW πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της αέριας χρωματογραφίας - φασματομετρίας μάζας (GC/MS).

Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

B.1] ΥΛΙΚΑ

B.1.1] Δείγματα πλαστικών

Για τα πειράματα προσδιορισμού των προϊόντων αποικοδόμησης σε πλαστικά υλικά συσκευασίας που προέρχονται από ανακύκλωση, χρησιμοποιήθηκαν πελλέτες από πέντε διαφορετικά είδη πλαστικών: πολυαιθυλενοτερεφθαλικό εστέρα (PET), πολυαιθυλένιο (PE), πολυπροπυλένιο (PP), πολυστυρόλιο (PS) και πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC). Χρησιμοποιήθηκαν ανακυκλωμένα πλαστικά δείγματα, καθώς και παρθένα πλαστικά για την ανάπτυξη των μεθόδων και τη σύγκριση των αποτελεσμάτων. Όλα τα δείγματα προέρχονται από Ελληνικές βιομηχανίες.

B.1.2] Αντιδραστήρια και γυαλικά

Για τα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν τα εξής αντιδραστήρια:

- ✓ Κυκλοεξάνιο (C_6H_{12}) με σ.ζ. $80,7^{\circ}C$
- ✓ Ισοπροπανόλη (C_3H_8O) με σ.ζ. $82,5^{\circ}C$
- ✓ p- ξυλόλιο (C_8H_{10}) με σ.ζ. $138,5^{\circ}C$
- ✓ Χλωριούχο νάτριο (NaCl)
- ✓ δις απεστεγμένο νερό

Όλες οι χημικές ουσίες ήταν αναλυτικού βαθμού και αγοράστηκαν από την Merck (Darmstadt-Germany).

Χρησιμοποιήθηκαν επίσης ογκομετρικές φιάλες των 10 και 100 ml, καθώς και γυάλινα φιαλίδια όγκου 10 και 20 ml με βιδωτό πώμα και γυάλινα φιαλίδια των 10 ml με septa που αγοράστηκαν από την Supelco (USA).

B.2] ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ

Εφαρμόστηκαν τρεις μέθοδοι εκχύλισης με διαλύτες: η υγρή εκχύλιση Soxhlet, εκχύλιση με υπερήχους και μικροκύματα, καθώς και η μικροεκχύλιση υπερκείμενου χώρου δια της στερεάς φάσης, οι οποίες περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω. Αρχικά, έγινε ανάπτυξη της μεθόδου εκχύλισης, χρησιμοποιώντας ως πλαστικό δείγμα το παρθένο πολυαιθυλένιο. Οι παράγοντες που εξετάζονται για τη βελτιστοποίηση των συνθηκών εκχύλισης είναι η ποσότητα του δείγματος, ο όγκος του χρησιμοποιούμενου διαλύτη, η ταυτότητα του διαλύτη, η θερμοκρασία και οι χρόνοι εκχύλισης και άλλοι παράγοντες, ανάλογα με την χρησιμοποιούμενη μέθοδο εκχύλισης. Τα προϊόντα αποικοδόμησης των πλαστικών υλικών ταυτοποιήθηκαν με συνδυασμό αέριας χρωματογραφίας και φασματομετρίας μάζας (gas chromatography/ mass spectrometry, GC/MS), εφαρμόζοντας το ίδιο θερμοκρασιακό πρόγραμμα για τις υγρές εκχυλίσεις.

B.2.1] Εκχύλιση με υπερήχους (UAE)

Περίπου 0,5 g από κάθε είδος πλαστικού ζυγίστηκαν και τοποθετήθηκαν σε φιαλίδια των 20 ml και προστέθηκαν 10 ml διαλύτη κυκλοεξανίου/ ισοπροπανόλης σε αναλογία 75:25. Τα φιαλίδια τοποθετήθηκαν σε λουτρό υπερήχων σε διάφορες θερμοκρασίες, μεταξύ 30 και 60°C και για διαφορετικά χρονικά διαστήματα, από 30 μέχρι 60 λεπτά. Μετά την εκχύλιση, το διάλυμα διηθήθηκε με τη βοήθεια σύριγγας εφοδιασμένης με φίλτρο με μέγεθος πόρων 0,2 μm. Στη συνέχεια, το εκχύλισμα εξατμίστηκε μέχρι ξηρού με άζωτο και έγινε επαναδιάλυση με τον διαλύτη σε τελικό όγκο 2 ml. Τα δείγματα αποθηκεύτηκαν στην κατάψυξη σε φιαλίδια με βιδωτό πώμα μέχρι να αναλυθούν. Τέλος, σε 450 μl του εκχυλίσματος προστέθηκαν 50 μl εσωτερικού προτύπου p-ξυλόλιο συγκέντρωσης 1 ppm και 1 μl του διαλύματος εισήχθη στον αέριο χρωματογράφο.

Το λουτρό υπερήχων που χρησιμοποιήθηκε είναι το Elmasonic S 10H της εταιρείας Elma (Γερμανία) και φαίνεται στο *σχήμα 17*. Έχει ισχύ 90 W και συχνότητα 50/60 Hz.



Σχήμα 17. Συσκευή υπερήχων

B.2.1.1] Αεριοχρωματογραφική ανάλυση GC/MS

Οι μικρού μοριακού βάρους ενώσεις των πλαστικών δειγμάτων ταυτοποιήθηκαν με τη χρήση συνδυασμού αέριας χρωματογραφίας - φασματομετρίας μάζας (GC/MS). Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από αέριο χρωματογράφο HP-6890 (Hewlett-Packard, Wilmington, DE, ΗΠΑ), εφοδιασμένο με φασματογράφο μάζας HP-5973 και εικονίζεται στο *σχήμα 18*.

Το δείγμα εισάγεται σε τριχοειδή στήλη χρωματογραφίας μέσω θερμαινόμενου συστήματος εισαγωγής GC και στη συνέχεια διαχωρίζεται με κατανομή των συστατικών του μεταξύ της κινούμενης αέριας φάσης και της στατικής φάσης. Τα συστατικά οδεύουν προς το χρωματογράφο μάζας, όπου ιονίζονται με κρούση ηλεκτρονίων. Τα ιόντα διαχωρίζονται σύμφωνα με το λόγο m/z με τετραπολικό φίλτρο μάζας και ενισχύονται από έναν πολλαπλασιαστή ηλεκτρονίων. Το αποτέλεσμα είναι ένα συνολικό χρωματογράφημα που δίνει την αφθονία του ιόντος σε συνάρτηση με τον χρόνο.



Σχήμα 18. Συσκευή αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας

Για την ανάλυση έγιναν δοκιμές σε τρεις αεριοχρωματογραφικές στήλες, μια πολική (INNOWAX), μια μη πολική (DB5-MS) και μια επίσης μη πολική μικρότερου μήκους (HP5-MS). Η τελευταία ήταν αυτή που επιλέχθηκε τελικά για την διεξαγωγή των πειραμάτων και για την λήψη των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι εξής παράμετροι:

Αεριοχρωματογραφικές συνθήκες για την στήλη HP5-MS

- Στήλη: μη πολική τριχοειδής HP5-MS, 5% Phenyl Methyl Siloxane, μήκους 30 m, εσωτερικής διαμέτρου 250 μm , με πάχος μεμβράνης 0,25 μm (της εταιρείας Hewlett-Packard).
- Θερμοκρασία εισαγωγέα: 270°C.
- Τρόπος έγχυσης: ενιόμενος όγκος=1 μl με split ratio 10:1 και με ρυθμό ροής 19,1 ml/min.

- Θερμοκρασιακό πρόγραμμα: αρχική θερμοκρασία 50°C, παραμονή για 1min, αύξηση θερμοκρασίας με ρυθμό 8°C / min μέχρι τους 150°C, αύξηση θερμοκρασίας με ρυθμό 5°C / min μέχρι τους 270°C και παραμονή για 20 min.
- Φέρον αέριο: ήλιο με ρυθμό ροής 1,0 ml/min.
- Μάζες σάρωσης: 29-550.
- Καθυστέρηση διαλύτη (solvent delay): 3,4 min

Μετά την ολοκλήρωση του θερμοκρασιακού προγράμματος λαμβάνεται το χρωματογράφημα. Σε κάθε κορυφή αντιστοιχεί μια ένωση η οποία ταυτοποιείται με τη βοήθεια της βιβλιοθήκης φασμάτων μάζας Wiley 275 L, καθώς και με τους δείκτες Kovats. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ουσιών έγινε με τη χρήση του εσωτερικού προτύπου p- ξυλόλιο (συγκέντρωσης 1 ppm).

B.2.2] Υγρή εκχύλιση Soxhlet (Soxtec)

Περίπου 1, 2 και 4 g από κάθε είδος πλαστικού ζυγίστηκαν σε ειδικά φυσίγγια και προστέθηκαν 20, 30, 40 και 50 ml διαλύτη κυκλοεξανίου / ισοπροπανόλης σε αναλογία 75:25. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν στην αυτοματοποιημένη συσκευή εκχύλισης Soxtec (σχήμα 19), η οποία περιλαμβάνει τρία στάδια εκχύλισης, όπως απεικονίζονται στο σχήμα 20, και εφαρμόστηκαν διαφορετικές θερμοκρασίες (140, 160 και 180 °C) και χρονικά διαστήματα:

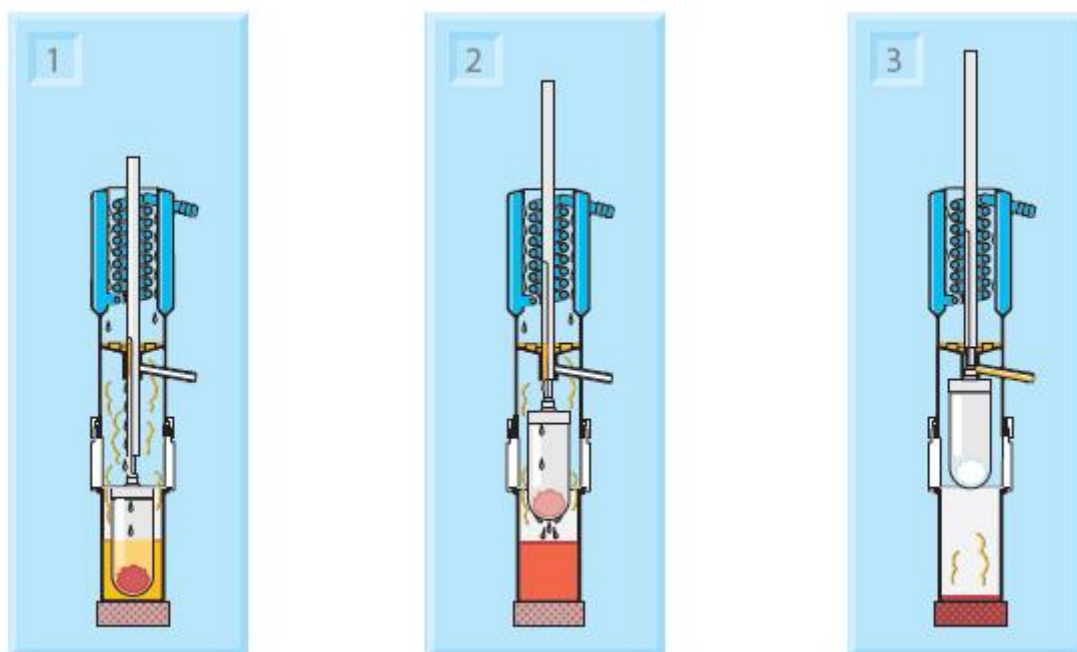
- 1) το στάδιο της εκχύλισης (immersion), όπου γίνεται εμβύθιση του δείγματος στον διαλύτη για 40 και 60 λεπτά,
- 2) το στάδιο της έκπλυσης (washing), όπου το δείγμα είναι πάνω από τον διαλύτη και το δείγμα εκπλένεται με τον διαλύτη ο οποίος υγροποιείται κατά την ψύξη του για 20 λεπτά και
- 3) το στάδιο της ανάκτησης (recovery), όπου έγινε συλλογή του εκχυλίσματος για 10 ή 20 λεπτά.



Σχήμα 19. Συσκευή εκχύλισης Soxtec τριών θέσεων.

Μετά την εκχύλιση, το διάλυμα διηθήθηκε με τη βοήθεια σύριγγας εφοδιασμένης με φίλτρο με μέγεθος πόρων 0,2 μm . Στη συνέχεια, το εκχύλισμα εξατμίστηκε μέχρι ξηρού σε περιστροφικό εξατμιστήρα και έγινε επαναδιάλυση με τον διαλύτη σε τελικό όγκο 5 ml. Τα δείγματα αποθηκεύτηκαν στην κατάψυξη σε φιαλίδια με βιδωτό πώμα μέχρι να αναλυθούν. Τέλος, σε 450 μl του εκχυλίσματος προστέθηκαν 50 μl εσωτερικού προτύπου ρ -ξυλόλιο συγκέντρωσης 1 ppm και 1 μl του διαλύματος εισήχθη στον αέριο χρωματογράφο. Οι αεριοχρωματογραφικές συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν περιγράφηκαν αναλυτικά στην παράγραφο B.2.1.1.

Η συσκευή εκχύλισης Soxtec που χρησιμοποιήθηκε (σχήμα 19) είναι η SER148 Solvent Extraction Unit τριών θέσεων της εταιρείας Velp Scientifica (Ιταλία). Έχει ισχύ 500 W και συχνότητα 50/60 Hz.



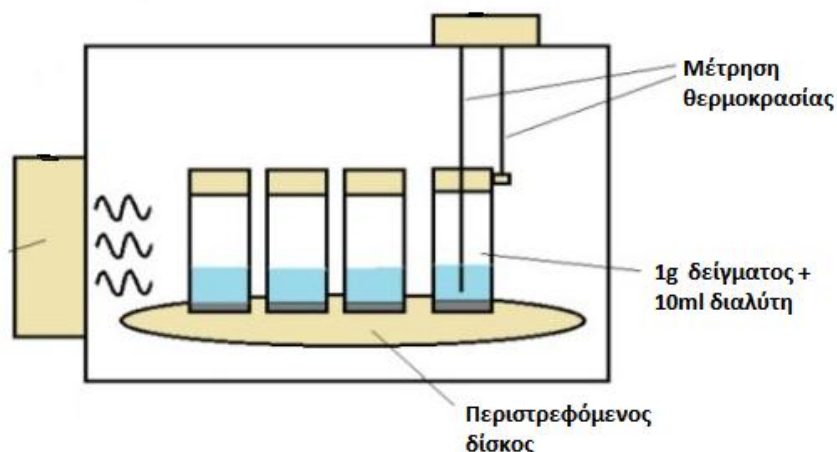
- 1) Εκχύλιση: Γρήγορη διαλυτοποίηση σε διαλύτη που βράζει
- 2) Έκπλυση: αποτελεσματική απομάκρυνση της διαλυτής ύλης που απομένει
- 3) Ανάκτηση: αυτόματη συλλογή του διαλύτη

Σχήμα 20. Απεικόνιση των σταδίων εκχύλισης με την συσκευή Soxtec

B.2.3] Εκχύλιση με μικροκύματα (ΜΑΕ)

Περίπου 1g από κάθε είδος πλαστικού ζυγίστηκε και τοποθετήθηκε σε φιαλίδια των 20 ml και προστέθηκαν 10 ml διαλύτη κυκλοεξανίου/ ισοπροπανόλης σε αναλογία 75:25. Τα φιαλίδια τοποθετήθηκαν σε φούρνο μικροκυμάτων για διαφορετικά χρονικά διαστήματα, από 5 μέχρι 60 λεπτά. Επίσης έγιναν δοκιμές όσον αφορά στην ισχύ του φούρνου μικροκυμάτων (90, 360 και 600 W). Στη συνέχεια, το εκχύλισμα εξατμίστηκε μέχρι ξηρού σε περιστροφικό εξατμιστήρα και έγινε επαναδιάλυση με τον διαλύτη σε τελικό όγκο 5 ml. Μετά την εκχύλιση, το διάλυμα διηθήθηκε με τη βοήθεια σύριγγας εφοδιασμένης με φίλτρο με μέγεθος πόρων 0,2 μm . Σε 450 μl του εκχυλίσματος προστέθηκαν 50 μl εσωτερικού προτύπου p-ξυλόλιο συγκέντρωσης 1 ppm και 1 μl του

διαλύματος εισήχθη στον αέριο χρωματογράφο. Οι αεριοχρωματογραφικές συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν περιγράφηκαν αναλυτικά στην παράγραφο Β.2.1.1. Η σχηματική αναπαράσταση της εκχύλισης με μικροκύματα φαίνεται στο *σχήμα 21*.



Σχήμα 21. Σχηματική αναπαράσταση της εκχύλισης με μικροκύματα.

Β.2.4] Μικροεκχύλιση υπερκείμενου χώρου δια της στερεάς φάσης (HS-SPME)

Για τον προσδιορισμό των πτητικών ενώσεων που υπάρχουν στα πολυμερικά υλικά έγινε δειγματοληψία του κορεσμένου υπερκείμενου χώρου πάνω από καθαρό πλαστικό δείγμα, καθώς και μετά από την χρήση διαλύματος χλωριούχου νατρίου. Στην πρώτη περίπτωση, ζυγίστηκαν 0,5 g πλαστικού δείγματος τα οποία τοποθετήθηκαν σε γυάλινα φιαλίδια όγκου 10 ml, τα οποία σφραγίστηκαν με πώματα εφοδιασμένα με κατάλληλα septum. Ακολούθησε θέρμανση κάθε φιαλιδίου σε κατάλληλη θερμαντική συσκευή με μαγνητική ανάδευση στους 40, 50, 60, 70, 80 και 90°C για 15, 20 και 30 min, μέχρι να επέλθει ισορροπία μεταξύ του δείγματος και της υπερκείμενης φάσης. Στη συνέχεια η ίνα, με την συσκευή μικροεκχύλισης στερεάς φάσης τοποθετήθηκε στην υπερκείμενη φάση τρυπώντας το septum του φιαλιδίου. Η ίνα παρέμεινε στον υπερκείμενο χώρο του προς ανάλυση δείγματος (περίπου στο μέσο του) για 15, 20 και 30 min με θέρμανση

στους 40, 50, 60, 70, 80 και 90°C μέχρι να επέλθει ισορροπία μεταξύ της ίνας και της υπερκείμενης φάσης. Τέλος, η ίνα μεταφέρθηκε στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου, ώστε να επιτευχθεί θερμική εκρόφηση των πτητικών ενώσεων και διαχωρισμός τους με συγκεκριμένο θερμοκρασιακό πρόγραμμα. Η ίνα παρέμεινε στην είσοδο έγχυσης για 10 min. Η κάθε ανάλυση επαναλήφθηκε εις τριπλούν. Τα παραπάνω στάδια της ανάλυσης, μετά από την βελτιστοποίηση των συνθηκών εκχύλισης, φαίνονται στο *σχήμα 22* (Selli, Cabaroğlu, & Canbas, 2004, Pellati et. al., 2005).

Αφού έγινε βελτιστοποίηση της θερμοκρασίας και των χρόνων εκχύλισης, έγιναν δοκιμές όσον αφορά στην προσθήκη άλατος και όχι καθαρού πλαστικού δείγματος. Η προσθήκη διαλύματος κάποιου άλατος χρησιμοποιείται συχνά σε αυτή την τεχνική, κυρίως σε αναλύσεις υπερκείμενου χώρου (headspace), καθώς αυξάνει την ιονική ισχύ επηρεάζοντας τον συντελεστή κατανομής ανάμεσα στο διάλυμα και τον υπερκείμενο χώρο.

Έτσι, σε γυάλινα φιαλίδια των 10 ml ζυγίστηκαν 0,5 g πλαστικού δείγματος και προστέθηκαν 2,5 ml κορεσμένου διαλύματος NaCl 30% και μαγνητάκι. Αφού σφραγίστηκαν, ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω. Δηλαδή τοποθετήθηκαν σε κατάλληλη θερμαντική συσκευή με μαγνητική ανάδευση στους 80°C για 20 min και στη συνέχεια η ίνα, με την συσκευή μικροεκχύλισης στερεάς φάσης τοποθετήθηκε στην υπερκείμενη φάση, παρέμεινε στον υπερκείμενο χώρο του προς ανάλυση δείγματος (περίπου στο μέσο του) για 20 min με θέρμανση στους 80°C και υπό ανάδευση. Τέλος, μεταφέρθηκε στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου και έγινε η λήψη των αντίστοιχων χρωματογραφημάτων.

Για την μελέτη των πτητικών συστατικών στα δείγματα των πλαστικών χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω ίνες: 1) πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο (PDMS) με πάχος 100μm και 2) Carboxen/ πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο (CAR/PDMS) με πάχος 75 μm.

Οι ίνες πριν από την χρήση τους εξισορροπήθηκαν σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή. Συγκεκριμένα, η ίνα PDMS με πάχος 100 μm τοποθετήθηκε για 0,5 h στον εγχυτή του αέριου χρωματογράφου στους 250°C, ενώ η CAR/PDMS με πάχος 75 μm τοποθετήθηκε για 1 h στους 300°C. Οι ίνες πάντοτε πριν την χρησιμοποίησή τους στον

υπερκείμενο χώρο των προς ανάλυση δειγμάτων καθαρίζονταν (blank analysis), για την πλήρη απομάκρυνση των προσροφημένων ουσιών με την τοποθέτησή τους για 15 min στον αέριο χρωματογράφο και χρήση της κατάλληλης μεθόδου. Η διαδικασία του καθαρισμού των ινών επαναλαμβάνεται έως ότου στα χρωματογραφήματα που λαμβάνονται να μην εμφανίζονται κορυφές που να οφείλονται σε προσροφημένες ουσίες.

Αεριοχρωματογραφικές συνθήκες για την στήλη HP5-MS

- Στήλη: μη πολική τριχοειδής HP5-MS, 5% Phenyl Methyl Siloxane, μήκους 30 m, εσωτερικής διαμέτρου 250 μm , με πάχος μεμβράνης 0,25 μm (της εταιρείας Hewlett-Packard).
- Θερμοκρασία εισαγωγέα: 240°C.
- Τρόπος έγχυσης: splitless.
- Θερμοκρασιακό πρόγραμμα: αρχική θερμοκρασία 50°C, παραμονή για 2min, αύξηση θερμοκρασίας με ρυθμό 10°C / min μέχρι τους 250°C και παραμονή για 10 min.
- Φέρον αέριο: ήλιο με ρυθμό ροής 1,2 ml/min.
- Μάζες σάρωσης: 29-550.

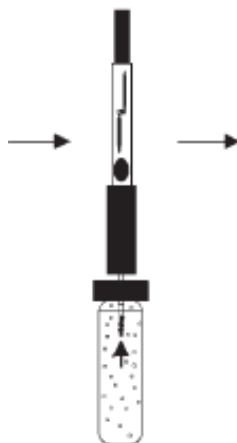
Μετά την ολοκλήρωση του θερμοκρασιακού προγράμματος λαμβάνεται το χρωματογράφημα. Σε κάθε κορυφή αντιστοιχεί μια ένωση η οποία ταυτοποιείται με τη βοήθεια της βιβλιοθήκης φασμάτων μάζας Wiley 275 L, καθώς και με τους δείκτες Kovats. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ουσιών έγινε με τη χρήση του εσωτερικού προτύπου p- ξυλόλιο (συγκέντρωσης 1 ppm).

Διαδικασία προσρόφησης

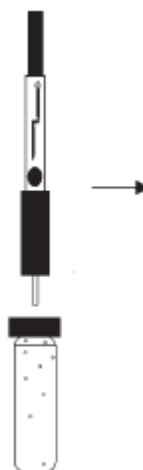
Τρύπημα
septum του
φιαλιδίου.



Έκθεση της ίνας
στον υπερκείμενο
χώρο. Προσρόφηση
πτητικών ουσιών.



Εισαγωγή της ίνας
στην βελόνα και
απομάκρυνση της SPME.

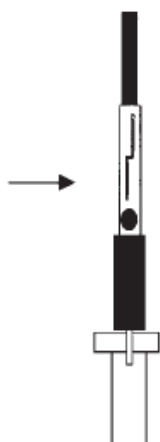


0,5 g δείγματος
(+ 2,5 ml NaCl 30%)
+ μαγνητάκι.
Θέρμανση στους
80°C για 20 min

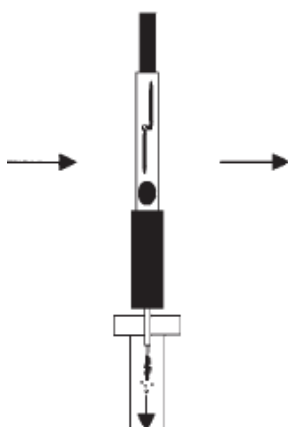
Θέρμανση στους
80°C για 20min

Διαδικασία εκρόφησης

Εισαγωγή της βελόνας
Στον εισαγωγέα του GC.



Έκθεση της ίνας/
Εκρόφηση των
προσροφημένων
πτητικών ουσιών.



Εισαγωγή της ίνας
στην βελόνα και
απομάκρυνση της
SPME.

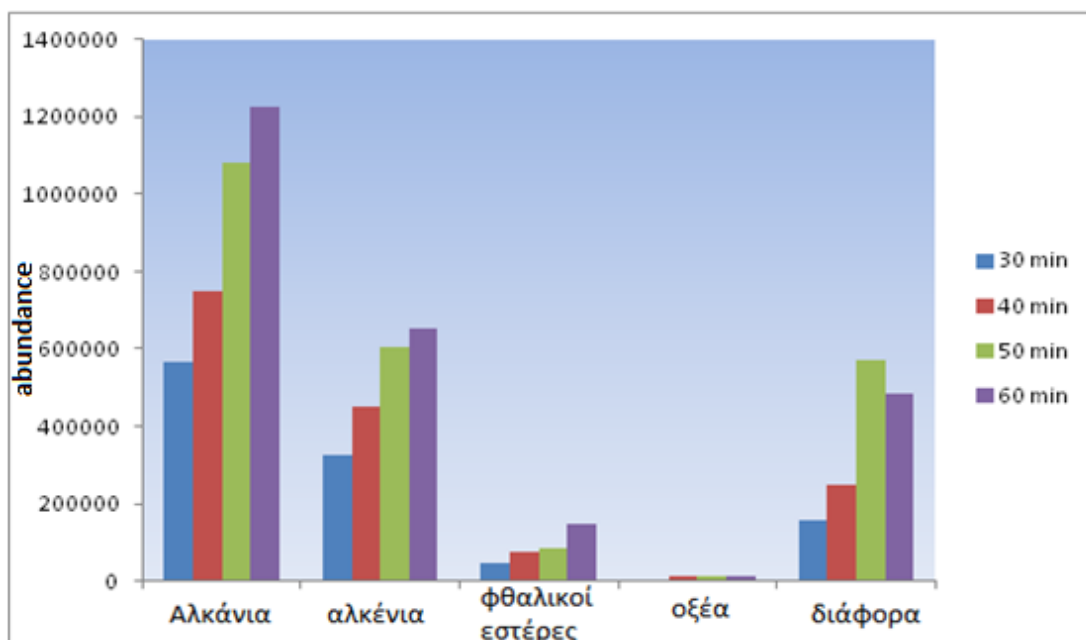


Σχήμα 22. Στάδια ανάλυσης για τον προσδιορισμό των πτητικών συστατικών με μικροεκχύλιση στερεάς φάσης

Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

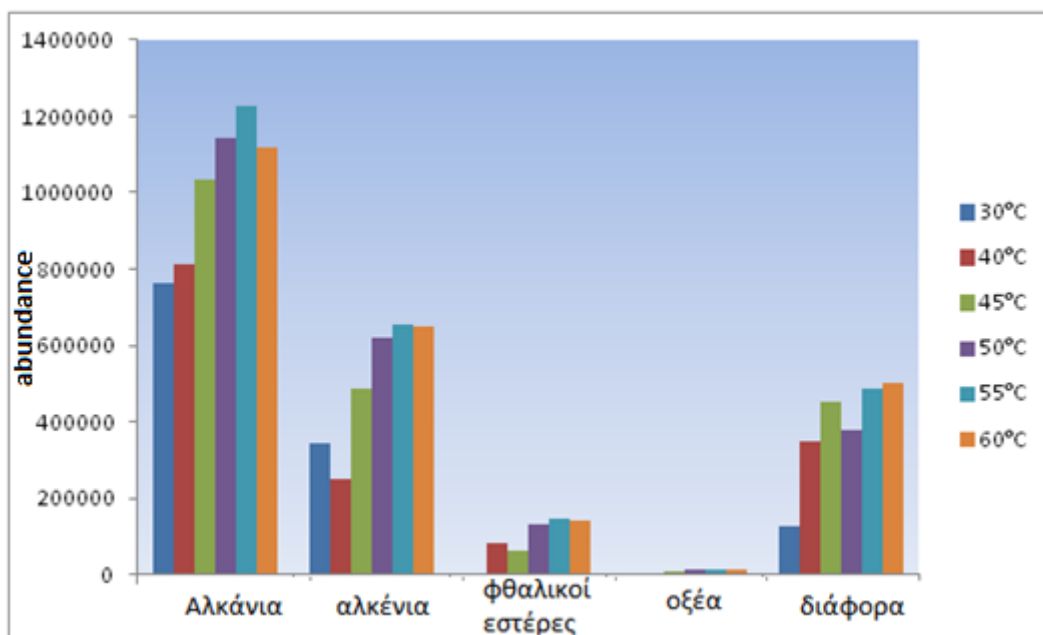
Γ.1] Ταυτοποίηση και ποσοτικός προσδιορισμός προϊόντων αποικοδόμησης με την μέθοδο της εκχύλισης με υπερήχους (UAE)

Για τον προσδιορισμό των προϊόντων αποικοδόμησης στα πλαστικά υλικά συσκευασίας, αρχικά έγινε βελτιστοποίηση των συνθηκών εκχύλισης. Αρχικά έγινε η κατάλληλη επιλογή διαλύτη εκχύλισης. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε μίγμα διαλυτών κυκλοεξανίου/ ισοπροπανόλης σε αναλογία 75:25. Από αντίστοιχες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σε πολυμερικά υλικά, έχει βρεθεί ότι τα συστήματα διαλυτών που αποτελούνται από πολικούς και μη πολικούς διαλύτες, σε διάφορες αναλογίες, δίνουν καλύτερα αποτελέσματα εκχύλισης (Möller, Strömberg, & Karlsson, 2008). Συνήθως, αποφεύγονται οι διαλύτες που περιέχουν χλώριο και άλλοι καρκινογόνοι διαλύτες όπως το διχλωρομεθάνιο. Η ακετόνη είναι επίσης ένας διαλύτης που χρησιμοποιείται συχνά, αλλά δημιουργεί προβλήματα επειδή εξατμίζεται πολύ γρήγορα (Camacho & Karlsson, 2001). Έτσι, επιλέχθηκε το κυκλοεξάνιο ως μη πολικός διαλύτης γιατί έχει καλή ικανότητα διόγκωσης των πολυμερών και η ισοπροπανόλη ως πολικός διαλύτης, για την εκχύλιση πολικών ενώσεων και επειδή δεν διαλύει τα πολυμερικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν.



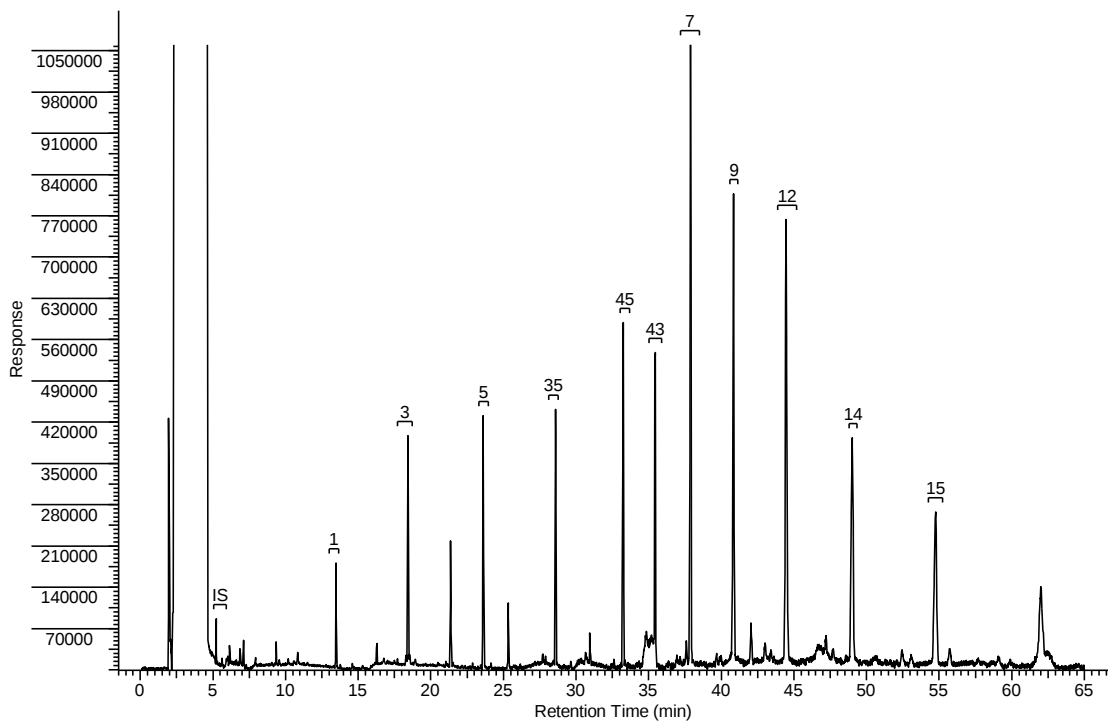
Σχήμα 23. Βελτιστοποίηση του χρόνου εκχύλισης.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές στον χρόνο και την θερμοκρασία εκχύλισης, σε δείγματα παρθένου πολυαιθυλενίου. Συγκεκριμένα, εξετάστηκαν χρόνοι εκχύλισης 30, 40, 50 και 60 min, σε συνδυασμό με θερμοκρασίες εκχύλισης 30, 35, 40, 45, 50, 55 και 60°C, όπως παρουσιάζονται στα *σχήματα 23 και 24*. Τα καλύτερα αποτελέσματα ελήφθησαν όταν η εκχύλιση πραγματοποιήθηκε στους 55°C για μια ώρα.

