

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



025000200088



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

89

**ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΩΝ
ΔΟΑ ΚΑΙ ΑΤΒC ΑΠΟ ΠΛΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ
ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ PVC ΚΑΙ P(VDC/VC) ΣΕ
ΠΡΟΤΥΠΟΥΣ ΤΡΟΦΙΚΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΚΑΙ
ΤΡΟΦΙΜΑ: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΣΕ
ΦΟΥΡΝΟ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΩΝ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

της
Αναστασίας Μπαδέκα
Χημικού

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2001



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας Τροφίμων του Τομέα Βιομηχανικής Χημείας και Χημείας Τροφίμων του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, υπό την επίβλεψη του Καθ. Μ. Κοντομηνά.

Η Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή αποτελούνταν από τους κ.κ. Καθ. Μ. Κοντομηνά (Επιβλέπων), Καθ. Μ. Κοσμά και τον Αν. Καθ. Π. Δεμερτζή, μέλη ΔΕΠ του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου στον Καθ. Μ. Κοντομηνά για την επιστημονική και ερευνητική συνεργασία του και την υπεύθυνη καθοδήγηση και υποστήριξή του σε όλη τη διάρκεια διεξαγωγής της διατριβής μου.

Επίσης θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στα άλλα δύο μέλη της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής, τους Καθ. Μ. Κοσμά και Αναπλ. Καθηγητή Π. Δεμερτζή για τις συμβουλές και την ουσιαστική συνεργασία τους στα διάφορα στάδια υλοποίησης της διατριβής.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους συναδέλφους του Εργαστηρίου Χημείας Τροφίμων του Τομέα Βιομηχανικής και Χημείας Τροφίμων του Τμήματος Χημείας του Παν/μίου Ιωαννίνων για τις εποικοδομητικές συζητήσεις και τη συνεργασία τους κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσης διατριβής.



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

(Ν.5343/1932, άρθρο 202)



**«Την παρούσα διατριβή
την αφιερώνω στους γονείς μου και
στην αδελφή μου για την αμέριστη
υποστήριξη και συμπαράστασή τους»**



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελ.
I. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	
I.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ-ΘΕΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ	1
I.2. ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΑ	2
I.3. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ ΜΕ ΤΑ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΑ	5
• I.3.1. Ιονική αλληλεπίδραση	6
I.3.2. Περιστροφή διπόλου	6
I.4. ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	8
I.5. ΒΑΘΟΣ ΔΙΕΙΣΔΥΣΗΣ ΤΩΝ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΩΝ	9
I.6. ΦΟΥΡΝΟΣ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΩΝ	10
I.6.1. Το μάγνητρο	10
I.6.2. Ο χώρος θέρμανσης	14
I.6.3. Τροφοδότης και αναδευτήρας των μικροκυμάτων	14
I.6.4. Πόρτα	15
I.6.5. Κυκλώματα ελέγχου ισχύος	15
I.7. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΘΕΡΜΑΝΣΗ ΜΕ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΑ	15
I.8. ΙΣΤΟΡΙΚΟ ΤΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΤΟΥ ΦΟΥΡΝΟΥ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΩΝ .	19
I.9. ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ ΣΕ ΦΟΥΡΝΟ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΣΥΜΒΑΤΙΚΩΝ ΤΡΟΠΩΝ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ	20
I.10. ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΗΣ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ ΜΕ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΑ	21
I.10.1. Πλεονεκτήματα	21
I.10.2. Μειονεκτήματα	22
I.11. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ ΜΕ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΑ	23
I.12. ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ	24
I.13. ΥΛΙΚΑ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ	25
I.13.1. Πλαστικά υλικά συσκευασίας	25



I.13.1.1. Πολυαιθυλένιο	27
I.13.1.2. Πολυπροπυλένιο	28
I.13.1.3. Πολυστυρόλιο	28
I.13.1.4. Ιονομερή	29
I.13.1.5. Πολυαμίδια (Nylon)	29
I.13.1.6. ΕΝΟΗ (αιθυλενοβινυλική αλκοόλη)	29
I.13.1.7. Πολυεστέρες	30
I.13.1.8. Παράγωγα του βινυλίου	30
I.13.1.9. Σελλοφάν	32
I.14. ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΓΙΑ ΤΑ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΑ	33
I.15. ΥΛΙΚΑ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΓΙΑ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΑ	33
I.15.1. Διαπερατά υλικά	34
I.15.1.1. Χαρτόνι	34
I.15.1.2. Γυαλί, κεραμικά	35
I.15.1.3. Πλαστικά	35
I.15.2. Απορροφητικά υλικά	37
I.15.3. Υλικά προστασίας (Shielding)	38
I.15.4. Υλικά μετατροπής πεδίου	38
I.16. ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΥΛΙΚΩΝ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ	39
I.17. ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΕΣ	40
I.18. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗΣ	42
I.19. ΣΥΜΒΑΤΟΤΗΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ-ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΗ	43
I.20. ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ	45
I.21. ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΠΑΡΕΝΕΡΓΕΙΕΣ ΑΠΟ ΤΟΥΣ ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΕΣ ..	49
I.22. ΘΕΩΡΙΑ ΤΗΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΤΩΝ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ	50
I.23. ΤΥΠΟΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΑΠΟ ΤΟ ΥΛΙΚΟ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΣΤΟ ΣΥΣΚΕΥΑΣΜΕΝΟ ΠΡΟΪΟΝ	51
I.24. ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΤΩΝ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ	53
I.25. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΕΝΩΣΕΩΝ ΑΠΟ ΤΟ ΥΛΙΚΟ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ ΠΡΟΪΟΝ ...	54
I.25.1. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του πολυμερούς/πλαστικού	55



I.25.2. Η διαδικασία παρασκευής του πλαστικού	55
I.25.3. Η φύση του συσκευασμένου προϊόντος	56
I.25.4. Η φύση και η συγκέντρωση των προσθέτων	58
I.25.5. Οι συνθήκες μεταφοράς	59
I.26. ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΓΙΑ ΤΗ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ	63
I.26.1. Ελληνική Νομοθεσία	63
I.26.2. Νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης	63
I.27. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΗΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ	66
I.28. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	69

II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

II.1. ΥΛΙΚΑ	71
II.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΩΝ DOA ΚΑΙ ATBC ΑΠΟ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ PVC ΚΑΙ SARAN ΣΕ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΤΕΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ	72
II.2.1. Ποσοτικός προσδιορισμός πλαστικοποιητή στην πλαστική μεμβράνη	72
II.2.2. Πείραμα μεταφοράς σε ελαιόλαδο	72
II.2.3. Ανάλυση των πλαστικοποιητών στο ελαιόλαδο	73
II.2.4. Πείραμα μεταφοράς σε απεσταγμένο νερό	75
II.2.5. Ανάλυση των πλαστικοποιητών στο απεσταγμένο νερό	75
II.2.6. Αεριοχρωματογραφική ανάλυση	75
II.3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΩΝ DOA ΚΑΙ ATBC ΑΠΟ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ PVC ΚΑΙ SARAN ΣΕ ΑΛΕΣΜΕΝΟ ΚΡΕΑΣ ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΛΙΠΟΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ	77
II.3.1. Προετοιμασία των δειγμάτων αλεσμένου κρέατος	77
II.3.2. Πείραμα μεταφοράς σε αλεσμένο κρέας	77
II.3.3. Ανάλυση των πλαστικοποιητών στο αλεσμένο κρέας	78
II.3.4. Αεριοχρωματογραφική ανάλυση	79



Π.4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΩΝ DOA ΚΑΙ ATBC ΑΠΟ MEMBRANES PVC ΚΑΙ SARAN ΣΕ ΠΙΤΣΑ ΚΑΙ ΛΟΥΚΑΝΙΚΑ ΤΥΠΟΥ ΦΡΑΓΚΦΟΥΡΤΗΣ	80
Π.4.1. Προσδιορισμός περιεκτικότητας λίπους στην πίτσα και στα λουκάνικα	80
Π.4.2. Πείραμα μεταφοράς σε πίτσα	80
Π.4.3. Ανάλυση των πλαστικοποιητών στην πίτσα	81
Π.4.4. Πείραμα μεταφοράς σε λουκάνικα τύπου Φραγκφούρτης	81
Π.4.5. Ανάλυση των πλαστικοποιητών στα λουκάνικα τύπου Φραγκφούρτης	82
Π.4.6. Αεριοχρωματογραφική ανάλυση	82
Π.5. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ MEMBRANΩΝ ΓΙΑ ΤΗ ΛΗΨΗ ΦΑΣΜΑΤΩΝ IR	83
 ΙΙΙ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ	
ΙΙΙ.1. ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΥ ΣΤΙΣ MEMBRANES ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΗ	85
ΙΙΙ.2. ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΩΝ DOA ΚΑΙ ATBC ΑΠΟ MEMBRANES PVC ΚΑΙ SARAN ΣΕ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΤΕΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ	87
ΙΙΙ.2.1. Μεταφορά των πλαστικοποιητών DOA και ATBC στο ελαιόλαδο.	87
ΙΙΙ.2.2. Μεταφορά των πλαστικοποιητών DOA και ATBC στο απεσταγμένο νερό	97
ΙΙΙ.3. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΩΝ DOA ΚΑΙ ATBC ΑΠΟ MEMBRANES PVC ΚΑΙ SARAN ΣΕ ΕΠΑΦΗ ΜΕ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ ΚΑΙ ΑΠΕΣΤΑΓΜΕΝΟ ΝΕΡΟ	103
ΙΙΙ.4. ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΩΝ DOA ΚΑΙ ATBC ΑΠΟ MEMBRANES PVC ΚΑΙ SARAN ΣΕ ΑΛΕΣΜΕΝΟ ΚΡΕΑΣ ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΛΠΟΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ	113



III.5. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΩΝ DOA ΚΑΙ ΑΤΒC ΑΠΟ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ PVC ΚΑΙ SARAN ΣΕ ΕΠΑΦΗ ΜΕ ΑΛΕΣΜΕΝΟ ΚΡΕΑΣ ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΑΠΟΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ	122
III.6. ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΩΝ DOA ΚΑΙ ΑΤΒC ΑΠΟ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ PVC ΚΑΙ SARAN ΣΕ ΠΙΤΣΑ ΚΑΙ ΛΟΥΚΑΝΙΚΑ ΤΥΠΟΥ ΦΡΑΝΚΦΟΥΡΤΗΣ	127
III.6.1. Μεταφορά του πλαστικοποιητή DOA στην πίτσα και τα λουκάνικα τύπου Φραγκφούρτης	127
III.6.2. Μεταφορά του πλαστικοποιητή ΑΤΒC στην πίτσα και τα λουκάνικα τύπου Φραγκφούρτης	130
III.7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	134
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	137
ABSTRACT	141
IV. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	145



ALL INFORMATION CONTAINED HEREIN IS UNCLASSIFIED

[illegible]

The following information was obtained from the records of the Department of the Interior, Bureau of Land Management, regarding the land owned by the United States in the State of Nevada:

I. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. *Ενότητα* (Unit) - Η πρώτη ενότητα του μαθήματος, η οποία περιλαμβάνει την εισαγωγή, την παρουσίαση του θέματος και την επεξεργασία των βασικών εννοιών.



1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ - ΘΕΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ

Τις τελευταίες δεκαετίες η χρήση του φούρνου μικροκυμάτων, τόσο σε οικιακό όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο, αυξήθηκε κατακόρυφα. Τα πλεονεκτήματα της θερμικής επεξεργασίας των τροφίμων με μικροκύματα είναι η ταχύτητα, η εξοικονόμηση ενέργειας, ο σχετικά εύκολος χειρισμός της συσκευής και ο υψηλός βαθμός αποδοχής του τελικού προϊόντος. Τα μειονεκτήματα είναι η μη δυνατότητα χρήσης μεταλλικών σκευών, η μη δυνατότητα σχηματισμού κρούστας στο τελικό προϊόν και το ενδεχόμενο μη ομοιόμορφης θέρμανσης του προϊόντος.

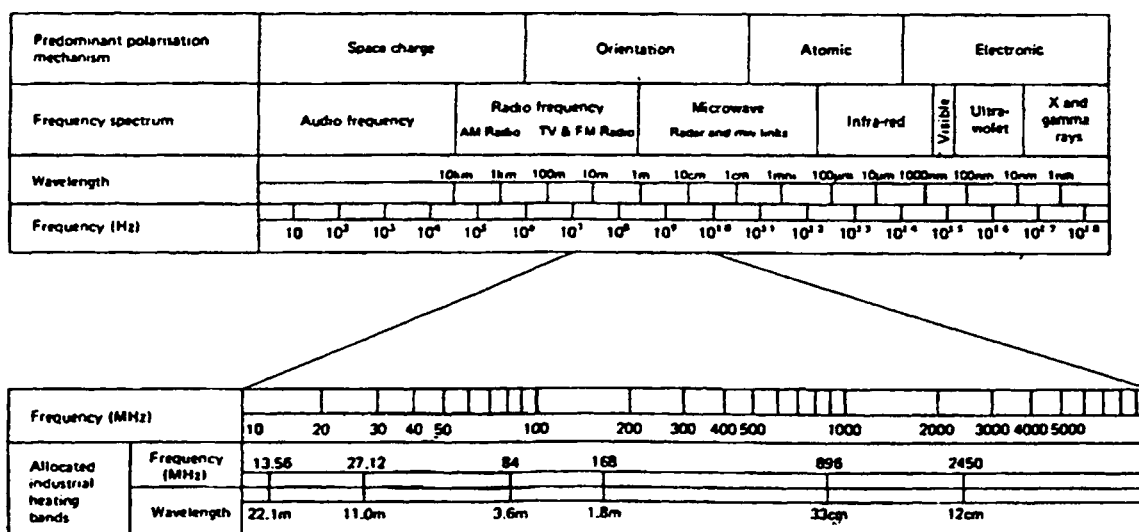
Τις τελευταίες δεκαετίες αναπτύχθηκαν νέου τύπου συσκευασίες τροφίμων οι οποίες θερμαίνονται μαζί με το συσκευασμένο τρόφιμο στο φούρνο μικροκυμάτων. Η συσκευασία των τροφίμων για τα μικροκύματα, εκτός από τις βασικές προϋποθέσεις που πρέπει να πληροί, πρέπει να αντέχει στις θερμοκρασίες που αναπτύσσονται στο φούρνο μικροκυμάτων και να συνδυάζει τα θερμικά χαρακτηριστικά των μικροκυμάτων έτσι ώστε το τελικό προϊόν να είναι μικροβιολογικά και τοξικολογικά ασφαλές αλλά και οργανοληπτικά αποδεκτό από τον καταναλωτή.

Τα πλαστικά χρησιμοποιούνται ευρέως για την συσκευασία των τροφίμων που πρόκειται να θερμανθούν σε φούρνο μικροκυμάτων. Τα πλαστικά, εκτός από το πολυμερές, περιέχουν στη μάζα τους διάφορα πρόσθετα τα οποία βελτιώνουν τις φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών. Τα πρόσθετα είναι μικρού μοριακού βάρους και λόγω της αυξημένης θερμοκρασίας στο φούρνο μικροκυμάτων, η κινητικότητά τους αυξάνεται και τείνουν να μεταφερθούν από το υλικό συσκευασίας στο συσκευασμένο προϊόν. Η μεταφορά των προσθέτων στο συσκευασμένο προϊόν ενδέχεται να υποβαθμίσει τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του προϊόντος ή/και να θέσει σε κίνδυνο την υγεία του καταναλωτή. Γι αυτό το λόγο είναι αναγκαίο, αφού γίνει ταυτοποίηση των προσθέτων, να μελετηθεί το ποσοστό μεταφοράς τους στο προϊόν έτσι ώστε να διασφαλιστεί η ποιότητα των προϊόντων και εν τέλει η υγεία του καταναλωτή.



1.2. ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΑ

Τα μικροκύματα χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία και τεχνολογία τροφίμων εξ' αιτίας της ικανότητάς τους να θερμαίνουν, έτσι χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές αναθέρμανσης, αποστείρωσης, απόψυξης κ.α. Τα μικροκύματα είναι ένα τμήμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που διαφέρουν από τις άλλες ηλεκτρομαγνητικές ακτινοβολίες, όπως τα κύματα φωτός και τα ραδιοκύματα, κυρίως ως προς το μήκος κύματος και τη συχνότητά τους. Τα μικροκύματα βρίσκονται μεταξύ των ραδιοκυμάτων και της υπέρυθρης ακτινοβολίας και καταλαμβάνουν το φάσμα συχνοτήτων από 300 έως 300.000 MHz ή τα μήκη κύματος από 1m έως 1mm (σχήμα 1).



Σχήμα 1. Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

Επειδή οι συχνότητες των μικροκυμάτων βρίσκονται κοντά στις συχνότητες των ραδιοκυμάτων και καλύπτουν την κλίμακα του ραντάρ, πιθανόν να αλληλεπιδρούν με τις λειτουργίες επικοινωνίας και έτσι η χρήση των ιδιαίτερων συχνοτήτων μικροκυμάτων καθορίζεται από τους κανονισμούς της Επιτροπής Ομοσπονδιακών Επικοινωνιών Αμερικής. Για εφαρμογές των μικροκυμάτων σε τρόφιμα οι εγκεκριμένες και οι κυρίως χρησιμοποιούμενες συχνότητες είναι τα 2.450MHz και 915MHz (Potter και Hotchkiss, 1995, Boffler, 1993).

Όλα τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα χαρακτηρίζονται από το μήκος κύματος και τη συχνότητά τους. Το μήκος κύματος είναι αντιστρόφως ανάλογο προς τη συχνότητά του. Η εξίσωση 1 δίνει τη σχέση του μήκους κύματος με τη συχνότητα

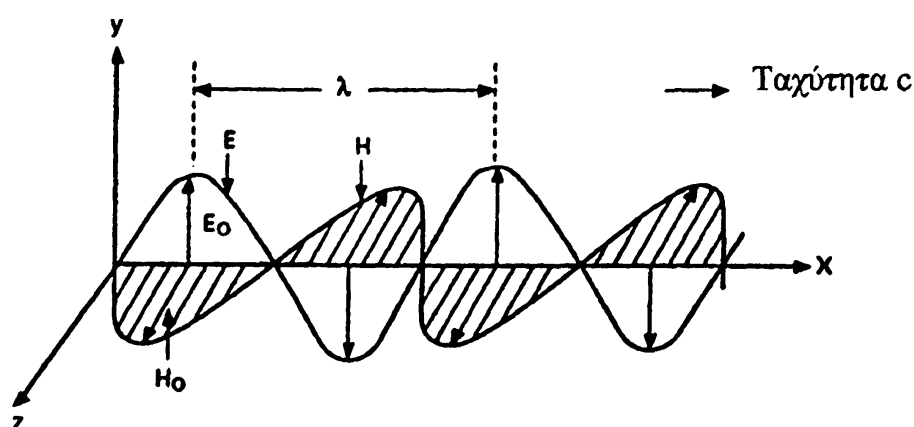
$$\lambda = c/f \quad (1)$$

όπου λ = μήκος κύματος του ηλεκτρομαγνητικού κύματος σε m

$c = 3 \times 10^8$ m/sec (η ταχύτητα του φωτός)

• f = η συχνότητα του ηλεκτρομαγνητικού κύματος σε sec^{-1}

Στο σχήμα 2 απεικονίζεται ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα.