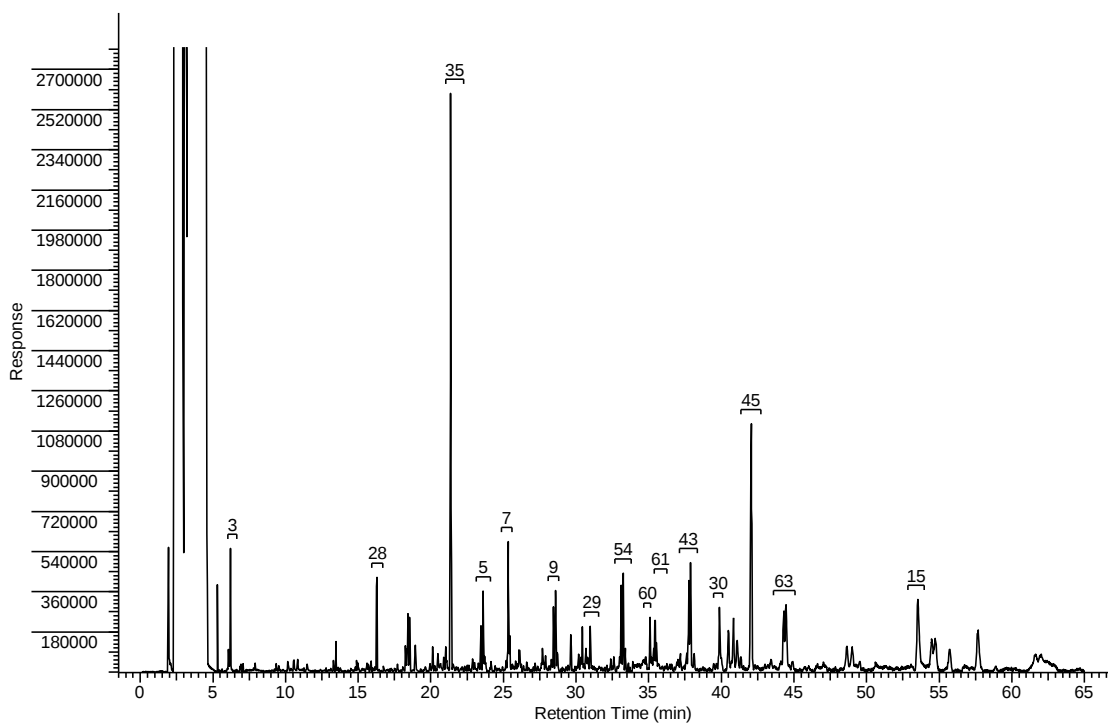


Σχήμα 24. Βελτιστοποίηση της θερμοκρασίας εκχύλισης.

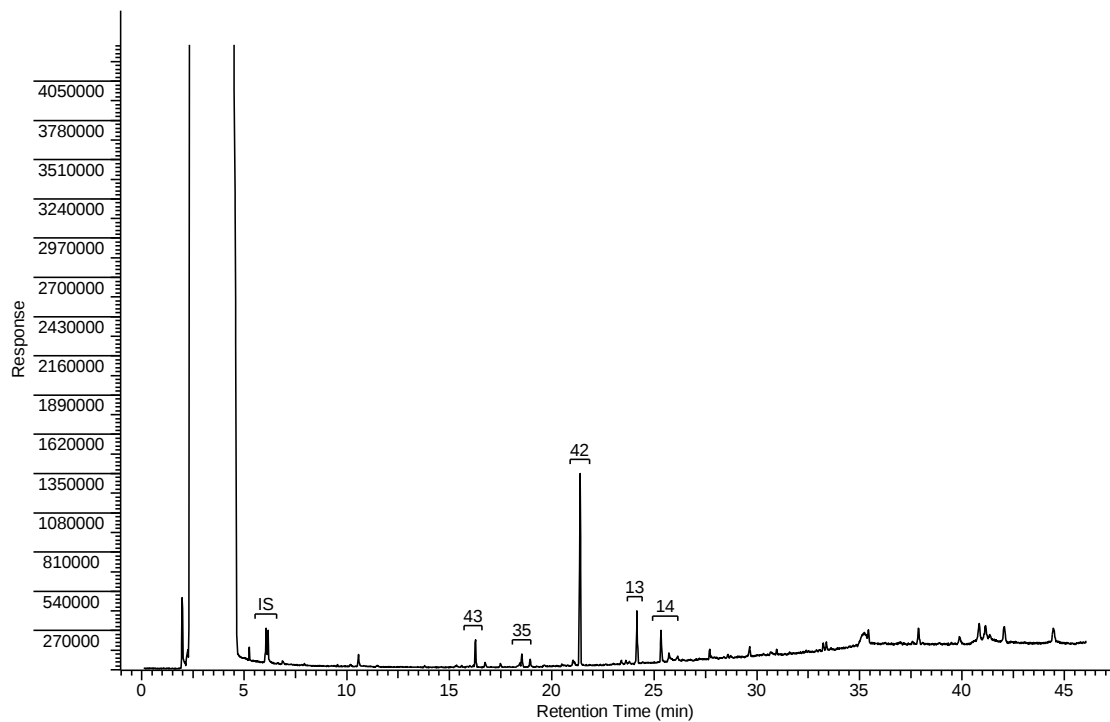
Αντιπροσωπευτικά χρωματογραφήματα για τα παρθένα και τα ανακυκλωμένα πλαστικά απεικονίζονται στα *σχήματα 25-34*. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ενώσεων έγινε με τη μέθοδο του εσωτερικού προτύπου, όπως αναφέρθηκε στο πειραματικό μέρος. Οι συγκεντρώσεις των ταυτοποιημένων ενώσεων παρουσιάζονται στον *Πίνακα 4* και εκφράζονται σε mg/kg. Οι αριθμοί των ενώσεων στα χρωματογραφήματα συμπίπτουν με την αρίθμηση των ενώσεων στον *Πίνακα 4*. Επιπλέον, προσδιορίστηκαν και οι δείκτες Kovats με χρήση πρότυπου μείγματος αλκανίων που έχουν στην ανθρακική αλυσίδα από 8 μέχρι 20 άτομα άνθρακα. Οπότε, για τις ενώσεις που εκλύονται στο χρωματογράφημα μετά από το εικοσάνιο, δεν ήταν εφικτός ο πειραματικός προσδιορισμός του δείκτη Kovats και η ταυτοποίηση των ενώσεων αυτών πραγματοποιήθηκε μόνο με τη βοήθεια της βιβλιοθήκης μάζας Wiley και από τους αντίστοιχους χρόνους κατακράτησης.



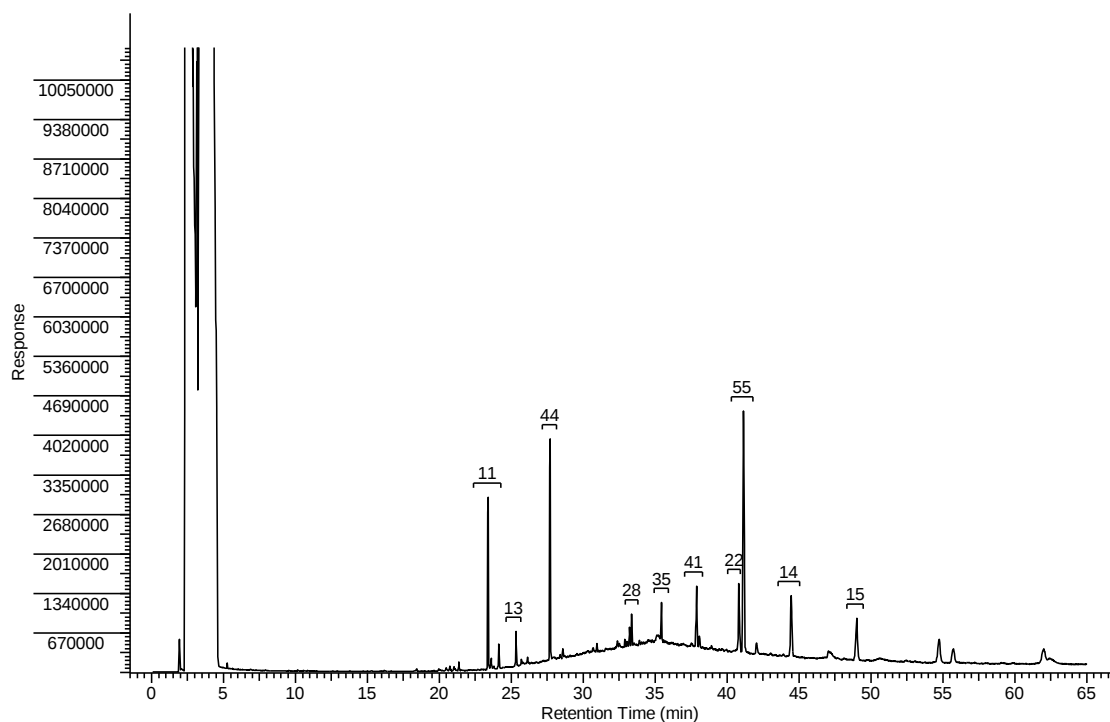
Σχήμα 25. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε παρθένο ΡΕ με UAE.



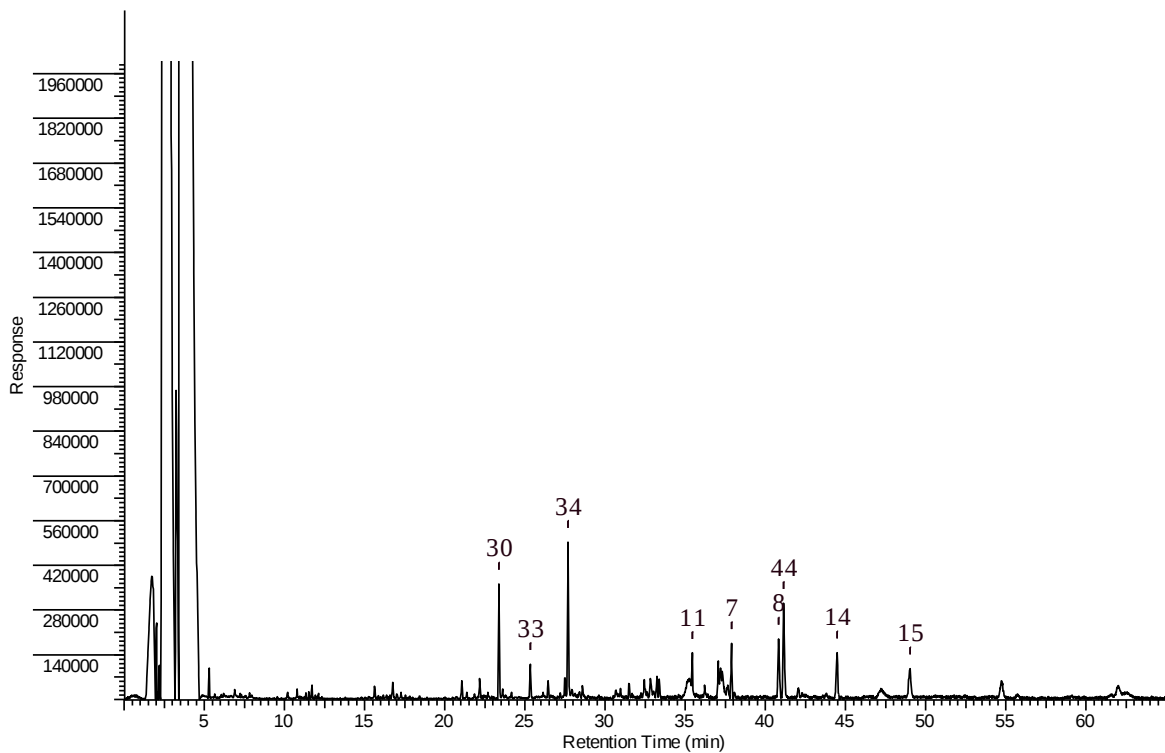
Σχήμα 26. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε ανακυκλωμένο ΡΕ με UAE.



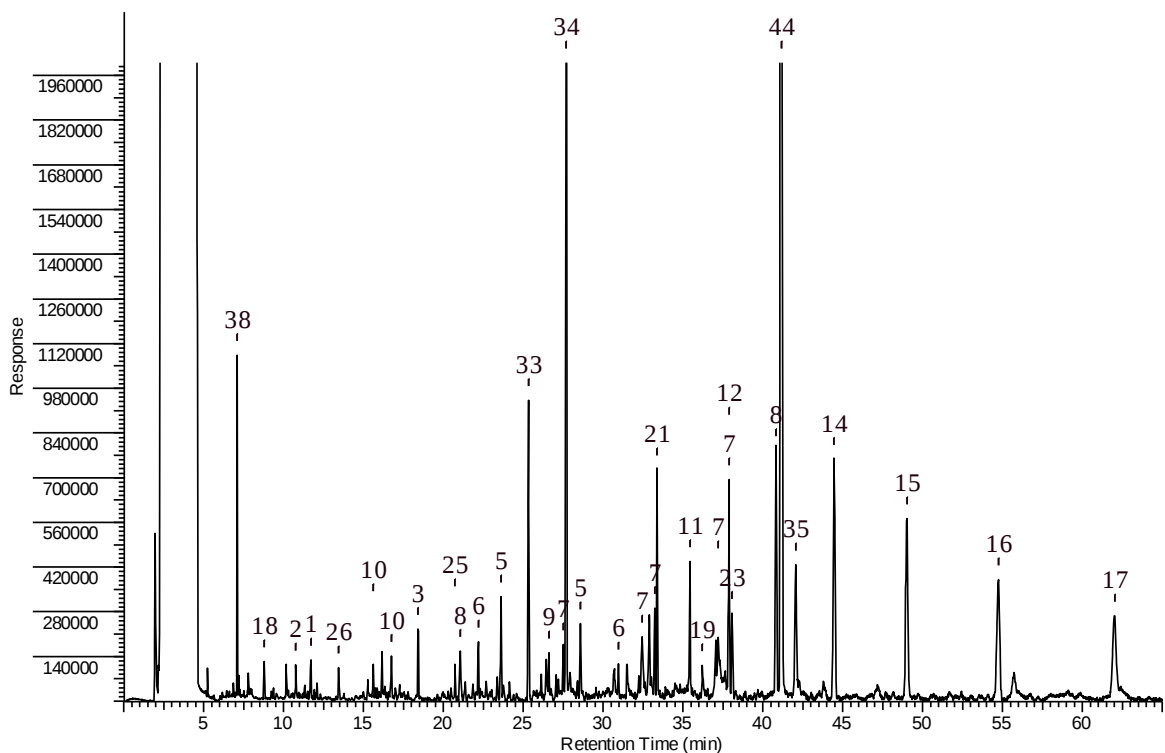
Σχήμα 27. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε παρθένο PET με UAE.



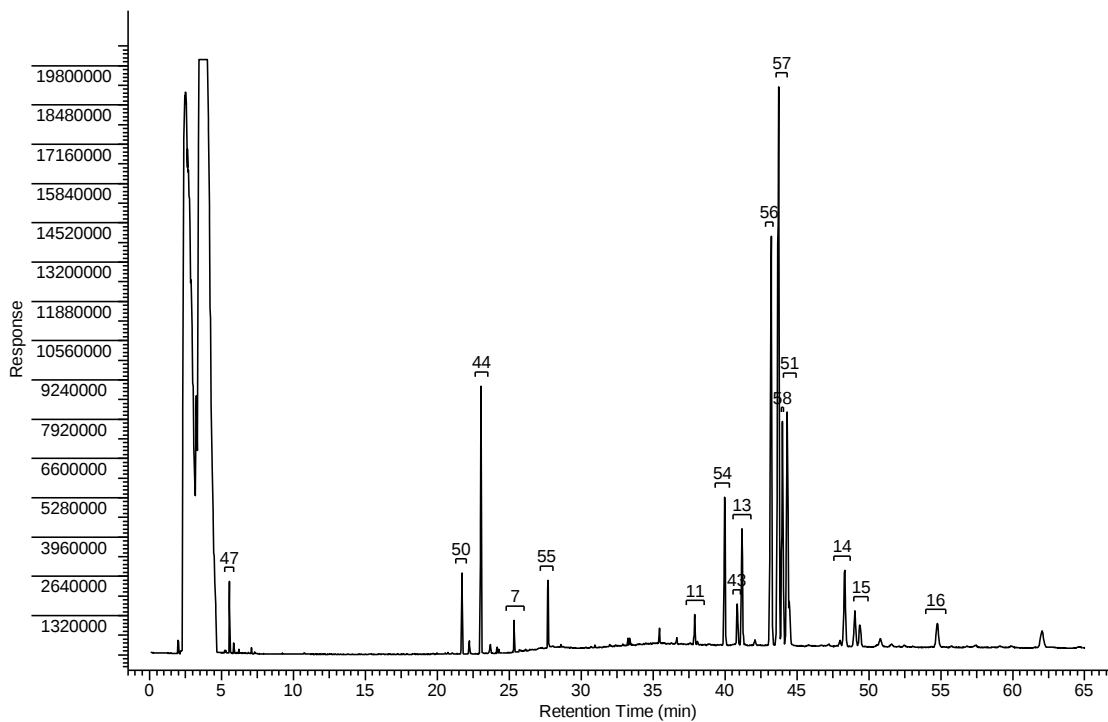
Σχήμα 28. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε ανακυκλωμένο PET με UAE.



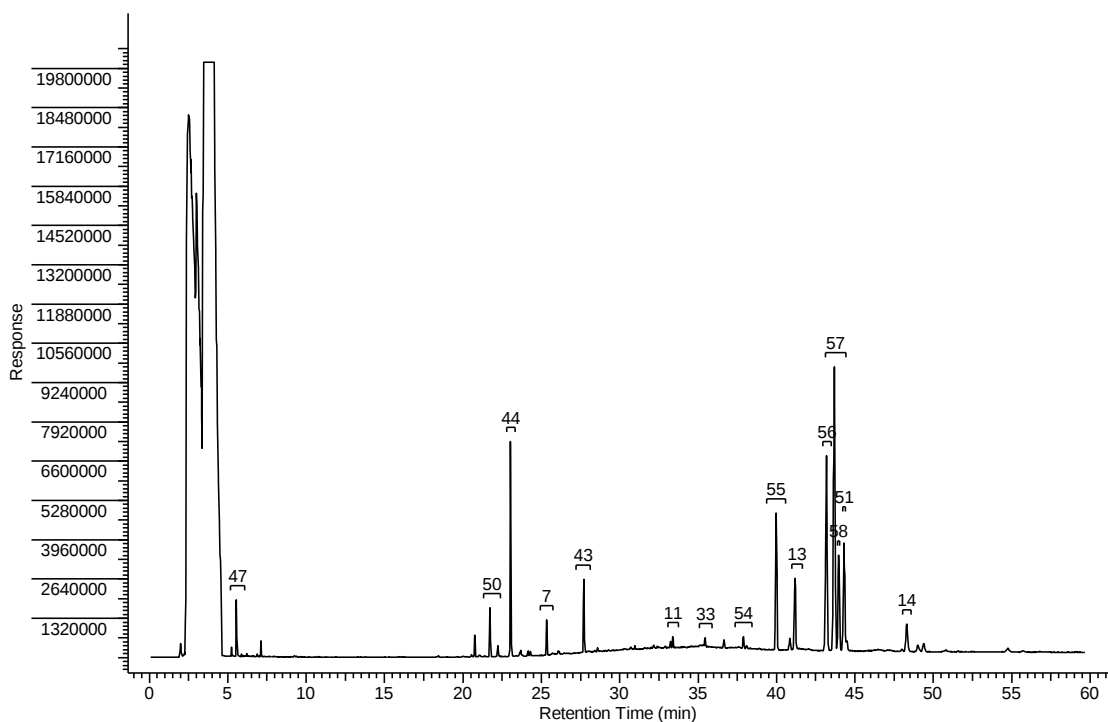
Σχήμα 29. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε παρθένο PP με UAE.



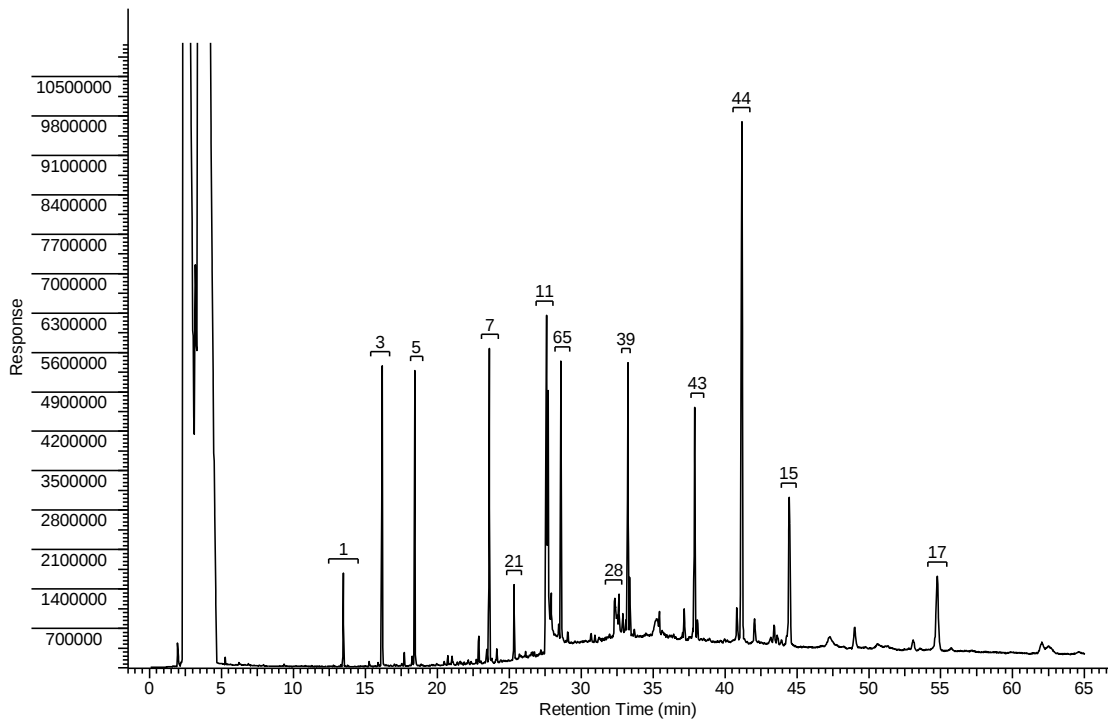
Σχήμα 30. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε ανακυκλωμένο PP με UAE.



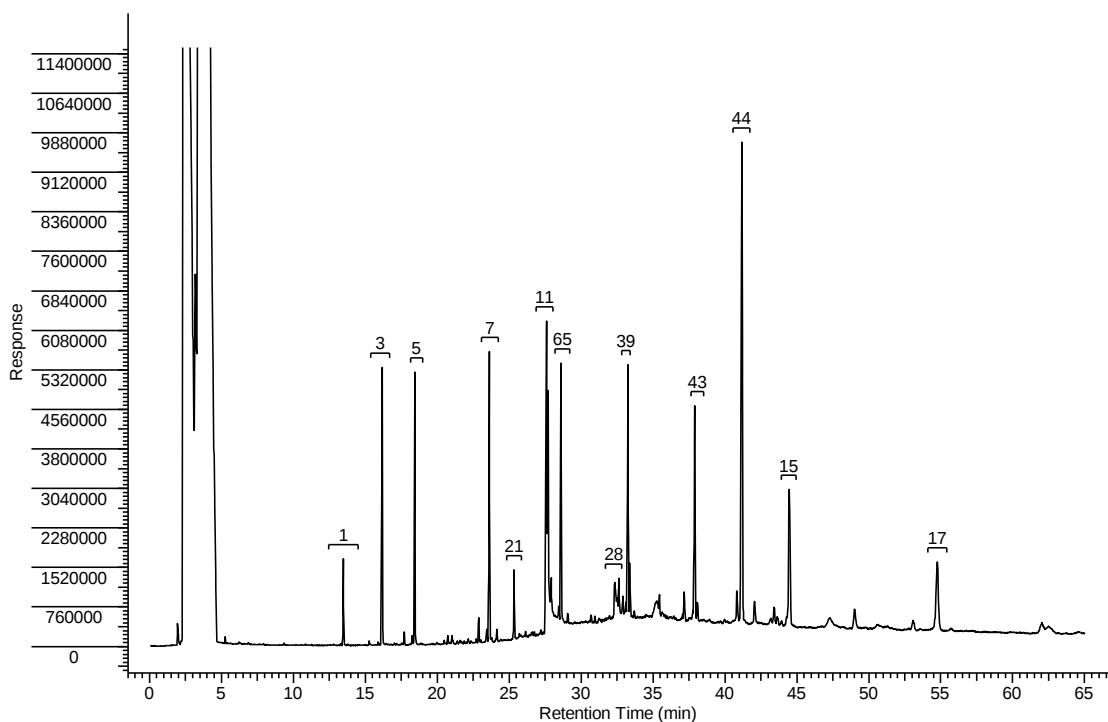
Σχήμα 31. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε παρθένο PS με UAE.



Σχήμα 32. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε ανακυκλωμένο PS με UAE.



Σχήμα 33. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε παρθένο PVC με UAE.



Σχήμα 34. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε ανακυκλωμένο PVC με UAE.

Πίνακας 4. Συγκεντρώσεις των ενώσεων που προσδιορίστηκαν με UAE σε παρθένα και ανακυκλωμένα δείγματα πλαστικών και θεωρητικοί και πειραματικά προσδιορισμένοι δείκτες Konats.

α/α	Ενώσεις	Παρθένο PE (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PE (mg/Kg)	Παρθένο PET (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PET (mg/Kg)	Παρθένο PP (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PP (mg/Kg)	Παρθένο PS (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PS (mg/Kg)	Παρθένο PVC (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PVC (mg/Kg)	RI Πειραμα- τικό	RI Θεωρητικό
Αλκάνια													
1	δεκατεσεράνιο	14,59 ±0,06	11,08 ±0,07	-	-	-	9,12 ±0,06	-	-	142,33 ±1,02	148,12 ±1,12	1378	1400
2	δεκαπεντάνιο	-	-	-	-	-	10,35 ±0,08	-	-	14,54 ±0,04	23,95 ±0,07	1495	1500
3	δεκαεξάνιο	37,69 ±0,07	26,26 ±0,08	-	-	-	22,57 ±0,08	-	-	61,80 ±0,12	65,32 ±0,07	1581	1600
4	δεκαεπτάνιο	-	7,47 ±0,02	-	4,35 ±0,05	-	-	-	13,01 ±0,02	12,15 ±0,05	13,27 ±0,02	1670	1700
5	δεκαοκτάνιο	44,74 ±0,09	59,06 ±0,11	-	25,18 ±0,04	-	37,82 ±0,04	7,03 ±0,02	12,57 ±0,06	621,43 ±1,25	467,94 ±1,06	1777	1800
6	δεκαεννεάνιο	-	-	-	10,69 ±0,08	-	57,41 ±0,11	-	8,70 ±0,04	10,21 ±0,02	17,90 ±0,03	1869	1900
7	εικοσάνιο	274,21 ±2,13	116,49 ±1,65	-	17,09 ±0,09	13,75 ±0,04	123,54 ±0,23	293,68 ±1,01	222,69 ±1,22	661,68 ±2,20	782,15 ±2,13	1995	2000
8	εικοσιενάνιο	-	-	-	-	13,22 ±0,08	58,93 ±1,01	-	-	-	13,56 ±0,09	2082	2100
9	εικοσιδυάνιο	241,21 ±1,69	50,31 ±0,12	5,35 ±0,09	38,95 ±0,12	6,87 ±0,04	16,72 ±0,05	25,46 ±0,12	24,17 ±1,01	181,99 ±0,41	202,11 ±0,62	-	2200
10	εικοσιτριάνιο	-	-	7,83 ±0,07	84,50 ±0,13	19,89 ±0,07	58,11 ±0,08	64,12 ±0,21	36,51 ±1,01	78,12 ±0,08	72,54 ±0,07	-	2300
11	εικοσιτεσεράνιο	-	-	16,20 ±0,08	152,87 ±0,67	-	91,81 ±0,14	146,72 ±0,05	60,19 ±0,11	611,13 ±0,88	637,82 ±1,00	-	2400

Πίνακας 4. (συνέχεια)

α/α	Ενώσεις	Παρθένο PE (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PE (mg/Kg)	Παρθένο PET (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PET (mg/Kg)	Παρθένο PP (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PP (mg/Kg)	Παρθένο PS (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PS (mg/Kg)	Παρθένο PVC (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PVC (mg/Kg)	RI Πειραμα- τικό	RI Θεωρητικό
12	ΕΙΚΟΣΙΠΕΝΤΆΝΙΟ	144,73 ±0,09	-	-	-	32,84 ±0,06	141,17 ±0,65	-	-	122,65 ±0,19	89,58 ±0,47	-	2500
13	ΕΙΚΟΣΙΕΞΆΝΙΟ	-	-	22,88 ±0,08	226,71 ±1,15	-	173,92 ±0,87	252,95 ±0,76	59,24 ±0,09	614,86 ±1,06	712,01 ±1,12	-	2600
14	ΕΙΚΟΣΙΕΠΤΆΝΙΟ	110,56 ±1,04	-	24,15 ±0,11	423,93 ±1,18	18,46 ±0,04	169,89 ±0,63	349,14 ±0,51	63,63 ±0,12	113,19 ±0,58	124,29 ±0,33	-	2700
15	ΕΙΚΟΣΙΟΚΤΆΝΙΟ	96,03 ±0,16	40,36 ±0,09	-	149,44 ±0,56	23,21 ±0,09	138,21 ±0,33	154,21 ±0,18	-	493,23 ±0,76	367,15 ±0,62	-	2800
16	ΕΙΚΟΣΙΕΝΝΕΆΝΙΟ	-	-	-	-	-	119,21 ±0,42	261,86 ±0,91	4,50 ±0,07	-	68,98 ±0,12	-	2900
17	ΤΡΙΑΝΤΆΝΙΟ	-	-	-	33,43 ±0,07	-	-	-	-	66,85 ±0,09	34,21 ±0,09	-	3000
Διακλαδισμένα αλκάνια													
18	2,6-διμεθυλδεκάνιο	-	-	-	-	-	4,25 ±0,05	-	-	-	-	1089	1129
19	3-μεθυλ-δεκαπεντάνιο	-	-	-	-	-	-	-	-	23,98 ±0,07	12,44 ±0,03	1504	1551
20	3-μεθυλ-δεκαεπτάνιο	-	-	-	-	-	-	-	-	51,48 ±0,15	34,71 ±0,09	1724	1770
21	3-μεθυλ-δεκαεννεάνιο	-	-	-	-	-	-	-	-	195,29 ±0,23	213,67 ±0,28	1953	1972
22	3-μεθυλ-εικοσιεννάνιο	-	-	-	97,88 ±0,17	-	-	-	-	54,79 ±0,08	122,55 ±0,41	-	2172
23	3,11-διμεθυλ-εικοσιεννεάνιο	-	-	-	-	-	-	-	-	40,75 ±0,08	53,18 ±0,14	-	2972

Πίνακας 4. (συνέχεια)

α/α	Ενώσεις	Παρθένο PE (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PE (mg/Kg)	Παρθένο PET (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PET (mg/Kg)	Παρθένο PP (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PP (mg/Kg)	Παρθένο PS (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PS (mg/Kg)	Παρθένο PVC (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PVC (mg/Kg)	RI Πειραμα- τικό	RI Θεωρητικό
<i>Αλκένια</i>													
24	1-δεκατετρένιο	-	-	-	9,09 ±0,07	-	-	-	-	-	-	1368	1391
25	1-δεκαπεντένιο	-	11,09 ±0,19	-	-	-	-	-	-	2,89 ±0,09	14,36 ±0,05	1434	1489
26	1-δεκαεξένιο	-	-	-	-	-	-	-	-	17,07 ±0,09	22,72 ±0,09	1578	1587
27	1-δεκαεπτένιο	-	16,29 ±0,06	-	-	-	-	-	-	9,99 ±0,08	10,94 ±0,12	1652	1692
28	1-δεκαοκτένιο	-	20,17 ±0,05	6,40 ±0,04	62,59 ±0,11	-	80,59 ±0,16	27,25 ±0,09	40,51 ±0,12	129,53 ±0,21	145,58 ±0,25	1768	1795
29	1-δεκαεννένιο	-	43,78 ±0,21	-	-	-	-	-	-	55,67 ±0,13	91,47 ±0,43	1872	1894
30	1-εικοσιδυένιο	-	22,10 ±0,09	-	31,00 ±0,12	-	-	-	-	57,38 ±0,18	61,00 ±0,14	-	2194
31	11-εικοσιτριένιο	-	-	-	-	-	39,02 ±0,09	-	-	27,70 ±0,08	-	-	2294
<i>Αρωματικοί υδρογονάνθρακες</i>													
32	Ισοπροπυλο βενζόλιο	-	-	-	-	-	-	17,98 ±0,12	5,02 ±0,02	-	-	889	922
33	δεκυλ-βενζόλιο	-	-	-	10,50 ±0,18	-	14,48 ±0,08	-	76,85 ±0,18	19,19 ±0,14	26,83 ±0,07	1648	1674
<i>Αλκοόλες</i>													
34	1-δεκαεξανόλη	-	-	-	-	-	6,12 ±0,05	-	-	-	-	1825	1883

Πίνακας 4. (συνέχεια)

α/α	Ενώσεις	Παρθένο PE (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PE (mg/Kg)	Παρθένο PET (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PET (mg/Kg)	Παρθένο PP (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PP (mg/Kg)	Παρθένο PS (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PS (mg/Kg)	Παρθένο PVC (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PVC (mg/Kg)	RI Πειραμα- τικό	RI θεωρητικό
35	4-τερπινεόλη	22,86 ±0,09	2292,1 ±9,94	16,61 ±0,06	145,57 ±0,24	-	-	-	-	-	-	1204	1175
36	1-δεκαοκτανόλη	-	-	4,45 ±0,09	15,65 ±0,09	-	-	5,92 ±0,09	12,93 ±0,11	9,37 ±0,08	16,84 ±0,12	2046	2081
Κετόνες													
37	1-φαινυλ-1-δεκανόνη	-	-	-	-	-	-	-	13,92 ±0,08	-	-	1879	1903
Καρβοξυλικά οξέα													
38	δεκατεσσερανικό οξύ	-	-	-	-	37,92 ±0,11	8,99 ±0,05	-	-	-	12,85 ±0,09	1721	1765
39	δεκαεξανικό οξύ	-	-	-	-	-	-	-	-	915,79 ±3,27	847,03 ±4,12	1949	1977
40	δεκαοκτανικό οξύ	-	-	-	-	-	-	-	-	174,69 ±0,79	486,73 ±1,26	-	2188
Εστέρες													
41	μυριστικός αιθυλεστέρας	-	-	-	305,72 ±1,14	-	-	-	-	-	-	1774	1793
42	μυριστικός ισοπροπυλεστέρας	-	-	39,58 ±0,17	47,78 ±0,11	-	-	21,69 ±0,07	21,45 ±0,07	31,06 ±0,05	34,56 ±0,06	1799	1823
43	φθαλκικός διισοβουτυλεστέρας	12,34 ±0,09	62,96 ±0,18	22,42 ±0,12	62,98 ±0,21	11,84 ±0,19	101,60 ±0,86	120,72 ±0,63	125,61 ±0,49	147,46 ±0,44	156,84 ±0,48	1811	1853
44	φθαλκικός διβουτυλεστέρας	-	-	-	418,29 ±1,04	53,62 ±0,14	299,12 ±1,18	256,16 ±0,76	276,89 ±0,53	747,49 ±1,47	759,03 ±1,88	1984	1990
45	φθαλκικός δι(2-αιθυλοεξυλ) εστέρας	-	215,27 ±0,96	2,47 ±0,02	42,02 ±0,17	-	77,65 ±0,14	-	-	92,32 ±0,31	101,83 ±0,79	-	2385

Πίνακας 4. (συνέχεια)

α/α	Ενώσεις	Παρθένο PE (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PE (mg/Kg)	Παρθένο PET (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PET (mg/Kg)	Παρθένο PP (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PP (mg/Kg)	Παρθένο PS (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PS (mg/Kg)	Παρθένο PVC (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PVC (mg/Kg)	RI Πειραμα- τικό	RI Θεωρητικό
46	αιθυλ-9-δεκαεξενικός εστέρας	-	-	-	8,75 ±0,09	-	-	-	-	-	-	1943	1978
Διάφορα													
47	στυρόλιο	-	-	-	-	-	-	141,79 ±0,56	109,80 ±0,40	-	-	868	890
48	λεμονένιο	-	-	-	-	-	60,48 ±0,11	11,42 ±0,08	32,77 ±0,09	-	-	1326	1387
49	φαινυλ-ακεταλδεΐδη	-	-	-	-	-	-	5,38 ±0,04		-	-	1056	1049
50	1,2-διφαινυλ-κυκλοβουτάνιο	-	-	-	-	-	-	295,03 ±0,83	184,11 ±0,25	-	-	1536	1640
51	Trans-1,2-διφαινυλ-κυκλοβουτάνιο	-	-	-	-	-	-	1058,4 5 ±10,14	810,01 ±3,31	-	-	1545	1640
52	1-φαινυλ-1,2,3,4-τετραϋδρο- ναφθαλένιο	-	-	-	-	-	-	32,77 ±0,17	18,55 ±0,16	-	-	1715	1740
53	1,2-διϋδρο-4-φαινυλ-ναφθαλένιο	-	-	-	-	-	-	15,47 ±0,09	16,94 ±0,14	-	-	-	308
54	m-φαινυλαιθυλ-βενζονιτρίλιο	-	39,58 ±0,22	-	-	-	-	900,16 ±1,27	80,57 ±0,74	9,75 ±0,15	11,02 ±0,15	1784	1841
55	2,2'-μεθυλενο-bis[6-(1,1- διμεθυλαιθυλ)-4-αιθυλ-φαινόλη	-	-	-	787,74 ±1,26	75,64 ±0,28	1317,8 ±8,26	730,64 ±2,11	446,78 ±1,17	45,34 ±0,27	61,93 ±0,37	-	2507
56	1,1-δικυανο-2-μεθυλ-4-(p- κυανοφαινυλ) προπένιο	-	-	-	-	-	-	3233,7 ±6,12	1470,3 ±4,75	-	-	-	-
57	5-μεθυλ-2-φαινυλινδόλη	-	-	-	-	-	-	4707,7 ±5,84	2194,9 ±4,79	-	-	1926	1951

Πίνακας 4. (συνέχεια)

α/α	Ενώσεις	Παρθένο PE (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PE (mg/Kg)	Παρθένο PET (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PET (mg/Kg)	Παρθένο PP (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PP (mg/Kg)	Παρθένο PS (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PS (mg/Kg)	Παρθένο PVC (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PVC (mg/Kg)	RI Πειραμα- τικό	RI Θεωρητικό
58	1-μεθυλ-4-[4,5-διϋδροξυφαινυλ]- εξαϋδροπυριδίνη	-	-	-	-	-	-	917,28 ±3,25	326,65 ±1,52	-	-	1227	-
59	Trans-διμεθυλστιλβένιο	-	-	-	-	-	-	97,66 ±0,65	-	-	-	1734	1755
60	N-βουτυλ-1-βουταμίνη	-	40,06 ±0,27	-	-	-	-	-	-	-	-	928	943
61	BHT(βουτυλιωμένο υδροξυτολουόλιο)	-	41,83 ±0,23	-	-	-	-	-	-	-	-	1498	1518
62	κυκλοδεκάνιο	-	-	-	-	-	-	-	-	8,76 ±0,13	6,43 ±0,14	1129	1147
63	κυκλοεικοσιτετράνιο	-	54,76 ±0,18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2589
64	2,5-διμεθυλ-βενζαλδεΐδη	-	-	-	-	-	10,69 ±0,09	-	-	-	-	1214	1208
65	2,4-bis(1,1-διμεθυλ)-φαινόλη	-	-	-	-	-	15,21 ±0,18	-	-	527,58 ±1,82	626,79 ±2,95	1499	1513

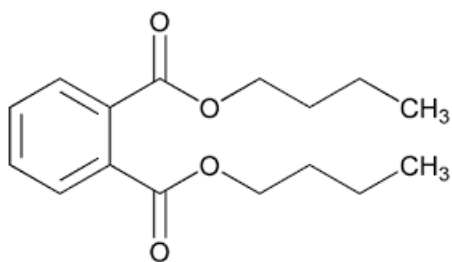
Ο μεγαλύτερος αριθμός ενώσεων που προσδιορίστηκαν ανήκουν στην κατηγορία των αλειφατικών υδρογονανθράκων. Προσδιορίστηκαν αλκάνια που περιέχουν από δεκατέσσερα μέχρι και τριάντα άτομα άνθρακα στο μόριό τους, αρκετά αλκάνια με διακλαδισμένη ανθρακική αλυσίδα και ορισμένα αλκένια. Τα олиγομερή αυτά παρατηρήθηκαν τόσο στα παρθένα, όσο και στα ανακυκλωμένα δείγματα πλαστικών και μάλιστα στα δείγματα του πολυβινυλοχλωριδίου ο αριθμός των ενώσεων αυτών ήταν σημαντικά μεγαλύτερος από τα υπόλοιπα είδη πλαστικών. Αυτό οφείλεται και στο γεγονός ότι πολλά αλειφατικά αλκάνια και κυκλοαλκάνια προέρχονται από το παραφινέλαιο το οποίο χρησιμοποιείται ως λιπαντικό στο PVC και σε άλλα πολυμερή (Autoriteit, 2005).

Επίσης ταυτοποιήθηκαν τρεις αλκοόλες (η 1-δεκαεξανόλη, η 1-δεκαοκτανόλη και η 4-τερπινεόλη) που χρησιμοποιούνται ευρέως σε προϊόντα προσωπικής υγιεινής, όπως σαμπουάν, αφρόλουτρα, κρέμες, ακόμα και ως πρόσθετα σε λιπαντικά και πολυμερικά υλικά. Προσδιορίστηκαν και άλλες ενώσεις, σε μικρές συγκεντρώσεις, που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία των καλλυντικών, όπως ο μυριστικός ισοπροπυλεστέρας και ο μυριστικός αιθυλεστέρας, ο οποίος προσδιορίστηκε μόνο στα δείγματα του ανακυκλωμένου PET.

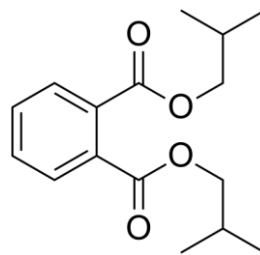
Το ισοπροπυλοβενζόλιο χρησιμοποιείται ως διαλύτης, αλλά και ως καταλύτης στην παραγωγή ακρυλικών και πολυεστερικών ρητινών (Carley, 1993). Προσδιορίστηκε τόσο στο παρθένο, όσο και στο ανακυκλωμένο πολυστυρόλιο σε συγκεντρώσεις μέχρι 18 mg/kg. Στο πολυστυρόλιο προσδιορίστηκαν και κάποιες κυκλικές ενώσεις, όπως το 1,2-διφαινυλ-κυκλοβουτάνιο και το 1,3-διφαινυλ-κυκλοβουτάνιο σε μεγάλες συγκεντρώσεις μέχρι και 1058 mg/kg. Οι ενώσεις αυτές χρησιμοποιούνται ως πλαστικοποιητές, αυξάνοντας την σκληρότητα, αλλά και την ευκαμπτότητα των πολυμερών (Smith & Moll, 1940). Επίσης, τα ισομερή διφαινυλ-κυκλοβουτάνια έχουν προσδιοριστεί και κατά την θερμόλυση του στυρολίου, όπως και το 1-φαινυλ-1,2,3,4-τετραϋδρο-ναφθαλένιο και το 1,2-διϋδρο-4-φαινυλ-ναφθαλένιο, το οποία προσδιορίστηκαν και στην παρούσα μελέτη σε μικρότερες συγκεντρώσεις (Korecky & Hall, 1981).

Το βουτυλιωμένο υδροξυτολουόλιο (BHT) που προσδιορίστηκε στο ανακυκλωμένο πολυαιθυλένιο (42mg/kg), είναι ένα συχνά χρησιμοποιούμενο πρόσθετο στα τρόφιμα με αντιοξειδωτική δράση (Schabron & Fenska, 1980).

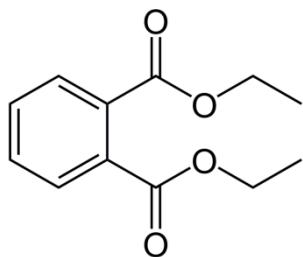
Οι φθαλικοί εστέρες αποτελούν τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα πρόσθετα στα πλαστικά. Επειδή είναι φυσικά και όχι χημικά δεσμευμένα στην ανθρακική αλυσίδα του πολυμερούς, μπορεί να μεταναστεύσουν από τους πλαστικούς περιέκτες στα συσκευασμένα τρόφιμα ή ποτά. Έχουν πραγματοποιηθεί πολλές έρευνες που συσχετίζουν την επίδραση που έχουν οι φθαλικοί εστέρες στην υγεία των ανθρώπων. Για τον λόγο αυτό, η Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας της Αμερικής (US Environmental Protection Agency, EPA) και αντίστοιχες υπηρεσίες άλλων χωρών, έχουν ταξινομήσει τους φθαλικούς εστέρες ως ρύπους υψηλής προτεραιότητας και μάλιστα έχουν ορίσει ως μέγιστη συγκέντρωση μετανάστευσης του φθαλικού δι(2-αιθυλοεξυλ) εστέρα τα 6 g/l, σε υδατικό σύστημα (Li, et.al., 2004). Στα δείγματα του ανακυκλωμένου πολυβινυλοχλωριδίου προσδιορίστηκαν αρκετοί φθαλικοί εστέρες με συγκεντρώσεις μέχρι και 759 mg/kg. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι προστίθενται φθαλικοί εστέρες σε παρθένα δείγματα πλαστικών και σε μικρές συγκεντρώσεις, για διάφορους λόγους, όπως για να αυξήσουν την ευκαμπτότητά τους (Węrych, 2004). Η δομή των κυριότερων φθαλικών εστέρων που προσδιορίστηκαν παρουσιάζεται στο *σχήμα 35*.



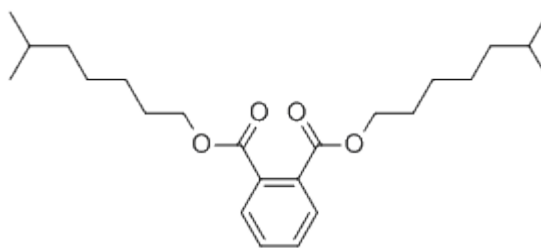
φθαλκικός διβουτυλεστέρας (DBP)



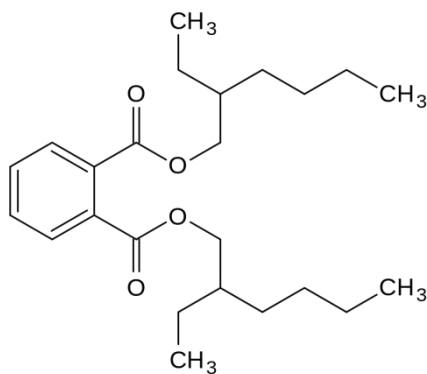
φθαλκικός διισοβουτυλεστέρας (DiBP)



φθαλκικός διαιθυλεστέρας (DEP)



φθαλκικός διισοοκτυλεστέρας (DIOP)

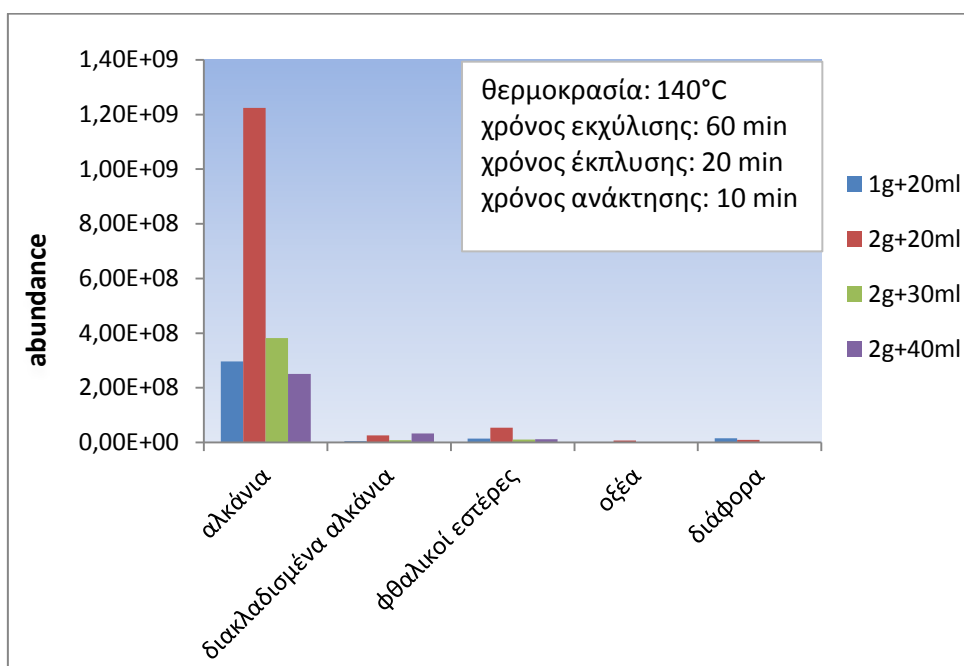


φθαλκικός δι(2-αιθυλοεξυλ) εστέρας (DEHP)

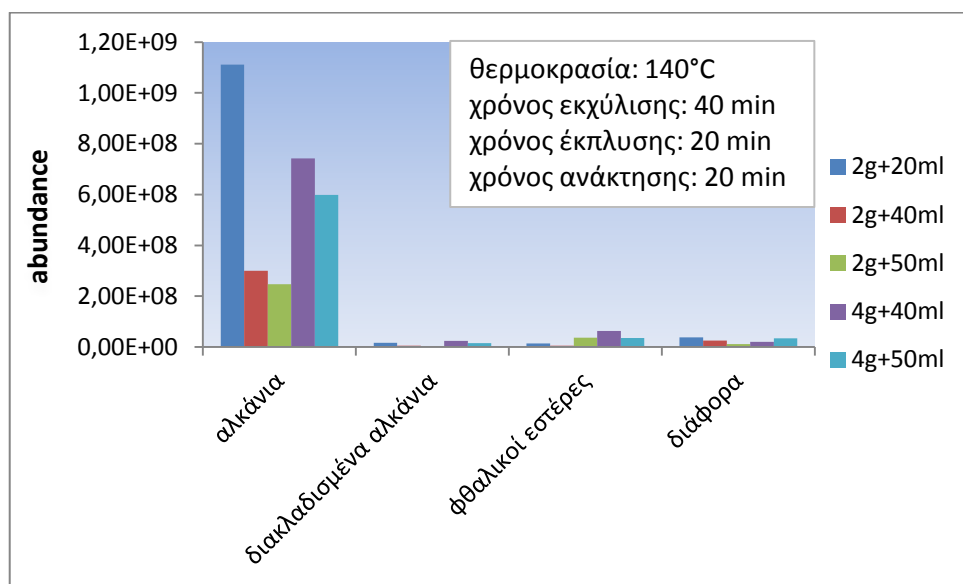
Σχήμα 35. Δομή των κυριότερων φθαλκικών εστέρων που προσδιορίστηκαν

Γ.2] Ταυτοποίηση και ποσοτικός προσδιορισμός προϊόντων αποικοδόμησης με την μέθοδο της εκχύλισης Soxhlet (Soxtec)

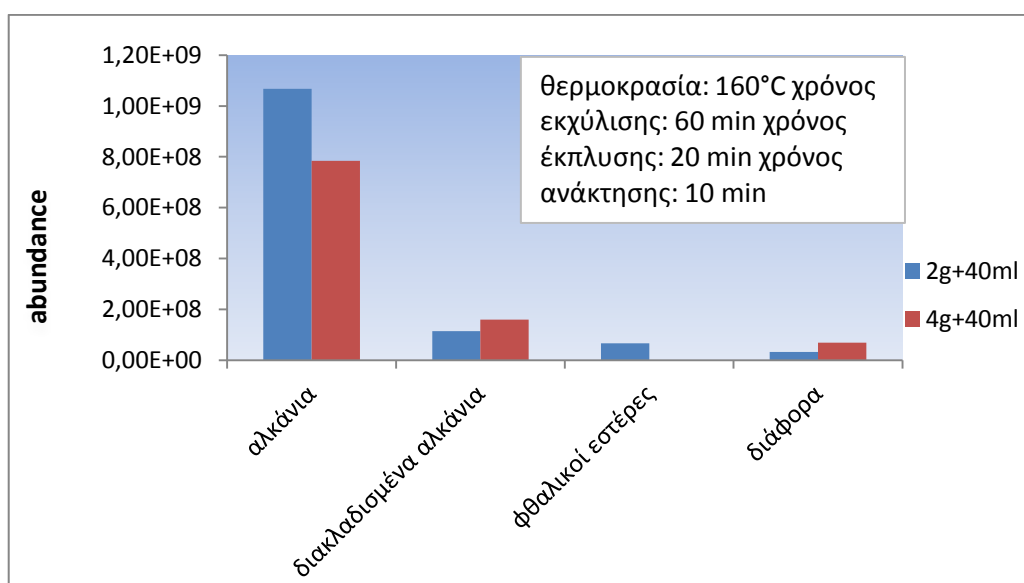
Χρησιμοποιήθηκε και σε αυτή την μέθοδο εκχύλισης μίγμα διαλυτών κυκλοεξανίου/ισοπροπανόλης σε αναλογία 75:25, οι οποίοι έχουν παραπλήσια σημεία ζέσεως (80,7°C και 82,4°C), γεγονός επιθυμητό για την συγκεκριμένη τεχνική. Για την βελτιστοποίηση της μεθόδου 1 g πλαστικού δείγματος πολυαιθυλενίου και προστέθηκαν 20 ml του διαλύτη. Στη συνέχεια ζυγίστηκαν 2 g πλαστικού δείγματος παρθένου πολυαιθυλενίου και προστέθηκαν 20, 30, 40 και 50 ml του διαλύτη. Τέλος, ζυγίστηκαν 4 g πλαστικού δείγματος παρθένου πολυαιθυλενίου και προστέθηκαν 40 και 50 ml του διαλύτη. Επίσης, δοκιμάστηκαν τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες εκχύλισης (140, 160 και 180 °C) σε συνδυασμό με διαφορετικούς χρόνους κατεργασίας για τα τρία στάδια της εκχύλισης Soxtec (εκχύλιση, έκπλυση και ανάκτηση). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα σχήματα 36-39.



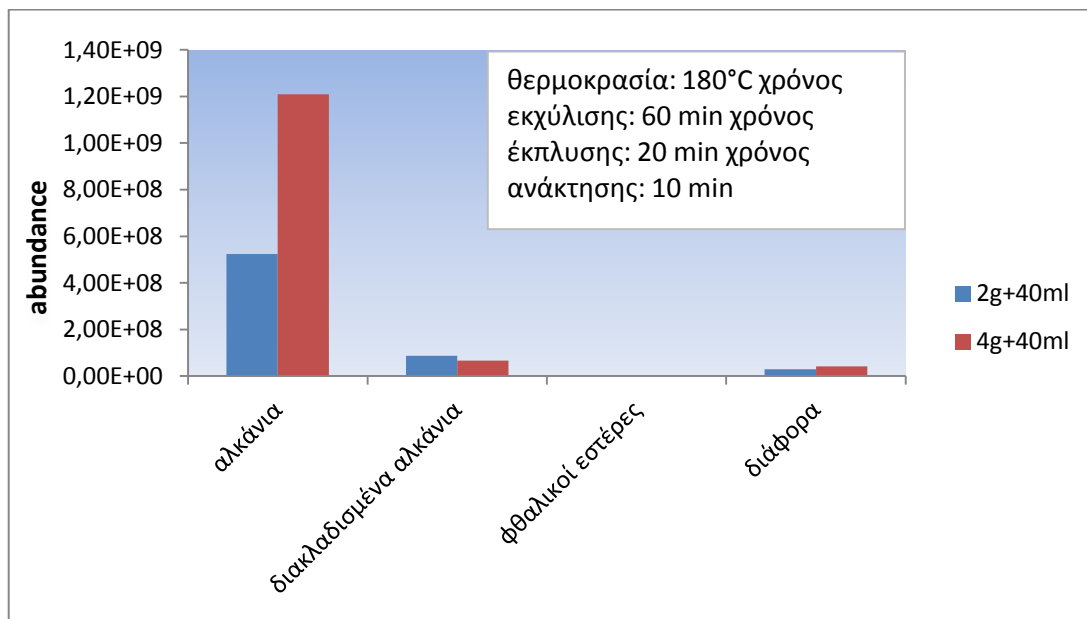
Σχήμα 36. Δοκιμές θερμοκρασιακού προγράμματος



Σχήμα 37. Δοκιμές θερμοκρασιακού προγράμματος και χρόνου εκχύλισης



Σχήμα 38. Δοκιμές θερμοκρασιακού προγράμματος και χρόνου εκχύλισης



Σχήμα 39. Δοκιμές θερμοκρασιακού προγράμματος και χρόνων εκχύλισης

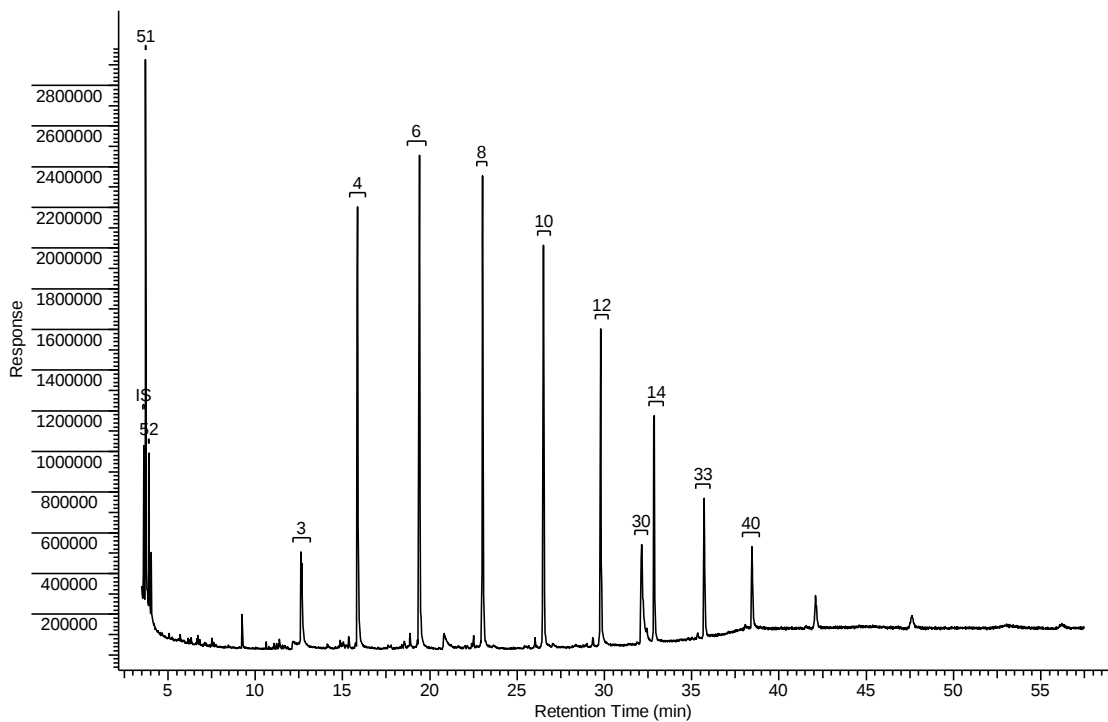
Τα χρωματογραφήματα που ελήφθησαν για τα διάφορα είδη πλαστικών παρουσιάζονται στα σχήματα 40-49. Οι αριθμοί των ενώσεων αναφέρονται στον Πίνακα 5, όπου φαίνονται όλες οι ενώσεις που προσδιορίστηκαν.

Όπως είναι φανερό, προσδιορίστηκε μεγαλύτερος αριθμός ενώσεων στα ανακυκλωμένα πλαστικά σε σχέση με τα παρθένα και σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, στις περισσότερες περιπτώσεις. Σύμφωνα και με αυτή την μέθοδο προσδιορίστηκε μεγάλος αριθμός αλειφατικών υδρογονανθράκων, η παρουσία των οποίων ήταν αναμενόμενη. Συγκεκριμένα, προσδιορίστηκαν αλκάνια με δώδεκα έως τριάντα δύο άτομα άνθρακα στο μόριό τους και μεγάλος αριθμός αλκανίων με διακλαδισμένη αλυσίδα. Οι Camacho & Karlsson 2001, προσδιόρισαν επίσης μεγάλο αριθμό τέτοιων ενώσεων σε δείγματα παρθένου και ανακυκλωμένου πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας και πολυπροπυλενίου. Δεν κατάφεραν όμως να ταυτοποιήσουν τα διακλαδισμένα αλκάνια (δεν δίνουν τα ονόματα των ενώσεων) ή να πραγματοποιήσουν ποσοτικό προσδιορισμό των ενώσεων. Τα αλκάνια που προσδιορίστηκαν χρησιμοποιούνται στην παρασκευή προσθέτων, αλλά αποτελούν και παραπροϊόντα της αντίδρασης πολυμερισμού.

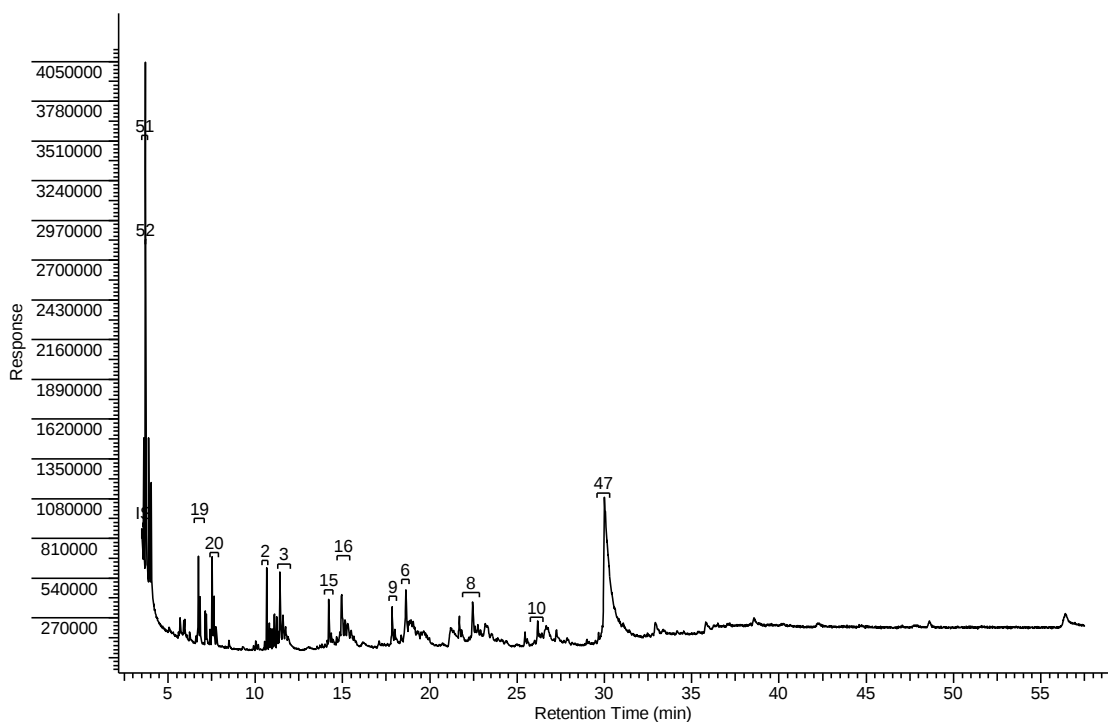
Επίσης ανιχνεύτηκαν, κυρίως στα ανακυκλωμένα υλικά, διάφοροι φθαλικοί εστέρες οι οποίοι χρησιμοποιούνται ως πλαστικοποιητές και στη βιομηχανία παρασκευής μελανιών

εκτύπωσης, είτε ως συγκολλητικά υλικά σε διάφορες συσκευασίες. Παρόλο που τα μελάνια δεν βρίσκονται σε άμεση επαφή με τα περιεχόμενα τρόφιμα οι πλαστικοποιητές οι οποίοι περιέχονται σε αυτά μπορούν να μεταφερθούν διαμέσου της συσκευασίας στα τρόφιμα (Aurela, Kulmala, & Söderhjelm, 1999). Οι κυριότεροι εκπρόσωποι των φθαλικών εστέρων οι οποίοι προσδιορίστηκαν στα πολυμερή ήταν ο φθαλικός διβουτυλεστέρας - DBP (έως 51 mg/kg), ο φθαλικός διισοβουτυλεστέρας – DIBP (έως 139 mg/kg) ο φθαλικός δι(2-αιθυλοεξυλ) εστέρας - DEHP (έως 224 mg/kg). Ο φθαλικός διισοοκτυλεστέρας- DIOP (έως 1769 mg/kg) και ο φθαλικός διαιθυλεστέρας- DEP (έως 13 mg/kg) προσδιορίστηκαν μόνο στα δείγματα του ανακυκλωμένου πολυβινυλοχλωριδίου. Ο φθαλικός διισοβουτυλεστέρας είναι ένας πλαστικοποιητής με εξαιρετική σταθερότητα στην θέρμανση και την ακτινοβολία και εμφανίζει παρόμοιες ιδιότητες με τον φθαλικό διβουτυλεστέρα. Ο φθαλικός διβουτυλεστέρας πρόσφατα απαγορεύτηκε να χρησιμοποιείται σε παιχνίδια καθώς θεωρείται ύποπτη ένωση για τερατογεννέσεις (SCHER, 2007). Ο φθαλικός δι(2-αιθυλοεξυλ) εστέρας είναι ένας ακόμα συχνά χρησιμοποιούμενος πλαστικοποιητής, ο οποίος επίσης απαγορεύτηκε να χρησιμοποιείται σε παιχνίδια. Μπορεί να μεταναστεύει εύκολα στα τρόφιμα που είναι σε επαφή με πλαστικά και για αυτόν τον λόγο η Διεύθυνση Τροφίμων και Φαρμάκων της Αμερικής (FDA) επιτρέπει τη χρήση του φθαλικού δι(2-αιθυλοεξυλ) εστέρα σε πλαστικά που προορίζονται μόνο για τη συσκευασία τροφίμων που περιέχουν νερό (SCHER, 2008).