Σχήμα 2. Ηλεκτρομαγνητικό κύμα στο χώρο. E =ηλεκτρική και H =μαγνητική συνιστώσα του ηλεκτρομαγνητικού κύματος. Τα E_0 και H_0 αντιστοιχούν στην ισχύ του κύματος (volts ανά μονάδα μήκους και amperes ανά μονάδα μήκους, αντίστοιχα) και λ είναι το μήκος κύματος του ηλεκτρομαγνητικού κύματος.

Το ηλεκτρομαγνητικό κύμα έχει μία ηλεκτρική (E) και μία μαγνητική (H) συνιστώσα οι οποίες είναι κάθετες μεταξύ τους, προς την κατεύθυνση την κίνησης. Η ισχύς του πεδίου σε οποιοδήποτε σημείο μπορεί να απεικονίζεται με ημιτονοειδή ή συνημιτονοειδή συνάρτηση.



Στο σχήμα 2 φαίνεται ότι το κύμα ταξιδεύει προς την κατεύθυνση x με ταχύτητα c , ίση με την ταχύτητα του φωτός στον αέρα ή το κενό, που ελαττώνεται όταν το κύμα περνά μέσα από ένα άλλο υλικό σύμφωνα με την εξίσωση:

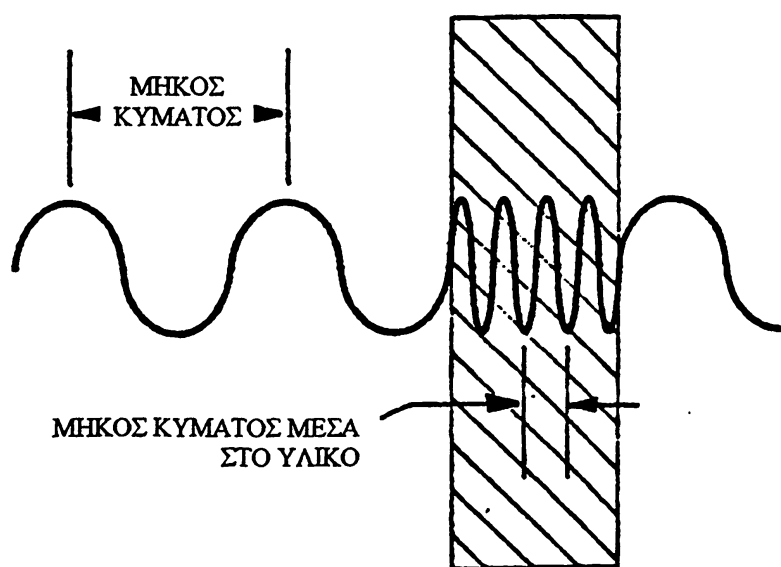
$$V_p = \frac{c}{\sqrt{\epsilon'}} \quad (2)$$

όπου V_p = η ταχύτητα της διάδοσης του κύματος μέσα στο υλικό (m/s)
 c = η ταχύτητα του φωτός στον αέρα (m/s)
 ϵ' = η διηλεκτρική σταθερά του υλικού μέσα στο οποίο διαδίδεται το κύμα

Η εξίσωση (3) δίνει την σχέση μεταξύ της συχνότητας του κύματος, f (κύκλοι ανά δευτερόλεπτο), ταχύτητας V_p και του μήκους κύματος λ του κύματος:

$$f = \frac{V_p}{\lambda} \quad (3)$$

Καθώς το ηλεκτρομαγνητικό κύμα περνά μέσα από ένα υλικό το μήκος κύματός του μεταβάλλεται και αυτό επιδρά στο βάθος της διείσδυσης του κύματος (σχήμα 3). Αναφορά στο βάθος διείσδυσης γίνεται παρακάτω στην παράγραφο I.4.



Σχήμα 3. Αλλαγή του μήκους κύματος καθώς αυτό διαπερνά ένα υλικό.

Η τιμή του μήκους κύματος μέσα σε ένα υλικό σχετίζεται με την τετραγωνική ρίζα της διηλεκτρικής σταθεράς του υλικού σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$\lambda = \frac{\lambda_o}{\sqrt{\epsilon'}} \quad (4)$$

όπου λ_o = το μήκος κύματος του ηλεκτρομαγνητικού κύματος στο κενό
 λ = μήκος κύματος του ηλεκτρομαγνητικού κύματος μέσα στο υλικό
 ϵ' = διηλεκτρική σταθερά του υλικού

Όπως φαίνεται στο σχήμα 2 η ισχύς ηλεκτρικού πεδίου, E_o , περιγράφεται από το μέγεθος του ηλεκτρικού πεδίου και μετρείται σε volts ανά μονάδα μήκους, ενώ η ισχύς του μαγνητικού πεδίου, H_o , μετρείται σε amperes ανά μονάδα μήκους. Κατά τη διάρκεια ενός απλού κύκλου η ισχύς του ηλεκτρικού και του μαγνητικού πεδίου αυξάνονται από το μηδέν στο μέγιστο, επιστρέφουν στο μηδέν, φτάνουν στο μέγιστο αντίθετης πολικότητας και επιστρέφουν πάλι στο μηδέν. Αυτή η περιοδική αλλαγή της πολικότητας του κύματος εξαναγκάζει τα ιόντα, τα άτομα και τα πολικά μόρια να προσανατολίζονται στο εναλλασσόμενο αυτό πεδίο. Η κίνηση αυτή, μέσω της τριβής που προκαλείται, θερμαίνει το τρόφιμο (Potter και Hotchkiss, 1995, Sacharow και Schiffmann, 1992, Lefeuvre και Audhuy-Peaudecerf, 1994, Rosén, 1972).

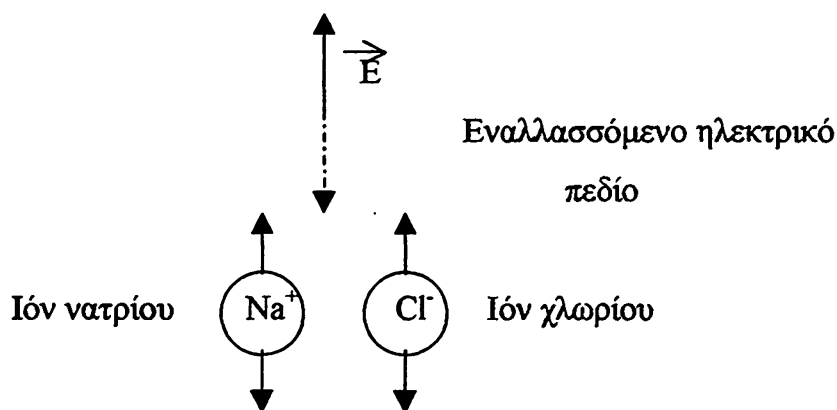
1.3. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ ΜΕ ΤΑ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΑ

Στη θέρμανση των τροφίμων με επίδραση μικροκυμάτων συμμετέχει μόνο η ηλεκτρική συνιστώσα αφού τα συστατικά των τροφίμων δεν αλληλεπιδρούν με το μαγνητικό πεδίο. Υπάρχουν δύο κύριοι μηχανισμοί με τους οποίους τα μικροκύματα θερμαίνουν τα τρόφιμα (Sacharow και Schiffmann, 1992, Buffler, 1993):



I.3.1. Ιονική αλληλεπίδραση

Τα περισσότερα τρόφιμα περιέχουν νερό με διάφορα ποσοστά διαλυμένων αλάτων όπως το χλωριούχο νάτριο, χλωριούχο κάλιο και χλωριούχο ασβέστιο. Όταν αυτά τα άλατα διαλύονται στο νερό, το μόριο ιονίζεται ή διασπάται σε δύο φορτισμένα σωματίδια ή ιόντα. Τα κατίοντα του νατρίου, καλίου και ασβεστίου και τα ανιόντα του χλωρίου που σχηματίζονται (σχήμα 4) είναι δυνατόν να αλληλεπιδράσουν με το ηλεκτρικό πεδίο των μικροκυμάτων.



Σχήμα 4. Αλληλεπίδραση ιόντων στο πεδίο μικροκυμάτων

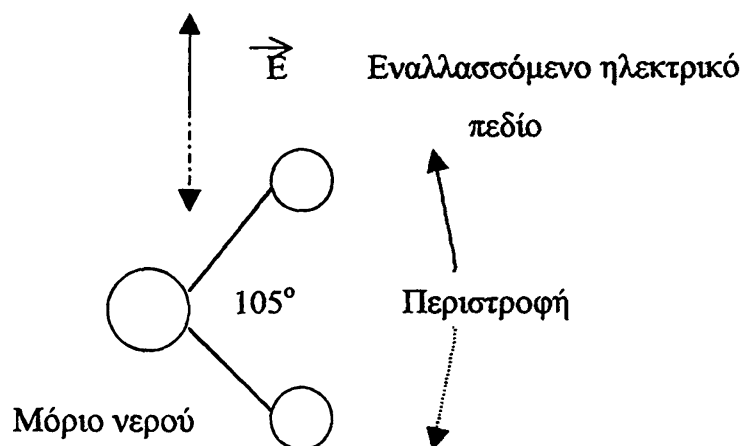
Τα παραπάνω σχηματιζόμενα ιόντα των τροφίμων επιταχύνονται υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου των μικροκυμάτων και συγκρούονται με τα γειτονικά άτομα ή μόρια τα οποία, λόγω της αναπτυσσόμενης τριβής, θερμαίνονται. Στη συνέχεια τα σωματίδια που έχουν ήδη θερμανθεί αλληλεπιδρούν με τα γειτονικά τους σωματίδια έως ότου να εξισωθεί η θερμοκρασία σε όλη τη μάζα του υλικού. Όσα περισσότερα διαθέσιμα ιόντα έχει ένα υλικό τόσο μεγαλύτερη θα είναι η απορρόφηση των μικροκυμάτων από αυτό και κατά συνέπεια το υλικό αυτό θα θερμαίνεται γρηγορότερα παρουσία του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου των μικροκυμάτων.

I.3.2. Περιστροφή διπόλου

Το H_2O απαντά στα περισσότερα τρόφιμα. Έχει δομή τύπου V, τα 2 υδρογόνα συνδέονται με το οξυγόνο σχηματίζοντας μια γωνία περίπου 105° . Τα υδρογόνα φέρουν από ένα θετικό φορτίο και το οξυγόνο δύο αρνητικά φορτία (σχήμα 5). Τα αντίθετα φορτία στο



μόριο του νερού δημιουργούν ένα δίπολο. Εάν τα μόρια του νερού τοποθετηθούν σε ένα εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο, είναι φυσικό να προσπαθήσουν να ευθυγραμμιστούν με τη φορά του πεδίου.



Σχήμα 5. Αλληλεπίδραση διπόλου στο πεδίο μικροκυμάτων

Το εναλλασσόμενο ρεύμα έχει συχνότητα 60Hz, δηλαδή η φορά της ηλεκτρικής συνιστώσας του πεδίου αντιστρέφεται 60 φορές το δευτερόλεπτο. Τα μικροκύματα που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία τροφίμων έχουν συνήθως συχνότητες 915MHz και 2450MHz επομένως η κατεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου αντιστρέφεται 915 και 2.450 εκατομμύρια φορές το δευτερόλεπτο, αντίστοιχα. Τα πολικά μόρια προσπαθώντας να ακολουθήσουν αυτή την εναλλαγή του ηλεκτρικού πεδίου συγκρούονται μεταξύ τους και με τα γειτονικά τους μόρια. Η ενδομοριακή τριβή η οποία δημιουργείται εκδηλώνεται ως θέρμανση.

Η αλληλεπίδραση μικροκυμάτων με τα πολικά μόρια είναι ο επικρατέστερος μηχανισμός θέρμανσης των τροφίμων με χρήση των μικροκυμάτων. Όσον αφορά τα τρόφιμα που περιέχουν υψηλό ποσοστό αλάτων, όπως το ζαμπόν (NO_2^- και NO_3^- άλατα), εκτός από τον μηχανισμό περιστροφής διπόλου, και ο μηχανισμός της ιονικής αλληλεπίδρασης έχει σημαντική συμβολή στη θέρμανσή τους.



Ι.4. ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Ι.4.1. Διηλεκτρική σταθερά (ϵ').

Η διηλεκτρική σταθερά είναι ο λόγος της χωρητικότητας ενός πυκνωτή όταν μεταξύ των οπλισμών του τοποθετηθεί διηλεκτρικό υλικό προς τη χωρητικότητά του στο κενό και αποτελεί μέτρο της ταχύτητας με την οποία το ηλεκτρομαγνητικό κύμα ταξιδεύει μέσα στο υλικό. Όσο μεγαλύτερη η ϵ' για ένα υλικό τόσο μικρότερο το μήκος κύματος και έτσι μικρότερη η ταχύτητα του κύματος μέσα στο υλικό (εξίσωση 2 και 3) (Sacharow και Schiffmann, 1992, Robertson, 1993).

Ι.4.2. Διηλεκτρικός συντελεστής απώλειας (ϵ'').

Ο διηλεκτρικός συντελεστής απώλειας είναι μια εγγενής ιδιότητα του υλικού και αποτελεί το μέτρο της ικανότητας του υλικού να καταναλώνει την ηλεκτρική ενέργεια. Εκφράζει την ικανότητα μετατροπής της ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας σε θερμότητα μέσα στο υλικό. Έτσι, μεγάλος συντελεστής απώλειας υποδεικνύει ότι το υλικό θερμαίνεται εύκολα. Υλικά με υψηλό συντελεστή απώλειας ονομάζονται «δαπανηρά υλικά» (loosy) και είναι κατάλληλα για να θερμανθούν με μικροκύματα. Βρέθηκε ότι ο διηλεκτρικός συντελεστής απώλειας είναι ανεξάρτητος από τη συχνότητα της ακτινοβολίας και τη θερμοκρασία του προϊόντος (Sacharow και Schiffmann, 1992, Robertson, 1993).



1.5. ΒΑΘΟΣ ΔΙΕΙΣΔΥΣΗΣ ΤΩΝ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΩΝ

Η ικανότητα των μικροκυμάτων να διεισδύουν στα υλικά με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται η σχεδόν ταυτόχρονη θέρμανση του εσωτερικού και της επιφάνειάς τους κάνει τον τρόπο αυτό θέρμανσης να υπερέχει σε σύγκριση με τους άλλους συμβατικούς τρόπους θέρμανσης. Το βάθος διείσδυσης των μικροκυμάτων μέσα στη μάζα του προϊόντος είναι ένας σημαντικός παράγοντας για τη θέρμανσή του με χρήση μικροκυμάτων.

Ως βάθος διείσδυσης, d_p , ορίζεται το βάθος στο οποίο η ισχύς των μικροκυμάτων έχει ελαττωθεί στο $1/e$ ή στο 36,8% της ισχύος στην επιφάνεια. Το βάθος διείσδυσης δίνεται από την εξίσωση 5 (Buehler, 1993, Robertson, 1993):

$$d_p = \frac{\lambda_0 \sqrt{2}}{2\pi} \left\{ \epsilon' \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\epsilon''}{\epsilon'} \right)^2} - 1 \right] \right\}^{-1/2} \quad (5)$$

Για χαμηλές τιμές του ϵ'' η εξίσωση (5) μπορεί να απλοποιηθεί στην (6):

$$d_p = \frac{\lambda_0 \sqrt{\epsilon'}}{2\pi \epsilon''} \quad (6)$$

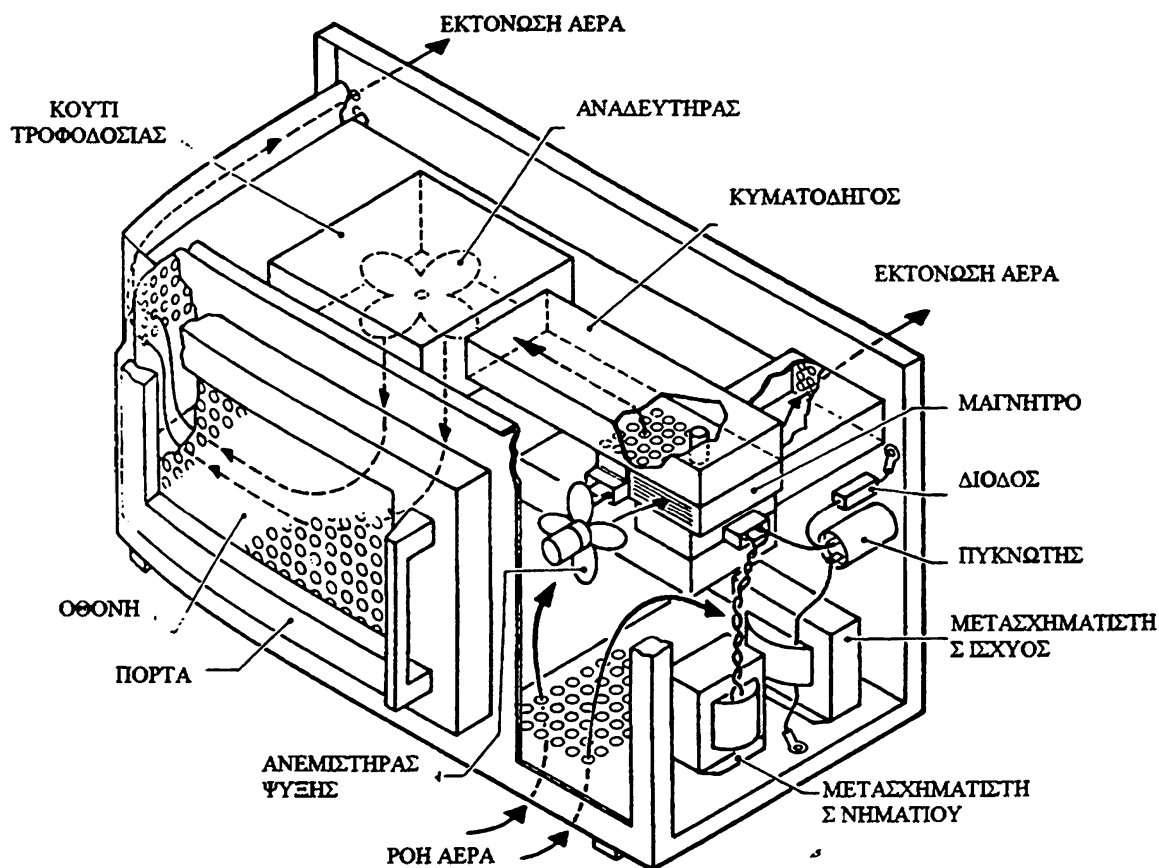
Το βάθος διείσδυσης όπως φαίνεται από την εξίσωση (6) εξαρτάται από τις διηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού και τη συχνότητα των μικροκυμάτων ($f=c/\lambda$). Η εξίσωση (6) μπορεί να χρησιμοποιηθεί με ακρίβεια και στις περιπτώσεις υψηλότερων συντελεστών απώλειας. Όσο μεγαλύτερο συντελεστή απώλειας, ϵ'' , έχει ένα υλικό τόσο μικρότερο είναι το βάθος διείσδυσης των μικροκυμάτων μέσα στο υλικό.

Τα μικροκύματα με συχνότητα 915MHz έχουν μεγαλύτερο βάθος διείσδυσης από ότι τα μικροκύματα με συχνότητα 2.450MHz. Η συχνότητα είναι αντιστρόφως ανάλογη με το μήκος κύματος, επομένως κύμα με μικρότερο μήκος κύματος έχει μικρότερο βάθος διείσδυσης.



1.6. Ο ΦΟΥΡΝΟΣ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΩΝ

Στο σχήμα 6 απεικονίζονται τα τμήματα ενός φούρνου μικροκυμάτων.



Σχήμα 6. Ο φούρνος μικροκυμάτων

Τα βασικά συστατικά ενός φούρνου μικροκυμάτων είναι τα εξής (Buefler, 1993, Sacharow και Schiffmann, 1992):

1.6.1. Το μάγνητρο

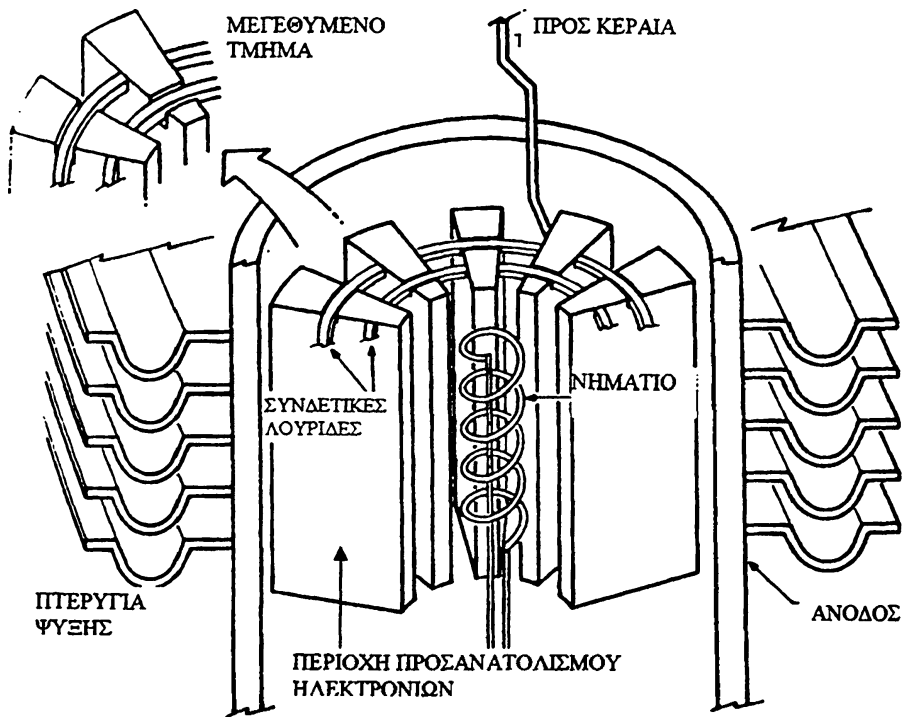
Το μάγνητρο είναι η καρδιά του φούρνου μικροκυμάτων. Είναι ένας σωλήνας κενού που περιβάλλεται από ένα πλαίσιο στήριξης με προσαρμοσμένα πτερύγια ψύξης. Στο σχήμα 7 φαίνονται τα μέρη του μάγνητρου.





Σχήμα 7. Μάγνητρο. (1) Άνοδος με τα πτερύγια ψύξης, (2) μαγνήτης, (3) κάθοδος, (4) κεραία και (5) εξαρτήματα στήριξης.

Η εσωτερική δομή του μάγνητρον ονομάζεται δίοδος (σχήμα 8). Η δίοδος αποτελείται από έναν κλειστό κυλινδρικό σωλήνα χαλκού διαμέτρου περίπου 4,5cm και ύψους 3,2cm μέσα στον οποίο δημιουργείται κενό. Μέσα σε αυτόν το σωλήνα είναι τοποθετημένες, όπως οι ακτίνες ενός τροχού, 12 χάλκινες πλάκες ή πτερύγια τα οποία αφήνουν στο κέντρο μια ελεύθερη κοιλότητα διαμέτρου περίπου 0,95cm. Στην κοιλότητα αυτή είναι τοποθετημένο ένα ελικοειδές νημάτιο από θοριούχο βολφράμιο (thoriated tungsten). Ο σωλήνας χαλκού μαζί με τα πτερύγια ονομάζεται άνοδος.

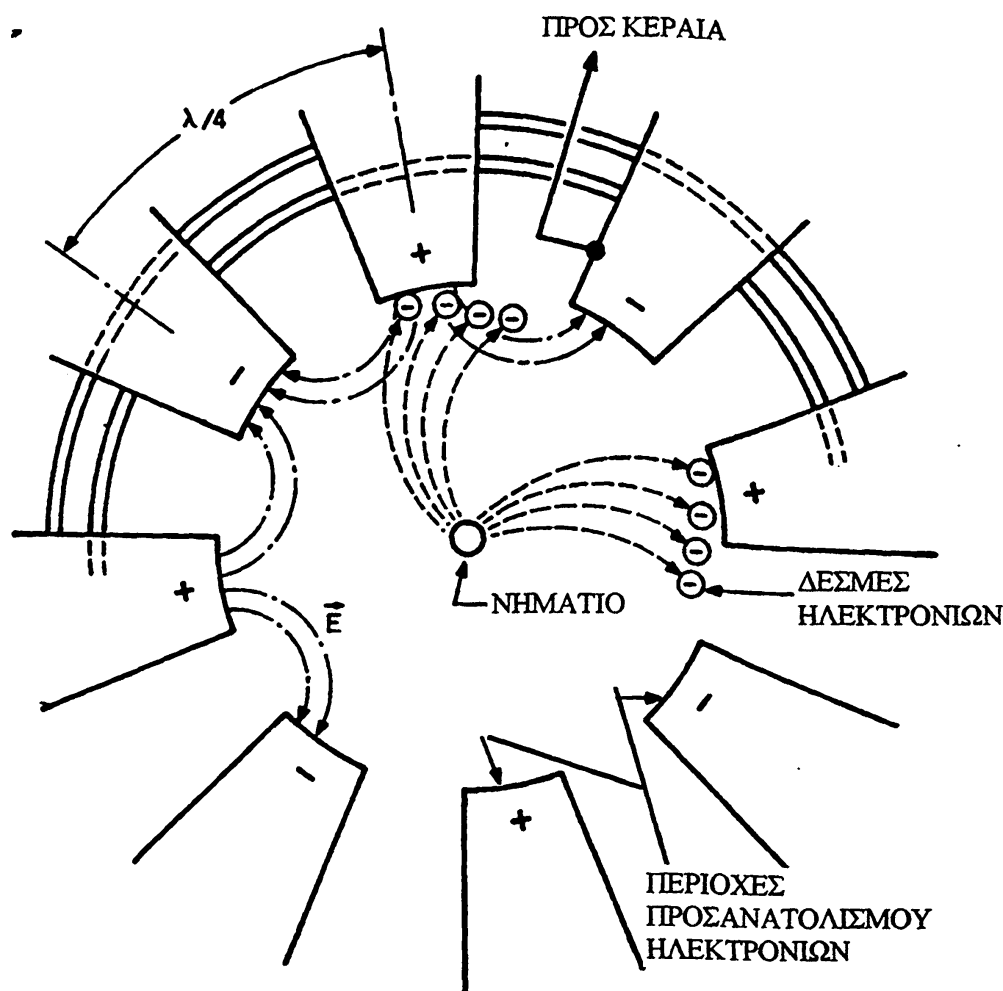


Σχήμα 8. Επιμήκης τομή της ανόδου του μάγνητρου.

Η πιο απλή εξήγηση της λειτουργίας του μάγνητρου φαίνεται στο σχήμα 9. Όταν το νήμα θερμαίνεται απελευθερώνονται ηλεκτρόνια από τη μεταλλική του επιφάνεια και σχηματίζουν ένα ηλεκτρονιακό νέφος στο κέντρο της διόδου. Όταν εφαρμόζεται μία τάση 4.000V μεταξύ ανόδου και νήματος (άνοδος θετική, το νήμα αρνητικό) παράγεται ένα ηλεκτρικό πεδίο, E , το οποίο επιταχύνει τα ηλεκτρόνια προς την άνοδο. Το σύστημα ανόδου-νήματιου περικλείεται από δύο δακτυλιοειδείς μαγνήτες που, συνήθως, είναι κατασκευασμένοι από φερίτη. Οι μαγνήτες παράγουν ένα μαγνητικό πεδίο, H , το οποίο είναι παράλληλο προς τον άξονα του νήματος και του κυλίνδρου της ανόδου και κάθετο προς το ηλεκτρικό πεδίο.

Τα ηλεκτρόνια εξαναγκάζονται να ακολουθήσουν μια μαγνητική τροχιά εξαιτίας του μαγνητικού πεδίου. Εάν η ένταση του εφαρμοσμένου μαγνητικού πεδίου ρυθμιστεί κατάλληλα τα ηλεκτρόνια απλά μεταπηδούν και ταξιδεύουν από πτερύγιο σε πτερύγιο. Όταν ένα αρνητικά φορτισμένο ηλεκτρόνιο (e^-) πλησιάζει ένα πτερύγιο, δημιουργείται με επαγωγή ένα ισοδύναμο αλλά αντίθετο φορτίο στο πτερύγιο. Το πτερύγιο που είναι γειτονικό με το θετικά φορτισμένο πτερύγιο φορτίζεται αρνητικά.





Σχήμα 9. Εγκάρσια τομή της ανόδου του μάγνητρου

Τα πτερύγια συνδέονται μεταξύ τους εναλλάξ και έτσι είναι φορτισμένα θετικά και αρνητικά, εναλλάξ. Τα ηλεκτρόνια που είναι γειτονικά με τα θετικά φορτισμένα πτερύγια επιταχύνονται, ενώ εκείνα που είναι κοντά σε αρνητικά φορτισμένα πτερύγια επιβραδύνονται. Τα επιβραδυνόμενα ηλεκτρόνια συναντούν τα αντίστοιχα επιταχυνόμενα σχηματίζοντας δέσμες ηλεκτρονίων. Καθώς οι δέσμες ηλεκτρονίων συνεχίζουν να κύκλοφορούν, εξαναγκάζουν κάθε πτερύγιο να εναλλάσσει το φορτίο του από θετικό σε αρνητικό και το αντίστροφο. Εάν η ταχύτητα αυτών των ηλεκτρονίων ρυθμιστεί σε σχέση με την απόσταση μεταξύ των πτερυγίων, είναι πιθανό να παραχθεί στο πτερύγιο ένα εναλλασσόμενο φορτίο 2,45 δισεκατομμύρια φορές το δευτερόλεπτο. Αυτό το εναλλασσόμενο φορτίο, μέσω καλωδίου που είναι συνδεδεμένο σε ένα οποιαδήποτε πτερύγιο,

μεταφέρεται στην κεραία και έτσι παράγεται ένα μικροκύμα συχνότητας 2,45GHz (2.450 MHz).

1.6.2. Ο χώρος θέρμανσης

Ο χώρος θέρμανσης ενός φούρνου μικροκυμάτων είναι ένα ορθογώνιο παραλληλεπίπεδο μεταλλικό κουτί από ανοξείδωτο ή ειδικά επεξεργασμένο μαλακό χάλυβα. Η επιλογή του υλικού από το οποίο είναι κατασκευασμένος ο χώρος θέρμανσης είναι σημαντική γιατί το υλικό θα πρέπει να έχει κάποια χαρακτηριστικά απορρόφησης των μικροκυμάτων έτσι ώστε να μην επιστρέφει μεγάλο ποσό ενέργειας στο μάγνητρο όταν θερμαίνεται ένα προϊόν μικρού μεγέθους. Αντίθετα το υλικό κατασκευής του χώρου θέρμανσης δεν θα πρέπει να απορροφά σε σημαντικό βαθμό τη διαθέσιμη ενέργεια για τη θέρμανση του προϊόντος.

Το μέγεθος και οι διαστάσεις του χώρου θέρμανσης επηρεάζουν την κατανομή του πεδίου μικροκυμάτων. Ο χώρος θέρμανσης πρέπει να έχει τις κατάλληλες διαστάσεις και σχήμα έτσι ώστε να επιτυγχάνεται ομοιόμορφη κατανομή του πεδίου μικροκυμάτων. Το μέγεθος του χώρου θέρμανσης ποικίλει από $0,008\text{m}^3$ έως $0,051\text{m}^3$ και το σχήμα του είναι κυβοειδές ή παραλληλεπίπεδο.

Η ικανοποιητική θέρμανση ενός προϊόντος στο φούρνο μικροκυμάτων επηρεάζεται και από το ύψος στο οποίο αυτό είναι τοποθετημένο μέσα στο χώρο θέρμανσης. Ο χώρος θέρμανσης είναι συνήθως εφοδιασμένος με γυάλινο, κεραμικό ή πλαστικό δίσκο ο οποίος περιστρέφεται στη βάση του χώρου θέρμανσης.

1.6.3. Τροφοδότης και αναδευτήρας των μικροκυμάτων

Η αντένα του μάγνητρου συνήθως είναι τοποθετημένη σε ένα ορθογώνιο σωλήνα που ονομάζεται κυματοδηγός (waveguide). Ο κυματοδηγός διοχετεύει την ακτινοβολία μικροκυμάτων είτε άμεσα μέσα στο χώρο θέρμανσης του φούρνου είτε έμμεσα μέσω ενός αναδευτήρα.

Ο αναδευτήρας είναι μία έλικα με μεταλλικά περύγια ο οποίος περιστρέφεται και ανακλά τα μικροκύματα τα οποία στη συνέχεια εισέρχονται μέσα στο χώρο θέρμανσης του φούρνου μικροκυμάτων με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται «ανάδευση» των μικροκυμάτων και έτσι να πραγματοποιείται περισσότερο ομοιόμορφη θέρμανση του τροφίμου.



I.6.4. Πόρτα

Η κατασκευή της πόρτας ενός φούρνου μικροκυμάτων είναι πολύ πιο πολύπλοκη απ' ό,τι μπορεί κανείς να υποθέσει. Η πόρτα δεν είναι μόνο ο τρόπος πρόσβασης στο χώρο θέρμανσης του φούρνου αλλά είναι και ένα μέσο που παρεμποδίζει τη διαρροή μικροκυμάτων προς το περιβάλλον. Προς τούτο, η πόρτα είναι εφοδιασμένη με ειδικές διατάξεις που παρεμποδίζουν τη διαρροή μικροκυμάτων. Επιπλέον οι σύγχρονοι φούρνοι έχουν ενσωματωμένες τρεις εσωτερικές ασφάλειες οι οποίες λειτουργούν διαδοχικά όταν η πόρτα ανοίγει και έτσι σταματά η εκπομπή των μικροκυμάτων από το μάγνητρο.

I.6.5. Κυκλώματα ελέγχου ισχύος

Οι περισσότεροι φούρνοι μικροκυμάτων έχουν τη δυνατότητα επιλογής της ισχύος λειτουργίας δηλαδή την υψηλή, τη μεσαία, τη χαμηλή και εκείνη της απόψυξης. Ο έλεγχος ισχύος του φούρνου μικροκυμάτων μπορεί να επιτευχθεί με επιλογή των μετασχηματισμών, των αντιστάσεων, των πυκνωτών και του κύκλου λειτουργίας του φούρνου μικροκυμάτων. Ο πιο συνήθης τρόπος είναι ο έλεγχος του κύκλου λειτουργίας (duty cycle control). Η παροχή ενέργειας ανοίγει και κλείνει αυτόματα σε καθορισμένους χρόνους που κυμαίνονται από κλάσματα του δευτερολέπτου έως ένα λεπτό ανάλογα με τον κατασκευαστή του φούρνου μικροκυμάτων.

I.7. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΘΕΡΜΑΝΣΗ ΜΕ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΑ

Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν τη θέρμανση με μικροκύματα είναι οι εξής (Coles, 1993, Dealler, 1992, Giese, 1992, Ryynänen και Ohlsson, 1996, Parry και Pawsey, 1984):

I.7.1. Μάγνητρο: Οι προδιαγραφές του και η τροφοδοσία ισχύος ορίζει τη βασική ενέργεια που είναι διαθέσιμη για να μεταφερθεί στο τρόφιμο. Οι μαγνήτες που χρησιμοποιούνται στο μάγνητρο είναι η αιτία του μεγαλύτερου προβλήματος στους οικιακούς φούρνους μικροκυμάτων. Στην πραγματικότητα, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία των μαγνητών,



ελαττώνεται η ένταση του μαγνητικού πεδίου και ως αποτέλεσμα ελαττώνεται η παραγωγή ενέργειας από το μάγνητρο.

I.7.2.Συχνότητα: Η συχνότητα σχετίζεται με το μήκος κύματος το οποίο προσδιορίζει το βάθος της διείσδυσης των μικροκυμάτων μέσα στα υλικά. Η συχνότητα του μάγνητρου είναι σταθερή και ορισμένη, 2.450MHz ή/και 915MHz.

I.7.3.Ισχύς: Όσο μεγαλύτερη είναι η ισχύς του φούρνου μικροκυμάτων τόσο γρηγορότερη είναι η θέρμανση μιας συγκεκριμένης μάζας ενός υλικού. Στους περισσότερους φούρνους μικροκυμάτων η ισχύς τους είναι ορισμένη και η ελάττωσή της ελέγχεται με περιοδικό άνοιγμα και κλείσιμο της παροχής ισχύος.

I.7.4.Μάζα: Γενικά, όσο μεγαλύτερη είναι η μάζα ενός υλικού τόσο περισσότερος χρόνος χρειάζεται για να θερμανθεί.

I.7.5.Πυκνότητα: Η πυκνότητα ενός υλικού έχει επίδραση πάνω στη διηλεκτρική σταθερά. Η διηλεκτρική σταθερά του αέρα είναι 1 ο οποίος είναι διαπερατός από τα μικροκύματα. Έτσι ο εγκλεισμός αέρα σε ένα υλικό θα ελαττώνει τη διηλεκτρική σταθερά του. Πολύ πυκνά υλικά απαιτούν περισσότερη ενέργεια για να θερμανθούν σε σχέση με άλλα λιγότερο πυκνά, με πιο πορώδη σύσταση. Η ανομοιόμορφη θέρμανση σύνθετων τροφίμων με τα μικροκύματα σχετίζεται άμεσα με τις διαφορετικές πυκνότητες των συστατικών τους.

I.7.6.Σχήμα: Εφόσον τα μικροκύματα εισέρχονται στα υλικά από όλες τις κατευθύνσεις, το σχήμα του υλικού παίζει σημαντικό ρόλο στη θέρμανση με μικροκύματα. Τα ορθογώνια υλικά θα εμφανίζουν υψηλότερες θερμοκρασίες στις γωνίες και ακμές και θα είναι σημαντικά πιο κρύα στο κέντρο. Στρογγυλεμένα υλικά με ομοιόμορφο πάχος τείνουν να θερμαίνονται πιο ικανοποιητικά από ότι τα υλικά με έντονες γωνίες ή ποικίλου πάχους. Η σφαίρα είναι το ιδανικό σχήμα υλικού για ομοιόμορφη θέρμανση με μικροκύματα ενώ το αμέσως επόμενο καλύτερο σχήμα είναι ο κύλινδρος.

I.7.7.Επιφάνεια. Τρόφιμα με μεγάλο λόγο επιφάνειας/όγκου θερμαίνονται ταχύτερα. Λόγω των ίδιων φαινομένων τα τρόφιμα αυτά ψύχονται επίσης ταχύτερα.