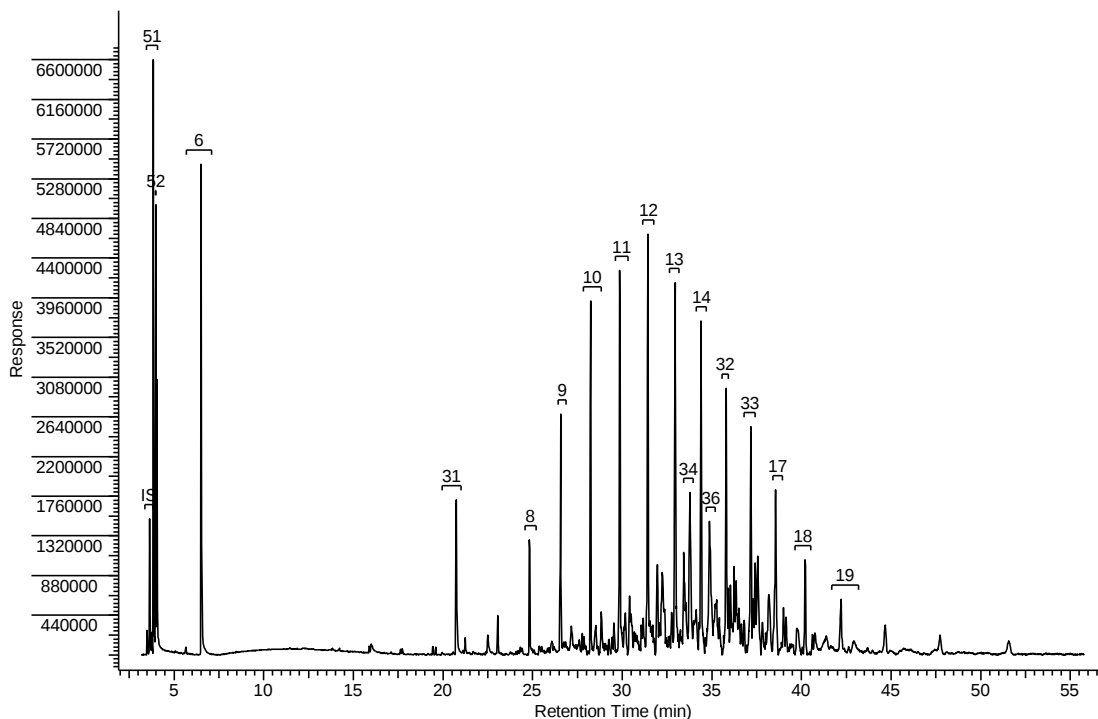
Το Irganox 1076, είναι ένα φαινολικό αντιοξειδωτικό που προστίθεται σε πολλά είδη πλαστικών. Έχει σταθεροποιητική δράση και προστατεύει το πλαστικό από την θερμοοξείδωση. Η 7,9-δι-tert-βουτυλ-1-οξασπιρο[4,5]δεκα-6,9-διενε-2,8-διόνη αποτελεί προϊόν αποικοδόμησης του αντιοξειδωτικού Irganox 1010 (Schabron & Fenska, 1980, Kirchnawy, et al., 2014) και προσδιορίστηκε στο πολυστυρόλιο. Στο πολυστυρόλιο προσδιορίστηκαν επίσης προϊόντα αποικοδόμησης, όπως είναι τα ισοπροπυλ-βενζόλιο, 1,2-διφαινυλ-κυκλοβουτάνιο, 1,2,3,4-τετραϋδρο-1-φαινυλ-ναφθαλένιο και 1,1-δικυανο-2-μεθυλ-4-(p-κυανοφαινυλ)-προπένιο, τα οποία έχουν ταυτοποιηθεί σε ανάλογες μελέτες που αφορούν στην διαχείριση αποβλήτων πολυστυρολίου (Sarker et. al., 2012a, Sarker et. al., 2012b).



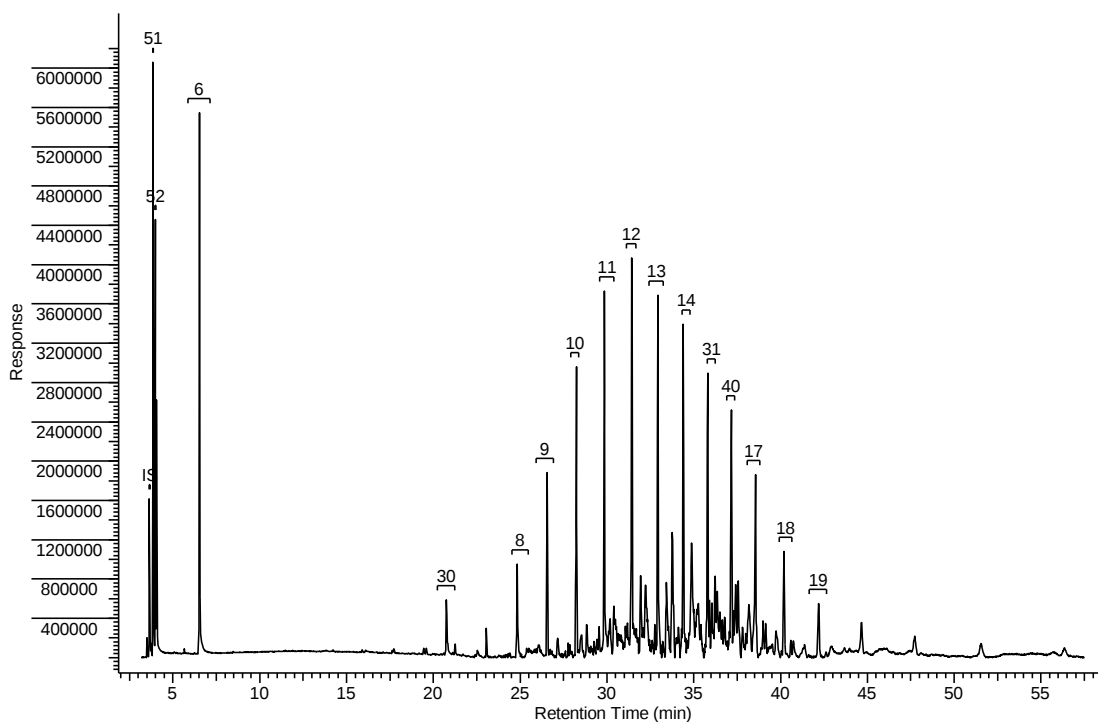
Σχήμα 40. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε παρθένο ΡΕ με εκχύλιση Soxtec.



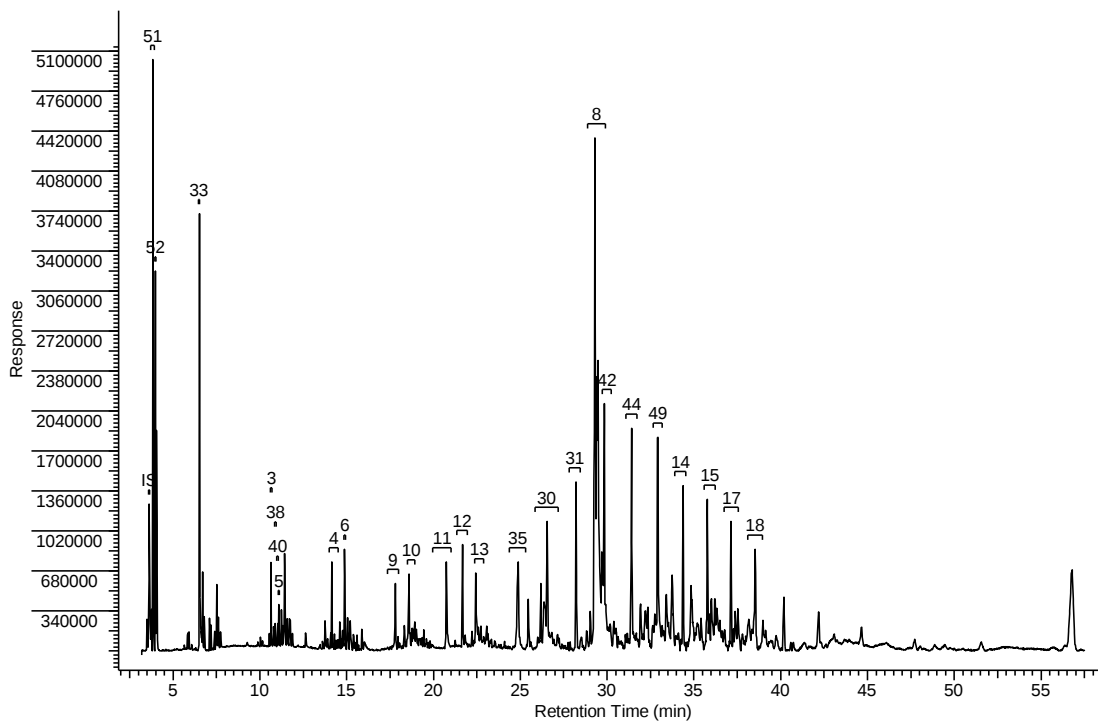
Σχήμα 41. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε ανακυκλωμένο ΡΕ με εκχύλιση Soxtec.



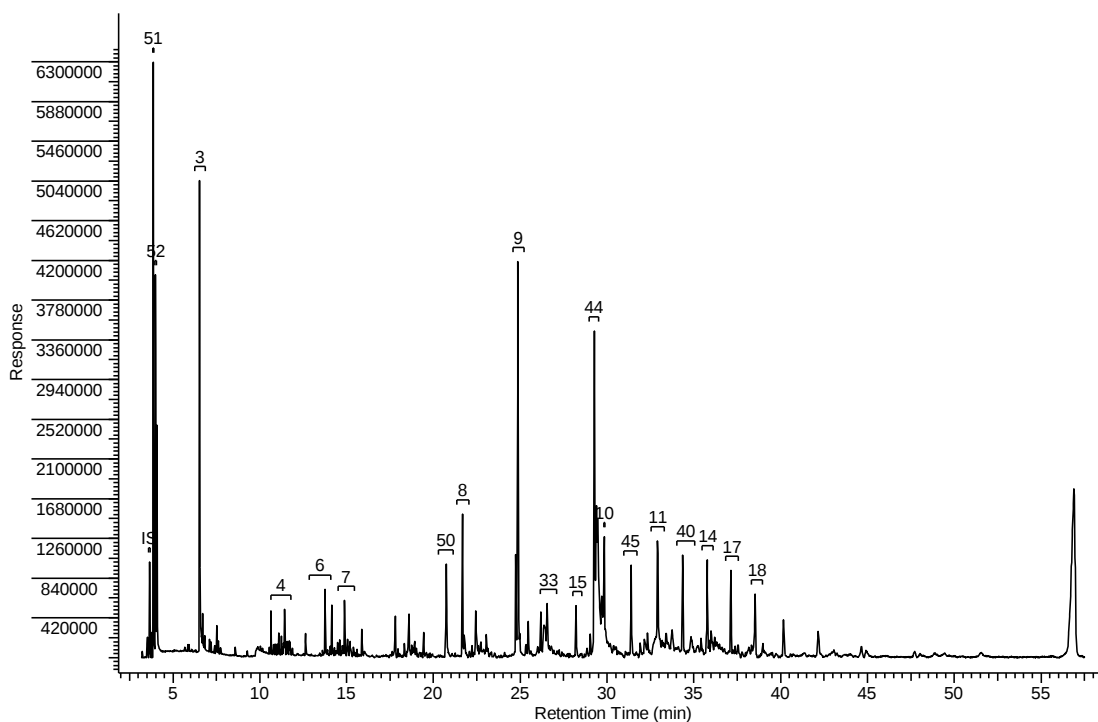
Σχήμα 42. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε παρθένο PET με εκχύλιση Soxtec.



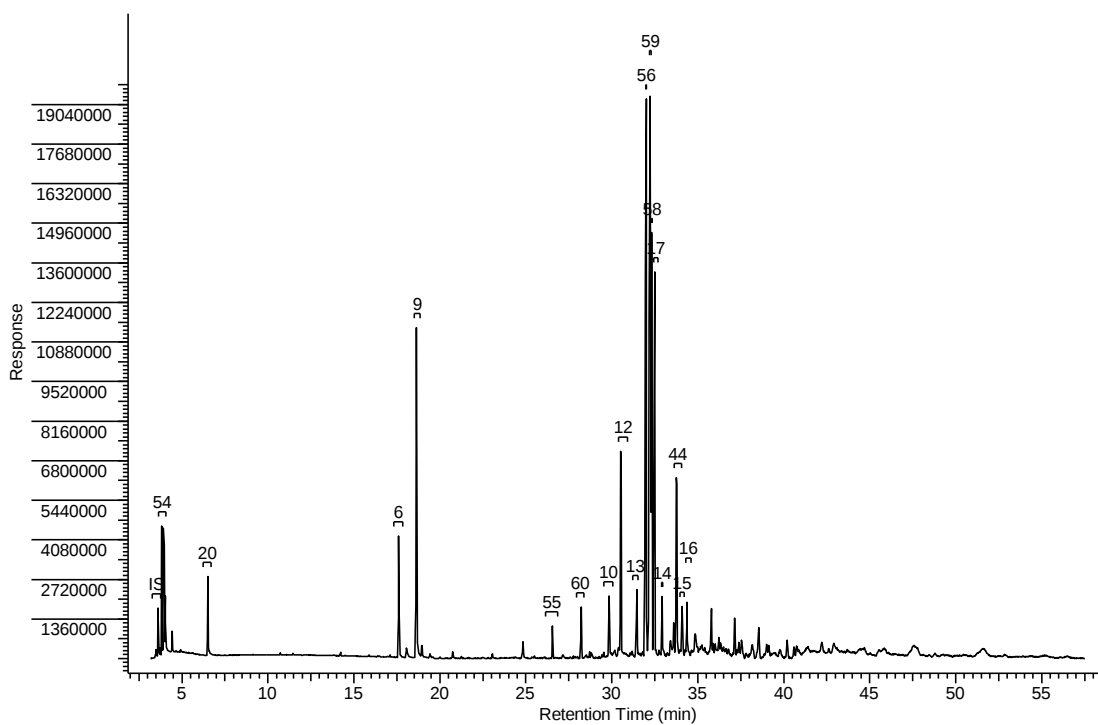
Σχήμα 43. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε ανακυκλωμένο PET με εκχύλιση Soxtec.



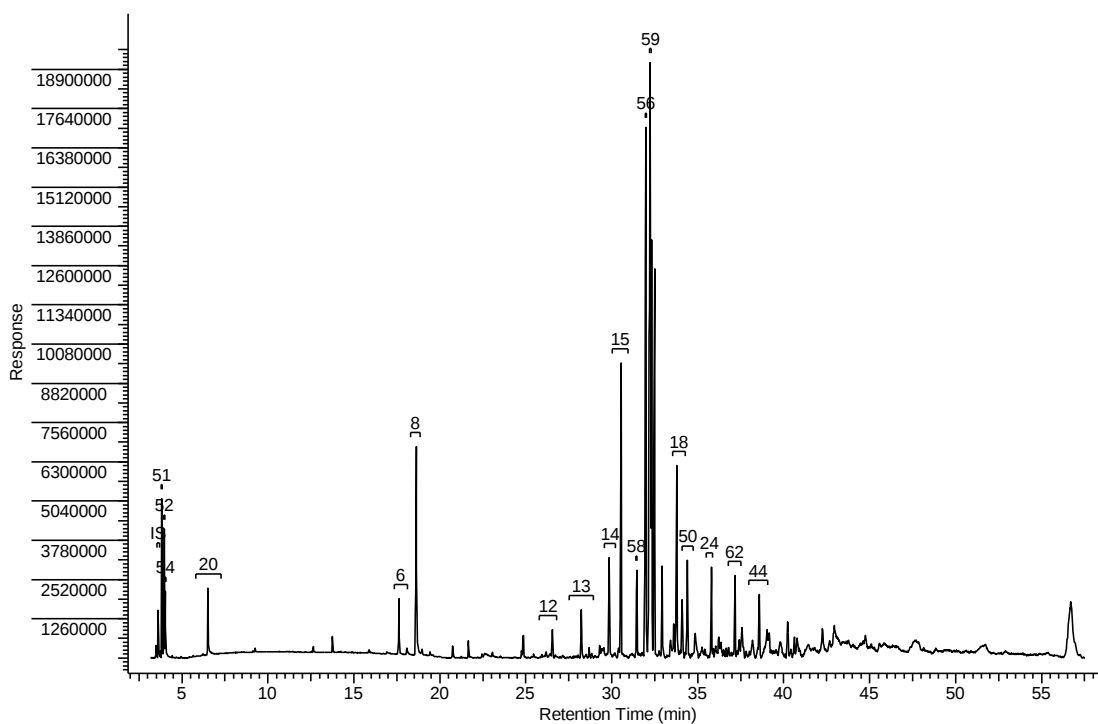
Σχήμα 44. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε παρθένο PP με εκχύλιση Soxtec.



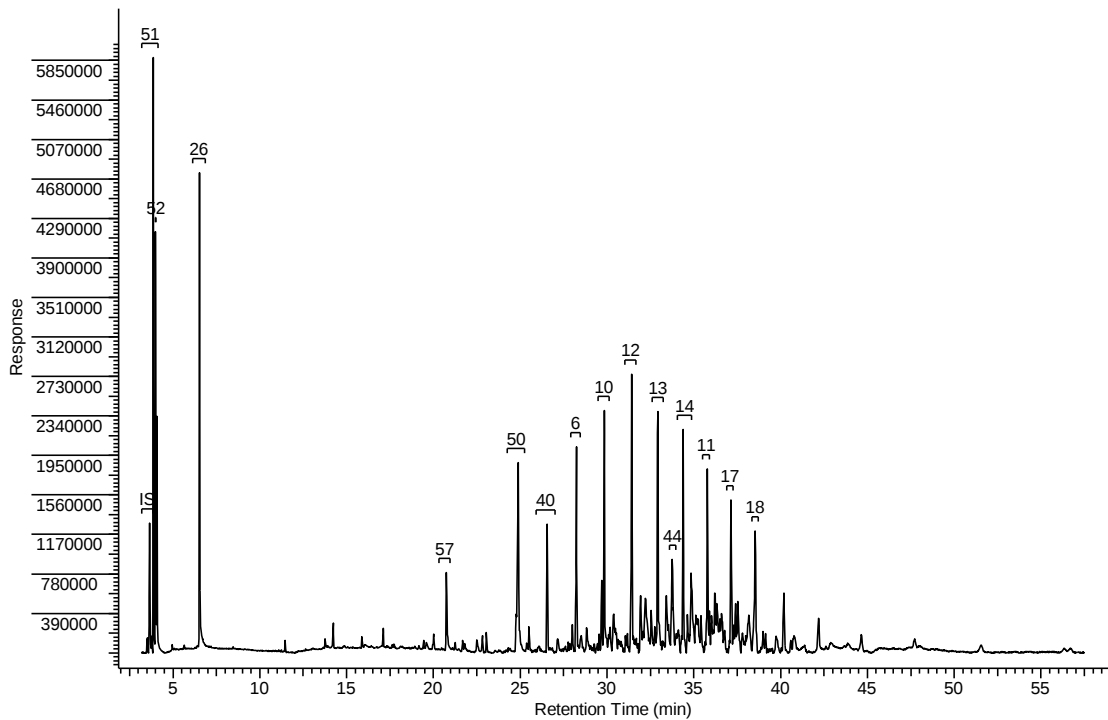
Σχήμα 45. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε ανακυκλωμένο PP με εκχύλιση Soxtec.



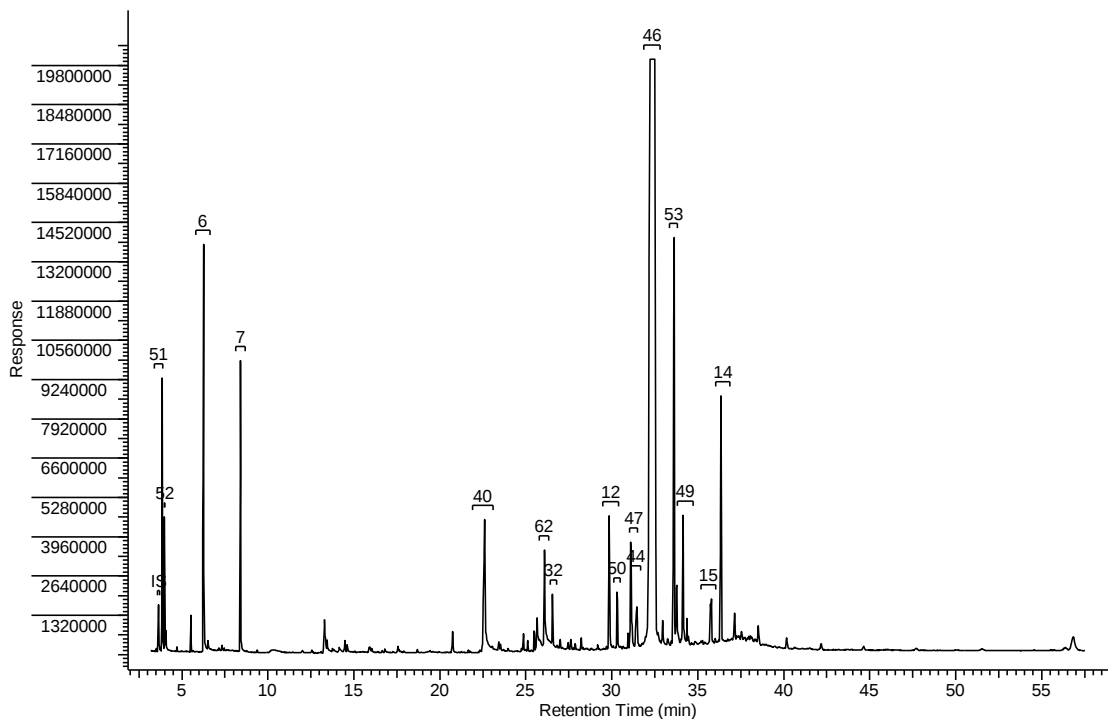
Σχήμα 46. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε παρθένο PS με εκχύλιση Soxtec.



Σχήμα 47. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε ανακυκλωμένο PS με εκχύλιση Soxtec.



Σχήμα 48. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε παρθένο PVC με εκχύλιση Soxtec.



Σχήμα 49. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε ανακυκλωμένο PVC με εκχύλιση Soxtec.

Πίνακας 5. Συγκεντρώσεις των ενώσεων που προσδιορίστηκαν με εκχύλιση Soxtec σε παρθένα και ανακυκλωμένα δείγματα πλαστικών και θεωρητικοί και πειραματικά προσδιορισμένοι δείκτες Konats.

α/α	Ενώσεις	Παρθένο PE (mg/kg)	Ανακυκλω- μένο PE (mg/kg)	Παρθένο PET (mg/kg)	Ανακυκλω- μένο PET (mg/kg)	Παρθένο PP (mg/kg)	Ανακυκλω- μένο PP (mg/kg)	Παρθένο PS (mg/kg)	Ανακυκλω- μένο PS (mg/kg)	Παρθένο PVC (mg/kg)	Ανακυκλω- μένο PVC (mg/kg)	RI Πειραμα- τικό	RI θεωρητικό
Αλκάνια													
1	δωδεκάνιο	4,05 ±0,08	-	-	-	-	-	-	9,78 ±0,11	-	-	1183	1200
2	δεκατεσεράνιο	34,63 ±0,18	41,02 ±0,23	-	-	8,79 ±0,08	14,81 ±0,13	-	14,81 ±0,16	-	-	1359	1400
3	δεκαπεντάνιο	47,64 ±0,29	18,89 ±0,15	-	-	129,01 ±0,78	62,62 ±0,34	-	-	-	-	1461	1500
4	δεκαεξάνιο	83,52 ±0,89	6,29 ±0,07	-	-	58,08 ±0,37	24,59 ±0,16	-	7,25 ±0,08	-	-	1606	1600
5	δεκαεπτάνιο	3,12 ±0,16	2,47 ±0,08	-	-	10,71 ±0,21	-	-	-	45,90 ±0,34	23,71 ±0,25	1679	1700
6	δεκαοκτάνιο	126,65 ±1,08	56,33 ±0,23	29,75 ±0,12	59,66 ±0,21	268,01 ±2,57	24,88 ±0,36	186,09 ±1,19	164,86 ±1,26	196,06 ±2,12	110,49 ±1,18	1827	1800
7	δεκαεννεάνιο	6,02 ±0,07	18,13 ±0,16	9,49 ±0,11	1,63 ±0,04	39,64 ±0,21	24,39 ±0,35	11,25 ±0,12	9,06 ±0,11	78,98 ±0,41	413,66 ±3,84	1954	1900
8	εικοσάνιο	91,99 ±0,93	63,23 ±0,72	46,59 ±0,87	40,65 ±0,29	200,46 ±4,26	108,10 ±2,83	14,99 ±0,38	54,69 ±0,93	14,54 ±0,27	56,45 ±0,28	2082	2000
9	εικοσιεννάνιο	4,65 ±0,07	41,81 ±0,26	9,46 ±0,09	12,73 ±0,08	18,03 ±0,14	141,26 ±1,18	129,69 ±1,46	19,87 ±0,23	17,10 ±0,13	15,20 ±0,14	2071	2100
10	εικοσιδυάνιο	81,93 ±0,82	44,12 ±0,26	18,23 ±0,17	26,62 ±0,82	17,38 ±0,11	132,53 ±1,57	80,35 ±1,02	74,37 ±0,95	141,89 ±1,15	23,67 ±0,74	2223	2200
11	εικοσιτριάνιο	-	9,69 ±0,72	22,58 ±0,46	33,96 ±0,82	26,09 ±0,19	34,96 ±0,29	0,02 ±0,00	44,24 ±0,21	98,95 ±0,93	-	-	2300

Πίνακας 5. (συνέχεια)

α/α	Ενώσεις	Παρθένο PE (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PE (mg/Kg)	Παρθένο PET (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PET (mg/Kg)	Παρθένο PP (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PP (mg/Kg)	Παρθένο PS (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PS (mg/Kg)	Παρθένο PVC (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PVC (mg/Kg)	RI Πειραμα- τικό	RI Θεωρητικό
12	εικοσιτεσσσεράνιο	28,85 ±0,38	10,32 ±0,07	50,71 ±0,94	70,12 ±0,93	17,67 ±0,53	11,95 ±0,29	250,03 ±2,78	249,73 ±4,02	181,59 ±1,94	350,53 ±5,18	-	2400
13	εικοσιπεντάνιο	8,34 ±0,39	19,58 ±0,83	69,75 ±0,71	87,73 ±1,01	18,99 ±0,25	14,14 ±0,58	184,27 ±3,48	237,66 ±4,84	333,02 ±4,56	12,35 ±0,86	-	2500
14	εικοσιεξάνιο	17,87 ±0,25	18,56 ±0,63	38,50 ±0,96	56,83 ±0,82	63,35 ±0,92	64,71 ±0,85	690,0 ±8,37	234,71 ±2,86	283,16 ±3,65	634,14 ±4,18	-	2600
15	εικοσιεπτάνιο	-	20,78 ±0,54	2,88 ±0,02	4,23 ±0,07	22,35 ±0,62	22,13 ±0,28	137,61 ±1,08	510,02 ±7,47	41,53 ±0,99	99,27 ±1,05	-	2700
16	εικοσιοκτάνιο	-	-	-	-	-	-	120,57 ±1,18	211,57 ±3,58	-	-	-	2800
17	εικοσιεννεάνιο	-	-	42,73 ±0,98	43,54 ±0,86	54,35 ±0,94	58,15 ±0,92	285,47 ±4,39	259,44 ±3,29	109,94 ±1,78	74,81 ±1,02	-	2900
18	τριαντάνιο	-	20,37 ±0,49	27,44 ±0,81	33,33 ±0,73	31,16 ±0,84	29,57 ±0,89	-	302,90 ±5,28	151,44 ±3,03	48,50 ±0,93	-	3000
19	τριανταδιάνιο	-	-	26,25 ±0,18	30,11 ±0,63	-	-	-	-	-	-	-	3200
Αλκένια													
20	2,3,3-τριμεθυλ-1-βουτένιο	-	-	-	-	-	-	147,12 ±4,65	327,24 ±5,92	-	-	647	632
21	1-δεκαεννεαένιο	-	-	4,09 ±0,19	-	-	-	-	-	30,64 ±0,91	-	1853	1894
22	1-εντεκένιο	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7,41 ±0,15	998	1092
23	1-δεκαεπτένιο	-	-	-	-	-	-	-	-	13,86 ±0,75	-	1679	1673

Πίνακας 5. (συνέχεια)

α/α	Ενώσεις	Παρθένο PE (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PE (mg/Kg)	Παρθένο PET (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PET (mg/Kg)	Παρθένο PP (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PP (mg/Kg)	Παρθένο PS (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PS (mg/Kg)	Παρθένο PVC (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PVC (mg/Kg)	RI Πειραμα- τικό	RI Θεωρητικό
24	1-δεκαοκτένιο	-	-	-	-	-	-	-	47,42 ±0,93	-	-	1751	1795
25	1-εικοσιδυένιο	-	-	2,61 ±0,11	-	-	-	4,42 ±0,29	36,08 ±0,92	23,99 ±0,88	-	2208	2194
<i>Διακλαδισμένα αλκάνια</i>													
26	4,4-διμεθυλ-2- πεντένιο	-	-	-	-	-	-	-	-	247,03 ±4,25	17,78 ±1,73	657	644
27	2,2,4,6,6-πενταμεθυλ- επτάνιο	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14,09 ±0,96	1031	997
28	2,6,6-τριμεθυλ- οκτάνιο	-	-	-	-	-	-	-	-	6,65 ±0,71	5,40 ±0,78	954	964
29	2,6-διμεθυλ-εννεάνιο	-	-	-	-	-	-	-	-	-	46,54 ±0,76	988	1022
30	3-μεθυλ-δεκάνιο	19,58 ±0,82	5,31 ±0,08	15,11 ±0,92	20,03 ±0,89	17,16 ±0,24	19,06 ±0,29	-	-	-	-	1071	1069
31	5-μεθυλ-εντεκάνιο	15,70 ±0,93	1,41 ±0,08	34,39 ±0,74	40,01 ±0,92	56,56 ±0,99	11,51 ±0,13	-	-	-	-	1161	1154
32	4-μεθυλ- εντεκάνιο	-	15,63 ±0,36	-	-	-	-	-	-	-	135,71 ±1,18	1168	1158
33	3,6-διμεθυλδεκάνιο	17,37 ±0,34	25,99 ±0,82	-	-	17,02 ±0,66	28,43 ±0,92	-	-	-	-	1122	1129
34	4,7-διμεθυλ-εντεκάνιο	2,64 ±0,09	11,81 ±0,09	-	-	8,44 ±0,24	-	-	-	-	-	1244	1207
35	4,6-διμεθυλ-εντεκάνιο	1,80 ±0,09	3,15 ±0,21	-	-	13,69 ±0,24	-	-	-	-	-	1208	1193

Πίνακας 5. (συνέχεια)

α/α	Ενώσεις	Παρθένο PE (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PE (mg/Kg)	Παρθένο PET (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PET (mg/Kg)	Παρθένο PP (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PP (mg/Kg)	Παρθένο PS (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PS (mg/Kg)	Παρθένο PVC (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PVC (mg/Kg)	RI Πειραμα- τικό	RI Θεωρητικό
36	4,6-διμεθυλδωδεκάνιο	-	12,71 ±0,13	-	-	-	-	-	-	-	-	1250	1285
37	5-μεθυλ-δεκαπεντάνιο	-	4,76 ±0,84	-	-	-	-	-	-	-	-	1564	1551
38	2,6,11-τριμεθυλ- δωδεκάνιο	-	2,56 ±0,35	-	-	10,59 ±0,94	8,71 ±0,25	-	-	-	-	1361	1320
39	2,6,10,14-τετραμεθυλ- δεκαπεντάνιο	12,36 ±0,17	6,61 ±0,21	-	-	-	-	-	-	-	-	1628	1682
40	2,6,10,14-τετραμεθυλ- δεκαεξάνιο	14,33 ±0,50	45,42 ±0,93	4,78 ±0,19	31,37 ±0,32	115,09 ±1,74	32,34 ±0,83	-	-	121,87 ±1,48	164,44 ±1,85	1831	1811
41	3-μεθυλεικοσιενάνιο	-	-	-	-	-	-	-	-	29,91 ±0,72	35,29 ±0,81	-	2172
42	3-μεθυλ-δεκαεπτάνιο	4,24 ±0,42	-	-	-	9,84 ±0,73	-	-	-	15,54 ±0,54	-	1753	1770
43	5-βουτυλ-εννεάνιο	-	11,01 ±0,18	-	-	-	-	-	-	-	-	1272	1204
Εστέρες													
44	φθαλικός δισοβουτυλεστέρας	-	4,24 ±0,15	-	3,81 ±0,12	9,40 ±0,43	138,59 ±1,31	23,33 ±0,92	52,30 ±1,01	76,16 ±0,99	56,65 ±0,87	1879	1853
45	φθαλικός διβουτυλεστέρας	-	6,10 ±0,24	7,09 ±0,34	20,54 ±0,19	1,53 ±0,11	31,90 ±0,32	-	8,61 ±0,14	17,36 ±0,32	50,52 ±0,89	1871	1990
46	φθαλικός δισοοκτυλεστέρας	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1768,99 ±10,75	-	2540
47	φθαλικός δι(2- αιθυλοεξυλ) εστέρας	-	224,40 ±2,57	-	-	-	-	-	-	-	221,29 ±3,17	-	2385