I.7.8.Πάχος: Η μεγαλύτερη διείσδυση των μικροκυμάτων λαμβάνει χώρα σε βάθος 35-45mm. Περιοχές σε μεγαλύτερο βάθος από αυτές που θερμαίνονται αρχικά θα θερμανθούν με αγωγή της θερμότητας από τις εξωτερικές ζεστές επιφάνειες. Έχει βρεθεί



ότι η θέρμανση τροφίμου σε λεπτές μερίδες είναι πολύ πιο ικανοποιητική επειδή γίνεται ταχύτερη μεταφορά θερμότητας.

I.7.9.Θερμοκρασία: Η αρχική θερμοκρασία του τροφίμου είναι σημαντική για τον προσδιορισμό του ρυθμού και του χρόνου θέρμανσης. Γενικά, όσο υψηλότερη είναι η αρχική θερμοκρασία του προϊόντος τόσο ταχύτερα θα ολοκληρωθεί η θέρμανση του. Οι διαφορές θερμοκρασίας που παρατηρούνται κατά τη διάρκεια της θέρμανσης με μικροκύματα οφείλονται στη μη ομοιογενή φύση των τροφίμων και στην άνιση κατανομή του ηλεκτρικού πεδίου στο εσωτερικό του φούρνου μικροκυμάτων.

I.7.10.Διηλεκτρικές ιδιότητες. Οι ιδιότητες αυτές ρυθμίζουν την απορρόφηση μικροκυμάτων από ένα υλικό. Οι διηλεκτρικές ιδιότητες ποικίλουν ανάλογα με τη σύσταση των υλικών: υδατάνθρακες, λίπος, πρωτεΐνες, το ποσοστό του περιεχόμενου νερού και των αλάτων. Η θερμοκρασία επηρεάζει άμεσα τις διηλεκτρικές ιδιότητες. Το νερό έχει διηλεκτρική σταθερά ίση με 78, είναι ισχυρά απορροφητικό και θερμαίνεται εύκολα, ενώ ο πάγος που έχει διηλεκτρική σταθερά 3,2 είναι διαπερατός από τα μικροκύματα και δεν θερμαίνεται σχεδόν καθόλου. Ένα παράδειγμα είναι τα μερικώς παγωμένα τρόφιμα στα οποία λαμβάνει χώρα γρήγορη αύξηση της θερμοκρασίας στις μερικώς παγωμένες περιοχές. Αντίθετα, τα παγωμένα κομμάτια των τροφίμων προσροφούν πολύ λιγότερη ενέργεια μικροκυμάτων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μερικά σημεία του τροφίμου να έχουν την επιθυμητή θερμοκρασία ενώ άλλα να είναι ακόμη παγωμένα.

I.7.11.Ανομοιομορφίες στη δομή: Οι ανομοιομορφίες των τροφίμων δημιουργούν προβλήματα στη θέρμανσή τους με μικροκύματα. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η θέρμανση πουλερικών στα οποία τα οστά μπορούν να ανακλούν τα μικροκύματα με αποτέλεσμα τη μη ικανοποιητική θέρμανση του κρέατος που βρίσκεται σε επαφή με τα οστά. Μπορεί όμως να συμβεί και το αντίθετο, δηλαδή το κρέας να θερμανθεί υπερβολικά στο σημείο επαφής του με τα οστά είτε λόγω μικρού πάχους του στο συγκεκριμένο σημείο είτε λόγω εσωτερικών ανακλάσεων των μικροκυμάτων μέσα στη μάζα του τροφίμου. Επιπλέον, σε ένα γεύμα με διαφορετικά συστατικά π.χ. κρέας, πατάτες και λαχανικά, τα διαφορετικά συστατικά θερμαίνονται με διαφορετικούς ρυθμούς κάνοντας δύσκολη την επίτευξη ικανοποιητικής και ομοιόμορφης θερμοκρασίας σε όλο το γεύμα.



I.7.12.Θερμική Αγωγιμότητα: Για να επιτευχθούν οι καλύτερες συνθήκες θέρμανσης των τροφίμων θα πρέπει να είναι γνωστές οι θερμικές αγωγιμότητες κάθε συστατικού του τροφίμου. Η εφαρμογή μεγάλου ποσού ενέργειας στην επιφάνεια τροφίμων τα οποία έχουν χαμηλές θερμικές αγωγιμότητες μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα τρόφιμα με πολύ θερμές επιφάνειες και ψυχρά εσωτερικά. Τα άλατα τα οποία προστίθενται στα τρόφιμα μπορούν να επηρεάσουν το βάθος διείσδυσης των μικροκυμάτων επειδή προκαλούν ελάττωση της αγωγιμότητας στην επιφάνεια του τροφίμου. Έτσι το εσωτερικό των τροφίμων θα είναι πολύ πιο ψυχρό από την επιφάνειά του. Θα πρέπει να συνδυάζεται ο ρυθμός παροχής θερμότητας με τη θερμική αγωγιμότητα των τροφίμων, ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή κατανομή θερμότητας και κατά συνέπεια ένα καλύτερο τελικό προϊόν.

I.7.13.Ειδική θερμότητα: Η ειδική θερμότητα ενός τροφίμου ορίζεται ως το ποσό της ενέργειας που απαιτείται για να αυξηθεί η θερμοκρασία της μονάδας μάζας αυτού κατά 1°C . Η ενέργεια που απορροφάται από ένα τρόφιμο εξαρτάται από τις διηλεκτρικές ιδιότητες των συστατικών των τροφίμων, αλλά η ταχύτητα θέρμανσης αυτού καθορίζεται από την ειδική θερμότητα, C_p . Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η θέρμανση των λαδιών. Η ειδική θερμότητα του μαγειρικού ελαίου είναι $2,0\text{KJ/kg}^{\circ}\text{C}$, ενώ εκείνη του νερού είναι $4,2\text{KJ/kg}^{\circ}\text{C}$. Επομένως τα λάδια θερμαίνονται γρηγορότερα από ότι θα αναμενόταν με βάση την διηλεκτρική τους σταθερά. Η ειδική θερμότητα ποικίλει με τη θερμοκρασία ιδιαίτερα σε συνθήκες κατάψυξης. Κάτω από τους 0°C , οι θερμικές και φυσικές ιδιότητες του τροφίμου εξαρτώνται άμεσα από το ποσοστό του νερού που δεν έχει παγώσει. Σε θερμοκρασίες μεταξύ του -23°C και 0°C οι ειδικές θερμότητες είναι υψηλές, γεγονός που οφείλεται στην λανθάνουσα θερμότητα τήξης του νερού. Κατά συνέπεια απαιτούνται μεγαλύτερα ποσά θερμότητας για να επιτευχθεί η τήξη όλου του παγωμένου νερού.



1.8. ΙΣΤΟΡΙΚΟ ΤΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΤΟΥ ΦΟΥΡΝΟΥ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΩΝ

Το 1846 ο Faraday διατύπωσε την άποψή του ότι τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα διαδίδονται όπως τα κύματα ήχου ή φωτός. Ο Maxwell ήταν αυτός που κατάφερε να εκφράσει αυτές τις έννοιες μαθηματικά και ο Hertz να εξηγήσει και να διασαφηνίσει την φυσική τους ύπαρξη-μια διαδικασία που ολοκληρώθηκε τα επόμενα 50 χρόνια.

Το μάγνητρο, η καρδιά του φούρνου μικροκυμάτων, εξελίχθηκε στο Πανεπιστήμιο του Birmingham στη Μεγάλη Βρετανία από τους καθηγητές Boot και Randall στις αρχές του Β' Παγκοσμίου Πολέμου για χρήση του σε στρατιωτικό ραντάρ. Η μοναδική ικανότητα του μάγνητρου να μεταδίδει τα κύματα με πολύ υψηλή ενέργεια επέτρεψε να κατασκευαστούν ραντάρ με μικρότερο, ισχυρότερο και ακριβέστερο εξοπλισμό. Η εξέλιξη αυτή υποκίνησε την γρήγορη ανάπτυξη της τεχνολογίας μικροκυμάτων.

Οι πρώτες εφαρμογές των μικροκυμάτων στα τρόφιμα πραγματοποιήθηκαν από τον Percy Spencer το 1945. Αυτό το γεγονός οδήγησε στην ανάπτυξη των πρώτων φούρνων μικροκυμάτων.

Το 1947 εισήχθη από τον Raytheon ο πρώτος φούρνος μικροκυμάτων για χρήση του αποκλειστικά σε εστιατόρια και ινστιτούτα. Το μειονέκτημά του ήταν ότι ήταν μεγάλος σε μέγεθος και ακριβός, ενώ το μάγνητρό του είχε μικρό χρόνο ζωής.

Το 1955 εισήχθησαν από τον Tappan στην αγορά των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής οι πρώτοι εμπορικοί φούρνοι μικροκυμάτων.

Από το 1967 παρατηρείται ραγδαία αύξηση της οικιακής χρήσης φούρνων μικροκυμάτων, η οποία συνεχίζεται μέχρι και σήμερα. Μεγάλος αριθμός εταιρειών παράγει φούρνους μικροκυμάτων (Toshiba, Sharp, Tappan, Amana, Bosch, Miele κ.α.). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, κάθε αμερικάνικο σπίτι διέθετε το 1992 ένα φούρνο μικροκυμάτων ενώ στην Ευρώπη αναλογούσε ένας φούρνος μικροκυμάτων για κάθε δύο νοικοκυριά (Sacharow και Schiffmann, 1992).



1.9. ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ ΣΕ ΦΟΥΡΝΟ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΣΥΜΒΑΤΙΚΩΝ ΤΡΟΠΩΝ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ

Η κύρια διαφορά μεταξύ της θέρμανσης σε φούρνο μικροκυμάτων και της θέρμανσης με συμβατικούς τρόπους είναι η αρχική κατανομή της θερμότητας. Η συμβατική θέρμανση χρησιμοποιεί άμεση φλόγα, θερμό αέρα, άμεση επαφή με θερμά σκεύη κλπ. και γίνεται με αγωγή και με υπέρυθρη ακτινοβολία στην περίπτωση του γκριλ. Η θέρμανση εξαρτάται από τη θερμοκρασία του φούρνου και όλα τα υλικά θερμαίνονται ανεξάρτητα από τη φύση ή το σχήμα τους. Το προϊόν θερμαίνεται από την επιφάνεια προς το εσωτερικό του με τη θερμοκρασία να αυξάνεται αργά με θερμική αγωγή φτάνοντας τη θερμοκρασία του φούρνου. Κατά την πορεία της ξήρανσης, η θερμοκρασία της επιφάνειας φτάνει σε υψηλά επίπεδα ενώπραγματοποιούνται και χημικές αντιδράσεις, όπως για παράδειγμα αντιδράσεις Maillard στο ψωμί και το κρέας.

Αντίθετα, τα μικροκύματα διεισδύουν στα τρόφιμα σε κάποια εκατοστά ομοιόμορφα, θέτοντας όλα τα μόρια νερού και άλλα πολικά μόρια σε κίνηση σχεδόν την ίδια στιγμή. Η θέρμανση δεν μεταφέρεται από το εξωτερικό προς το εσωτερικό αλλά παράγεται γρήγορα και αρκετά ομοιόμορφα σε όλη τη μάζα του τροφίμου. Το αποτέλεσμα είναι ένας εσωτερικός βρασμός του νερού των τροφίμων. Εφόσον υπάρχει ελεύθερο νερό το οποίο μετατρέπεται σε ατμό, η θερμοκρασία στο τρόφιμο δεν ανεβαίνει πολύ πάνω από το σημείο ζέσεως του νερού, εκτός εάν ο ατμός μέσα στο τρόφιμο βρίσκεται τοπικά εγκλωβισμένος και κατά τη θέρμανσή του δημιουργεί στα σημεία αυτά πίεση υψηλότερη της ατμοσφαιρικής οπότε προκαλείται αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τους 100°C.

Οι διαφορές του συμβατικού φούρνου και του φούρνου μικροκυμάτων παρατίθενται στον πίνακα 1 (Bohrer, 1987, Potter και Hotchkiss, 1995).



Πίνακας 1. Διαφορές του φούρνου μικροκυμάτων και του συμβατικού.

Συμβατικός φούρνος	Φούρνος μικροκυμάτων
Μετάδοση θερμότητας μέσω ζεστού αέρα	Διέγερση πολικών μορίων
Ο αέρας πιο ζεστός από το τρόφιμο	Αέρας πιο κρύος από το τρόφιμο
Μετάδοση θερμότητας από την επιφάνεια	Τα μικροκύματα διεισδύουν στο τρόφιμο
Αφυδάτωση της επιφάνειας πριν από το εσωτερικό	Αφυδάτωση επιφάνειας <u>και</u> εσωτερικού
Ρόδισμα επιφάνειας πριν την αφυδάτωση της κύριας μάζας	Ρόδισμα επιφάνειας μετά την αφυδάτωση της κύριας μάζας

1.10. ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΗΣ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ ΜΕ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΑ

1.10.1. Πλεονεκτήματα

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της θέρμανσης των τροφίμων με μικροκύματα είναι τα εξής (Knutson και συν., 1987, Sheppard, 1989):

- (α) Με τη χρήση μικροκυμάτων μπορεί να γίνει αρκετή εξοικονόμηση ενέργειας. Η κατανάλωση ενέργειας είναι κατά 75% λιγότερη σε σχέση με αυτή που καταναλώνεται από έναν συμβατικό φούρνο. Αντίθετα, η κατανάλωση ενέργειας με χρήση μικροκυμάτων σε σύγκριση με αυτή της ηλεκτρικής πλάκας είναι περίπου ίδια.
- (β) Πολλά τρόφιμα δίνουν τελικά προϊόντα καλύτερης ποιότητας όταν μαγειρευτούν σε φούρνο μικροκυμάτων, όπως για παράδειγμα τα λαχανικά που διατηρούν το χρώμα, το άρωμα και τις υδατοδιαλυτές βιταμίνες τους.
- (γ) Ο σύγχρονος τρόπος ζωής που χαρακτηρίζεται από την έλλειψη χρόνου, οι οικογένειες στις οποίες και οι δύο σύζυγοι εργάζονται, η αύξηση των μονογονεϊκών οικογενειών καθώς και η αύξηση των μονοατομικών νοικοκυριών καθιστούν την εξοικονόμηση χρόνου ένα από τα πιο βασικά πλεονεκτήματα που προσφέρουν οι φούρνοι μικροκυμάτων στην προετοιμασία γευμάτων.



- (δ) Η σχετικά ασφαλής και εύκολη χρήση των φούρνων μικροκυμάτων από τα παιδιά και τους έφηβους για την θέρμανση των ήδη μαγειρεμένων ή των κατεψυγμένων προμαγειρεμένων γευμάτων.
- (ε) Τέλος, ο καθαρισμός των φούρνων μικροκυμάτων είναι πολύ πιο εύκολος σε σύγκριση με αυτό του συμβατικού.

I.10.2. Μειονεκτήματα

Τα κυριότερα μειονεκτήματα της θέρμανσης των τροφίμων με μικροκύματα είναι τα εξής (Sheppard, 1989, Mudgett, 1986, Knutson, 1987):

- (α) Ένα από τα βασικότερα μειονεκτήματα της θέρμανσης με μικροκύματα είναι η αδυναμία τους να δημιουργήσουν τραγανή κρούστα, κυρίως στα είδη αρτοποιίας, πίτσας κτλ. Κατά συνέπεια προκύπτει προϊόν μη αποδεκτό από τους καταναλωτές, λόγω έλλειψης επιθυμητής γεύσης και αρώματος που επιτυγχάνεται με τις αντιδράσεις ροδίσματος (μη ενζυματική αμαύρωση).
- (β) Όταν θερμαίνονται τρόφιμα ακανόνιστου σχήματος συνήθως η θέρμανση δεν είναι ομοιόμορφη π.χ. κοτόπουλο ή γεύματα με πολλά συστατικά.
- (γ) Η πολύ γρήγορη θέρμανση του τροφίμου με αποτέλεσμα την υπερβολική ξήρανσή του. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το μαγείρεμα του κρέατος που απαιτεί μεγάλο χρόνο θέρμανσης και υγρασία. Το μαγείρεμα αυτού με μικροκύματα έχει ως αποτέλεσμα τη λήψη σκληρού τελικού προϊόντος.
- (δ) Λόγω της ταχύτητας αύξησης της θερμοκρασίας δεν είναι αρκετός ο χρόνος που απαιτείται για την καταστροφή κάποιων παθογόνων μικροοργανισμών και τοξινών ανθεκτικών στη θερμοκρασία. Έτσι το τελικό προϊόν μπορεί να μην είναι ασφαλές από υγιεινής άποψης.
- (ε) Τέλος, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν μεταλλικοί περιέκτες και σκεύη με φύλλα μετάλλου ή με τελειώματα μεταλλικά λόγω κινδύνου σχηματισμού ηλεκτρικού τόξου και επομένως σπινθήρος (arcing) και να προκληθεί βλάβη στο μάγνητρο του φούρνου.



1.11. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ ΜΕ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΑ

Τα μικροκύματα, εκτός από την οικιακή χρήση, χρησιμοποιούνται ευρέως για τη θέρμανση των γευμάτων στα νοσοκομεία, εστιατόρια και εταιρείες τροφοδοσίας γευμάτων (catering). Οι εφαρμογές των μικροκυμάτων σε βιομηχανική κλίμακα είναι οι εξής (Potter and Hotchkiss, 1995, Buffler, 1993, Giese, 1992, Knutson και συν., 1987, Rosenberg and Bögl, 1987a, b, Hermelstein, 1999):

Μαγείρεμα: Είναι η πιο κοινή εφαρμογή των μικροκυμάτων. Στη βιομηχανία χρησιμοποιούνται για την προετοιμασία μεγάλου αριθμού μερίδων γευμάτων.

Ψήσιμο: Η τελική θερμοκρασία σε ολόκληρη τη μάζα του προϊόντος επιτυγχάνεται γρήγορα και ομοιόμορφα. Εάν τα μικροκύματα συνδυαστούν με εφαρμογή θερμού αέρα ή υπέρυθρης ακτινοβολίας επιτυγχάνεται ο σχηματισμός κρούστας η οποία δεν σχηματίζεται με τη χρήση μόνο των μικροκυμάτων.

Απόψυξη-Προαπόψυξη: Η απόψυξη πραγματοποιείται σε πολύ σύντομο χρόνο σε σύγκριση με την κλασική πορεία απόψυξης. Πιο αποτελεσματική εφαρμογή των μικροκυμάτων είναι η προαπόψυξη των τροφίμων με την οποία αποφεύγεται η υπερθέρμανση της επιφάνειας η οποία παρατηρείται κατά την απόψυξη.

Ξήρανση: Για την ξήρανση χρησιμοποιούνται τα μικροκύματα σε συνδυασμό με τους συμβατικούς τρόπους ξήρανσης με αποτέλεσμα τη λήψη τελικών προϊόντων καλύτερης ποιότητας. Επίσης τα μικροκύματα χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση και των τελευταίων ποσοτήτων υγρασίας από το εσωτερικό των τροφίμων χωρίς να υπερθερμαίνεται το ήδη ξηρό προϊόν.

Συμπύκνωση: Επιτυγχάνεται η συμπύκνωση θερμοευαίσθητων διαλυμάτων σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες και σε πολύ σύντομους χρόνους.

Απενεργοποίηση ενζύμων (Blanching): Έγινε χρήση των μικροκυμάτων για την απενεργοποίηση των ενζύμων σε φρούτα και λαχανικά όμως τα αποτελέσματα δεν ήταν ιδιαίτερα ικανοποιητικά και δεν εφαρμόστηκε σε βιομηχανική κλίμακα.

Παστερίωση: Τα μικροκύματα χρησιμοποιούνται για την παστερίωση διαφόρων τροφίμων, ζυμαρικών, ειδών αρτοποιίας, προμαγειρεμένων γευμάτων κτλ.

Αποστείρωση: Η αποστείρωση με μικροκύματα πραγματοποιείται στους 110-130°C κάτω από πίεση για να επιτευχθούν οι επιθυμητές θερμοκρασίες. Μειονεκτήματα της



αποστείρωσης με μικροκύματα είναι (1) η επιβίωση κάποιου αριθμού μικροοργανισμών εξαιτίας του μικρού χρόνου θέρμανσης σε σύγκριση με τους συμβατικούς τρόπους αποστείρωσης και (2) οι δαπανηρές εγκαταστάσεις που απαιτούνται για να εφαρμοστεί η αποστείρωση με μικροκύματα. Η αποστείρωση με μικροκύματα δεν χρησιμοποιείται ευρέως σε βιομηχανική κλίμακα.

I. 12. ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Η συσκευασία αποτελεί ένα ουσιαστικό κομμάτι της παραγωγής και διανομής των τροφίμων και οφείλει να εξασφαλίζει την άριστη κατάσταση του τροφίμου κατά την παράδοσή του στον καταναλωτή με το ελάχιστο δυνατό κόστος. Η συσκευασία θα πρέπει να πληροί τις ακόλουθες προϋποθέσεις: (1) να συγκρατεί το περιεχόμενο τρόφιμο, (2) να αντιστέκεται στη φυσική, χημική και μικροβιολογική αλλοίωσή του, (3) να διατηρεί τήν ακεραιότητά της, (4) να έχει εύκολο χειρισμό κατά τη διανομή, (5) να παρεμποδίζει τις επιμολύνσεις από το περιβάλλον, όπως σκόνη, ακαθαρσίες και μικροοργανισμούς, (6) να είναι ανθεκτική στην προσβολή από τρωκτικά και εντόμα, (7) να μην είναι τοξική, (8) να είναι συμβατή με το τρόφιμο, (9) να εξασφαλίζει την αποστείρωση και ασηψία του τροφίμου όπου αυτά απαιτούνται, (10) να ελέγχει την απώλεια ή την πρόσληψη υγρασίας και οσμών, (11) να παρέχει φραγμό στο οξυγόνο, (12) να προστατεύει το τρόφιμο έναντι του φωτός, (13) να εξασφαλίζει τη διατήρηση της ατμόσφαιρας αερίων (CO_2 , N_2) στις περιπτώσεις χρήσης τροποποιημένης ατμόσφαιρας, (14) να εξασφαλίζει την εκτύπωση καλής ποιότητας, (15) να παρέχει τις απαραίτητες πληροφορίες για τη χρήση και τη σύσταση του προϊόντος, (16) να έχει ελκυστική εμφάνιση ώστε να προσελκύσει τον καταναλωτή, (17) να διευκολύνει τη διανομή του συσκευασμένου τροφίμου, (18) να είναι εύκολη στο άνοιγμα και (19) να έχει χαμηλό κόστος (Robertson, 1993, Potter και Hotchkiss, 1995, Turtle, 1993, Oswin, 1982).



1.13. ΥΛΙΚΑ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για τη συσκευασία τροφίμων είναι το μέταλλο, το γυαλί, χαρτί και χαρτόνι, πλαστικά και σε μικρά ποσοστά το ξύλο. Στις παραπάνω κατηγορίες ανήκουν και πολλοί τύποι υλικών συσκευασίας που είναι συνδυασμοί των παραπάνω υλικών. Σήμερα προσφέρεται μεγάλη ποικιλία διαφόρων τύπων υλικών συσκευασίας, όπως σκληρά μεταλλικά κουτιά και βαρέλια, εύκαμπτα λεπτά φύλλα αλουμινίου, γυάλινα βάζα και μπουκάλια, σκληρά και ημίσκληρα πλαστικά δοχεία και μπουκάλια, εύκαμπτα πλαστικά που κατασκευάζονται από διαφορετικές μεμβράνες για τσάντες, σακούλες και περιτυλίγματα, χαρτί, χαρτόνι και προϊόντα ξύλου σε μορφή κουτιών, σάκων και τσαντών, και λαμιναρισμένα ή πολυστρωματικά υλικά στα οποία χαρτί, πλαστικό και λεπτό φύλλο μετάλλου συνδυάζονται έτσι ώστε το τελικό υλικό να αποκτά ιδιότητες που είναι ανέφικτες με ένα μόνο υλικό συσκευασίας.

1.13.1. Πλαστικά υλικά συσκευασίας

Ο όρος πλαστικά αναφέρεται σε μια μεγάλη ομάδα υλικών τα οποία αποτελούνται από το βασικό μακρομόριο (πολυμερές) και από μια σειρά βιομηχανικά πρόσθετα, τα οποία προστίθενται στο πολυμερές για να βελτιώσουν τις μηχανικές κυρίως αλλά και τις φυσικοχημικές ιδιότητές τους. Το μοριακό τους βάρος μπορεί να είναι από μερικές δεκάδες χιλιάδες μέχρι εκατομμύρια και παρασκευάζονται με συνένωση μικρών επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων (μορίων) τα οποία ονομάζονται μονομερή. Επίσης μπορούν να συνδυαστούν διαφορετικά μονομερή στο ίδιο μόριο πολυμερούς, ώστε το υλικό που προκύπτει να συνδυάζει διάφορες ιδιότητες ανάλογα με τις ιδιότητες των μονομερών. Αυτά τα υλικά ονομάζονται συμπολυμερή.

Οι ιδιότητες των πλαστικών όπως η πυκνότητα, η θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα καθώς και η κρυσταλλικότητά τους επηρεάζονται κατά κύριο λόγο από τη δομή του πολυμερούς, δηλαδή από την ύπαρξη ευθείας ή διακλαδισμένης αλυσίδας, την ύπαρξη *cis* ή *trans* ισομέρειας, την ύπαρξη σταυροδεσμών στο μακρομόριό τους. Επίσης, μια άλλη σημαντική ιδιότητα αυτών είναι η διαπερατότητά τους στο οξυγόνο και τους υδρατμούς.



Ορισμένες ιδιότητες των πλαστικών (κρυσταλλικότητα, διαπερατότητα κ.α.) μπορούν να βελτιωθούν με τον προσανατολισμό των μακρομοριακών αλυσίδων.

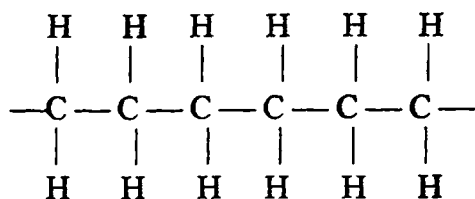
Τα πολυμερή είναι δύο τύπων, τα πολυμερή **προσθήκης** και τα πολυμερή **συμπύκνωσης**. Ο πολυμερισμός **προσθήκης** πραγματοποιείται με συνένωση διαδοχικών μονομερών, κάτω από κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και με παρουσία ενός καταλύτη και ενός εκκινητή. Το μήκος των μακρομοριακών αλυσίδων αυξάνεται με την προσθήκη των μορίων μονομερούς στα άκρα τους. Οι πολυμερικές αλυσίδες είναι ευθύγραμμες ή διακλαδισμένες ενώ οι σταυροειδείς δεσμοί είναι σχεδόν απόντες. Τα πολυμερή αυτά μπορούν να έχουν ένα, δύο ή τρία διαφορετικά μονομερή στις αλυσίδες τους. Με τον πολυμερισμό προσθήκης σχηματίζονται τα θερμοπλαστικά πολυμερή τα οποία με την εφαρμογή θερμοκρασίας και πίεσης μαλακώνουν και μπορούν να επαναμορφωποιηθούν σε οποιοδήποτε σχήμα.

Κατά τον πολυμερισμό **συμπύκνωσης**, δύο ή περισσότερα μόρια αντιδρούν μεταξύ τους για την παραγωγή του πολυμερούς με σύγχρονη απελευθέρωση ενός μικρού συνήθως μορίου π.χ. H_2O . Τα αρχικά μονομερή διαφέρουν από αυτά που αποτελούν την αλυσίδα του πολυμερούς. Σε αυτή την πορεία πολυμερισμού ευνοείται η δημιουργία διασυνδέσεων, δηλαδή η δομή με πολλούς σταυροδεσμούς. Τα πολυμερή που προκύπτουν με αυτή την πορεία ονομάζονται **θερμοσκληραινόμενα** τα οποία δεν ανακτούν τις αρχικές τους ιδιότητες μετά τη θέρμανσή τους και δεν επαναμορφωποιούνται (Billmeyer, 1984, Crompton, 1989, Birley, 1982).

Τα κυριότερα πλαστικά που χρησιμοποιούνται στη συσκευασία τροφίμων είναι αναλυτικότερα τα εξής (Robertson, 1993, Brody και Marsh, 1997, Crompton, 1979, Chretien, 1996, Stöllman και συν., 1994, Patton, 1976, Pearson, 1982):

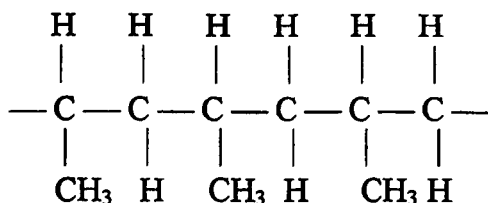


L13.1.1. Πολυαιθυλένιο.

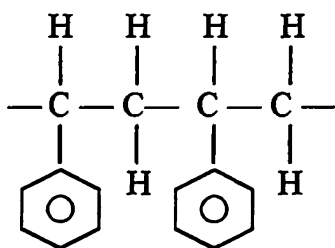


Είναι ένα απλής δομής πολυμερές που παρασκευάζεται με πολυμερισμό του αιθυλενίου. Ανάλογα με τον τρόπο πολυμερισμού μπορεί να ληφθεί το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE) το οποίο έχει ευθεία αλυσίδα, το χαμηλής πυκνότητας (LDPE) με διακλαδισμένη αλυσίδα και το γραμμικό χαμηλής πυκνότητας (LLDPE) το οποίο δεν περιέχει διακλαδώσεις μεγάλης αλυσίδας αλλά πολλές μικρές πλευρικές αλυσίδες. Το LDPE έχει κρυσταλλικότητα 50-60% και η πυκνότητά του κυμαίνεται μεταξύ 0,915 g/cm³ και 0,940 g/cm³. Το LDPE είναι σχετικά χημικά αδρανές, ολίγο διαπερατό στους υδρατμούς αλλά πολύ διαπερατό στο οξυγόνο, αέρια και οσμές. Μπορεί να λαμιναριστεί, να επιστρωθεί με εξώθηση και να συνεξωθηθεί. Είναι φτηνό, ευκατέργαστο, έχει μηχανική αντοχή, είναι εύκαμπτο, περιέχει σχετικά μικρή ποσότητα προσθέτων και στη μορφή λεπτών μεμβρανών είναι διαφανές. Έχει πολύ καλή ικανότητα θερμοσυγκόλλησης και εύκολα επιστρώνεται πάνω σε άλλα υλικά όπως το χαρτί και το αλουμίνιο. Το HDPE έχει κρυσταλλικότητα 70-80% και η πυκνότητά του κυμαίνεται μεταξύ 0,940 g/cm³ και 0,970 g/cm³. Το HDPE συγκρινόμενο με το LDPE είναι πιο άκαμπτο, πιο σκληρό και λιγότερο διαφανές. Είναι πιο ανθεκτικό στα λίπη και έλαια και μαλακώνει σε υψηλότερη θερμοκρασία αλλά έχει μικρότερη αντοχή κρούσης. Αποτελεί πολύ καλό φραγμό στους υδρατμούς και έχει καλύτερες ιδιότητες φραγμού στα αέρια σε σχέση με το LDPE. Το LLDPE είναι κρυσταλλικό και παρόλο που έχει παρόμοια δομή με το HDPE, η πυκνότητά του είναι παρόμοια με αυτή του LDPE (0,915-0,926 g/cm³). Η γραμμικότητα στο μακρομόριο παρέχει αντοχή ενώ οι διακλαδώσεις σκληρότητα. Τα πλεονεκτήματα του LLDPE έναντι του LDPE είναι η βελτιωμένη αντοχή σε χημικά αντιδραστήρια, καλύτερη αντοχή στο όριο θραύσης και μεγαλύτερο % ποσοστό επιμήκυνσης στο όριο θραύσης. Έχει αντικαταστήσει σε πολλές εφαρμογές το LDPE και το HDPE.



I.13.1.2. Πολυπρουλένιο (PP).

Παρασκευάζεται με πολυμερισμό του προπυλενίου. Όταν η θέση των μεθυλομάδων είναι τυχαία όσον αφορά τον οριζόντιο άξονα του μακρομορίου το πολυμερές είναι άμορφο με πυκνότητα $0,85 \text{ g/cm}^3$. Όταν οι μεθυλομάδες είναι όλες από την μία μεριά του οριζόντιου άξονα του μακρομορίου τότε παράγεται ένα πολυμερές με υψηλή κρυσταλλικότητα (50%) και πυκνότητα $0,905 \text{ g/cm}^3$. Σε σύγκριση με το πολυαιθυλένιο είναι σκληρότερο υλικό, έχει μεγαλύτερη ελαστικότητα και είναι ακριβότερο. Οι ιδιότητες φραγμού αερίων και υδρατμών είναι παρόμοιες με αυτές του πολυαιθυλενίου αλλά μπορούν να βελτιωθούν με τη διαδικασία του προσανατολισμού. Επίσης η διαδικασία αυτή οδηγεί στην αύξηση της σκληρότητας της μεμβράνης και στη βελτίωση της διαύγειας του υλικού η οποία φτάνει στο επίπεδο του γυαλιού. Το PP θερμοσυγκολλάται ενώ η ικανότητα θερμοσυγκόλλησης αυξάνεται κατόπιν επίστρωσης με ένα πολυμερές χαμηλότερου σημείου τήξης (PE, συμπολυμερή του PVdC και ακρυλικά πολυμερή).

I.13.1.3. Πολυστυρόλιο.

Παρασκευάζεται με πολυμερισμό του στυρολίου. Η πυκνότητά του είναι $1,05 \text{ g/cm}^3$. Είναι εξαιρετικά διαυγές αλλά, επειδή είναι εύθραυστο, για να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές συσκευασίας τροφίμων συμπολυμερίζεται με βουταδιένιο ή/και ακρυλονιτρίλιο, οπότε αντίστοιχα προκύπτουν τα ABS και SAN. Η βελτίωση της αντοχής κρούσης και της ευκαμψίας συνοδεύεται από ελάττωση της διαφάνειας του υλικού και έτσι χρησιμοποιείται

σχεδόν πάντοτε σε χρωματισμένες μορφές. Το PS παρέχει μέτριο φραγμό στα αέρια αλλά φτωχό στους υδρατμούς και για αυτό το λόγο παρασκευάστηκαν πολυστρωματικά πολυμερή όπως το Bagex ή το Lorac που έχουν καλύτερες ιδιότητες φραγμού συνδυαζόμενες με διαφάνεια και σκληρότητα του υλικού.

I.13.1.4. Ιονομερή.

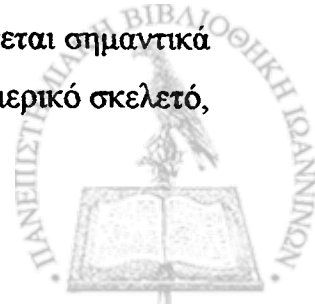
Κατασκευάστηκαν από την Du Pont και έχουν το εμπορικό όνομα Surlyn. Είναι πολυμερή του αιθυλενίου που περιέχουν καρβοξυλικές ομάδες μερικώς εξουδετερωμένες με μέταλλα. Σε σύγκριση με το LDPE, έχουν πολύ καλή αντίσταση στα λίπη και έλαια, καλύτερη διαφάνεια, καλύτερες ιδιότητες μηχανικής αντοχής, θερμοσυγκολλώνται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες αλλά στις άλλες ιδιότητες δεν παρουσιάζουν διαφορές. Συνήθως χρησιμοποιούνται σε πολυστρωματικά υλικά ως εσωτερικό στρώμα σε λαμιναρισμένες ή συνεζωθημένες δομές με πολυαμίδια ή πολυεστέρες.

I.13.1.5. Πολυαμίδια (Nylon).

Παρασκευάζονται με συμπύκνωση διβασικών οξέων και διαμινών. Υπάρχουν πολλά διαφορετικά πολυαμίδια που χρησιμοποιούνται στη συσκευασία τροφίμων αλλά εξαιτίας του κόστους τους χρησιμοποιούνται κυρίως σε μορφές μεμβράνης και όχι ως περιέκτες. Είναι υλικά με καλές μηχανικές ιδιότητες, με υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας, έχουν υψηλά σημεία τήξης και μαλακώματος και χαμηλή διαπερατότητα στα αέρια. Απορροφούν υγρασία που εξαρτάται από τις σχετικές αναλογίες των μεθυλενομάδων και των αμιδικών δεσμών στην πολυμερική αλυσίδα και πιθανόν να χάνουν πάνω από το 50% της αντοχής τους όταν προσροφήσουν υγρασία. Τα πλέον χρησιμοποιούμενα πολυαμίδια στη συσκευασία τροφίμων είναι τα Nylon 6.

I.13.1.6. EVOH (αιθυλενοβινυλική αλκοόλη).

Είναι συμπολυμερές του αιθυλενίου με τη βινυλική αλκοόλη. Αποτελεί άριστο φραγμό στα αέρια και τις οσμηρές ενώσεις. Υπό το εμπορικό όνομα "EVAL", διατίθεται σε διάφορους τύπους με διαφορετικούς λόγους αιθυλενίου/βινυλικής αλκοόλης στην αλυσίδα. Το κυριότερο μειονέκτημα του είναι ότι ο φραγμός του στο οξυγόνο ελαττώνεται σημαντικά σε υψηλά επίπεδα υγρασίας. Επίσης, εξαιτίας των υδροξυλομάδων στον πολυμερικό σκελετό,



η EVOH τείνει να είναι εξαιρετικά διαλυτή στο νερό. Χρησιμοποιείται κυρίως ως εσωτερικό στρώμα πολυστρωματικών υλικών τύπου sandwich μεταξύ στρωμάτων PE ή PP που αποτελούν άριστο φραγμό στην υγρασία.

I.13.1.7. Πολυεστέρες.

Παρασκευάζονται με πολυμερισμό συμπύκνωσης διαλκοολών με αρωματικά διβασικά οξέα. Ο ευρύτερα χρησιμοποιούμενος πολυεστέρας είναι ο πολυαιθυλενο-τερεφθαλικός εστέρας (PET) που παρασκευάζεται με πολυμερισμό της αιθυλενογλυκόλης με το τερεφθαλικό οξύ, αν και στη πράξη χρησιμοποιείται ο διμεθυλεστέρας του τερεφθαλικού οξέος για να είναι καλύτερα ελεγχόμενη η αντίδραση. Έχει πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες, πολύ καλή χημική αντίσταση, μικρό βάρος, εξαιρετική διαφάνεια, πολύ χαμηλή διαπερατότητα στα αέρια και σταθερότητα σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών (-60° έως 220°C).