Πίνακας 5. (συνέχεια)

α/α	Ενώσεις	Παρθένο PE (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PE (mg/Kg)	Παρθένο PET (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PET (mg/Kg)	Παρθένο PP (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PP (mg/Kg)	Παρθένο PS (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PS (mg/Kg)	Παρθένο PVC (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PVC (mg/Kg)	RI Πειραμα- τικό	RI Θεωρητικό
48	φθαλκικός διαιθυλεστέρας	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12,73 ±0,88	1627	1591
Οξέα													
49	δεκαεξανικό οξύ	-	1,09 ±0,18	-	-	42,23 ±0,32	-	-	37,54 ±0,98	14,84 ±0,19	791,46 ±8,26	1971	1977
50	δεκαοκτανικό οξύ	-	-	-	-	13,87 ±0,34	57,46 ±0,93	-	92,39 ±1,04	244,39 ±2,75	449,78 ±5,21	-	2188
Διάφορα													
51	κυκλοεξανόλη	22,73 ±0,18	30,56 ±0,65	27,42 ±0,92	33,34 ±0,62	23,78 ±0,09	34,43 ±0,72	157,36 ±1,48	213,59 ±2,81	205,76 ±4,25	396,80 ±6,47	856	881
52	κυκλεξανόνη	15,38 ±0,15	25,41 ±0,23	17,12 ±0,14	20,53 ±0,25	13,16 ±0,18	19,96 ±0,22	51,84 ±0,98	40,03 ±0,73	124,91 ±2,36	138,70 ±2,71	896	897
53	1-δεκαπεντανόλη	-	-	-	-	-	-	-	-	-	895,92 ±10,26	1702	1772
54	στυρόλιο	-	-	-	-	-	-	302,33 ±4,29	198,27 ±1,67	-	-	912	890
55	ισοπροπυλ-βενζόλιο	-	-	-	-	-	-	33,26 ±0,43	-	-	-	1016	992
56	1,2-διφαινυλ- κυκλοβουτάνιο	-	-	-	-	-	-	1207,86 ±11,54	877,70 ±8,93	-	-	1628	1640
57	4-υδροξυ-4-μεθυλ-2- πεντανόνη	-	-	-	-	-	-	-	-	65,73 ±0,91	15,56 ±0,35	872	847
58	1,2,3,4-τετραϋδρο-1- φαινυλ-ναφθαλένιο	-	-	-	-	-	-	53,08 ±0,92	48,26 ±0,68	-	-	1721	1740

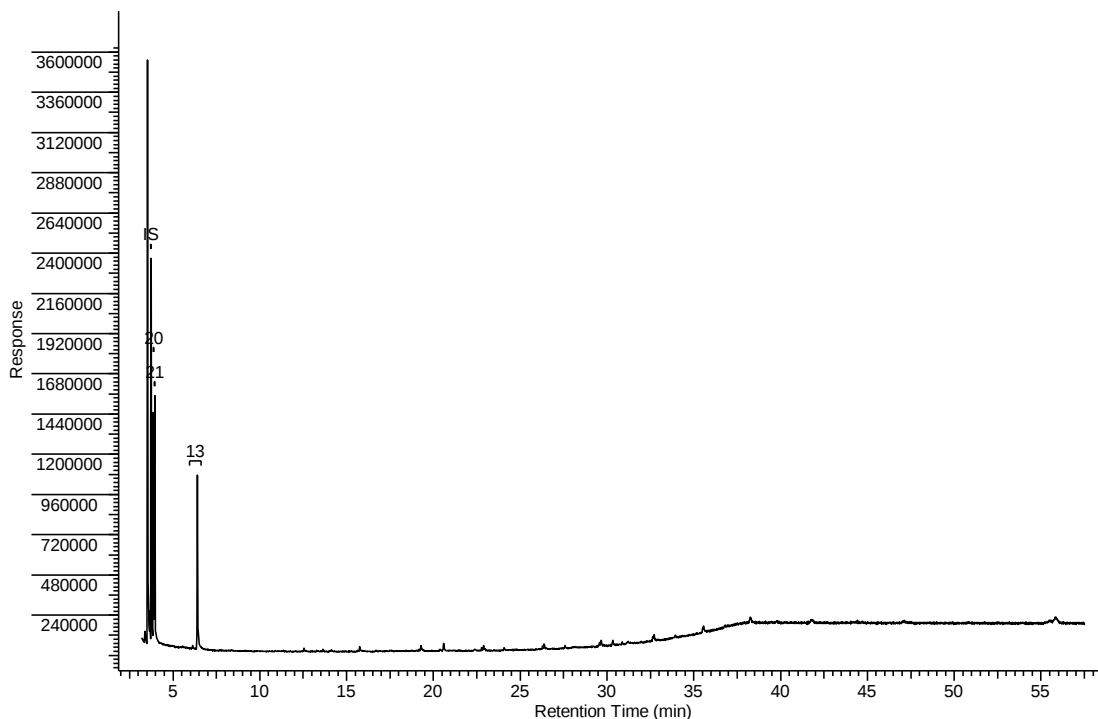
Πίνακας 5. (συνέχεια)

α/α	Ενώσεις	Παρθένο PE (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PE (mg/Kg)	Παρθένο PET (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PET (mg/Kg)	Παρθένο PP (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PP (mg/Kg)	Παρθένο PS (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PS (mg/Kg)	Παρθένο PVC (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PVC (mg/Kg)	RI Πειραμα- τικό	RI Θεωρητικό
59	1,1-δικυανο-2-μεθυλ- 4-(p-κυανοφαινυλ)- προπένιο	-	-	-	-	-	-	2536,64 ±17,24	6821,95 ±19,86	-	-	-	-
60	κυκλοεικοσιτετράνιο	-	-	-	-	-	-	31,91 ±0,26	-	-	-	-	2589
61	7,9-δι-tert-βουτυλ-1- οξασπιρο[4,5]δεκα- 6,9-διενε-2,8-διόνη	-	-	-	-	-	-	-	38,79 ±0,54	5,66 ±0,22	-	1878	1929
62	Irganox 1076	-	-	-	-	-	-	-	533,17 ±5,15	-	160,78 ±1,68	-	3823
63	2-μεθυλ- κυκλοπεντανόνη	-	-	-	-	-	-	-	-	-	43,62 ±0,63	851	846
64	2,4-bis(1,1- διμεθυλαιθυλ)- φαινόλη	-	-	-	-	-	-	-	-	-	39,02 ±0,27	1487	1513

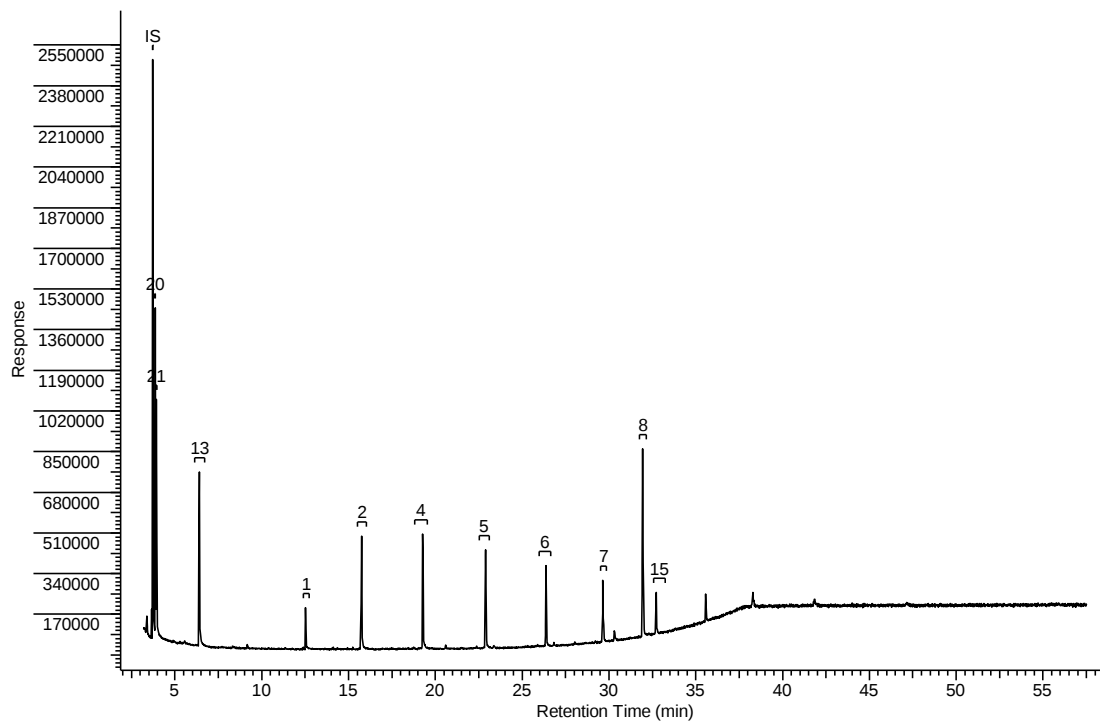
Γ.3] Ταυτοποίηση και ποσοτικός προσδιορισμός προϊόντων αποικοδόμησης με την μέθοδο της εκχύλισης με μικροκύματα (MAE).

Πραγματοποιήθηκαν σειρά από δοκιμές σε χρόνους εκχύλισης από 5 μέχρι και 60 λεπτά και με διαφορετική ισχύ (90, 360 και 600 Watt) στη συσκευή μικροκυμάτων. Σε μεγάλους χρόνους εκχύλισης και μεγάλες τιμές ισχύος, τα αποτελέσματα της εκχύλισης δεν εμφάνιζαν επαναληψιμότητα, καθώς εξαμιζόταν ποσότητα διαλύτη, αν και τα φιαλίδια έκλειναν με βιδωτό πώμα. Οι θερμοκρασίες που αναπτύχθηκαν έφταναν μέχρι και τους 75°C, θερμοκρασία υψηλότερη από το σημείο ζέσεως των διαλυτών. Για τον λόγο αυτό, επιλέχθηκαν ως χρόνος εκχύλισης τα 5 min με εφαρμοζόμενη ισχύ 360 Watt, οπότε η θερμοκρασία εκχύλισης ήταν περίπου 70°C.

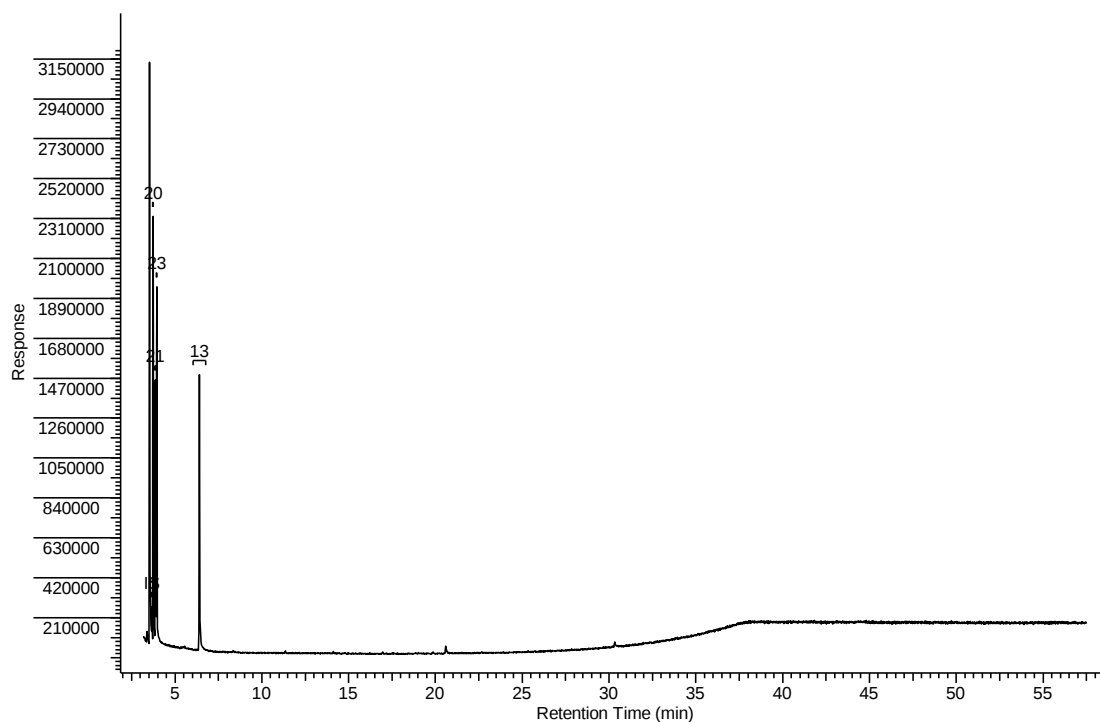
Τα χρωματογραφήματα που ελήφθησαν για τα διάφορα είδη πλαστικών παρουσιάζονται στα σχήματα 50-59. Ο αριθμός των ενώσεων αναφέρεται στον Πίνακα 6, όπου φαίνονται όλες οι ενώσεις που προσδιορίστηκαν.



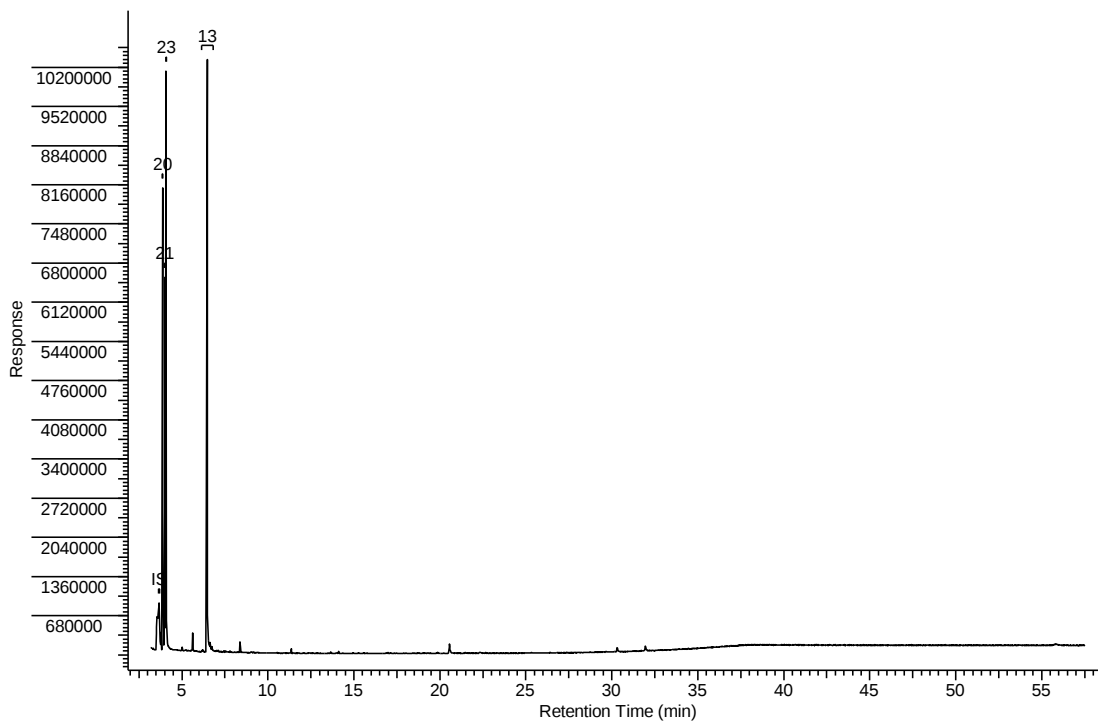
Σχήμα 50. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε παρθένο PE με MAE.



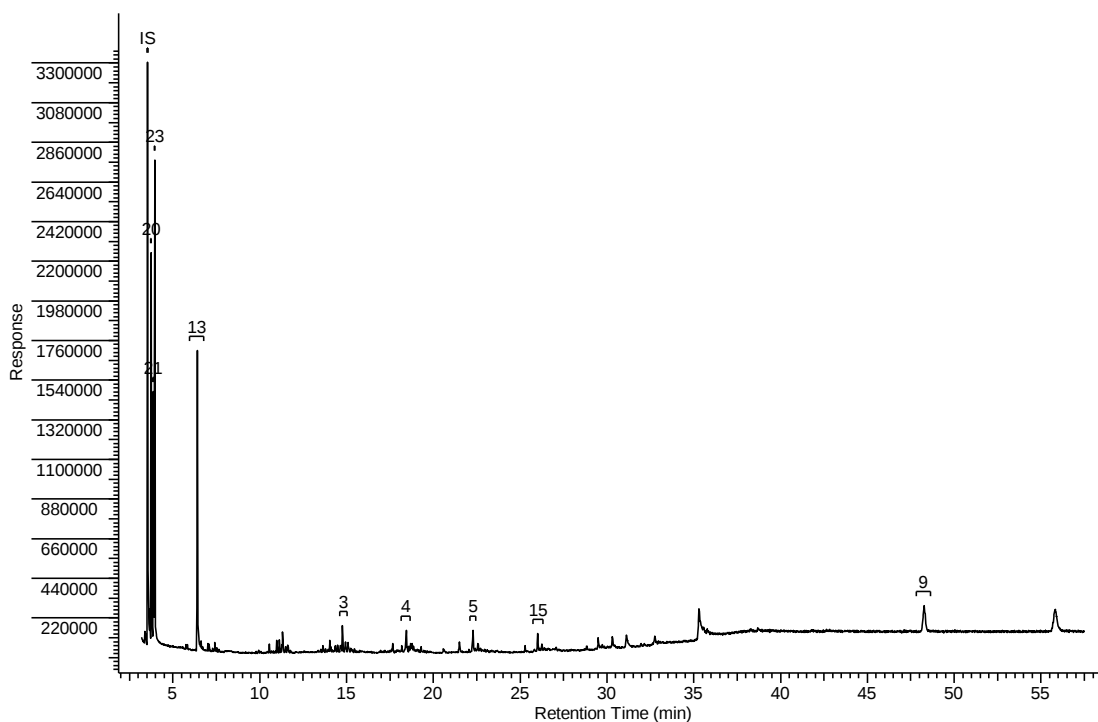
Σχήμα 51. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε ανακυκλωμένο ΡΕ με ΜΑΕ.



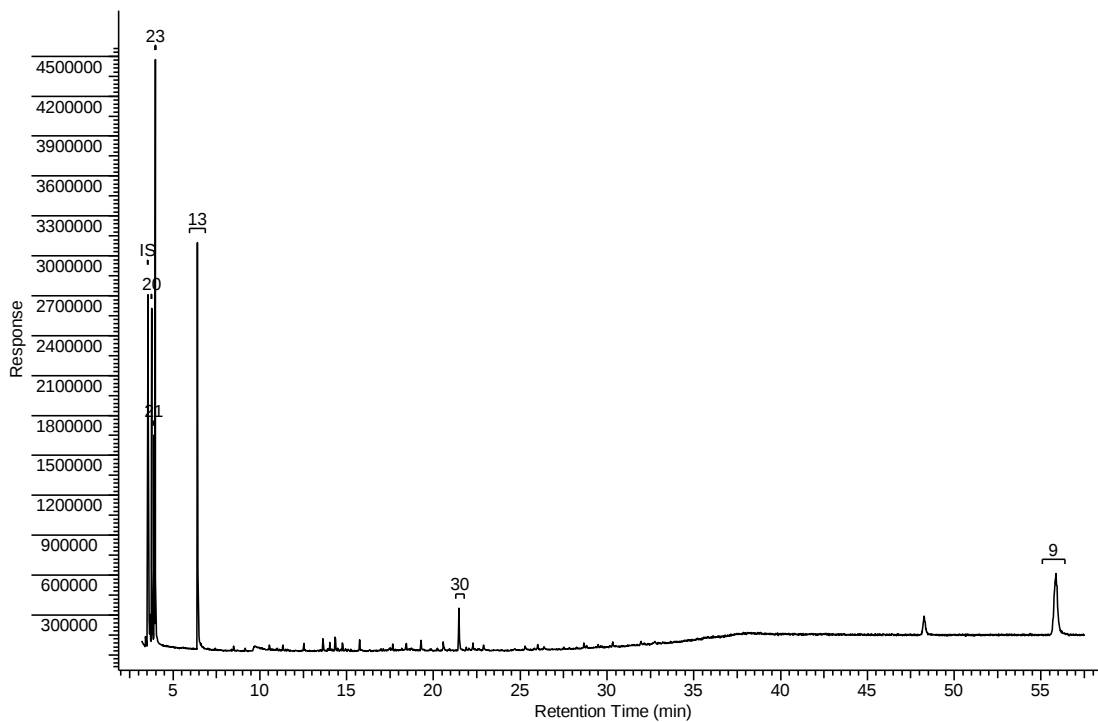
Σχήμα 52. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε παρθένο ΡΕΤ με ΜΑΕ.



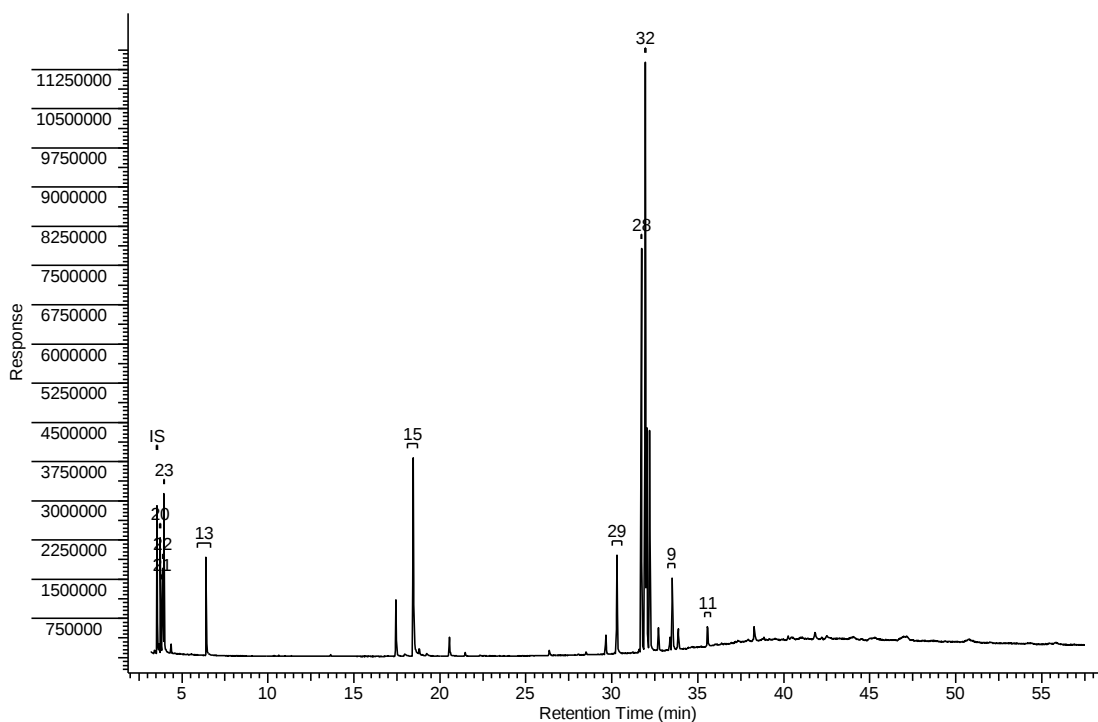
Σχήμα 53. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε ανακυκλωμένο PET με MAE.



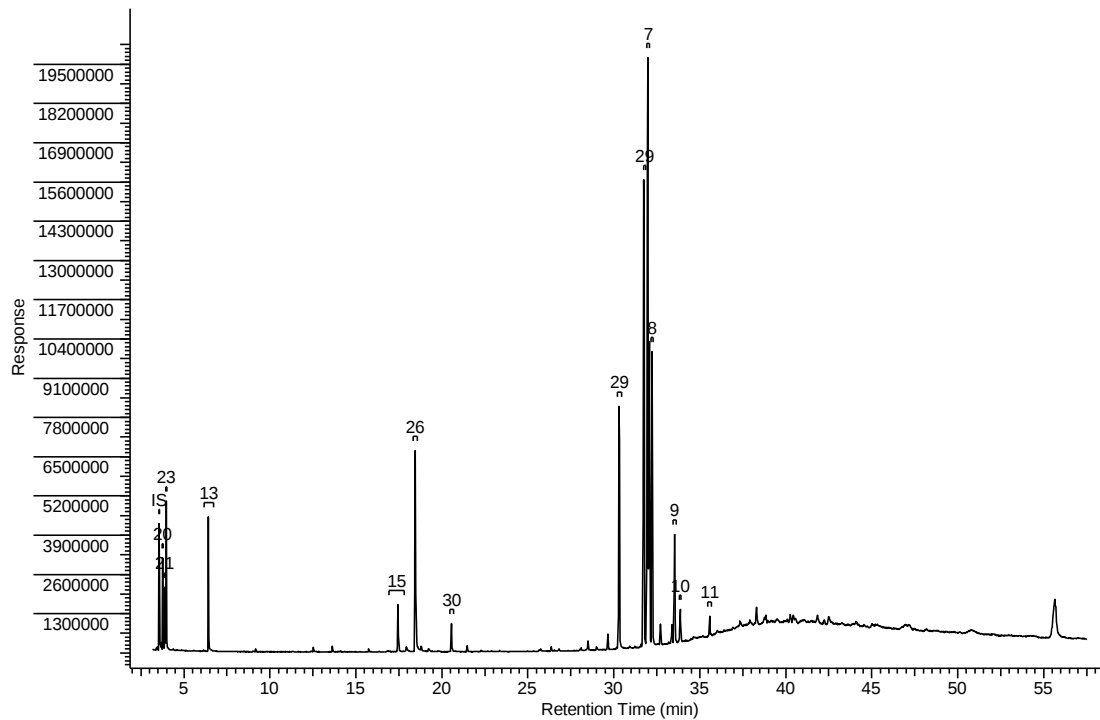
Σχήμα 54. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε παρθένο PP με MAE.



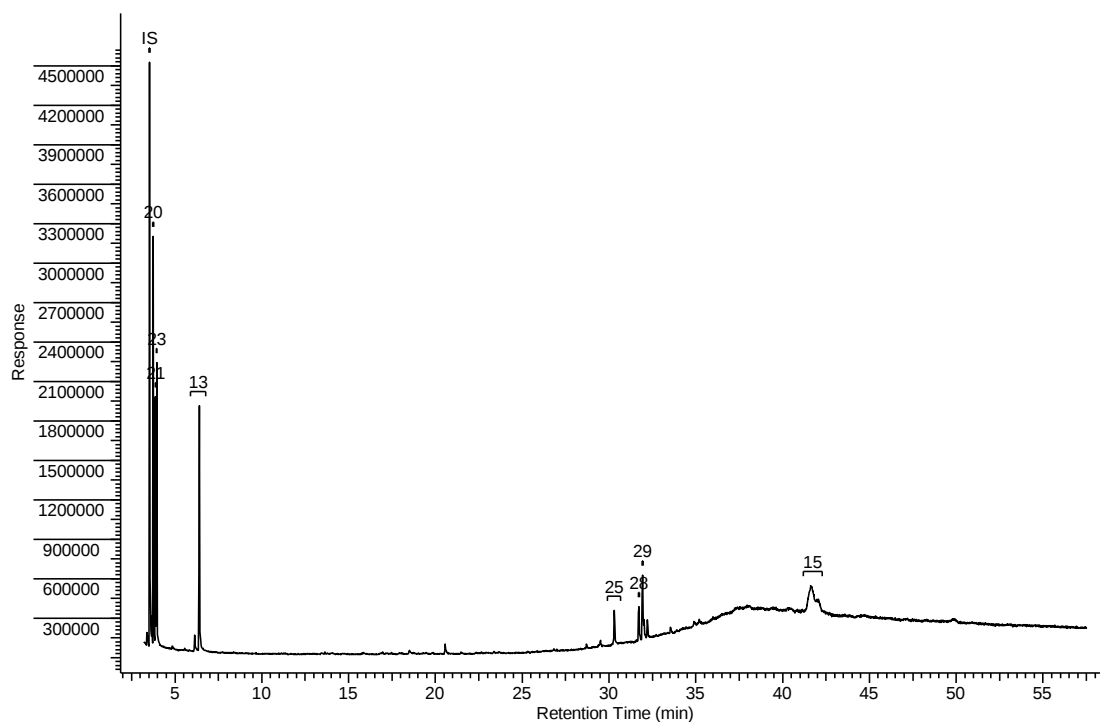
Σχήμα 55. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε ανακυκλωμένο PP με MAE.



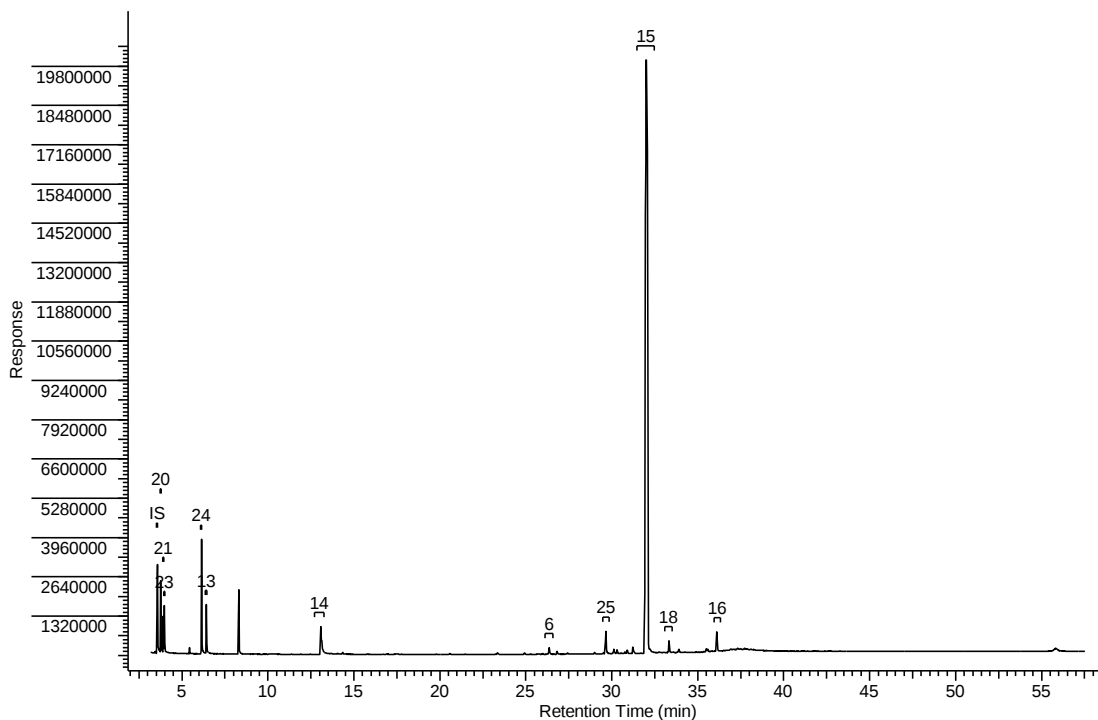
Σχήμα 56. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε παρθένο PS με MAE.



Σχήμα 57. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε ανακυκλωμένο PS με MAE.



Σχήμα 58. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε παρθένο PVC με MAE.



Σχήμα 59. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε ανακυκλωμένο PVC με MAE.

Ο αριθμός των ενώσεων που προσδιορίστηκαν με αυτή την μέθοδο εκχύλισης είναι σημαντικά μικρότερος από τον αντίστοιχο των άλλων μεθόδων. Η πλειοψηφία των ενώσεων που προσδιορίστηκαν ανήκουν στους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες. Η κυκλοεξανόλη και η κυκλοεξανόνη που προσδιορίστηκαν σε μεγάλες συγκεντρώσεις, είναι πιθανό να προέρχονται από προσμίξεις των διαλυτών που χρησιμοποιήθηκαν (κυκλοεξάνιο και ισοπροπανόλη).

Ο φθαλικός διβουτυλεστέρας προσδιορίστηκε στα δείγματα ανακυκλωμένου πολυαιθυλενίου και πολυπροπυλενίου, καθώς και στα δείγματα πολυστυρολίου και πολυβινυλοχλωριδίου (παρθένα και ανακυκλωμένα). Στο ανακυκλωμένο πολυβινυλοχλωρίδιο προσδιορίστηκαν και άλλοι τρεις φθαλικοί εστέρες, ο φθαλικός διισοοκτυλεστέρας, ο φθαλικός δι(2-αιθυλοεξυλ) εστέρας και ο φθαλικός διαιθυλαιθέρας σε συγκεντρώσεις μέχρι 56 mg/kg.

Στο πολυστυρόλιο προσδιορίστηκε το μονομερές στυρόλιο, όπως είναι αναμενόμενο, αλλά και διάφορα προϊόντα αποικοδόμησης, όπως: 1,2-διφαινυλ-κυκλοβουτάνιο, 1,2,3,4-τετραϋδρο-1-φαινυλ-ναφθαλένιο και 1,1-δικυανο-2-μεθυλ-4-(p-κυανοφαινυλ)-προπένιο (Sarker et. al., 2012). Επίσης ταυτοποιήθηκε η 7,9-δι-tert-βουτυλ-1-οξασπιρο[4,5]δεκα-6,9-διενε-2,8-δiónη, η οποία αποτελεί προϊόν αποικοδόμησης του αντιοξειδωτικού Irganox 1010 (Schabron & Fenska, 1980), καθώς και το αντιοξειδωτικό Irganox 1076.