Εάν η άμορφη μορφή του (APET) θερμανθεί υπό πίεση πάνω από τους 150°C το PET μεταπίπτει στην αδιαφανή κρυσταλλική μορφή (CPET) και οι περιέκτες που αποτελούνται από αυτή τη μορφή μπορούν να θερμανθούν στους οικιακούς φούρνους πάνω από τους 260°C χωρίς σημαντική υποβάθμιση των ιδιοτήτων τους. Μπουκάλια από PET για ανθρακούχα αναψυκτικά εμφανίστηκαν για πρώτη φορά στην Αμερική γύρω στο 1978.

I.13.1.8. Παράγωγα του βινυλίου

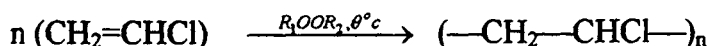
i. Συμπολυμερές του οξικού βινυλεστέρα και αιθυλενίου (ethylene vinyl acetate) EVA

Είναι συμπολυμερές του οξικού βινυλεστέρα σε ποσοστά 3-12% και του αιθυλενίου και είναι εύκαμπτο όπως το PVC. Με αύξηση του ποσοστού του οξικού βινυλεστέρα ελαττώνεται η κρυσταλλικότητα του EVA και έτσι γίνεται πιο ελαστικό. Όμως, καθώς ελαττώνεται η κρυσταλλικότητα, αυξάνεται η διαπερατότητα στα αέρια, την υγρασία, τα λίπη και τα έλαια. Το πλεονέκτημά του έναντι του PVC είναι το γεγονός ότι δεν περιέχει πλαστικοποιητή. Τα πλεονεκτήματά του έναντι του LDPE είναι η μικρότερη θερμοκρασία θερμοσυγκόλλησης, οι καλύτερες ιδιότητες φραγμού και η εξαιρετική αντοχή. Χρησιμοποιείται ευρέως σε συνδυασμό με άλλα υλικά (συνεζωθημένα και λαμιναρισμένα) σαν εσωτερικό στρώμα για τη θερμοσυγκόλληση σε χαμηλές θερμοκρασίες.



ii. Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC).

Το PVC παράγεται με πολυμερισμό του μονομερούς βινυλοχλωριδίου (VC) παρουσία υπερϋξειδίων σε θερμοκρασία 35-75°C.



Ο πολυμερισμός μπορεί να γίνει με τέσσερις διαφορετικές μεθόδους, πολυμερισμός αιωρήματος, πολυμερισμός διαλύματος, πολυμερισμός γαλακτώματος και πολυμερισμός μάζας. Τα πολυμερή που χρησιμοποιούνται στη συσκευασία τροφίμων παρασκευάζονται με πολυμερισμό αιωρήματος.

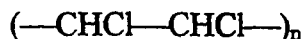
Το υλικό που παράγεται είναι σκληρό, εύθραυστο, διαυγές, με εξαίρετη αντίσταση στην υγρασία, με χαμηλή διαπερατότητα αερίων, μέτρια διαπερατότητα στους υδρατμούς, καλή αντίσταση στα λίπη και έλαια και αντοχή στα οξέα και βάσεις. Η ενσωμάτωση πλαστικοποιητών έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή μεμβράνης πολύ πιο μαλακής, εύκαμπτης και ευκατέργαστης. Οι πιο κοινοί πλαστικοποιητές για το PVC είναι οι φθαλικοί και αδιπτικοί εστέρες, ενώ ο περισσότερο χρησιμοποιούμενος κατά τα τελευταία 15 χρόνια σε εφαρμογές τροφίμων είναι ο αδιπτικός διοκτυλεστέρας (DOA). Συχνά χρησιμοποιείται και ένας δευτερεύων πλαστικοποιητής (όπως για παράδειγμα το εποξειδωμένο σογιέλαιο) ή ένας πολυμερικός πλαστικοποιητής. Μπορεί να επιτευχθεί και εσωτερική πλαστικοποίηση με συμπολυμερισμό του VC με οξικό βινυλεστέρα (vinyl acetate), αιθυλένιο ή ακρυλικό μεθυλεστέρα (methyacrylate).

Το PVC αποικοδομείται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 130°C, ελευθερώνοντας HCl με σύγχρονη αλλοίωση του χρώματός του στις θερμοκρασίες παρασκευής του. Αυτά τα ανεπιθύμητα αποτελέσματα προλαμβάνονται με τη χρήση σταθεροποιητών φωτός και θέρμανσης. Εκτός των πλαστικοποιητών και των σταθεροποιητών, το PVC περιέχει στη μάζα του και άλλα πρόσθετα, όπως αντιοξειδωτικά, λιπαντικά, αντιστατικά κ.τ.λ. με αποτέλεσμα το τελικό προϊόν να έχει ιδιότητες οι οποίες επηρεάζονται από τα πρόσθετα που περιέχει.

Τα προϊόντα συσκευασίας που παρασκευάζονται από PVC είναι άκαμπτοι και ημιεύκαμπτοι περιέκτες, πώματα δοχείων ή φιαλών και εύκαμπτες μεμβράνες, οι οποίες χρησιμοποιούνται για τη συσκευασία κρέατος και λαχανικών.



iii. Πολυβινυλιδενοχλωρίδιο (PVdC).



Το πολυμερές παρασκευάζεται με πολυμερισμό του βινυλιδενοχλωριδίου. Το υλικό που παράγεται είναι σκληρό με υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας. Έχει σημείο τήξης 5-10°C χαμηλότερο από τη θερμοκρασία αποικοδόμησής του (210°C) και δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις υψηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται για τη μορφοποίηση θερμοπλαστικών υλικών. Εάν συμπολυμεριστεί με άλλα μονομερή, όπως βινυλοχλωρίδιο, μεθακρυλικό εστέρα, μεθακρυλικό μεθυλεστέρα και ακρυλονιτρίλιο, παράγονται θερμοπλαστικές ρητίνες (π.χ. P[VdC-VC]) με εξαιρετικές ιδιότητες φραγμού και ανθεκτικότητας.

Το πλέον χρησιμοποιούμενο συμπολυμερές στα τρόφιμα είναι το συμπολυμερές βινυλιδενοχλωριδίου σε ποσοστό 85% με βινυλοχλωρίδιο (15%), το οποίο είναι γνωστό με το εμπορικό όνομα Saran. Το Saran περιέχει ως πλαστικοποιητή τον κιτρικό ακετυλοτριβουτυλεστέρα (ATBC) σε ποσοστά έως 5%. Έχει εξαιρετικά χαμηλή διαπερατότητα σε αέρια, οσμές, υγρασία και αντοχή σε πλατιά ποικιλία μέσων.

Επιπλέον είναι ανθεκτικό στη θερμή γόμωση και αποστείρωση, ιδιότητα που το κάνει ένα πολύ σημαντικό υλικό για πολυστρωματικούς περιέκτες που υφίστανται θερμική αποστείρωση. Το συμπολυμερές μπορεί να ενσωματωθεί στους πολυστρωματικούς περιέκτες που παρασκευάζονται είτε με συνεξώθηση είτε με λαμνάρισμα. Επίσης χρησιμοποιείται ως επίστρωση σε χαρτί, χαρτόνι και πλαστικούς περιέκτες για να εξασφαλιστεί η αντίσταση στο λίπος και ο φραγμός στο οξυγόνο και τους υδρατμούς.

Εύκαμπτες μεμβράνες συμπολυμερών του PVDC χρησιμοποιούνται για την περιτύλιξη τροφίμων, για συσκευασία φαρμακευτικών προϊόντων και καλλυντικών. Μεμβράνες συμπολυμερούς συνεξωθημένες με πολυολεφίνες χρησιμοποιούνται για συσκευασία κρεάτων, τυριών και άλλων τροφίμων ευαίσθητων στην υγρασία και το οξυγόνο, π.χ. καρυκεύματα.

I.13.1.9. Σελλοφάν

Είναι η αναγεννημένη κυτταρίνη $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5)_x$ της οποίας το βασικό μόριο είναι η γλυκόζη. Είναι διαφανής, ανθεκτική στη θέρμανση, έχει καλό φραγμό στα αέρια και στις



λιπαρές ύλες και έχει χαμηλό κόστος. Μειονέκτημά της είναι ότι δεν παρέχει προστασία έναντι της υγρασίας και δεν θερμοσυγκολλάται. Αυτά τα μειονεκτήματα παρακάμπτονται με επιστρώσεις της επιφάνειάς της με άλλα υλικά που έχουν τις παραπάνω ιδιότητες.

I.14. ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΓΙΑ ΤΑ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΑ

Η συσκευασία των τροφίμων που πρόκειται να θερμανθούν μέσα στη συσκευασία του σε φούρνο μικροκυμάτων πρέπει να πληροί ορισμένες ιδιαίτερες απαιτήσεις, πέραν από αυτές της τυπικής συσκευασίας τροφίμων. Αυτές είναι οι εξής: 1) να αποφεύγεται η δημιουργία σπινθήρος μεταξύ της συσκευασίας και της επιφάνειας του φούρνου μικροκυμάτων, 2) να ελέγχεται η μετατροπή της ενέργειας μικροκυμάτων σε θερμότητα έτσι ώστε να επιτυγχάνεται επιτυχής και ομοιόμορφη κατανομή των θερμοκρασιών και στα απλά και στα σύνθετα, ως προς τη σύσταση, τρόφιμα, 3) να προστατεύει τον χρήστη από τυχόν κινδύνους που μπορούν να προκληθούν από τα θερμά τρόφιμα, όπως οι εκτινάξεις παχύρρευστων υγρών όταν η θέρμανσή τους φτάσει στο σημείο ζέσης τους, 4) να εξασφαλίζεται ο ασφαλής χειρισμός και άνοιγμα της συσκευασίας όταν είναι ακόμη ζεστή, 5) να παρεμποδίζεται η μεταφορά γεύσης και οσμής από το περιβάλλον στο τρόφιμο, 6) να διατηρείται η δομική ακεραιότητά της στις συγκεκριμένες συνθήκες θέρμανσης και 7) να βοηθά στην επίτευξη ομοιόμορφης θέρμανσης έτσι ώστε να διασφαλίζεται τρόφιμο ασφαλές από μικροβιολογική άποψη (Perry, 1987a, Sheridan, 1987, Rubbright, 1990, Rubbright, 1991, Coles, 1993, Harrison, 1989).

I.15. ΥΛΙΚΑ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΓΙΑ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΑ

Τα μικροκύματα, όπως το φως, μεταδίδονται σε ευθείες γραμμές. Ανάλογα με το είδος του υλικού που θα συναντήσουν στην πορεία τους ανακλώνται, συνεχίζουν την πορεία τους ή απορροφώνται. Τα υλικά μπορούν τα ταξινομηθούν σε τρεις κυρίως κατηγορίες ανάλογα με την αλληλεπίδρασή τους με τα μικροκύματα:



1. Διαπερατά υλικά (Transmitters): τα κύματα περνούν διαμέσου αυτών με μικρή ή μηδενική απορρόφηση, π.χ. αέρας, χαρτί, πλαστικά, γυαλί.
2. Ανακλαστικά υλικά (Reflectors): τα κύματα ανακλώνται από τις επιφάνειες των μεταλλικών υλικών όπως το αλουμίνιο και ο χάλυβας με πολύ μικρή απώλεια ενέργειας.
3. Απορροφητικά υλικά (Absorbers): αυτά είναι τα υλικά τα οποία απορροφούν την ενέργεια των μικροκυμάτων και έτσι θερμαίνονται, π.χ. νερό, υγρά τρόφιμα, ξύλο, λάδια.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι κανένα υλικό δεν είναι καθαρά διαπερατό, ανακλαστικό ή απορροφητικό. Όλα τα υλικά έχουν όλες τις ιδιότητες σε κάποιο βαθμό (Sacharow και Schiffmann, 1992, Buffler, 1993).

Τα υλικά συσκευασίας τροφίμων για μικροκύματα είναι τα εξής (Robertson, 1993, Sacharow και Schiffmann, 1992, Lefeuvre και Audhuy-Peaudecerf, 1994, Rubbriht, 1990, Perry, 1987b, Freedman, 1990, Heeb, 1988, Buffler, 1993, Shulka, 1991, Huang, 1987, 1988, Rosenkranz και Higgins, 1987, Drenman, 1987):

I.15.1. Διαπερατά υλικά.

Όλα τα υλικά, όπως έχει αναφερθεί, εμφανίζουν ιδιότητες είτε ανάκλασης, είτε απορρόφησης, είτε διαπερατότητας όταν εκτίθενται σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Είναι συνήθως επιθυμητό τα υλικά συσκευασίας να είναι διαπερατά. Η ενέργεια μικροκυμάτων διαπερνά το υλικό συσκευασίας και έτσι το τρόφιμο απορροφά το μέγιστο ποσό της διαθέσιμης ενέργειας μικροκυμάτων.

I.15.1.1. Χαρτόνι

Το χαρτόνι είναι μεταξύ των πιο οικονομικών υλικών συσκευασίας για τρόφιμα. Χρησιμοποιείται ολοένα και πιο πολύ για τρόφιμα ψυγείου και κατάψυξης ως πρωτογενής και δευτερογενής συσκευασία. Οι ιδιότητες που το κάνουν ελκυστικό για χρήση του στη συσκευασία τροφίμων που πρόκειται να θερμανθούν με μικροκύματα είναι η διαπερατότητα στα μικροκύματα, η διαθεσιμότητα σε πολλές μορφές, η μηχανική αντοχή και η σκληρότητα, η έλλειψη θερμοπλαστικότητας, η ικανότητα εκτύπωσης, η χαμηλή τιμή και η δυνατότητα ανακύκλωσης αυτού. Συνήθως συνδυάζεται με πλαστικά και λεπτά φύλλα μετάλλου για να αποκτήσει καλό φραγμό στα αέρια, στην υγρασία και στο λίπος. Το χαρτόνι επικαλύπτεται



συνήθως με PET, καθώς επίσης και με πολυμεθυλοπεντένιο, ένα πολυμερές ανθεκτικό στην υψηλή θερμοκρασία και με καλή αντοχή στο λίπος και στην υγρασία. Η άλλη πλευρά του χαρτονιού είναι καλυμμένη με επίστρωση έτσι ώστε η επιφάνεια να μπορεί να εκτυπωθεί και ταυτόχρονα να είναι ανθεκτική στην υγρασία. Εάν απαιτείται επιπλέον φραγμός στην υγρασία, η επιφάνεια του χαρτονιού θα μπορούσε να επιστρωθεί με λάκα. Αυτός ο συνδυασμός, ο οποίος είναι σύμφωνος με τα πρότυπα της Ε.Ε. και της αμερικάνικης Υπηρεσίας Τροφίμων και Φαρμάκων (FDA), δημιουργεί ένα σύνθετο υλικό με δυνατότητα χρήσης του τόσο στους φούρνους μικροκυμάτων όσο και στους συμβατικούς φούρνους. Το επιστρωμένο χαρτόνι διατηρεί την ακεραιότητά του κατά τη διάρκεια της πορείας θέρμανσης και ανθίσταται σε θερμοκρασίες πάνω από 220°C καθώς επίσης σε θερμοκρασίες κατάψυξης διατηρώντας την ακεραιότητά του ακόμη και στους -40°C.

I.15.1.2. Γυαλί, κεραμικά

Συνήθεις περιέκτες για τρόφιμα που θερμαίνονται σε φούρνο μικροκυμάτων είναι οι γυάλινες φιάλες και βάζα καθώς και τα κεραμικά πιάτα και μπολ. Τα πλεονεκτήματά του γυαλιού περιλαμβάνουν τη χημική αδράνεια, τη μη απορρόφηση συστατικών του τροφίμου, το μεγάλο βαθμό διαπερατότητας από τα μικροκύματα, τη διατήρηση της ακεραιότητας της δομής του κατά τη θέρμανση και το πιο σημαντικό ότι δεν παρουσιάζει προβλήματα μεταφοράς των συστατικών του στα τρόφιμα στις υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται κατά τη θέρμανση. Μειονεκτήματα των υλικών αυτών είναι η σχετικά υψηλή θερμική αγωγιμότητα, το βάρος και η ευθραυστότητά τους.

I.15.1.3. Πλαστικά

Τα πλαστικά είναι διαπερατά στα μικροκύματα, μορφοποιούνται εύκολα σε οποιοδήποτε σχήμα και είναι σχετικά ασφαλή για χρήση τους σε φούρνο μικροκυμάτων.

Τα θερμοπλαστικά πολυμερή έχουν ήδη καθιερωθεί στην αγορά της συσκευασίας μικροκυμάτων. Οι πολυολεφίνες, πολυεστέρες, πολυστυρόλιο χρησιμοποιούνται ευρέως.

Οι πολυολεφίνες περιλαμβάνουν τα πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο, πολυβουτυλένιο και συμπολυμερή του αιθυλενίου με προπυλένιο και άλλα μονομερή. Οι πολυολεφίνες χρησιμοποιούνται και ως επιστρώσεις για να καλύψουν μικρούς πόρους στα λεπτά φύλλα μετάλλου οι οποίοι θα επέτρεπαν τη διείσδυση της υγρασίας μέσω της συσκευασίας.



Το πολυπροπυλένιο (PP) χρησιμοποιείται συνήθως με τη μορφή δίσκου. Στο PP προστίθενται ανόργανα διογκωτικά, όπως ανθρακικό ασβέστιο ή ταλκ για να αυξηθούν τα θερμοκρασιακά όρια χρήσης του και η ακαμψία του. PP διογκωμένο με πάνω από 40% κατά βάρος ανόργανης ένωσης, όπως το ανθρακικό ασβέστιο, είναι άκαμπτο στις θερμοκρασίες που αναπτύσσονται κατά τη θέρμανση με μικροκύματα και χρησιμοποιείται για να αποφεύγονται οι παραμορφώσεις της συσκευασίας όταν περιέχει τρόφιμα με αυξημένο βάρος. Χρησιμοποιείται για κατεψυγμένα τρόφιμα που θα θερμανθούν σε φούρνο μικροκυμάτων, δεν χρησιμοποιείται σε συμβατικό φούρνο και δεν συνιστάται για επαναχρησιμοποίηση.

Το πολυστυρόλιο γενικής χρήσης (PS ή GPPS) είναι ένα διαυγές πλαστικό που χρησιμοποιείται εκτενώς στην συσκευασία τροφίμων και σε κάποιες περιπτώσεις εφαρμογής μικροκυμάτων όπου η θερμοκρασία είναι σχετικά χαμηλή (~90-100°C). Οι ποικιλίες του PS που είναι ανθεκτικές στην υψηλή θερμοκρασία παράγονται με συμπολυμερισμό του στυρολίου με α-μεθυλοστυρόλιο.

Οι πολυεστέρες (PET) είναι μια μεγάλη κατηγορία θερμοπλαστικών και θερμοσκληραινόμενων υλικών που χρησιμοποιούνται ευρέως στη συσκευασία για μικροκύματα. Οι μεμβράνες PET κυριάρχησαν στη αγορά για συσκευασία τροφίμων και αντέχουν σε θερμοκρασίες άνω των 150°C, θερμοκρασίες που αναπτύσσονται σε φούρνους μικροκυμάτων καθώς επίσης και σε συμβατικούς φούρνους. Ο CPET (PET με αυξημένη κρυσταλλικότητα) παρουσιάζει θερμική αντοχή στους 230°C και είναι συνήθως το προτεινόμενο υλικό για πλαστικά σκεύη που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν σε φούρνους μικροκυμάτων και σε συμβατικούς φούρνους.