Πίνακας 6. Συγκεντρώσεις των ενώσεων που προσδιορίστηκαν με ΜΑΕ σε παρθένα και ανακυκλωμένα δείγματα πλαστικών και θεωρητικοί και πειραματικά προσδιορισμένοι δείκτες Kovats.

α/α	Ενώσεις	Παρθένο PE (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PE (mg/Kg)	Παρθένο PET (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PET (mg/Kg)	Παρθένο PP (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PP (mg/Kg)	Παρθένο PS (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PS (mg/Kg)	Παρθένο PVC (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PVC (mg/Kg)	RI Πειραμα- τικό	RI θεωρητικό
<i>Αλκάνια</i>													
1	δεκατεσεράνιο	-	5,76 ±0,11	-	-	-	-	-	3,63 ±0,09	-	-	1359	1400
2	δεκαεξάνιο	-	17,89 ±0,23	-	-	58,08 ±0,36	-	-	-	-	-	1606	1600
3	δεκαεπτάνιο	-	-	-	-	5,78 ±0,11	-	-	-	-	-	1679	1700
4	δεκαοκτάνιο	-	20,05 ±0,16	-	6,47 ±0,18	6,85 ±0,31	-	-	-	-	-	1827	1800
5	εικοσάνιο	-	19,55 ±0,13	-	-	6,53 ±0,09	-	14,99 ±0,12	-	-	-	2082	2000
6	εικοσιδυάνιο	-	16,30 ±0,17	-	-	-	-	20,51 ±0,09	5,01 ±0,25	-	10,26 ±0,23	2223	2200
7	εικοσιτεσεράνιο	-	13,31 ±0,16	-	-	-	-	-	18,80 ±0,08	-	-	-	2400
8	εικοσιπεντάνιο	-	8,92 ±0,09	-	-	-	-	237,62 ±4,25	23,76 ±0,18	-	-	-	2500
9	εικοσιοκτάνιο	-	-	-	-	27,96 ±0,14	97,67 ±0,56	22,87 ±0,18	211,57 ±3,74	-	-	-	2800
10	εικοσιεννεάνιο	-	-	-	-	-	-	-	10,98 ±0,25	-	-	-	2900
11	τριαντάνιο	-	-	-	-	-	-	24,15 ±0,42	30,11 ±0,31	-	-	-	3000

Πίνακας 6. (συνέχεια)

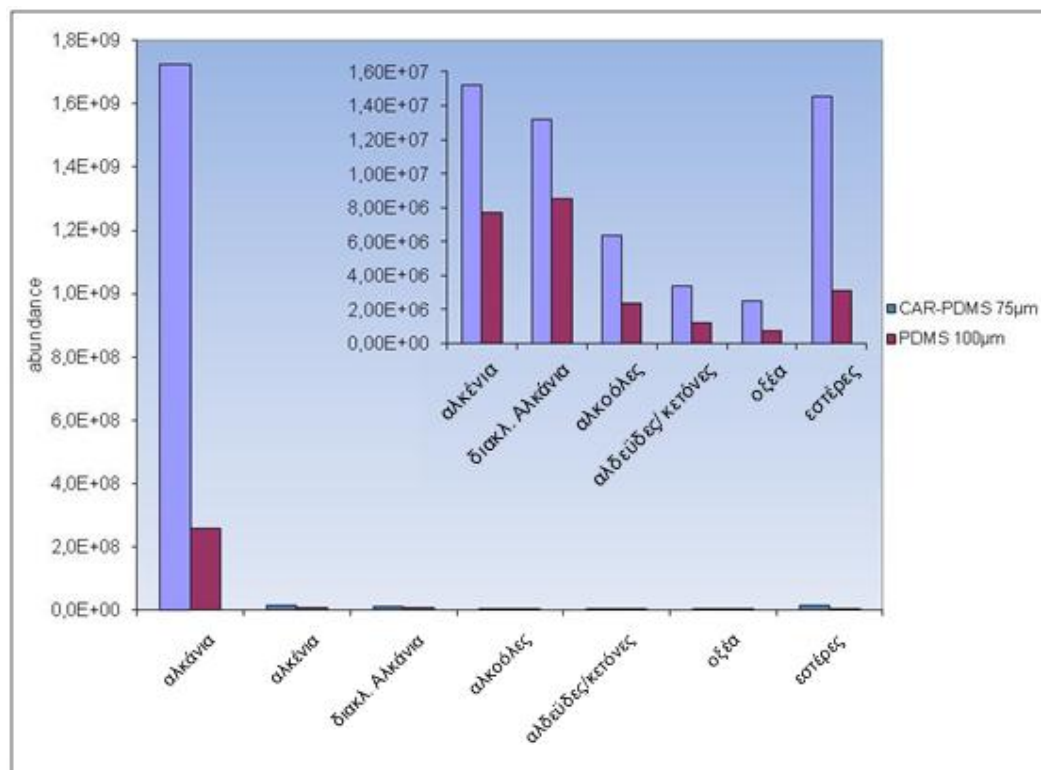
α/α	Ενώσεις	Παρθένο PE (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PE (mg/Kg)	Παρθένο PET (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PET (mg/Kg)	Παρθένο PP (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PP (mg/Kg)	Παρθένο PS (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PS (mg/Kg)	Παρθένο PVC (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PVC (mg/Kg)	RI Πειραμα- τικό	RI Θεωρητικό
<i>Διακλαδισμένα αλκάνια</i>													
12	2,2,4,6,6-πενταμεθυλ- επτάνιο	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,24 ±0,51	1031	997
13	3,6-διμεθυλδεκάνιο	24,92 ±0,34	34,45 ±0,36	518,81 ±5,96	582,42 ±5,93	51,36 ±0,45	84,54 ±0,92	64,79 ±0,74	93,35 ±0,91	45,91 ±0,52	46,19 ±0,42	1122	1129
14	4,6-διμεθυλ-εντεκάνιο	-	-	-	-	-	-	-	-	-	64,93 ±0,84	1208	1193
<i>Εστέρες</i>													
15	φθαλικός δισοβουτυλεστέρας	-	40,21 ±0,36	-	-	-	14,39 ±0,27	21,36 ±0,62	290,95 ±5,01	28,97 ±0,35	2970,56 ±9,96	1879	1853
16	φθαλικός δισοοκτυλεστέρας	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30,66 ±0,53	-	2540
17	φθαλικός δι(2- αιθυλοεξυλ) εστέρας	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13,53 ±0,11	-	2385
18	φθαλικός διαιθυλεστέρας	-	-	-	-	-	-	-	-	-	56,14 ±0,88	1627	1591
<i>Οξέα</i>													
19	δεκαεξανικό οξύ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	35,14 ±0,23	1971	1977
<i>Διάφορα</i>													
20	κυκλοεξανόλη	60,09 ±0,75	58,95 ±0,63	645,09 ±7,52	304,95 ±5,67	56,94 ±1,01	59,22 ±0,97	57,79 ±1,04	50,62 ±0,92	59,84 ±1,21	52,18 ±1,24	856	881
21	κυκλοεξανόνη	36,03 ±0,45	36,54 ±0,26	415,47 ±6,16	421,67 ±5,48	36,53 ±0,67	38,26 ±0,73	52,74 ±0,98	49,18 ±1,03	39,41 ±0,76	29,41 ±0,71	896	897

Πίνακας 6. (συνέχεια)

α/α	Ενώσεις	Παρθένο PE (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PE (mg/Kg)	Παρθένο PET (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PET (mg/Kg)	Παρθένο PP (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PP (mg/Kg)	Παρθένο PS (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PS (mg/Kg)	Παρθένο PVC (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PVC (mg/Kg)	RI Πειραμα- τικό	RI Θεωρητικό
22	στυρόλιο	-	-	-	-	-	-	29,88 ±0,26	21,32 ±0,17	-	-	912	890
23	2-μεθυλ-2-εξανόλη	27,82 ±0,21	39,21 ±0,27	534,17 ±5,12	421,66 ±5,83	68,94 ±0,06	97,59 ±1,11	86,72 ±1,07	85,82 ±0,21	46,84 ±0,83	38,89 ±0,97	782	817
24	2-αιθυλ-εξανόλη	-	-	-	-	-	-	-	-	4,08 ±0,46	99,21 ±1,67	969	1029
25	1-αιθυλ-2-μεθυλ- βενζόλιο	-	-	-	-	-	-	6,25 ±0,36	32,86 ±0,83	12,47 ±0,25	6,04 ±0,19	903	976
26	1,2-διφαινυλ- κυκλοβουτάνιο	-	-	-	-	-	-	20,61 ±0,54	222,97 ±4,65	-	-	1628	1640
27	1,2,3,4-τετραϋδρο-1- φαινυλ-ναφθαλένιο	-	-	-	-	-	-	9,40 ±0,32	7,81 ±0,61	-	-	1721	1740
28	1,1-δικυανο-2-μεθυλ- 4-(p-κυανοφαινυλ)- προπένιο	-	-	-	-	-	-	445,05 ±6,28	589,81 ±6,89	12,60 ±0,15	-	-	-
29	m-φαινυλαιθυλ- βενζονιτρίλιο	-	-	-	-	-	-	108,35 ±3,62	290,95 ±3,78	-	-	-	2589
30	7,9-δι-tert-βουτυλ-1- οξασπιρο[4,5]δεκα- 6,9-διενε-2,8-διόνη	-	-	-	-	-	14,39 ±0,42	-	6,41 ±0,81	5,66 ±0,21	-	1878-	1929
31	Irganox 1076	-	-	-	-	-	-	-	200,22 ±3,05	-	-	-	3823
32	5-μεθυλ-2- φαινυλινδόλη	-	-	-	-	-	-	658,11 ±7,28	923,07 ±9,59	22,31 ±0,24	-	851	846

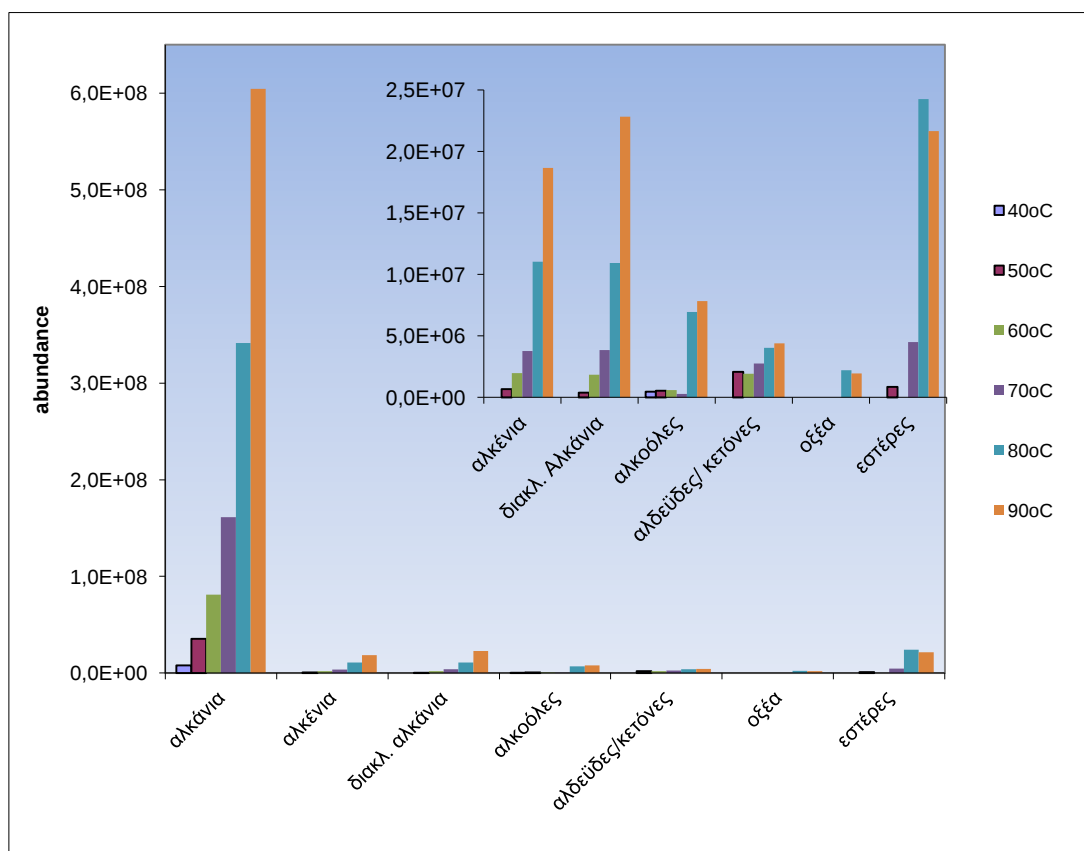
Γ.4] Ταυτοποίηση και ποσοτικός προσδιορισμός προϊόντων αποικοδόμησης με την μέθοδο της μικροεκχύλισης υπερκείμενου χώρου δια της στερεάς φάσης (HS-SPME)

Πραγματοποιήθηκε βελτιστοποίηση των συνθηκών εκχύλισης και με αυτή τη μέθοδο σε δείγματα παρθένου πολυαιθυλενίου. Αρχικά, έγινε επιλογή της κατάλληλης ίνας SPME, καθώς η επιλεκτικότητα και η ευαισθησία κάθε ίνας είναι καθοριστικοί παράγοντες στην ταυτοποίηση των ενώσεων. Έτσι, πρέπει να γίνονται δοκιμές σε σχέση με την πολικότητα των ινών και το είδος της στατικής φάσης, ανάλογα με το είδος των ενώσεων που αναμένεται να ταυτοποιηθούν. Η πλειοψηφία των ενώσεων που αναμένεται να προσδιοριστούν, ανήκουν στην κατηγορία των υδρογονανθράκων, δηλαδή είναι μη πολικές ενώσεις, ενώ οι πολικές ενώσεις που προσδιορίστηκαν και με τις άλλες μεθόδους (κυρίως αλκοόλες και οξέα), είναι σημαντικά λιγότερες. Για τον λόγο αυτό δοκιμάστηκαν δύο τύποι ινών: η πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο 100 μm (PDMS) και η Carboxen/ πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο (CAR/PDMS) με πάχος 75 μm . Όπως είναι φανερό από το *σχήμα 60* τα καλύτερα αποτελέσματα ελήφθησαν με την ίνα CAR-PDMS.



Σχήμα 60. Απόδοση των διαφορετικών ινών SPME.

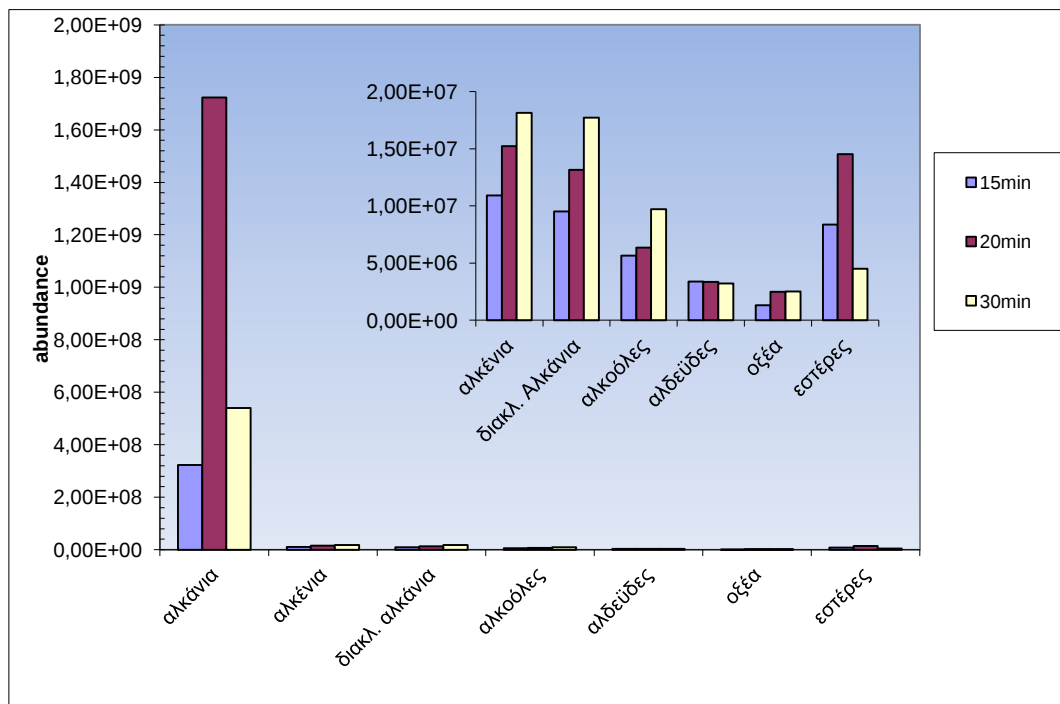
Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές στη θερμοκρασία εκχύλισης, καθώς όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, αυξάνεται και ο αριθμός των μορίων που μεταβαίνουν στην αέρια φάση (υπερκείμενο χώρο). Επιλέχθηκαν οι θερμοκρασίες εκχύλισης: 40, 50, 60, 70, 80 και 90°C, με τα βέλτιστα αποτελέσματα να είναι ανάμεσα στους 80 και 90°C, όπως φαίνεται και στο *σχήμα 61*. Στους 90°C ανιχνεύτηκε μεγαλύτερος αριθμός ενώσεων που δεν ταυτοποιήθηκαν από την βιβλιοθήκη μαζών Wiley, με αποτέλεσμα να επιλεγεί η θερμοκρασία των 80°C για την ανάλυση των δειγμάτων.



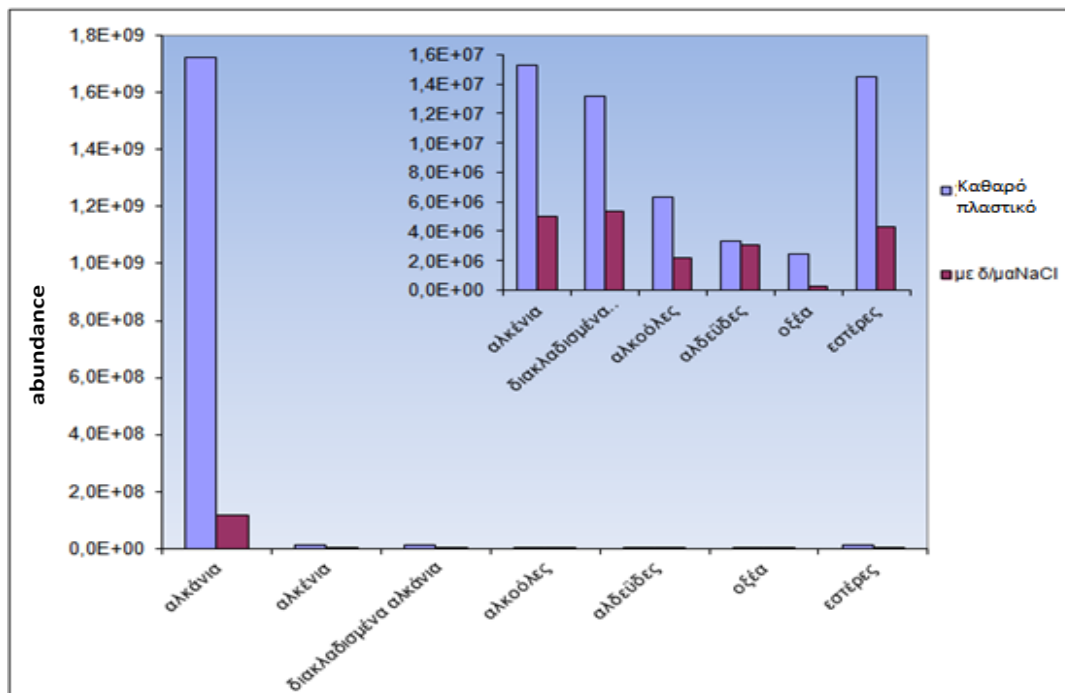
Σχήμα 61. Βελτιστοποίηση της θερμοκρασίας εκχύλισης.

Κατά την εκχύλιση με την μέθοδο HS-SPME, λαμβάνουν χώρα δύο ισορροπίες: ανάμεσα στο δείγμα και τον υπερκείμενο χώρο και ανάμεσα στον υπερκείμενο χώρο και την ίνα. Έτσι, επιλέχθηκαν για δοκιμή τα 15, 20 και 30 λεπτά και για τις δύο ισορροπίες. Όπως φαίνεται και στο *σχήμα 62*, τα καλύτερα αποτελέσματα παρατηρούνται όταν

χρησιμοποιηθούν 20 λεπτά εκχύλισης και στη συνέχεια 20 λεπτά έκθεση της ίνας στον υπερκείμενο χώρο. Τέλος, έγινε δοκιμή προσθήκης διαλύματος χλωριούχου νατρίου 30% w/v , αλλά όπως είναι φανερό από το σχήμα 63, η χρήση καθαρού πλαστικού δείγματος έχει καλύτερα αποτελέσματα.

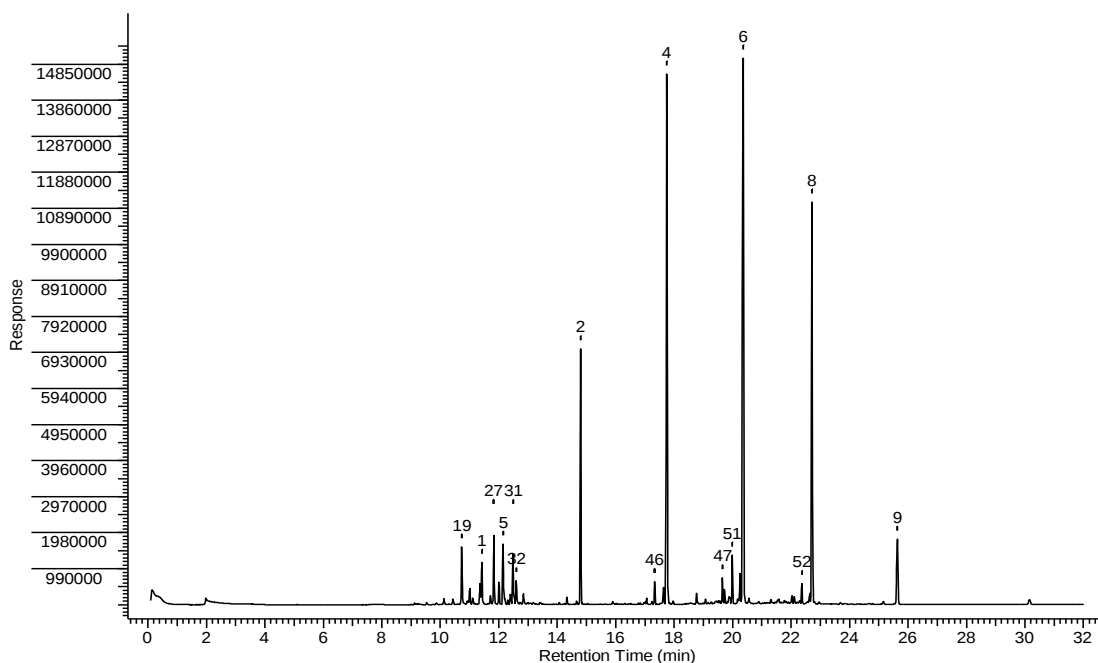


Σχήμα62. Βελτιστοποίηση του χρόνου εκχύλισης

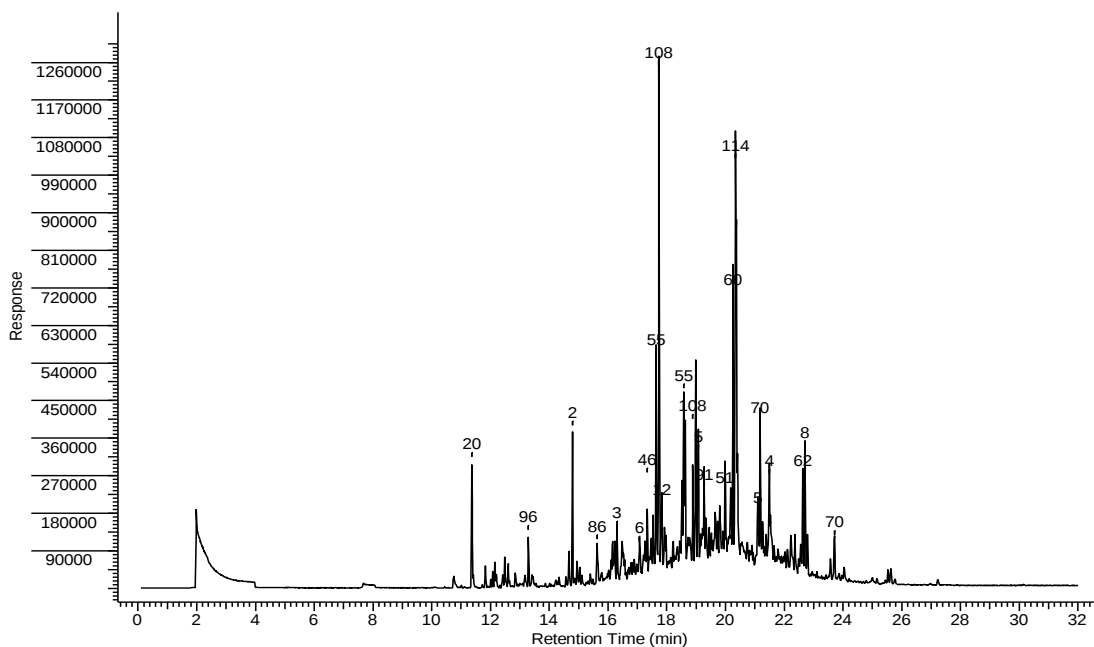


Σχήμα 63. Επίδραση προσθήκης διαλύματος άλατος

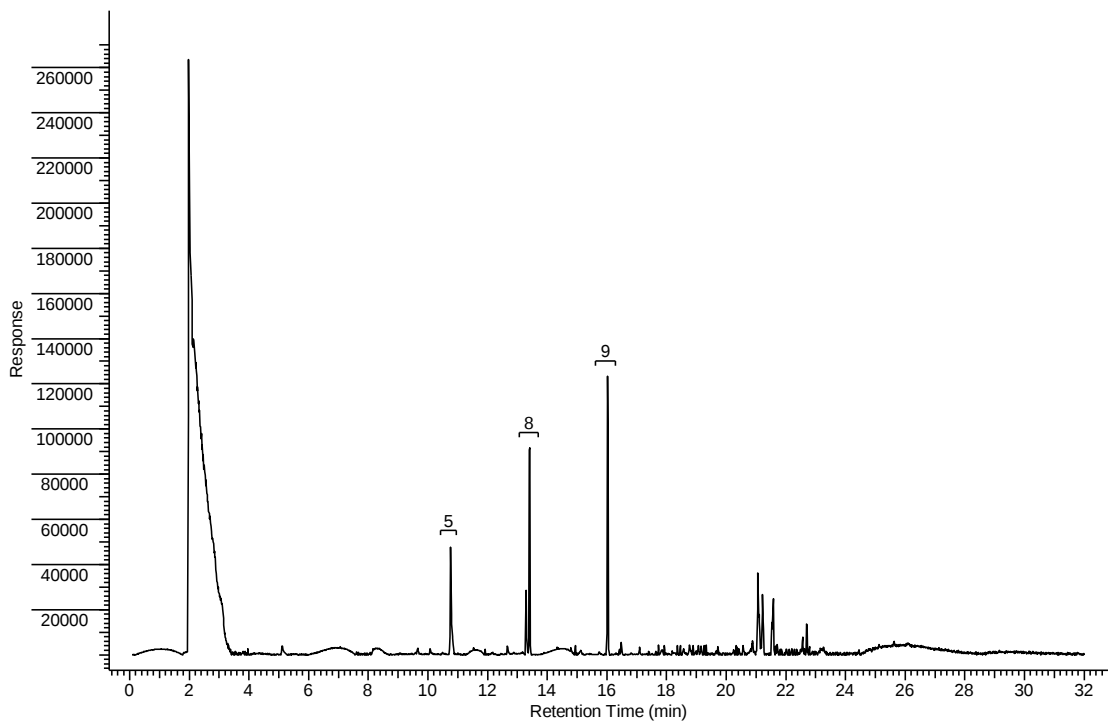
Τα χρωματογράφημα που ελήφθησαν για τα διάφορα είδη πλαστικών παρουσιάζονται στα σχήματα 64-73. Οι αριθμοί των ενώσεων αναφέρονται στον Πίνακα 7, όπου φαίνονται όλες οι ενώσεις που προσδιορίστηκαν.



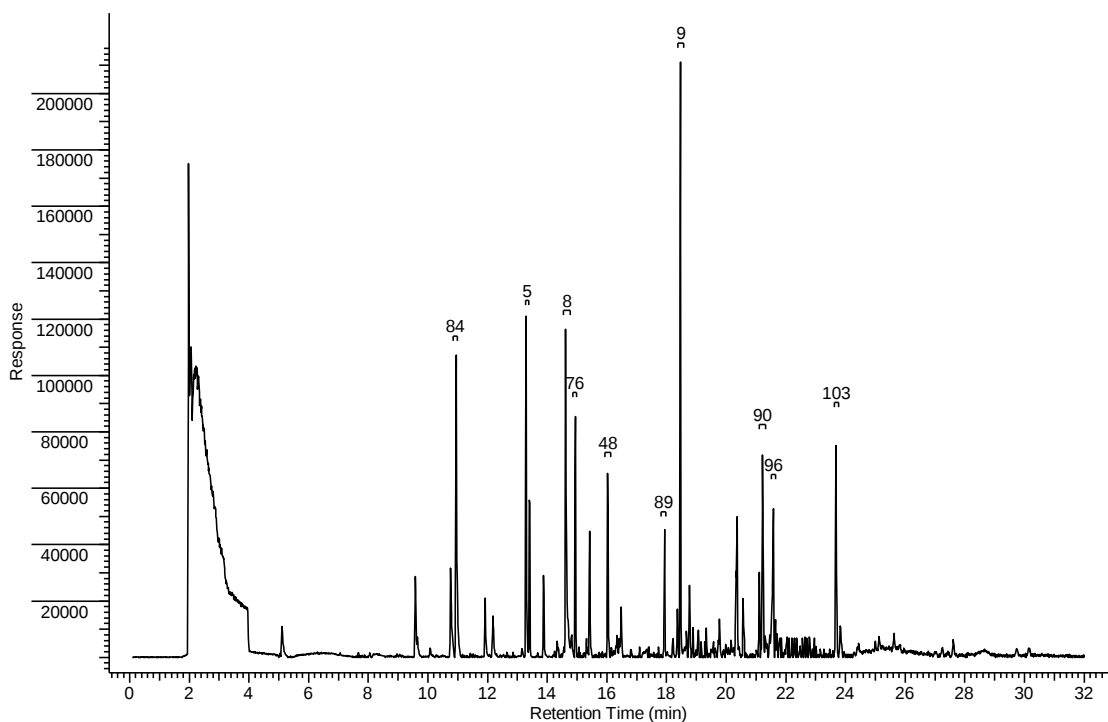
Σχήμα 64. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε παρθένο PE με HS-SPME.



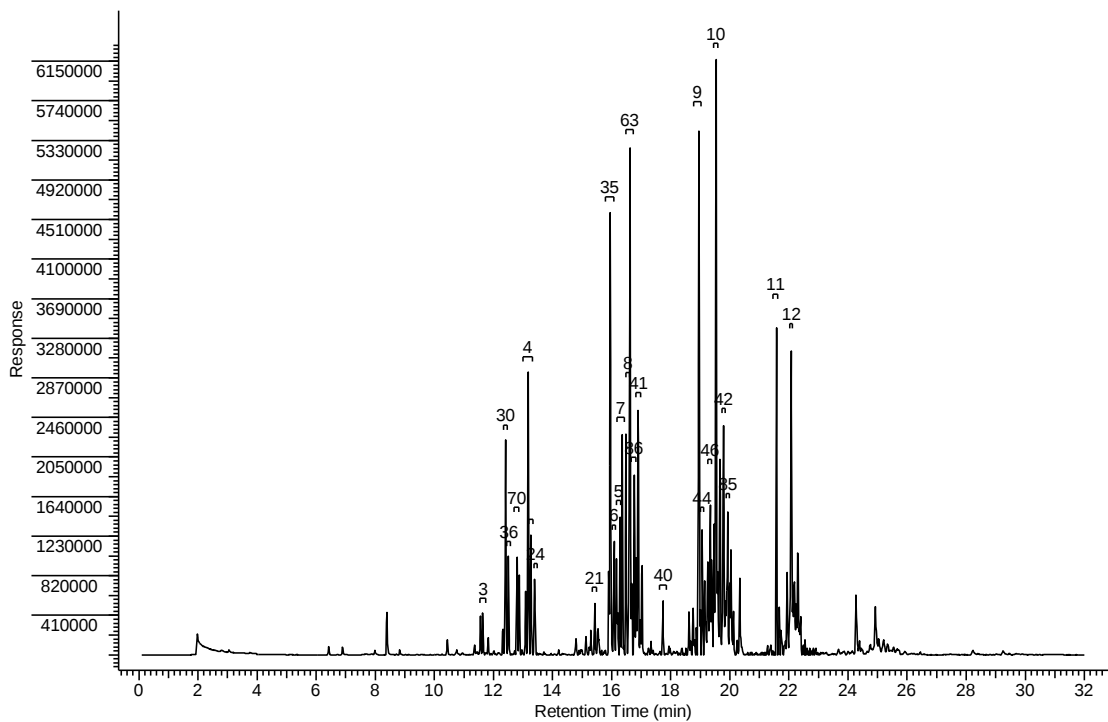
Σχήμα 65. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε ανακυκλωμένο PE με HS-SPME.