Θερμοσκληραινόμενοι πολυεστέρες χρησιμοποιούνται ως δίσκοι και πιάτα για χρήση σε συμβατικούς φούρνους και φούρνους μικροκυμάτων και αντέχουν στους 205-220°C. Είναι οι πιο ακριβοί δίσκοι στην αγορά συσκευασίας για μικροκύματα αλλά είναι υψηλής ποιότητας και έχουν το πλεονέκτημα της δυνατότητας επαναχρησιμοποίησης.

Τα κρυσταλλικά πολυμερή έχουν τελευταία προταθεί για διάφορες εφαρμογές στη συσκευασία τροφίμων λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων φραγμού που παρουσιάζουν και είναι κατά προσέγγιση ισοδύναμα με την οικογένεια των πολυμερών φραγμού του PVDC. Επίσης έχουν υψηλή θερμική αντοχή σε σχέση με άλλα θερμοπλαστικά που χρησιμοποιούνται στη συσκευασία τροφίμων.



Προλυστρωματικά υλικά χρησιμοποιούνται σε μορφές ημίσκληρων και εύκαμπτων περιεκτών τόσο για οικιακή χρήση τους σε φούρνους μικροκυμάτων όσο και για βιομηχανική επεξεργασία των τροφίμων με μικροκύματα όπως είναι η παστερίωση, αποστείρωση κλπ. Παρουσιάζουν πολύ καλές ιδιότητες φραγμού και αντοχή στις υψηλές θερμοκρασίες. Ευρέως χρησιμοποιούμενα υλικά είναι: PP/EVOH/PP, PP/PVdC/PP, CPET/APET, (HI)PS/EVOH/PP, PS/PVdC/PS, PP/διογκωμένοPP/EVOH/διογκωμένοPP/PP, PS-OPP/EVOH/PP, OPA/SiO_x/PE, OPA/PVdC/PE, OPA/PVOH/PA/PE, OPP/SiO_x/OPP, PET/OPA/CPP, Met.PET/PE, PET/PVdC/PE, PET/SiO_x/PP, OPA/CPP, PET/άμορφοPA/CPP. Οι δομές των εύκαμπτων υλικών για το σφράγισμα (καπάκι) των παραπάνω περιεκτών είναι οι εξής: PET/αλουμινόφυλλο/PP, PA/PVdCσυμπολυμερές/PA/PP, PET/PA-EVOH-PA/PP, EVOH/PP, PA-EVOH-PA/PP, άμορφοPA/PA/PP, PET/SiO_x-PET/CPP κ.α.

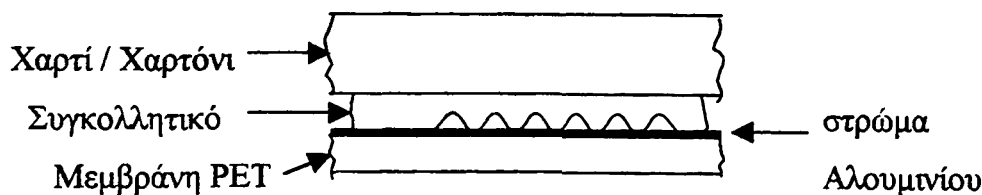
I.15.2. Απορροφητικά υλικά

Αυτά τα υλικά είναι ικανά να απορροφήσουν ένα μέρος της ενέργειας μικροκυμάτων και να την εκτέμψουν στη συνέχεια υπό μορφή θερμότητας. Αυτά ονομάζονται «susceptors» αλλά αναφέρονται και ως «receptors», απορροφητές ή στοιχεία θέρμανσης. Χρησιμοποιούνται σε εμπορική κλίμακα από το 1975 για την επίτευξη τοπικής υπερθέρμανσης όπως το τραγάνισμα (crisping), η ξήρανση επιφάνειας και ρόδισμα και ο σχηματισμός κρούστας. Διάφοροι τύποι οξειδίων, γυαλιού, κεραμικών και πήλινων σκευών είναι ικανά να απορροφήσουν την ενέργεια μικροκυμάτων.

Τα παραπάνω υλικά κατασκευάζονται με επίστρωση ενός οργανικού, ανόργανου ή αγώγιμου υλικού πάνω σε ένα υπόστρωμα που είναι ανθεκτικό στη θερμότητα.

Τα υλικά susceptors είναι αυτά που βρίσκουν πολλές εφαρμογές για συσκευασία τροφίμων που πρόκειται να θερμανθούν σε φούρνο μικροκυμάτων. Για να παραχθεί μία λεπτή μεμβράνη susceptor τα μόρια του μετάλλου, όπως το αλουμίνιο, επικολλώνται με μια συγκεκριμένη πυκνότητα σε ένα πάχος μικρότερο από 100Å πάνω σε μια επιφάνεια που είναι ανθεκτική στη θερμότητα, όπως μία μεμβράνη πολυεστέρα και στη συνέχεια η επιστρωμένη μεμβράνη πολυεστέρα συγκολλάται σε ένα υπόστρωμα διαπερατό στα μικροκύματα με αντοχή στη θερμοκρασία όπως το λευκασμένο χαρτόνι Kraft (σχήμα 10).





Σχήμα 10. Τα τέσσερα βασικά στρώματα του susceptor.

Μειονεκτήματα της χρήσης των susceptors είναι η πιθανότητα ανάφλεξης του χαρτονιού όταν η θερμοκρασία αυξηθεί πάνω από τους 230°C και η πιθανότητα μεταφοράς χημικών ουσιών από το υλικό στο τρόφιμο λόγω των αυξημένων θερμοκρασιών που αναπτύσσονται.

1.15.3. Υλικά προστασίας (Shielding)

Η ενέργεια ενός ηλεκτρομαγνητικού κύματος που προσπίπτει σε μια μεταλλική επιφάνεια ανακλάται. Αυτή η ιδιότητα μπορεί να είναι εξαιρετικά χρήσιμη εάν είναι απαραίτητο η ενέργεια μικροκυμάτων να αποκλειστεί ή να περιοριστεί από ένα εσωτερικό τμήμα του συσκευασμένου τροφίμου. Τα υλικά προστασίας ή «ασπίδες» είναι μεταλλικές δομές αρκετού πάχους έτσι ώστε να μπορούν να ανακλούν τα μικροκύματα, ενώ φέρουν ανοίγματα συγκεκριμένου μεγέθους ώστε ένα κλάσμα της ενέργειας των μικροκυμάτων να εισέρχεται στο εσωτερικό τους.

Χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή στη χρήση αυτών των υλικών στο φούρνο μικροκυμάτων λόγω της πιθανότητας δημιουργίας σπινθήρος μεταξύ της συσκευασίας και των τοιχωμάτων του φούρνου.

1.15.4. Υλικά μετατροπής πεδίου

Η εταιρεία Alcan στον Καναδά εξέλιξε μια συσκευασία τροφίμων για τα μικροκύματα η οποία είχε σκοπό να μετατρέψει την κατανομή του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου έτσι ώστε να παρέχει πιο ομοιόμορφη θέρμανση ή/και επιλεκτική θέρμανση, ρόδισμα, ενώ ταυτόχρονα να αποφεύγεται ο σχηματισμός σπινθήρα. Βασικά η ενέργεια των μικροκυμάτων



επανακατανέμεται έτσι ώστε να επιτευχθεί επιλεκτική θέρμανση ανάλογα με τα συστατικά του γεύματος (κρέας, δημητριακά, κηπευτικά κτλ.) με αποτέλεσμα να επιτευχθεί το καλύτερο δυνατό αποτέλεσμα.

1.16. ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΥΛΙΚΩΝ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ

Στο πλαστικό υλικό εκτός από το πολυμερές υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός ενώσεων οι οποίες έχουν προστεθεί σκόπιμα έτσι ώστε να βελτιώσουν τις ιδιότητες του πολυμερούς χωρίς να αλλάζουν ουσιαστικά τη χημική δομή του. Τα πρόσθετα αυτά πρέπει να επιλέγονται σύμφωνα με τη χρήση του τελικού προϊόντος. Στο τελικό προϊόν εκτός από τα παραπάνω πρόσθετα υπάρχουν και τα υπολείμματα πολυμερισμού όπως μονομερή, oligομερή, καταλύτες, προσμίξεις και παραπροϊόντα της αντίδρασης πολυμερισμού (Robertson, 1993, Brody και Marsh, 1997, Crompton, 1979, Billmeyer, 1984).

Τα ευρέως χρησιμοποιούμενα πρόσθετα πλαστικών είναι τα εξής:

1. **Αντιοξειδωτικά:** Αυτά παρεμποδίζουν την αποικοδόμηση του πολυμερούς κατά την αλληλεπίδρασή του με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Η αλληλεπίδραση των πολυμερών με το οξυγόνο είναι αλυσιδωτή αντίδραση και τα αντιοξειδωτικά διακόπτουν την αλυσιδωτή αντίδραση σε κάποιο σημείο. Τυπικά αντιοξειδωτικά είναι φαινολικά παράγωγα και οργανικά σουλφίδια.
2. **Αντιστατικά (antistatic agents):** Τα πλαστικά είναι μη αγωγίμα υλικά και συσσωρεύουν ηλεκτροστατικά φορτία που δημιουργούνται κατά την επαφή τους με τα μηχανήματα κατεργασίας. Το φαινόμενο αυτό έχει ως αποτέλεσμα να κατακρατούνται σκόνες και ανεπιθύμητα σωματίδια στην επιφάνεια του πλαστικού. Ως αντιστατικά χρησιμοποιούνται κυρίως παράγωγα της γλυκόλης.
3. **Αντικολλητικά (antiblocking agents):** Ως μη αγωγίμα υλικά, πολλές μεμβράνες συσκευασίας τείνουν να συγκολλούνται μεταξύ τους. Συνήθως χρησιμοποιείται η σιλικόνη σε επίπεδα 0.1-0.5% κ.β. που έχει ως σκοπό να προλαμβάνει το κόλλημα των μεμβρανών μεταξύ τους.
4. **Αντιθαμβωτικά μέσα:** Η υγρασία τείνει να συμπυκνώνεται με τη μορφή σταγόνων στην εσωτερική επιφάνεια του υλικού με αποτέλεσμα, να θαμπώνει το υλικό συσκευασίας. Με



την προσθήκη εστέρων λιπαρών οξέων, όπως η γλυκεροστεαρίνη αποφεύγεται η εναπόθεση της υγρασίας στο υλικό.

5. **Αντιμικροβιακά:** Η ανάπτυξη των μικροοργανισμών στην επιφάνεια της κυτταρίνης και του πλαστικοποιημένου PVC μπορεί να παρεμποδιστεί με την προσθήκη αντιμικροβιακών, βακτηριοκτόνων και μυκητοκτόνων.
6. **Σταθεροποιητές θέρμανσης (heat stabilizers):** Προστίθενται για να εμποδίσουν την αποσύνθεση του πολυμερούς στις υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται κατά την μορφοποίησή του.
7. **Λιπαντικά (lubricants):** Χρησιμοποιούνται για να ελαττώσουν το ιξώδες του πολυμερούς κατά την κατεργασία του τελευταίου στον εξωθητή (extruder). Συνήθως χρησιμοποιούνται υδρογονάνθρακες με μεγάλο αριθμό ατόμων άνθρακα (C_{12} - C_{30}).
8. **Πλαστικοποιητές (plasticizers):** Χρησιμοποιούνται για να βελτιώσουν τις μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς και είναι, συνήθως, εστέρες με υψηλό σημείο ζέσεως π.χ. φθαλικοί και αδιπτικοί εστέρες, εστέρες του σεβακικού και φωσφορικού οξέος κτλ.

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν και άλλα πρόσθετα όπως οι χρωστικές, λαμπρυντικά και λευκαντικά (brightness και whiteners), διογκωτικά (blowing agents), αφριστικά (foaming agents), μέσα διολίσθησης και σταθεροποιητές UV για την προστασία από τις υπεριώδεις ακτίνες.

1.17. ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΕΣ

Οι πλαστικοποιητές είναι οργανικές ενώσεις με υψηλό σημείο ζέσεως οι οποίοι ενσωματώνονται σε ένα πλαστικό ώστε να το καταστήσουν πιο εύκαμπτο, ευκατέργαστο και εκτατό. Η προσθήκη πλαστικοποιητή ελαττώνει το ιξώδες του τήγματος, τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και αυξάνει την ελαστικότητα του πολυμερούς. Σε μερικές περιπτώσεις δεν προστίθεται ως ξεχωριστό υλικό αλλά παράγεται επί τόπου (in situ) με διάσπαση τυχαίων πολυμερικών μορίων (εσωτερική πλαστικοποίηση). Σύμφωνα με τη θεωρία πλαστικοποίησης συμβαίνει εξασθένιση ή διάσπαση κάποιων επιλεγμένων δεσμών μεταξύ των μορίων, ενώ άλλοι δεσμοί παραμένουν ισχυροί, και έτσι παρατηρείται αύξηση του ενδομοριακού χώρου ο οποίος επιτρέπει την μορφοποίηση του υλικού.



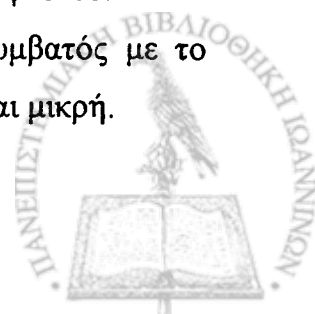
Η πρώτη ένωση που χρησιμοποιήθηκε ως πλαστικοποιητής ήταν η καμφορά το 1870, η οποία προστέθηκε στη νιτροκυτταρίνη και έδωσε ένα εξαιρετικό υλικό το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως πρότυπο σύγκρισης για τις επόμενες πλαστικοποιημένες συνθέσεις. Το 1910 χρησιμοποιήθηκε ο φωσφορικός τριφαινυλεστέρας σε συνδυασμό με την οξική κυτταρίνη. Έως το 1920 ο φωσφορικός τρικρεσυλεστέρας και οι φθαλικοί εστέρες ήταν πολύ δημοφιλείς. Το 1934 περίπου 56 πλαστικοποιητές ήταν εμπορικά διαθέσιμοι, 8 από οποίους χρησιμοποιούνται ακόμα και σήμερα. Μέχρι τα μέσα της δεκαετίας του 60 υπήρχαν περίπου 300 είδη πλαστικοποιητών ενώ σήμερα είναι διαθέσιμα πάνω 460 είδη πλαστικοποιητών από τους οποίους οι 100 είναι εμπορικής σημασίας (Sears και συν., 1985).

Οι κύριες κατηγορίες πλαστικοποιητών είναι εστέρες του φθαλικού, αδιπικού, σεβακικού, φωσφορικού και κιτρικού οξέος και πολυμερικοί πλαστικοποιητές.

Σήμερα οι πλαστικοποιητές χρησιμοποιούνται σε 35 περίπου διαφορετικά είδη πολυμερών μεταξύ των οποίων πρωτεύουσα θέση κατέχει το PVC. Ειδικά το PVC μπορεί να περιέχει μέχρι και 75% κ.β. πλαστικοποιητή (Sears και Darby, 1982). Για το PVC οι πλαστικοποιητές που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι ο φθαλικός δι-2-αιθυλεξυλεστέρας ή φθαλικός διοκτυλεστέρας και ο αδιπικός δι-2-αιθυλεξυλεστέρας ή αδιπικός διοκτυλεστέρας. Σήμερα ο φθαλικός διοκτυλεστέρας δεν χρησιμοποιείται για υλικά συσκευασίας τροφίμων. Ο αδιπικός διοκτυλεστέρας προστίθεται στις μεμβράνες συσκευασίας τροφίμων σε ποσοστά 5-30% κ.β. σε συνδυασμό με πολυμερικό πλαστικοποιητή και εποξειδωμένο σογιέλαιο.

Για να χρησιμοποιηθεί μια ένωση ως πλαστικοποιητής θα πρέπει:

- α) Να είναι σταθερή στις υψηλές θερμοκρασίες μορφοποίησης των πλαστικών, ώστε να αποφεύγεται η αποσύνθεσή της. Ως πλαστικοποιητές συνήθως χρησιμοποιούνται ενώσεις με υψηλά σημεία ζέσης.
- β) Να μην αναπτύσσει δυσάρεστες οσμές. Οι πλαστικοποιητές σε θερμοκρασία περιβάλλοντος απορροφούν O_2 και σχηματίζουν οξείδια και υπεροξείδια. Τα προϊόντα αυτά είναι υπεύθυνα για τη δημιουργία ανεπιθύμητης οσμής, η οποία μπορεί να μεταφερθεί στο συσκευασμένο προϊόν.
- γ) Να μην είναι εύφλεκτη. Το PVC λόγω του μεγάλου ποσοστού Cl_2 που περιέχει καίγεται πολύ δύσκολα, όμως με την προσθήκη πλαστικοποιητή γίνεται περισσότερο εύφλεκτο.
- δ) Να είναι συμβατή με το πολυμερές. Όταν ο πλαστικοποιητής είναι συμβατός με το πολυμερές η τάση μεταφοράς του από το υλικό στο συσκευασμένο προϊόν είναι μικρή.



ε) Να χρησιμοποιείται στην κατάλληλη συγκέντρωση ώστε το τελικό προϊόν να έχει τις επιθυμητές μηχανικές ιδιότητες. Όταν η συγκέντρωσή του είναι πολύ μεγαλύτερη από την απαιτούμενη, τότε η περίσσεια του πλαστικοποιητή έχει την τάση να μεταφέρεται από το υλικό στο συσκευασμένο προϊόν.

στ) Να μην είναι τοξική. Η μεταφορά του πλαστικοποιητή στο συσκευασμένο προϊόν ή στον περιβάλλοντα χώρο του πολυμερούς είναι πιθανό να προκαλέσει κινδύνους για την υγεία των καταναλωτών.

ζ) Να είναι οικονομική.

I.18. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗΣ

Από το 1950 αναπτύχθηκαν δύο θεωρίες για να ερμηνεύσουν την πλαστικοποίηση, η **θεωρία της διολίσθησης** (lubricity theory) και η **θεωρία της πηκτής** (gel theory). Αργότερα αναπτύχθηκε η **θεωρία του ελεύθερου όγκου** (free volume theory) η οποία δίνει τη μαθηματική ερμηνεία του φαινομένου της πλαστικοποίησης (Sears & Darby, 1982).

Σύμφωνα με τη θεωρία της διολίσθησης, η ακαμψία και η σκληρότητα του πολυμερούς οφείλεται στην ενδομοριακή τριβή μεταξύ των μακρομοριακών αλυσίδων. Ο πλαστικοποιητής δρα ως λιπαντικό έτσι ώστε να διευκολύνεται η κίνηση των μακρομοριακών αλυσίδων του πολυμερούς. Αποτέλεσμα της αυξημένης κινητικότητας των μακρομορίων είναι η ευκαμψία του πολυμερούς.