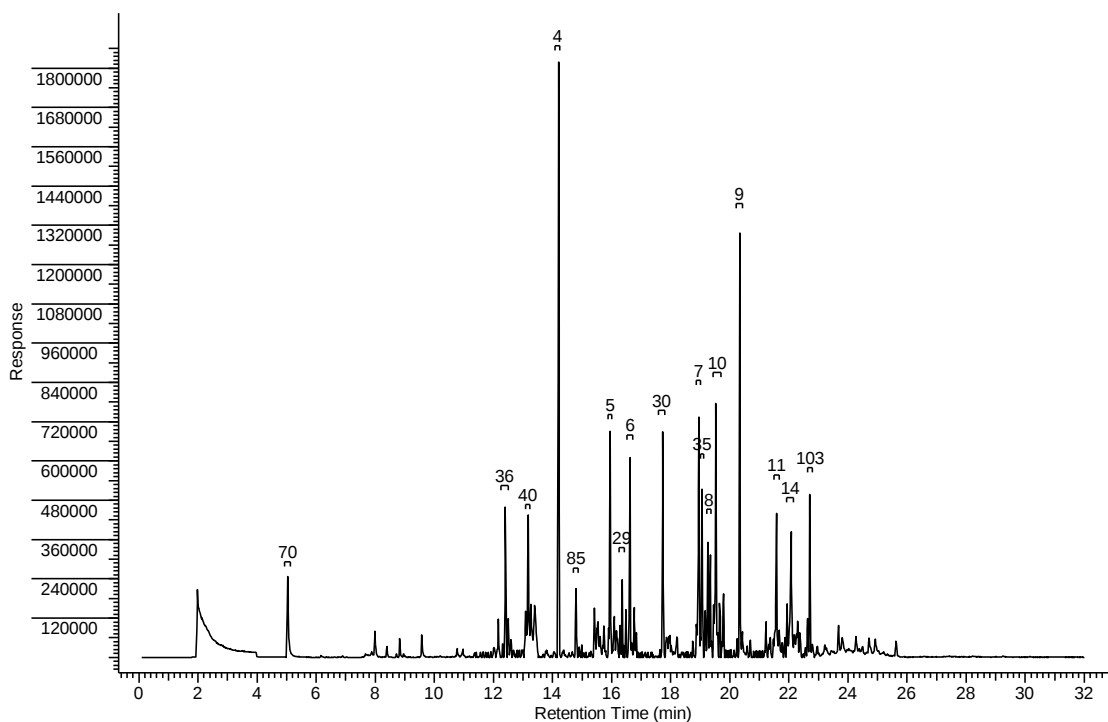
Σχήμα 66. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε παρθένο PET με HS-SPME.



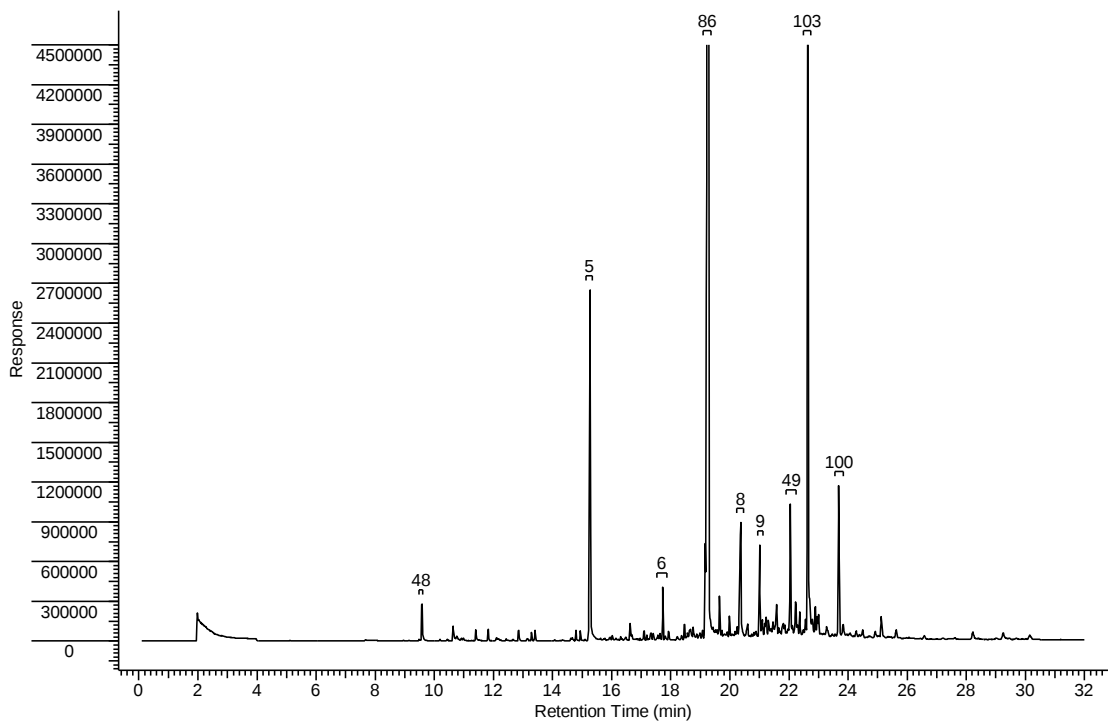
Σχήμα 67. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε ανακυκλωμένο PET με HS-SPME.



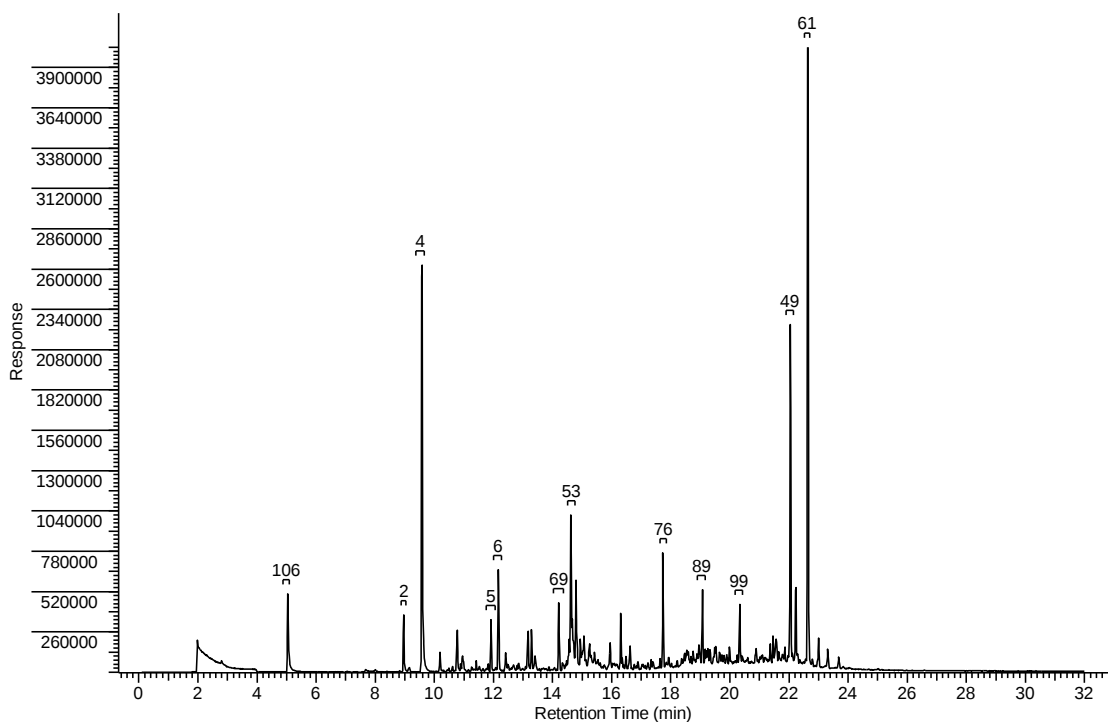
Σχήμα 68. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε παρθένο PP με HS-SPME.



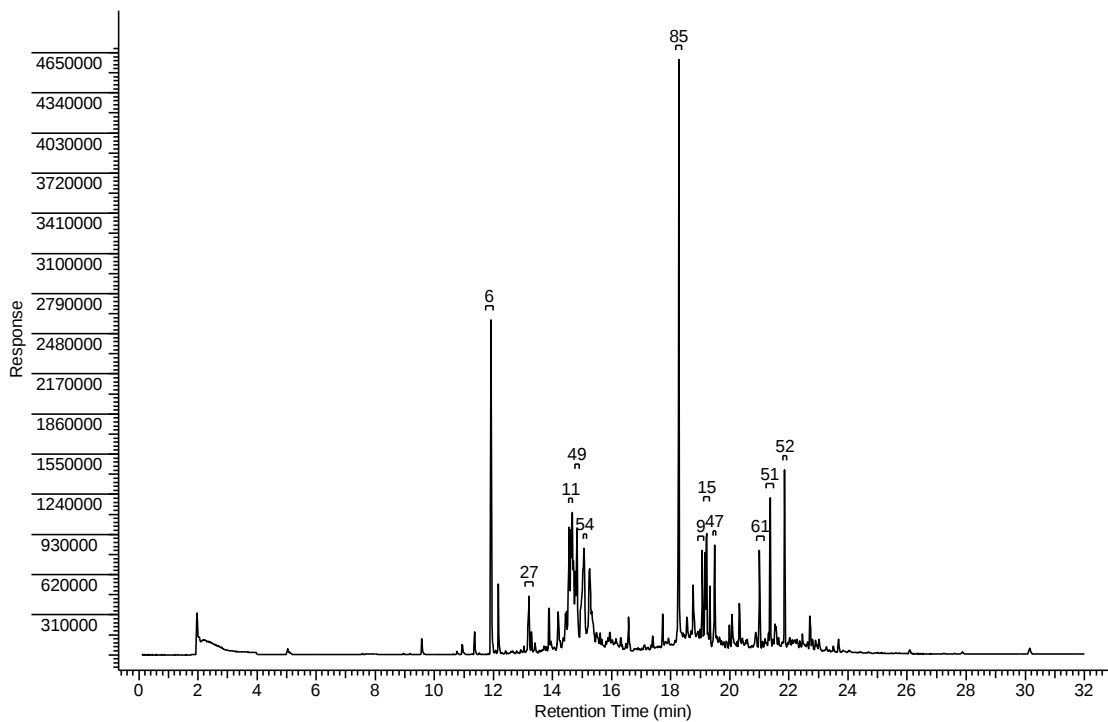
Σχήμα 69. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε ανακυκλωμένο PP με HS-SPME.



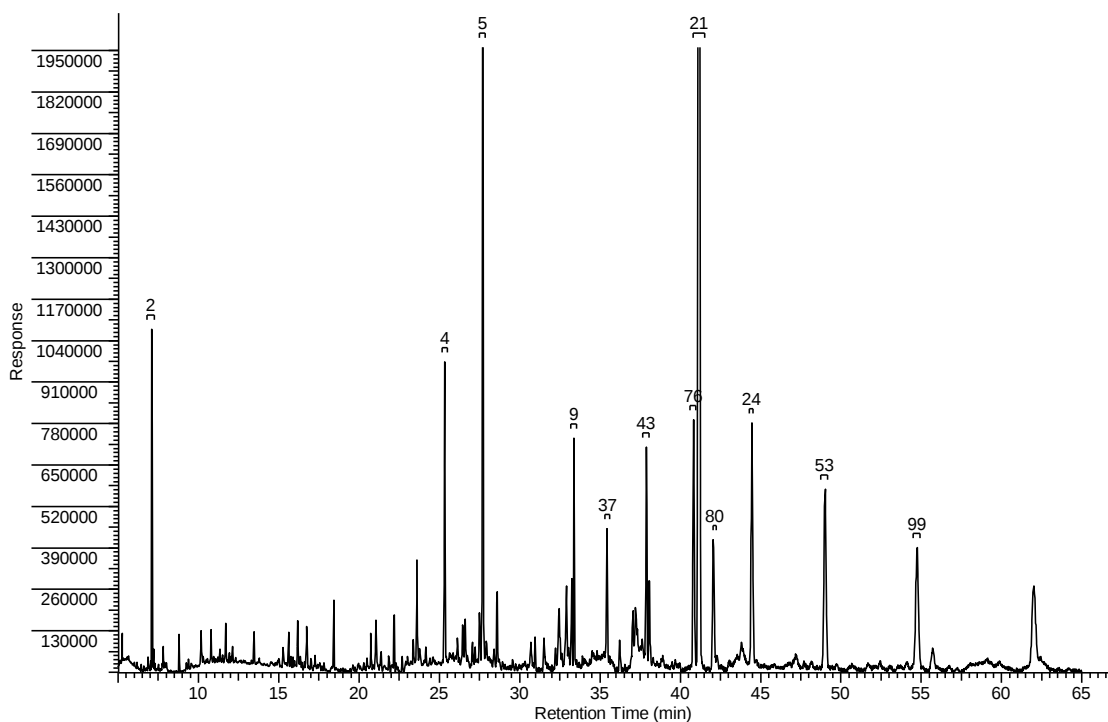
Σχήμα 70. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε παρθένο PS με HS-SPME.



Σχήμα 71. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε ανακυκλωμένο PS με HS-SPME.



Σχήμα 72. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε παρθένο PVC με HS-SPME.



Σχήμα 73. Αντιπροσωπευτικό χρωματογράφημα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε ανακυκλωμένο PVC με HS-SPME.

Πίνακας 7. Συγκεντρώσεις των ενώσεων που προσδιορίστηκαν με HS-SPME σε παρθένα και ανακυκλωμένα δείγματα πλαστικών και θεωρητικοί και πειραματικά προσδιορισμένοι δείκτες Kovats.

α/α	Ενώσεις	Παρθένο PE (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PE (mg/Kg)	Παρθένο PET (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PET (mg/Kg)	Παρθένο PP (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PP (mg/Kg)	Παρθένο PS (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PS (mg/Kg)	Παρθένο PVC (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PVC (mg/Kg)	RI Πειραμα- τικό	RI θεωρητικό
Αλκάνια													
1	δεκάνιο	36,17 ±0,74	-	-	-	-	-	2,59 ±0,05	2,05 ±0,03	4,34 ±0,09	-	973	1000
2	δωδεκάνιο	181,91 ±2,29	11,47 ±0,29	-	-	10,94 ±0,12	9,99 ±0,24	2,15 ±0,07	29,16 ±0,11	4,80 ±0,09	27,56 ±0,12	1189	1200
3	δεκατριάνιο	-	3,92 ±0,08	-	-	27,55 ±0,34	-	-	-	9,11 ±0,85	5,51 ±0,13	1264	1300
4	δεκατεσσσεράνιο	526,97 ±9,31	35,93 ±1,02	-	-	439,81 ±8,95	33,74 ±0,18	9,93 ±0,14	36,87 ±0,42	11,51 ±0,16	40,77 ±0,75	1382	1400
5	δεκαπεντάνιο	151,53 ±3,29	22,24 ±0,96	2,70 ±0,03	1,65 ±0,02	76,28 ±1,06	26,55 ±0,73	13,30 ±0,16	19,75 ±0,39	15,74 ±0,21	48,98 ±0,89	1497	1500
6	δεκαεξάνιο	20,84 ±0,17	28,72 ±0,94	-	-	34,71 ±0,19	44,25 ±0,43	14,59 ±0,26	20,52 ±0,28	559,24 ±8,36	16,10 ±0,54	1582	1600
7	δεκαεπτάνιο	3,53 ±0,11	17,39 ±0,23	-	-	54,27 ±0,67	10,34 ±0,18	-	-	9,52 ±0,38	7,06 ±0,22	1691	1700
8	δεκαοκτάνιο	354,22 ±3,85	10,03 ±0,75	3,31 ±0,54	1,94 ±0,09	237,65 ±3,28	13,60 ±0,36	11,83 ±0,32	-	11,57 ±0,61	16,97 ±0,23	1769	1800
9	εικοσάνιο	82,20 ±1,04	10,65 ±0,31	13,32 ±0,41	5,34 ±0,26	134,02 ±1,54	31,23 ±0,82	7,06 ±0,55	-	22,86 ±0,52	41,28 ±0,48	1956	2000
10	εικοσιενάνιο	-	4,37 ±0,07	-	-	144,70 ±4,21	20,44 ±0,73	-	2,76 ±0,09	10,62 ±0,43	-	-	2100

Πίνακας 7. (συνέχεια)

α/α	Ενώσεις	Παρθένο PE (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PE (mg/Kg)	Παρθένο PET (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PET (mg/Kg)	Παρθένο PP (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PP (mg/Kg)	Παρθένο PS (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PS (mg/Kg)	Παρθένο PVC (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PVC (mg/Kg)	RI Πειραμα- τικό	RI Θεωρητικό
11	εικοσιδυάνιο	67,39 ±0,93	5,19 ±0,73	-	-	111,80 ±3,29	69,95 ±0,57	-	-	13,50 ±0,15	-	-	2200
12	εικοσιπεντάνιο	-	7,19 ±0,82	-	-	137,60 ±3,54	9,08 ±0,17	-	-	-	-	-	2500
13	εικοσιεπτάνιο	4,96 ±0,63	-	-	-	2,82 ±0,21	-	-	4,09 ±0,32	4,43 ±0,27	-	-	2700
14	τριαντάνιο	-	-	-	-	-	42,24 ±0,81	-	-	-	-	-	3000
<i>Διακλαδισμένα αλκάνια</i>													
15	4-μεθυλ-επτάνιο	-	-	-	-	2,85 ±0,17	-	-	-	-	-	728	768
16	4-μεθυλ-οκτάνιο	-	-	-	-	1,85 ±0,11	1,74 ±0,09	-	-	-	-	882	864
17	3,3,5-τριμεθυλ-επτάνιο	1,79 ±0,12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	894	908
18	2,2-διμεθυλ-δεκάνιο	5,43 ±0,23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1097	1113
19	3-μεθυλ-εντεκάνιο	49,78 ±0,94	-	-	-	2,83 ±0,12	-	-	-	6,72 ±0,54	-	1102	1154
20	2,2,6,6-τετραμεθυλ-επτάνιο	3,22 ±0,23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1129	-
21	2-μεθυλ-δεκάνιο	2,68 ±0,25	-	-	-	31,87 ±0,76	3,84 ±0,18	-	-	2,41 ±0,23	154,89 ±2,54	1054	1076
22	2,2,7,7-τετραμεθυλ-οκτάνιο	13,22 ±0,42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	987	1013

Πίνακας 7. (συνέχεια)

α/α	Ενώσεις	Παρθένο PE (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PE (mg/Kg)	Παρθένο PET (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PET (mg/Kg)	Παρθένο PP (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PP (mg/Kg)	Παρθένο PS (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PS (mg/Kg)	Παρθένο PVC (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PVC (mg/Kg)	RI Πειραμα- τικό	RI Θεωρητικό
23	2,2-διμεθυλ-οκτάνιο	16,44 ±0,32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	903	915
24	2,6-διμεθυλ-εννεάνιο	-	-	-	-	47,91 ±0,74	4,52 ±0,25	-	5,88 ±0,87	-	25,54 ±0,53	1010	1022
25	4-μεθυλ-δεκάνιο	-	-	-	-	12,32 ±0,32	2,64 ±0,19	-	-	-	5,24 ±0,42	1023	1061
26	2,2,8-τριμεθυλ-δεκάνιο	7,83 ±0,54	-	-	-	-	5,01 ±0,36	-	-	-	-	1097	1234
27	4-αιθυλ-2,2,6,6- τετραμεθυλ-επτάνιο	56,46 ±0,98	-	-	-	5,57 ±0,24	-	-	-	7,48 ±0,71	-	1012	1080
28	2,2,4,6,6-πενταμεθυλ- επτάνιο	17,82 ±0,85	7,85 ±0,23	-	-	3,81 ±0,16	2,03 ±0,18	-	-	2,25 ±0,09	-	1025	997
29	5-μεθυλ-5-προπυλ- εννεάνιο	3,35 ±0,42	-	-	-	7,26 ±0,85	6,97 ±0,38	-	-	-	-	1185	1229
30	3,7-διμεθυλ-εννεάνιο	9,06 ±0,56	-	-	-	66,99 ±1,02	15,41 ±0,74	-	-	-	-	1046	1074
31	2,2,5-τριμεθυλ-εξάνιο	44,49 ±0,92	2,38 ±0,21	-	-	-	8,49 ±0,42	-	-	6,23 ±0,12	-	890	789
32	3,6-διμεθυλ-εντεκάνιο	20,28 ±0,62	1,19 ±0,09	-	-	28,50 ±0,73	5,03 ±0,51	-	-	2,45 ±0,12	-	1192	1210
33	4,8-διμεθυλ-εντεκάνιο	10,19 ±0,24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1208	1212
34	3-μεθυλ-5-προπυλ- εννεάνιο	-	-	-	-	17,79 ±0,37	-	-	-	-	-	1027	1052
35	5-βουτυλ-εννεάνιο	-	-	-	-	120,18 ±2,31	14,44 ±0,27	-	-	-	-	1189	1204

Πίνακας 7. (συνέχεια)

α/α	Ενώσεις	Παρθένο PE (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PE (mg/Kg)	Παρθένο PET (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PET (mg/Kg)	Παρθένο PP (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PP (mg/Kg)	Παρθένο PS (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PS (mg/Kg)	Παρθένο PVC (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PVC (mg/Kg)	RI Πειραμα- τικό	RI Θεωρητικό
36	4-μεθυλ-εντεκάνιο	-	-	-	-	29,22 ±0,52	13,51 ±0,25	-	-	-	-	1123	1160
37	5-μεθυλ-εντεκάνιο	1,58 ±0,09	-	-	-	-	-	-	-	-	11,59 ±0,24	1136	1159
38	3-μεθυλ-εντεκάνιο	5,57 ±0,39	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1152	1171
39	4,6-διμεθυλ-δωδεκάνιο	-	-	-	-	14,87 ±0,28	2,08 ±0,16	-	-	-	-	1286	1325
40	2,6-διμεθυλ-δεκάνιο	-	-	-	-	21,85 ±0,63	19,22 ±0,23	-	7,36 ±0,19	3,19 ±0,21	7,82 ±0,26	1118	1121
41	4-μεθυλ-δεκατριάνιο	-	-	-	-	175,49 ±2,56	-	-	-	-	-	1329	1356
42	2,6,10,14-τετραμεθυλ- δεκαεξάνιο	-	-	-	-	181,83 ±2,89	4,71 ±0,31	-	-	-	-	1778	1811
43	5-μεθυλ-δωδεκάνιο	-	-	-	-	5,55 ±0,27	2,07 ±0,18	-	5,38 ±0,41	-	12,07 ±0,49	1246	1255
44	2,6,11-τριμεθυλ-δωδεκάνιο	-	-	-	-	27,63 ±0,83	6,83 ±0,24	-	-	-	6,08 ±0,34	1262	1275
45	5-μεθυλ-δεκατριάνιο	5,01 ±0,54	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1321	1355
46	3-μεθυλ- δεκατριάνιο	16,23 ±0,28	4,28 ±0,43	-	-	34,01 ±0,97	2,48 ±0,17	5,09 ±0,53	1,41 ±0,12	14,85 ±0,25	-	1344	1369
47	5-μεθυλ-δεκαπεντάνιο	11,15 ±0,31	-	-	-	-	-	-	-	18,86 ±0,64	6,93 ±0,21	1507	1551
48	2,6-διμεθυλ-επτάνιο	5,78 ±0,32	-	-	2,72 ±0,11	-	-	10,77 ±0,40	9,98 ±0,21	11,61 ±0,77	7,21 ±0,26	915	828

Πίνακας 7. (συνέχεια)

α/α	Ενώσεις	Παρθένο PE (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PE (mg/Kg)	Παρθένο PET (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PET (mg/Kg)	Παρθένο PP (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PP (mg/Kg)	Παρθένο PS (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PS (mg/Kg)	Παρθένο PVC (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PVC (mg/Kg)	RI Πειραμα- τικό	RI Θεωρητικό
49	9-μεθυλ-δεκαεννεάνιο	8,67 ±0,33	-	-	-	-	6,21 ±0,16	30,42 ±0,54	67,87 ±0,87	12,63 ±0,32	5,99 ±0,21	1887	1943
50	2,4-διμεθυλ-εικοσάνιο	5,87 ±0,34	-	-	-	-	-	-	-	4,05 ±0,22	-	-	2134
51	3-μεθυλ-δεκαπεντάνιο		4,98 ±0,34	-	-	-	-	-	3,89 ±0,16	61,54 ±0,76	7,31 ±0,23	1525	1572
52	3-μεθυλ-δεκαεπτάνιο	15,60 ±0,29	3,47 ±0,17	-	-	11,19 ±0,31	2,47 ±0,19	6,67 ±0,29	-	31,63 ±0,84	7,56 ±0,43	1743	1771
Αλκένια													
53	1-δωδεκένιο	3,06 ±0,21	2,48 ±0,34	-	-	-	-	-	16,81 ±0,73	-	38,45 ±0,65	1165	1192
54	1-δεκατεσσσερένιο	13,75 ±0,22	15,05 ±0,27	-	-	-	-	-	2,53 ±0,18	15,55 ±0,54	-	1385	1391
55	3-δεκατεσσσερένιο	3,47 ±0,11	2,64 ±0,15	-	-	-	-	-	-	-	-	1398	1416
56	5-δεκατεσσσερένιο	-	4,98 ±0,26	-	-	-	-	-	-	1,78 ±0,09	-	1374	1372
57	6-δεκατεσσσερένιο	2,76 ±0,06	2,78 ±0,07	-	-	-	-	-	-	2,64 ±0,07	-	1379	1380
58	1-δεκαπεντένιο	-	-	-	-	-	-	-	-	1,03 ±0,05	3,48 ±0,19	1473	1489
59	1-δεκαεξένιο	47,49 ±0,95	2,63 ±0,38	-	-	7,29 ±0,22	3,54 ±0,28	3,85 ±0,29	4,49 ±0,31	4,72 ±0,34	14,21 ±0,63	1549	1587
60	1-δεκαεπτένιο	-	-	-	-	-	-	-	-	7,08 ±0,52	17,11 ±0,32	1665	1692

Πίνακας 7. (συνέχεια)

α/α	Ενώσεις	Παρθένο PE (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PE (mg/Kg)	Παρθένο PET (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PET (mg/Kg)	Παρθένο PP (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PP (mg/Kg)	Παρθένο PS (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PS (mg/Kg)	Παρθένο PVC (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PVC (mg/Kg)	RI Πειραμα- τικό	RI Θεωρητικό
61	1-δεκαοκτένιο	7,72 ±0,12	7,73 ±0,11	-	-	16,19 ±0,49	3,37 ±0,17	-	200,44 ±4,05	12,48 ±0,26	-	1786	1795
62	2,4-διμεθυλ-1-επτένιο	-	-	-	-	15,09 ±0,32	2,77 ±0,16	-	-	-	-	823	842
63	4-μεθυλ-1-δεκένιο	-	4,48 ±0,29	-	-	656,19 ±8,24	5,40 ±0,21	-	2,33 ±0,18	-	-	1018	1041
<i>Κυκλικοί Υδρογονάνθρακες</i>													
64	1-πεντυλ-2-προπυλ- κυκλοπεντάνιο	10,16 ±0,62	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1124	-
65	1,1-μεθυλ-1-(1-μεθυλαιθυλ)- 2-εννυλ- κυκλοπροπάνιο	5,58 ±0,27	4,08 ±0,29	-	-	-	3,50 ±0,21	-	-	5,61 ±0,19	-	1148	-
66	εντεκυλ-κυκλοπεντάνιο	-	4,29 ±0,15	-	-	-	-	-	-	-	-	1726	1760
67	δεκυλ-κυκλοεξάνιο	-	3,84 ±0,29	-	-	-	-	-	-	-	-	1696	1656
68	οκτυλ-κυκλοεξάνιο	-	9,55 ±0,71	-	-	-	-	2,15 ±0,34	-	-	-	1416	1451
69	1,2-(διμεθυλπροπυλ)- κυκλοεξάνιο	-	-	-	-	11,00 ±0,47	-	-	10,21 ±0,39	-	10,67 ±0,43	1249	1295
70	1,2,3-τριμεθυλκυκλοεξάνιο	-	-	-	-	122,18 ±2,65	13,69 ±0,24	-	1,69 ±0,09	-	-	910	896
71	κυκλοδεκάνιο	2,66 ±0,16	-	-	-	-	-	-	-	-	5,92 ±0,83	1124	1128
72	κυκλοδεκάνιο	5,95 ±0,32	-	-	-	-	-	4,41 ±0,21	4,05 ±0,21	-	4,92 ±0,13	1135	1147

Πίνακας 7. (συνέχεια)

α/α	Ενώσεις	Παρθένο PE (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PE (mg/Kg)	Παρθένο PET (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PET (mg/Kg)	Παρθένο PP (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PP (mg/Kg)	Παρθένο PS (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PS (mg/Kg)	Παρθένο PVC (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PVC (mg/Kg)	RI Πειραμα- τικό	RI Θεωρητικό
73	κυκλοδεκαπεντάνιο	2,26 ±0,32	21,40 ±0,36	-	-	-	-	4,96 ±0,28	-	4,13 ±0,22	4,85 ±0,24	1528	1550
74	προπυλοβενζόλιο	-	-	-	-	-	-	-	9,13 ±0,31	-	-	943	954
75	ισοπρπυλοβενζόλιο	-	-	-	-	-	-	-	3,61 ±0,21	-	-	914	922
Αλκοόλες													
76	1-(2-βουτοξυαιθοξυ)- αιθανόλη	-	-	-	4,01 ±0,26	-	-	-	30,38 ±0,73	-	29,09 ±0,71	1172	1187
76	2-αιθυλ-1-εξανόλη	-	-	-	-	-	2,52 ±0,11	-	9,36 ±0,24	-	75,09 ±1,01	1027	1045
78	2-εξυλ-1-οκτανόλη	-	1,77 ±0,17	-	-	-	7,43 ±0,26	-	3,78 ±0,29	7,34 ±0,26	26,08 ±0,43	-	2069
79	1-δωδεκανόλη	8,94 ±0,18	-	-	-	-	-	3,51 ±0,12	3,38 ±0,13	4,19 ±0,19	37,22 ±0,47	1403	1469
80	δεκατριανόλη	-	4,29 ±0,18	-	-	-	-	-	-	-	50,54 ±0,84	1546	1575
81	2-αιθυλ-2-μεθυλ- δεκατριανόλη	-	-	-	-	23,01 ±0,37	3,87 ±0,28	-	-	-	-	1358	1379
82	1-δεκαεξανόλη	-	3,21 ±0,23	-	-	-	-	-	-	-	-	1845	1883
83	διαιθυλενογλυκόλη	-	-	-	-	-	-	3,66 ±0,25	-	-	-	1017	941
Φαινόλες													
84	φαινόλη	-	-	-	4,19 ±0,28	-	-	-	5,56 ±0,31	-	3,04 ±0,37	931	989

Πίνακας 7. (συνέχεια)

α/α	Ενώσεις	Παρθένο PE (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PE (mg/Kg)	Παρθένο PET (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PET (mg/Kg)	Παρθένο PP (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PP (mg/Kg)	Παρθένο PS (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PS (mg/Kg)	Παρθένο PVC (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PVC (mg/Kg)	RI Πειραμα- τικό	RI Θεωρητικό
85	2,4-δισ-(1,1-διμεθυλαιθυλ) φαινόλη	2,87 ±0,34	6,77 ±0,64	-	-	32,77 ±0,78	13,27 ±0,17	2,07 ±0,12	3,63 ±0,16	889,64 ±7,97	27,89 ±0,53	1487	1513
86	2,6-δισ-(1,1-διμεθυλαιθυλ) φαινόλη	-	3,57 ±0,32	-	-	56,21 ±0,47	11,23 ±0,23	448,42 ±5,56	3,73 ±0,28	-	16,93 ±0,64	1493	1515
87	4-(1-μεθυλ-1-φαινυλαιθυλ) φαινόλη	-	-	-	-	-	-	-	4,53 ±0,26	-	-	1824	1860
Αλδεΐδες													
88	ακεταλδεΐδη	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	380
89	εννεανάλη	-	3,06 ±0,17	-	3,41 ±0,19	-	-	1,82 ±0,13	8,13 ±0,26	-	5,05 ±0,31	1073	1102
90	δεκανάλη	-	1,67 ±0,11	-	2,21 ±0,16	-	-	1,99 ±0,13	6,36 ±0,35	1,69 ±0,12	-	1181	1200
91	α-εξυλκινναμική αλδεΐδη	-	-	-	-	-	3,71 ±0,23	-	-	-	-	1683	1743
Κετόνες													
92	1-κυκλοπεντυλ-αιθανόνη	-	-	-	-	58,52 ±0,76	6,00 ±0,21	2,42 ±0,12	-	2,33 ±0,18	-	989	933
93	2-εντεκανόνη	-	2,62 ±0,26	-	-	-	-	-	-	-	-	1247	1294
94	3- εντεκανόνη	-	2,84 ±0,28	-	-	-	-	-	-	-	-	1259	1255
95	3-δεκατριανόνη	-	12,87 ±0,53	-	-	-	-	-	4,60 ±0,31	-	-	1463	1498
96	βενζοφαινόνη	-	-	-	2,50 ±0,14	-	-	5,91 ±0,32	-	-	-	1628	1664

Πίνακας 7. (συνέχεια)

α/α	Ενώσεις	Παρθένο PE (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PE (mg/Kg)	Παρθένο PET (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PET (mg/Kg)	Παρθένο PP (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PP (mg/Kg)	Παρθένο PS (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PS (mg/Kg)	Παρθένο PVC (mg/Kg)	Ανακυκλω- μένο PVC (mg/Kg)	RI Πειραμα- τικό	RI Θεωρητικό
97	γερανυλ ακετόνη	-	-	-	-	-	-	3,38 ±0,19	3,29 ±0,15	8,09 ±0,42	4,74 ±0,36	1439	1458
98	2,6-δισ(1,1-διμεθυλαιθυλ)- 2,5-κυκλοεξαδιενε-1,4- διόνη	-	6,01 ±0,43	-	-	-	-	-	3,15 ±0,16	-	7,48 ±0,37	1878	1929
Καρβοξυλικά οξέα													
99	2-αιθυλ-εξανικό οξύ	-	-	-	-	-	-	-	7,87 ±0,31	-	20,46 ±0,73	1962	1993
100	δεκαεξανικό οξύ	-	5,46 ±0,24	-	-	3,55 ±0,32	-	3,85 ±0,31	6,13 ±0,46	3,59 ±0,32	9,21 ±0,63	1951	1975
101	δεκάνοδικό οξύ	-	2,13 ±0,25	-	-	-	2,28 ±0,46	-	-	-	-	1354	1387
Εστέρες													
102	φθαλκικός αιθυλεστέρας	-	13,32 ±0,75	-	-	-	-	41,81 ±0,87	-	-	-	1557	1594
103	φθαλκικός διισοβουτυλεστέρας	-	-	-	2,50 ±0,27	1,95 ±0,16	2,68 ±0,28	46,23 ±0,82	2,64 ±0,28	12,48 ±0,27	-	1835	1853
Διάφορα													
104	α-πινένιο	-	4,99 ±0,36	-	-	5,02 ±0,52	-	-	-	-	-	974	939
105	λεμονένιο	-	-	-	-	-	5,72 ±0,51	-	18,83 ±0,63	-	15,62 ±0,67	1358	1387
106	στυρόλιο	-	-	-	-	-	-	9,43 ±0,34	91,95 ±1,06	-	-	-	890

Πίνακας 7. (συνέχεια)

α/α	Ενώσεις	Παρθένο PE (mg/kg)	Ανακυκλω- μένο PE (mg/kg)	Παρθένο PET (mg/kg)	Ανακυκλω- μένο PET (mg/kg)	Παρθένο PP (mg/kg)	Ανακυκλω- μένο PP (mg/kg)	Παρθένο PS (mg/kg)	Ανακυκλω- μένο PS (mg/kg)	Παρθένο PVC (mg/kg)	Ανακυκλω- μένο PVC (mg/kg)	RI Πειραμα- τικό	RI Θεωρητικό
107	1,2,3,4-τετραϋδρο-1- φαινυλναφθαλένιο	-	-	-	-	-	-	5,50 ±0,51	12,13 ±0,72	-	4,50 ±0,29	1723	1740
108	1-χλωρο-δεκαεξάνιο	-	-	-	-	-	-	-	0,85 ±0,13	-	-	-	278
109	μεθυλαιθέρας τριάιθυλενογλυκόλης	-	-	-	-	-	-	-	0,23 ±0,11	-	-	1084	1150
110	αιθέρας της τριάιθυλενογλυκόλης	-	-	-	-	-	-	-	1,18 ±0,13	-	-	1026	-

Προσδιορίστηκαν αρκετοί αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, κυρίως αλκάνια με διακλαδώσεις στην ανθρακική τους αλυσίδα (38 στο σύνολο) και αλκένια. Ακόμα, προσδιορίστηκαν αρκετές αλκοόλες που ανήκουν στην κατηγορία των 'λιπαρών' αλκοολών, που περιέχουν δηλαδή ανθρακική αλυσίδα με 9-16 άτομα άνθρακα. Αυτές οι αλκοόλες χρησιμοποιούνται συχνά ως χημικά ενδιάμεσα, αλλά και ως λιπαντικά για να μειώσουν το ιξώδες του πολυμερούς. Η 2-αιθυλ-1-εξανόλη προσδιορίστηκε στα ανακυκλωμένα δείγματα πολυπροπυλενίου, πολυστυρολίου και πολυβινυλοχλωριδίου. Η αλκοόλη αυτή χρησιμοποιείται για την σύνθεση εστέρων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πλαστικοποιητές κυρίως του DEHP, αλλά και ενώσεων που χρησιμοποιούνται ως λιπαντικά (Autoriteit, 2005)

Επίσης ταυτοποιήθηκαν τέσσερις αλκυλο-φαινόλες: η φαινόλη, η 2,4-δισ-(1,1-διμεθυλαιθυλ) φαινόλη, η 2,6-δισ-(1,1-διμεθυλαιθυλ) φαινόλη και η 4-(1-μεθυλ-1-φαινυλαιθυλ) φαινόλη, με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα ανακυκλωμένα πλαστικά, οι οποίες χρησιμοποιούνται για την παρασκευή αντιοξειδωτικών ενώσεων και ως σταθεροποιητές έναντι της θερμότητας στα πλαστικά. Έχει βρεθεί ότι υπάρχει πιθανότητα να προκαλέσουν διαταραχές στις ορμόνες και για αυτόν τον λόγο θεωρούνται δυνητικά επικίνδυνες ενώσεις (Autoriteit, 2005). Ο μεθυλαιθέρας της τριαιθυλενογλυκόλης και ο αιθέρας της τριαιθυλενογλυκόλης που προσδιορίστηκαν στα πολυστυρόλιο χρησιμοποιούνται ευρέως ως διαλύτες σε μελάνια εκτύπωσης και βαφές.

Δ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τη σύγκριση των προϊόντων αποικοδόμησης που ταυτοποιήθηκαν σε όλα τα δείγματα πλαστικών και με τις τέσσερις εφαρμοζόμενες μεθόδους εκχύλισης, προκύπτει ότι τα περισσότερα προσδιορίστηκαν στο πολυβινυλοχλωρίδιο και το πολυστυρόλιο και τα λιγότερα στον PET, όπως ήταν αναμενόμενο. Επιπλέον, προσδιορίστηκαν κατά κανόνα περισσότερες ενώσεις και σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα δείγματα των ανακυκλωμένων πλαστικών σε σχέση με τα αντίστοιχα των παρθένων υλικών.

Με την μέθοδο της εκχύλισης με υπέρηχους, ταυτοποιήθηκαν συνολικά 65 ενώσεις, με την πλειοψηφία τους να ανήκουν στους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες. Συγκεκριμένα ταυτοποιήθηκαν 17 αλκάνια, 8 αλκένια και 6 διακλαδισμένα αλκάνια, εκ των οποίων τα τελευταία ταυτοποιήθηκαν στο πολυβινυλοχλωρίδιο. Προσδιορίστηκαν 3 καρβοξυλικά οξέα σε μεγάλες συγκεντρώσεις, μέχρι και 916 mg/kg. Τέλος, προσδιορίστηκαν και 3 φθαλικοί εστέρες, σχεδόν σε όλα τα δείγματα των ανακυκλωμένων πλαστικών.

Με την μέθοδο της εκχύλισης με το αυτοματοποιημένο σύστημα Soxtec, προσδιορίστηκαν 64 συνολικά ενώσεις. Δεκαεννέα από τις ενώσεις αυτές ανήκουν στα αλκάνια, 6 στα αλκένια και 18 στα αλκάνια με διακλάδωση στην ανθρακική τους αλυσίδα, κυρίως στα δείγματα του πολυαιθυλενίου. Ακόμα προσδιορίστηκαν 5 φθαλικοί εστέρες, ο φθαλικός διισοβουτυλεστέρας, ο φθαλικός διβουτυλεστέρας, ο φθαλικός διισοοκτυλεστέρας, ο φθαλικός διαιθυλεστέρας και ο φθαλικός δι(2-αιθυλοεξυλ) εστέρας, στο πολυβινυλοχλωρίδιο και το πολυστυρόλιο.

Με την μέθοδο της εκχύλισης με μικροκύματα, ταυτοποιήθηκαν σημαντικά λιγότερες (32) ενώσεις, με την πλειοψηφία αυτών να ανήκουν στους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες. Οι ενώσεις αυτές προσδιορίστηκαν κυρίως στο πολυβινυλοχλωρίδιο και το πολυστυρόλιο, ενώ οι τέσσερις φθαλικοί εστέρες [ο φθαλικός διισοβουτυλεστέρας, ο φθαλικός διισοοκτυλεστέρας, ο φθαλικός διαιθυλεστέρας και ο φθαλικός δι(2-αιθυλοεξυλ) εστέρας] προσδιορίστηκαν στο πολυβινυλοχλωρίδιο.

Με την τεχνική της μικροεκχύλισης υπερκείμενου χώρου δια της στερεάς φάσης, προσδιορίστηκαν 110 ενώσεις. Οι δεκατέσσερις ανήκουν στην κατηγορία των κορεσμένων υδρογονανθράκων, 11 στους ακόρεστους υδρογονάνθρακες με έναν διπλό δεσμό και 38 στα αλκάνια με διακλάδωση στην ανθρακική αλυσίδα. Στην τελευταία

κατηγορία προσδιορίστηκαν αρκετές ενώσεις που εμφανίζουν συντακτική ισομέρεια, κυρίως στα δείγματα του ανακυκλωμένου πολυαιθυλενίου και πολυπροπυλενίου. Επιπλέον, προσδιορίστηκαν 12 κυκλικοί υδρογονάνθρακες, 8 αλκοόλες και 4 φαινόλες, κυρίως στο πολυβινυλοχλωρίδιο και το πολυστυρόλιο. Τέλος, προσδιορίστηκαν και 4 αλδεΐδες (η ακεταλδεΐδη, η εννεανάλη, η δεκανάλη και η α-εξυλκινναμική αλδεΐδη) και 7 κετόνες [η 1-κυκλοπεντυλ-αιθανόνη, η 2-εντεκανόνη, η 3-εντεκανόνη, η 3-δεκατριανόλη, η γερανυλ ακετόνη ή 6,10-διμεθυλ-5,9-εντεκαδιεν-2-όνη και η 2,6-δισ(1,1-διμεθυλαιθυλ)-2,5-κυκλοεξαδιεν-1,4-διόνη], που δεν προσδιορίστηκαν με καμία άλλη μέθοδο.

Από τη σύγκριση της εκχυλιστικής ικανότητας των τεσσάρων εφαρμοζόμενων μεθόδων, προκύπτει το συμπέρασμα, ότι η πιο αποτελεσματική για την ταυτοποίηση των προϊόντων αποικοδόμησης σε ανακυκλωμένα πλαστικά είναι αυτή της μικροεκχύλισης υπερκείμενου χώρου δια της στερεάς φάσης. Βέβαια, ο ποσοτικός προσδιορισμός των ενώσεων αυτών είναι πιο σύνθετος και οι περισσότερες ενώσεις προσδιορίστηκαν σε σημαντικά μικρότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με άλλες μεθόδους. Αυτό οφείλεται κυρίως στον κορεσμό που επέρχεται στην επιστρωμένη φάση, ο οποίος περιορίζει την συγκράτηση περισσότερων ενώσεων ή σε μεγαλύτερο βαθμό. Όμως, αποτελεί μια μέθοδο με εύκολους χειρισμούς, γρήγορη και οικονομική, η οποία δεν απαιτεί την χρήση διαλυτών.

Η μέθοδος της εκχύλισης με υπερήχους είναι μια επίσης εύκολη και γρήγορη τεχνική, με χαμηλό κόστος και παρέχει τη δυνατότητα των πολλαπλών παράλληλων εκχυλίσεων. Επίσης, είναι πιο εύκολος ο ποσοτικός προσδιορισμός των ενώσεων με αυτήν την τεχνική και μάλιστα με μικρά ποσοστά απόκλισης. Η μέθοδος εκχύλισης με το σύστημα Soxtec, αποτελεί μια τεχνική που πλεονεκτεί σε σχέση με την εκχύλιση Soxhlet, κυρίως ως προς τον όγκο των απαιτούμενων διαλυτών, αλλά και ως προς τον χρόνο εκχύλισης. Το κόστος της συσκευής είναι σημαντικά μεγαλύτερο από τις υπόλοιπες εφαρμοζόμενες τεχνικές, αλλά παρέχει εξίσου ικανοποιητικά αποτελέσματα, οπότε αποτελεί σίγουρα μια μέθοδο που μπορεί να έχει αρκετές εφαρμογές στο μέλλον. Τέλος, τα λιγότερο ικανοποιητικά αποτελέσματα ελήφθησαν με την μέθοδο της εκχύλισης με μικροκύματα, αν και

αποτελεί μια γρήγορη μέθοδο που απαιτεί μικρές ποσότητες χρησιμοποιούμενου διαλύτη.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα πλαστικά είναι πολυμερή τα οποία μπορεί να περιέχουν και άλλες ενώσεις, όπως διάφορα πρόσθετα υλικά (πλαστικοποιητές, αντιοξειδωτικά, πληρωτικά κλπ.). Αποτελούν μια ιδιαίτερα αποτελεσματική, λειτουργική και οικονομική επιλογή για πολλές εφαρμογές. Τα πλεονεκτήματα που έχουν τα πλαστικά έναντι άλλων υλικών, είχε ως αποτέλεσμα να αυξηθεί η κατανάλωση αυτών τις τελευταίες δεκαετίες, οδηγώντας στην ανάπτυξη τεχνολογιών ανακύκλωσης για να μειωθεί ο μεγάλος όγκος απορριμμάτων που δημιουργεί περιβαλλοντικά προβλήματα. Τα ανακυκλωμένα υλικά ενδέχεται να περιέχουν και προϊόντα αποικοδόμησης των πολυμερών, όπως για παράδειγμα κατάλοιπα μονομερών, олиγομερή, κατάλοιπα διαλυτών και πρόσθετα τα οποία μπορεί να είναι επιβλαβή για την ανθρώπινη υγεία, κυρίως αν τα εν λόγω προϊόντα προορίζονται να έρθουν σε άμεση ή έμμεση επαφή με τρόφιμα.

Υπάρχουν αρκετές τεχνικές εκχύλισης που εφαρμόζονται για τον προσδιορισμό αυτών των μικρού μοριακού βάρους ενώσεων στα πολυμερή. Η παρούσα διδακτορική διατριβή επικεντρώθηκε στον προσδιορισμό αυτών των ενώσεων σε ανακυκλωμένα πλαστικά υλικά [πολυαιθυλένιο (PE), πολυαιθυλενοτερεφθαλικό εστέρα (PET), πολυπροπυλένιο (PP), πολυστυρόλιο (PS) και πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC)], χρησιμοποιώντας τέσσερις διαφορετικές τεχνικές εκχύλισης σε συνδυασμό με αέρια χρωματογραφία / φασματομετρία μάζας (GC/MS). Για την ανάπτυξη και βελτιστοποίηση κάθε μεθόδου, χρησιμοποιήθηκε παρθένο πολυαιθυλένιο. Οι τεχνικές εκχύλισης που χρησιμοποιήθηκαν είναι: η εκχύλιση με υπερήχους (UAE), η εκχύλιση με το σύστημα Soxtec, η εκχύλιση με μικροκύματα (MAE) και η μικροεκχύλιση υπερκείμενου χώρου δια της στερεάς φάσης (HS-SPME).

Μεγαλύτερος αριθμός ενώσεων και κατά κανόνα σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, προσδιορίστηκε στα ανακυκλωμένα δείγματα πλαστικών, συγκριτικά με τα αντίστοιχα παρθένα. Η λιγότερο αποτελεσματική μέθοδος για τον προσδιορισμό των προϊόντων αποικοδόμησης στα πολυμερή ήταν η εκχύλιση με μικροκύματα. Ο μεγαλύτερος αριθμός ενώσεων που ταυτοποιήθηκαν ήταν με την τεχνική της μικροεκχύλισης υπερκείμενου χώρου δια της στερεάς φάσης, όμως παρατηρήθηκαν δυσκολίες στον ποσοτικό προσδιορισμό των ενώσεων που έχουν διαφορετική πτητικότητα. Η εκχύλιση με υπερήχους και η εκχύλιση με το αυτοματοποιημένο σύστημα εκχύλισης Soxtec, έδωσαν

παρόμοια αποτελέσματα. Ωστόσο, η εκχύλιση Soxtec απαιτεί σχετικά ακριβό εξοπλισμό, όμως πλεονεκτεί σε σχέση με την εκχύλιση Soxhlet, κυρίως ως προς τον όγκο των απαιτούμενων διαλυτών, αλλά και ως προς τον σημαντικά μικρότερο χρόνο εκχύλισης, οπότε αποτελεί μια μέθοδο που μπορεί να έχει αρκετές εφαρμογές στο μέλλον.

ABSTRACT

Plastics are typically polymers and may contain a number of components such as various additives (plasticizers, antioxidants, fillers etc). They are one of the most efficient, functional, and cost-effective choice for many applications. As a result, consumption of plastic products has increased over the past few decades, and recycling techniques were developed in order to reduce the large amounts of plastic waste to avoid environmental damage. Recycled plastics may contain degradation products of the polymers, such as monomer residues, oligomers, solvent residues and additives which may be harmful especially when these materials are intended to be used in direct or indirect contact with foodstuffs.

Several extraction techniques are available for the determination of these low molecular weight compounds in polymers. The present study is focused on determining these compounds in recycled plastic materials [polyethylene (PE), polyethylene terephthalate (PET), polypropylene (PP), polystyrene (PS) and polyvinylchloride (PVC)] using four different extraction techniques combined with gas chromatography / mass spectrometry (GC-MS) analysis. Virgin PE samples were used for the development and optimization of each method. The applied extraction techniques were: ultrasound assisted extraction (UAE), automated Soxhlet (Soxtec) extraction, microwave assisted extraction (MAE) and headspace solid-phase microextraction (HS-SPME).

A greater number of compounds and generally at higher concentrations were determined in recycled plastics in comparison with the corresponding virgin materials. Microwave assisted extraction was the least effective method for the determination of degradation products in polymers. The greater number of compounds were identified using headspace solid-phase microextraction, but there were difficulties in the quantification of compounds with different volatility. Ultrasound-assisted extraction and automated Soxtec extraction gave similar results concerning the determination of these compounds. However, Soxtec extraction uses expensive equipment but is faster than classic Soxhlet extraction and uses smaller amounts of solvents and therefore shows a more promising future.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΠΟΥ ΠΡΟΕΚΥΨΑΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΑ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

G. Siouta, K. Akrida-Demertzi and P. G. Demertzis. “Development of a modified analytical methodology for the identification of low molecular weight compounds in recycled plastics”. *ChemXpress*, In press.

Επίσης προέκυψαν και 3 ανακοινώσεις σε διεθνή συνέδρια:

1. G. E. Siouta, K. Akrida-Demertzi and P. G. Demertzis. “Development of a headspace solid-phase microextraction-GC-MS method for the identification of low molecular weight compounds in recycled plastics”. *The 7th International Conference: IMA 2011-Instrumental Methods of Analysis-Modern Trends and Applications*, 18-22 September 2011, Chania, Crete.

2. G. E. Siouta, K. Akrida-Demertzi and P. G. Demertzis. “Development of a modified analytical methodology for the identification of low molecular weight compounds in recycled plastics”. *5th International Symposium on Food Packaging Scientific Developments supporting Safety and Innovation: ILSI Europe*, 14–16 November 2012, Berlin, Germany.

3. G. E. Siouta, K. Akrida-Demertzi and P. G. Demertzis. “Development of a modified analytical methodology for the determination of low molecular weight compounds in recycled plastics”, *3rd International ISEKI Food Conference on Food Science and Technology Excellence for a Sustainable Bioeconomy*, 21-23 May, 2014, Athens, Greece.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Andrew P. J. (2000). *Handbook of polyethylene: Structures, Properties and Applications*. New York, USA: Marcel Dekker, Inc.
2. Arias M., Penichet I., Ysambertt F., Bauza R., Zougagh M., & Ríos, Á. (2009). Fast supercritical fluid extraction of low- and high-density polyethylene additives: Comparison with conventional reflux and automatic Soxhlet extraction. *Journal of Supercritical Fluids* , 50, 22-28.
3. Aurela B., Kulmala H., & Söderhjelm L. (1999). Phthalates in paper and board packaging and their migration into Tenax and sugar. *Food Additives and Contaminants* , 16 (12), 571-577.
4. Autoriteit V. e. (2005). *Screening of plastic toys for chemical composition and hazards. Market surveillance in the Netherlands*. Netherlands, 5-35.
5. Bart J. (2001). Direct solid sampling methods for gas chromatographic analysis of polymer/additive formulations. *Polymer Testing* , 20, 729-740.
6. Bayer F. (1997). The threshold of regulation and its application to indirect food additive contaminants in recycled plastics. *Food Additives and Contaminants* , 14 (6-7), 661-670.
7. Bayer F. L. (2002). Polyethylene terephthalate recycling for food-contact applications: testing, safety and technologies: a global perspective. *Food Additives and Contaminants* , 19 Supplement, 111-134.
8. Begley T. (1997). Methods and approaches used by FDA to evaluate the safety of food packaging materials. *Food Additives and Contaminants* , 14 (6), 7545-553.
9. Brydson J. (1999). *Plastics Materials*. Great Britain: Butterworth Heinmann.
10. Camacho W., & Karlsson S. (2001). Quality-determination of recycled plastic packaging waste by identification of contaminants by GC-MS after microwave assisted extraction (MAE). *Polymer Degradation and Stability* , 71, 123-134.

11. Carley J. F. (1993). *Whittington's Dictionary of Plastics-Third Edition*. Pennsylvania, U.S.A.: Technomic Publishing Company, Inc.
12. Chai X. S., Luo Q., & Zhu J. (2001). Analysis of nonvolatile species in a complex matrix by headspace gas chromatography. *Journal of Chromatography A* , 909, 249–257.
13. Cornell D. D. (1995). Plastics Recycling: An Overview. In : Rader C. P., Baldwin S. D., Cornell D. D., Sadler G. D., & Stockel R. F., *Plastics, Rubber, and Paper Recycling: A Pragmatic Approach*. Washington, DC: American Chemical Society, 72-195
14. Escabasse J. & Ottenio D. (2002). Food-contact paper and board based on recycled fibres: regulatory aspects-new rules and guidelines. In: *Food Additives and Contaminants*, Taylor and Francis Ltd., 19, 79-92.
15. Eskilsson C. S. & Bjorklund E. (2000). Review: Analytical-scale microwave-assisted extraction. *Journal of Chromatography A* , 902, 227-250.
16. Franz R. (2002). Programme on the recyclability of food-packaging materials with respect to food safety considerations: polyethylene terephthalate (PET), paper and board, and plastics covered by functional barriers. In: *Food Additives and Contaminants*, Taylor and Francis Ltd., 19, 93-110
17. Franz R. & Welle F. (2003). Recycling packaging materials. In: Raija A., *Novel food packaging technique*. Cambridge, England: CRC Press, Woodhead Publishing Limited, 497-518
18. Gerding T.K. (1996). Trends in Food Packaging: Arising Opportunities and Shifting Demands. *Packaging Technology and Science* , 9, 153-165.
19. Girling P. (2011). Packaging of food in glass containers. In: R. Coles, M. Kirwan, P. Grayhurst, & P. J. Girling, *Food and Beverage Packaging Technology, Second Edition*, Blackwell Publishing Ltd, 152-722.
20. Hakkarainen M. (2008). Solid Phase Microextraction for Analysis of Polymer Degradation Products and Additives. *Advances in Polymer Science* , 211, 23-50.

21. Hernandez R. J., Selke S. E., & Culter J. D. (2000). *Plastics Packaging*. Munich: Hanser Gagdner Publications Inc.
22. Hoppwell J., Dvorak R., & Kosior E. (2009). Plastics recycling: challenges and opportunities. *Philosophical Transactions of the Royal Society B.*, 364, 2115-2126.
23. [http://www.plasticsindustry.org/AboutPlastics/Resin Identification Code](http://www.plasticsindustry.org/AboutPlastics/Resin%20Identification%20Code).
24. ILSI Europe, Packaging. Material Task Force (2000). *Packaging Materials: 1. Polyethyleneterephthalate (PET) For Food Packaging Applications*. Brussels, Belgium: International Life Sciences Institute, 4-14.
25. ILSI Europe, Packaging. Material Task Force (2002). *Packaging Materials: 2. Polystyrene (PS) For Food Packaging Applications*. Brussels, Belgium: International Life Sciences Institute, 4-19.
26. ILSI Europe, Packaging. Material Task Force (2002). *Packaging Materials: 3. Polypropylene (PP) as a Packaging Material For Foods And Beverages*. Brussels, Belgium: International Life Sciences Institute, 4-21.
27. ILSI Europe, Packaging. Material Task Force (2003). *Packaging Materials: 4. Polyethylene (PE) For Food Packaging Applications*. Brussels, Belgium: International Life Sciences Institute, 4-20.
28. ILSI Europe, Packaging. Material Task Force (2003). *Packaging Materials: 5. Polyvinyl Chloride (PVC) For Food Packaging Applications*. Brussels, Belgium: International Life Sciences Institute, 4-17.
29. ILSI Europe, Packaging. Material Task Force (2004). *Packaging Materials: 6. Paper and board for food packaging applications*. Brussels, Belgium: International Life Sciences Institute, 4-18.
30. Janusz Pawliszyn (1997). *Ευρεσιτεχνία Αρ. US5691206 Α. USA*.

31. Kirchnawy C., Mertl J., Osorio V., Hausensteiner H., Washuttl M., Bergmair J., (2014). Detection and Identification of Oestrogen- Active Substances in Plastic Food Packaging Migrates. *Packaging Technology and Science* , 27, 467-478.
32. Kirwan M. (2003). Paper and paperboard packaging. In: R. Coles, D. McDowell, & M. Kirwan, *Food Packaging Technology*, USA: CRC Press, Blackwell Publishing, 241-281
33. Kolb B., & Ettre L. S. (2006). *Static headspace-Gas Chromatography, Theory and Practice*. New Jersey: Wiley and Sons, Inc.
34. Kopecky K. R., & Hall M. C. (1981). Products of reaction between styrene and some radicals with 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl. *Canadian Journal of Chemistry* , 59, 3095-3104.
35. Li X., Zeng Z., Chen Y., & Xu Y. (2004). Determination of phthalate acid esters plasticizers in plastic by ultrasonic solvent extraction combined with solid-phase microextraction using calix[4]arene fiber. *Talanta*, 63, 1013–1019.
36. Luque de Castro M., & García-Ayuso L. (1998). Soxhlet extraction of solid materials: an outdated technique with a promising innovative future. *Analytica Chimica Acta*, 369, 1-10.
37. Luque-García J., & Luque de Castro M. (2003). Ultrasound: a powerful tool for leaching. *Trends in Analytical Chemistry* , 22 (1), 41-47.
38. Luque-García J., & Luque de Castro M. (2003). Where is microwave-based analytical equipment for solid sample pre-treatment going? *Trends in Analytical Chemistry*, 22 (2), 90-98.
39. Miller J. M. (2005). *Chromatography: concepts and contrasts*. New Jersey: Wiley and sons, Inc.
40. Möller J., Strömberg E., & Karlsson S. (2008). Review: Comparison of extraction methods for sampling of low molecular compounds in polymers degraded during recycling. *European Polymer Journal* , 44, 1583–1593.

41. Nobrega J. A., Trevizan L. C., Araujo G. C., & Nogueira A. R. (2002). Review: Focused-microwave-assisted strategies for sample preparation. *Spectrochimica Acta Part B* , 57, 1855–1876.
42. Pellati F., Benvenuti S., Yoshizaki F., Bertelli D., & Rossi M. C. (2005). Headspace solid-phase microextraction- gas chromatography- mass spectrometry analysis of the volatile compounds of Evodia species fruits. *Journal of Chromatography A* , 1087, 265-273.
43. Pritchard G. (1998). *Plastics Additives*. London, UK: Chapman and Hall.
44. Roberts J. (1996). *The Chemistry of paper*. UK: RSC Paperbacks.
45. Robertson G. (1993). *Food Packaging: Principles and Practice*. New York: Marcel Dekker Inc.
46. Sarker M., Rashid M. M., Rahman M. S., & Molla M. (2012 a). Polystyrene (PS) waste plastic conversion into aviation/kerosene category of fuel by using fractional column distillation process. *International Journal of Energy and Environment* , 3 (6), 871-880.
47. Sarker M., Rashid M. M., Rahman M. S., & Molla M. (2012 b). Thermal Conversion of Waste Polyolefin of PS to Low Sulfur Diesel Grade Fuel with Activated Carbon by Fractional Process. *International Journal of Chemical and Analytical Science* , 3 (6), 1425-1429.
48. Schabron J., & Fenska L. (1980). Determination of BHT, Irganox 1076, and Irganox 1010 antioxidant additives in polyethylene by high performance liquid chromatography. *Analytical Chemistry* , 52 (9), 1411-1415.
49. SCHER S. C. (2007). *Opinion on CEN response to the opinion of the CSTEE on assessment of CEN*. Brussels: European Commission 2007.
50. SCHER S. C. (2008). *Scientific opinion on phthalates in school supplies*. Brussels: European Commission 2008.

51. Selli S., Cabaroglu T., & Canbas A. (2004). Volatile flavour components of orange juice obtained from the cv. Kozan of Turkey. *Journal of Food Composition and Analysis* , 17, 789-796.
52. Shibamoto T. (2003). Chromatographic Analysis of Enviromental and Food Toxicants. In: J. Sherma, & B. Fried, *Handbook of Thin-layer Chromatography*. New York: Marcel Dekker, Inc. 77
53. Simoneau C., & Raffael B. (2004). Assessing the safety and quality of reused packaging materials. In: B. M. Sonesson, *Enviromentally-friendly food processing*. Boca Raton, Boston, New York, Washington, DC: Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, 241-242.
54. Smith F. B., & Moll H. W. (1940). *Ευρεσιτεχνία Αρ.* 2,221,271. Midland/Michigan.
55. Van der Vegt A. (2002). *From polymers to plastics*. Delft, The Netherlands: DUP Blue Print.
56. Vandenburg H. J., Clifford A. A., Bartle K. D., Carroll J., Newton I., Garden L. M. (1997). Analytical Extraction of Additives From Polymers. *Analyst* , 122, 101R–115R.
57. Wittkowski R., & Matissek R. (1990). *Capillary Gas Chromatography in Food Control and Reasearch*. Lancaster: Technomic Publishing.
58. www.sigma-aldrich/supelco.com.
59. Wypych G. (2004). Plasticizers Use and Selection for Specific Polymers. In: G. Wypych, *Handbook of Plasticizers*. Toronto, Canada: Chem. Tec. Publishing, 273-366
60. Δεμερτζής Π., & Κοντομηνάς Μ. (1997). *Τεχνολογία Τροφίμων*, Ιωάννινα, 74-138.
61. Κανονισμός (ΕΕ) 10/2011, του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και της Επιτροπής της 14^{ης} Ιανουαρίου 2011, για τα πλαστικά υλικά και αντικείμενα που προορίζονται

- να έρθουν σε επαφή με τρόφιμα. *Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης* , 12, 1-89.
62. Κανονισμός (ΕΕ) 1935/2004, του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και της Επιτροπής της 27^{ης} Οκτωβρίου 2004, σχετικά με τα υλικά και αντικείμενα που προορίζονται να έρθουν σε επαφή με τρόφιμα και με την κατάργηση των οδηγιών 80/590/ΕΟΚ και 89/109/ΕΟΚ. *Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης* , 338, 4-17.
63. Κανονισμός (ΕΕ) 2023/2006, του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και της Επιτροπής της 22^{ης} Δεκεμβρίου 2006, σχετικά με την ορθή πρακτική παραγωγής υλικών και αντικειμένων που προορίζονται να έρθουν σε επαφή με τα τρόφιμα. *Επίσημη Εφημερίδα των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων* , 384, 75-78.
64. Καρακασίδης Ν. Γ. (1999). Ειδικά θέματα συσκευασίας . Αθήνα: ΙΩΝ.
65. Λεζκίδου Ματρώνα Α., Μπούντινας Κωνσταντίνος Β. (2001). *Ανακύκλωση Πλαστικών*. Θεσσαλονίκη: Τζιόλας.
66. Μπαδέκα Α. (2005). Ταυτοποίηση αρωματικών πτητικών ενώσεων με χρήση μικροεκχύλισης στερεάς φάσης με συνδυασμό αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας. Στο: *Εργαστηριακές σημειώσεις μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών του τμήματος Χημείας*. Ιωάννινα.
67. Μπλούκας Ι. (2004). *Συσκευασία Τροφίμων*. Θεσσαλονίκη: Σταμούλης.
68. Οδηγία 2002/72/ΕΚ, του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και της Επιτροπής της 6^{ης} Αυγούστου 2002, σχετικά με τα πλαστικά υλικά και αντικείμενα που προορίζονται να έρθουν σε επαφή με τρόφιμα. *Επίσημη Εφημερίδα των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων* , 220, 19-58.
69. Οδηγία 2007/19/ΕΚ, του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και της Επιτροπής της 30^{ης} Μαρτίου 2007, για την τροποποίηση της οδηγίας 2002/72/ΕΚ σχετικά με τα πλαστικά υλικά και αντικείμενα που προορίζονται να έρθουν σε επαφή με τρόφιμα και της οδηγίας 85/572/ΕΟΚ του Συμβουλίου. *Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης* , 91, 17-36.

70. Οδηγία 2008/98/ΕΚ, του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και της Επιτροπής της 19^{ης} Νοεμβρίου 2008, για τα απόβλητα και την κατάργηση ορισμένων οδηγιών.
Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης , 312, 3-30.
71. Οδηγία 94/62/ΕΚ, του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και της Επιτροπής της 20^{ης} Δεκεμβρίου 1994, για τις συσκευασίες και τα απορρίμματα συσκευασίας.
Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης , 365, 9-15.