Η θεωρία της πηκτής ισχύει κυρίως για άμορφα πολυμερή. Σύμφωνα με αυτή η δυσκαμψία του πολυμερούς οφείλεται κυρίως στη τρισδιάστατη κυψελοειδή εσωτερική δομή του. Θεωρείται ότι η δομή αυτή οφείλεται σε διασυνδέσεις μεταξύ των μακρομορίων σε ορισμένα σημεία (κέντρα έλξης) τα οποία βρίσκονται σε μικρές αποστάσεις μεταξύ τους με αποτέλεσμα να εμποδίζεται η κίνηση των πολυμερικών αλυσίδων. Ο πλαστικοποιητής διασπά τις διασυνδέσεις αυτές και καλύπτει ορισμένα από τα κέντρα έλξης με αποτέλεσμα να ελαττώνονται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μακρομορίων και να αυξάνεται η κινητικότητά τους και κατ' επέκταση η ευκαμψία του πολυμερούς.

Η θεωρία του ελεύθερου όγκου δίνει τη μαθηματική και θερμοδυναμική διατύπωση του μηχανισμού πλαστικοποίησης και διασαφηνίζει τους μηχανισμούς των προηγούμενων θεωριών.



Ως ελεύθερος όγκος ενός κρυστάλλου ή υγρού, V_f , ορίζεται η διαφορά μεταξύ του όγκου που παρατηρείται στη θερμοκρασία του μηδενός, V_0 , και του όγκου που μετράται σε κάποια καθορισμένη θερμοκρασία V_T :

$$V_f = V_T - V_0 \quad (7)$$

Με την αύξηση του ελεύθερου όγκου αυξάνεται η κινητικότητα των μακρομορίων και κατά συνέπεια η ευκαμψία του πολυμερούς. Ο ελεύθερος όγκος εξαρτάται (1) από την κίνηση των άκρων της μακρομοριακής αλυσίδας, (2) από την κίνηση των πλευρικών αλυσίδων και (3) από την κίνηση της κύριας μακρομοριακής αλυσίδας. Οι κινήσεις αυτές και επομένως ο ελεύθερος όγκος θα αυξηθεί με την:

- α) αύξηση του αριθμού απολήξεων των μακρομορίων (μείωση του MB)
- β) αύξηση του αριθμού ή του μήκους των πλευρικών αλυσίδων
- γ) αύξηση της κινητικότητας της κύριας αλυσίδας με προσθήκη ενώσεων που ελαττώνουν τις διαμοριακές έλξεις μεταξύ των αλυσίδων
- δ) προσθήκη ενώσεων χαμηλού MB συμβατών με το πολυμερές οι οποίες διευκολύνουν τις τρεις παραπάνω περιπτώσεις κίνησης
- ε) αύξηση της θερμοκρασίας.

Μια τέταρτη συμπληρωματική θεωρία ερμηνείας του μηχανισμού της πλαστικοποίησης, είναι η **κινητική ή μηχανιστική θεωρία** του Doolittle (Sears & Darby, 1982), σύμφωνα με την οποία τα μόρια του πλαστικοποιητή δεν μένουν μόνιμα σε ένα συγκεκριμένο σημείο της μακρομοριακής αλυσίδας, αλλά το ένα αντικαθιστά το άλλο μέχρις ότου επιτευχθεί μια δυναμική ισορροπία μεταξύ του πολυμερούς και του πλαστικοποιητή, κάτω από ορισμένες συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και συγκέντρωσης του πλαστικοποιητή.

1.19. ΣΥΜΒΑΤΟΤΗΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ-ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΗ

Ως συμβατότητα ορίζεται η ικανότητα δύο ή περισσότερων ουσιών να αναμιγνύονται μεταξύ τους ώστε να προκύψει ένα ομογενές μίγμα. Εφαρμογή της θερμοδυναμικής θεωρίας για πραγματικά διαλύματα οδήγησε σε θερμοδυναμικές παραμέτρους που θεωρούνται ως μέτρα της συμβατότητας μεταξύ πολυμερούς και πλαστικοποιητή. Αυτές είναι η παράμετρος



διαλυτότητας Hildebrand δ και η παράμετρος Flory-Huggins χ (Sears και συν., 1985, Sears and Darby, 1982).

Η παράμετρος διαλυτότητας Hildebrand, δίνεται από την τετραγωνική ρίζα της πυκνότητας ενέργειας συνοχής (cohesive energy density [CED]). Η πυκνότητα ενέργειας συνοχής είναι ένα μέτρο της έντασης των ενδομοριακών έλξεων μιας καθαρής ένωσης και ισούται με την ενέργεια που απαιτείται για να εξατμιστεί 1cm^3 της καθαρής ένωσης. Έτσι όταν οι τιμές της παραμέτρου διαλυτότητας, δ , του πολυμερούς και του πλαστικοποιητή δεν διαφέρουν μεταξύ τους πάνω από $\pm 1,5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ τα δύο υλικά θεωρούνται συμβατά μεταξύ τους.

Οι δυνάμεις που αναπτύσσονται κατά τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μακρομορίων είναι δυνάμεις London (διασποράς), δυνάμεις Keesom (διπόλου-διπόλου), δυνάμεις Debye (διπόλου-επαγωγικού διπόλου), δυνάμεις Lewis (π.χ. δεσμός υδρογόνου) κλπ.

Η παράμετρος αλληλεπίδρασης χ των Flory και Huggins χαρακτηρίζει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων του διαλύτη και της δομικής μονάδας του πολυμερούς και δίνεται από τον τύπο

$$\chi = z^{\Delta E/kT} \quad (8)$$

όπου z είναι ο αριθμός των πρώτων γειτονικών μορίων του διαλύτη προς τη δομική μονάδα του πολυμερούς, ΔE είναι η μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης μιας δομικής μονάδας του πολυμερούς και του διαλύτη (η ενέργεια αυτή έχει σχέση με την αλληλεπίδραση ενός μορίου διαλύτη και μιας δομικής μονάδας του πολυμερούς), k είναι η σταθερά Boltzman και T η απόλυτη θερμοκρασία. Τιμές της παραμέτρου χ μικρότερες του 0,5 δείχνουν συμβατότητα μεταξύ πλαστικοποιητή και πολυμερούς (Sears και Darby, 1982, Demertzis και συν., 1990, 1991a, b, c).

Εκτός από τις παραπάνω παραμέτρους και η τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς, ϵ , του πλαστικοποιητή μπορεί να προβλέψει τη συμβατότητα μεταξύ πολυμερούς και πλαστικοποιητή. Η διηλεκτρική σταθερά επηρεάζεται ισχυρά από τις δυνάμεις διπόλου-διπόλου και τους δεσμούς υδρογόνου και, σύμφωνα με ορισμένους ερευνητές, σχετίζεται με την παράμετρο διαλυτότητας. Οι κλασικοί πλαστικοποιητές για το PVC έχουν τιμές διηλεκτρικής σταθεράς μεταξύ 4 και 10 (Sears και Darby, 1982).



Στην πράξη εμφανίζονται αποκλίσεις από τη θεωρία και τις μετρήσεις πρόβλεψης της συμβατότητας που οφείλονται σε χημικές μεταβολές και/ή απρόβλεπτες περιβαλλοντικές συνθήκες έτσι ώστε να μην λαμβάνονται τα αναμενόμενα αποτελέσματα. Σε μερικές περιπτώσεις όταν τα πλαστικά εκτέθηκαν στον αέρα, στο φως και στην υγρασία εμφάνισαν φαινόμενα διαχωρισμού των φάσεων, δημιουργίας κολλώδους επιφάνειας και μεταφοράς του πλαστικοποιητή στο περιβάλλον (εξίδρωσης) κλπ. (Seag και συν., 1985).

1.20. ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ

Στις τελευταίες δεκαετίες υπήρξε μια αλματώδης διάδοση και χρήση των πλαστικών υλικών στη συσκευασία τροφίμων δημιουργώντας ερωτήματα για την ασφαλή χρήση τους όσον αφορά τη δημόσια υγεία. Τα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται κατά την παρασκευή των πλαστικών υλικών (πλαστικοποιητές, αντιοξειδωτικά, σταθεροποιητές, λιπαντικά κ.α.) είναι ενώσεις μικρού μοριακού βάρους και έχουν την τάση να μεταφέρονται από το πλαστικό υλικό στο συσκευασμένο προϊόν (Downes, 1986, Miltz, 1986, Giacín και Brzozowska, 1986). Τα τελευταία χρόνια, τρόφιμα συσκευασμένα με πλαστικά υλικά χρησιμοποιούνται ευρέως για τη θέρμανσή τους σε φούρνους μικροκυμάτων. Λόγω της αυξημένης θερμοκρασίας, αυξάνεται η τάση των προσθέτων των πλαστικών υλικών συσκευασίας να μεταφέρονται από το υλικό συσκευασίας στο συσκευασμένο τρόφιμο. Τα πρόσθετα αυτά είναι πιθανόν να δημιουργούν προβλήματα είτε στην υγεία των καταναλωτών είτε στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των τροφίμων (Risch, 1993, Risch, 1988, Gilbert, 1975, McGuinness, 1986, Steiner και συν., 1998, Monte και Landau-West, 1983, Bishop και Dye, 1982, Petersen και συν., 1995, Kontominas και συν., 1985).

Η μεταφορά είναι πορεία αμφίδρομη διότι, εκτός από τα συστατικά των πλαστικών υλικών που μεταφέρονται στα συσκευασμένα τρόφιμα, και συστατικά των τροφίμων είναι πιθανόν να διεισδύουν μέσα στο πλαστικό υλικό. Είναι απαραίτητο στο σημείο αυτό να γίνει ένας διαχωρισμός μεταξύ ολικής και ειδικής μεταφοράς. **Ολική μεταφορά** είναι το σύνολο των συστατικών της συσκευασίας που μεταφέρονται στο τρόφιμο, ενώ η **ειδική μεταφορά** σχετίζεται με τον προσδιορισμό μεμονωμένων ουσιών που έχουν συνήθως κάποιο ιδιαίτερο τοξικολογικό ενδιαφέρον (Crosby, 1981).



Έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες στις οποίες προσδιορίστηκαν διάφορα πρόσθετα, όπως πλαστικοποιητές σε συσκευασμένα τρόφιμα λιανικής πώλησης (Cocchieri, 1986, Page και Lacroix, 1992, Castle και συν., 1987, Kozyrod και Ziazaris, 1989, Sandberg και Vaz, 1984, Castle και συν., 1988, Jarosäονά και συν., 1996), σε γάλα μετά την άλμεξη με χρήση πλαστικών σωληνώσεων (Ruuska και συν., 1987), στο περιβάλλον και σε ψάρια (Mayer και συν., 1972, Persiani και Cukor, 1975, Otsuki, 1977, Mori, 1976), σε αίμα, βιολογικά υγρά και ιστούς (Marcell και Noel, 1970, Jaeger και Rubin, 1970, Jaeger και Rubin, 1970, Nazir και συν., 1971) και σε τρόφιμα που θερμάνθηκαν σε φούρνο μικροκυμάτων μαζί με τη συσκευασίας τους (Harrison, 1988, Startin και συν., 1987).

Οι παραπάνω προσδιορισμοί μεταφοράς προσθέτων προκάλεσαν την ανησυχία των υπεύθυνων φορέων διαφόρων κρατών και έγινε αναγκαία η θέσπιση νομοθεσίας που αφορά την ταυτοποίηση των τοξικών ή επικίνδυνων ενώσεων για την υγεία των καταναλωτών, την ανάπτυξη μεθόδων ελέγχου της μεταφοράς των προσθέτων, καθώς και τη θέσπιση ανώτατων ορίων μεταφοράς των προσθέτων κ.α. (Schwartz, 1988, McGuinness, 1988, van Battum και van Lierop, 1988, Rossi, 1993, Rossi, 1988, Roberts, 1988, vom Bruck και συν., 1978, Heckman, 1990, McCowin και Brown, 1988, Ashby, 1994, Tice, 1988, Tice, 1992).

Τα προβλήματα που παρουσιάζονται κατά τον προσδιορισμό μιας μεταφερόμενης ουσίας από το πλαστικό υλικό συσκευασίας στο συσκευασμένο τρόφιμο είναι:

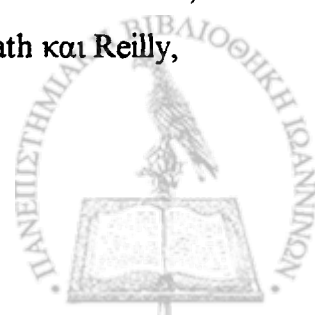
- α) Συνήθως τα πρόσθετα των πλαστικών υλικών είναι άγνωστα στους αναλυτές ή έχουν υποστεί διάσπαση κατά την πορεία κατεργασίας του πλαστικού.
- β) Μαζί με το πρόσθετο του οποίου η μεταφορά μελετάται μεταφέρονται και άλλα πρόσθετα του υλικού συσκευασίας τα οποία ενδέχεται να παρεμποδίζουν τον προσδιορισμό του υπό εξέταση προσθέτου.
- γ) Τα τρόφιμα είναι πολύπλοκα μίγματα δεκάδων συστατικών που κάνουν δύσκολο τον προσδιορισμό των μεταφερόμενων προσθέτων, κυρίως όταν αυτά μεταφέρονται σε μικρές ποσότητες.
- δ) Απαιτούνται σταθερές περιβαλλοντικές συνθήκες για τη μελέτη μεταφοράς προσθέτων, οι οποίες μπορούν να επιτευχθούν μόνο σε εργαστηριακούς χώρους. Είναι δύσκολο να μελετηθεί η μεταφορά στα τρόφιμα λιανικής πώλησης γιατί οι συνθήκες αποθήκευσης και παραμονής τους στα καταστήματα δεν είναι σταθερές.



Έτσι, αντί να χρησιμοποιηθούν πραγματικά τρόφιμα στα πειράματα μεταφοράς, χρησιμοποιούνται ουσίες οι οποίοι ονομάζονται **προσομοιωτές** και αντιπροσωπεύουν ομάδες τροφίμων. Οι επίσημοι προσομοιωτές τροφίμων που έχουν υιοθετηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση είναι το απεσταγμένο νερό, 3% οξικό οξύ, 15% αιθανόλη και εξευγενισμένο ελαιόλαδο (Κώδικας Τροφίμων και Ποτών, 1998, Synoptic Document No7, 1994, Baner και συν., 1992). Επίσης στην Οδηγία 82/711 της Ε.Ε. αναφέρονται οι συνθήκες ελέγχου μεταφοράς που προσομοιάζουν κατά το δυνατόν τις πραγματικές συνθήκες μεταφοράς.

Πραγματοποιήθηκαν πολλές μελέτες για τον προσδιορισμό της ολικής μεταφοράς από διάφορα υλικά συσκευασίας σε τροφικούς διαλύτες (Lox και συν., 1984, Van Battum και συν., 1982, Gramiccioni και συν., 1985, Lox και συν., 1988, Rijk και συν., 1993, Czerniawski και συν., 1997, Cooper και συν., 1997, Vijayaksmi και συν., 1999, Tice, 1989) καθώς επίσης μελέτες για την ανάπτυξη και βελτιστοποίηση μεθόδων υπολογισμού της ολικής μεταφοράς και της ειδικής μεταφοράς διαφόρων προσθέτων υλικών συσκευασίας (Esposito, 1963, Bunting και συν., 1967, Williams, 1972, Rossi, 1977, Messadi και συν., 1979, Griffiths και συν., 1983, Dutta και συν., 1984, Gilbert και συν., 1985, Castle και συν., 1988, Castle και συν., 1982, Philo και συν., 1996, Choudhry και συν., 1998, Lox, 1993, Rossi, 1977, Messadi και Vergnaud, 1979, Breder, 1990).

Όσον αφορά τη μελέτη ειδικής μεταφοράς, έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες μεταφοράς προσθέτων. Μελετήθηκε η μεταφορά πλαστικοποιητών, κυρίως φθαλικών και αδιπικών, από πλαστικά υλικά συσκευασίας (PVC, PP) σε τρόφιμα (υδατικά και λιπαρά) και προσομοιωτές τροφίμων, όπως διάφορες αλκοόλες, έλαια και οργανικοί διαλύτες, συναρτήσει του χρόνου και της θερμοκρασίας αποθήκευσης καθώς και διαφόρων άλλων πειραματικών συνθηκών, όπως ανάδευση, ακτινοβολήση και θέρμανση με μικροκύματα. Στις μελέτες αυτές έχουν υπολογιστεί επίσης οι συντελεστές διάχυσης των πλαστικοποιητών αυτών μέσα στο αντίστοιχο πλαστικό υλικό συσκευασίας (Hamdani και Feigenbaum, 1996, Park και Hoang, 1980, Kampouris και συν., 1975, Kampouris, 1976, Castle και συν., 1989, Kondyli και συν., 1990, Kondyli και συν., 1992, Goulas και συν., 1995, Goulas και συν., 1996, Goulas και συν., 1998, Goulas και συν., 2000, Storey και συν., 1989, Messadi και συν., 1981, Griffiths και συν., 1983, Papaspyrides, 1986, Papaspyrides, 1986, Daun και Gilbert, 1977, Mercer και συν., 1990, Bishop και Dye, 1982, Castle και συν., 1990, Jickells και συν., 1988, Heath και Reilly,



1981, Badeka και Kontominas, 1996, Badeka και Kontominas, 1999, Badeka και συν., 1999, Dixon-Anderson και συν., 1988, Castle και συν., 1991).

Πολλοί ερευνητές μελέτησαν τη μεταφορά διαφόρων αντιοξειδωτικών από υλικά συσκευασίας, όπως LDPE, HDPE, HIPS, PP, PVC σε τρόφιμα και προσομοιωτές συναρτήσει του χρόνου και της θερμοκρασίας (Schwope και συν., 1987, Figge και Freytag, 1984, Figge, 1988, Freytag και συν., 1984, Schwope και Reid, 1988, Schwope και συν., 1987, Figge, 1982, vom Bruck και συν., 1981, Bieber και συν., 1985, Bieber και συν., 1984, Jickells και συν., 1992, Allen και συν., 1988 a, b, Han και συν., 1987).

Επίσης μελετήθηκε η μεταφορά κατάλοιπων μονομερών και διαλυτών, όπως το στυρόλιο (Miltz, 1986, Castle και συν., 1991, Reid και συν., 1980, Monte και Landau-West, 1983), το βινυλοχλωρίδιο (Gilbert και Kontominas, 1985, Kontominas και Voudouris, 1982), το ακρυλονιτρίλιο, το βενζόλιο (Giacin και Brzozowska, 1986) κ.α. από τα αντίστοιχα υλικά συσκευασίας.

Ένας νέος ειδικός τύπος υλικών συσκευασίας τροφίμων είναι τα susceptors (met PET/συγκολλητικό/χαρτόνι), τα οποία χρησιμοποιούνται για το ρόδισμα των τροφίμων όταν αυτά θερμαίνονται σε φούρνο μικροκυμάτων. Οι θερμοκρασίες που αναπτύσσονται κατά τη χρήση των susceptors είναι αρκετά υψηλές, μπορούν να φτάσουν έως τους 250°C, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ερωτήματα για την ασφαλή χρήση τους (Rossi, 1993, Schwartz, 1988, McCowin και Brown, 1988). Έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες μεταφοράς ολιγομερών από το PET σε τρόφιμα και προσομοιωτές (Castle και συν., 1989, Begley και συν., 1990, Begley και Hollifield, 1990a, b, Jickells και συν., 1991) και μεταφοράς πλαστικοποιητών που προέρχονται από το συγκολλητικό υλικό του susceptor (Begley και Hollifield, 1990, Begley και συν., 1991).

Αφού ταυτοποιηθεί η χημική ένωση που μεταφέρεται από το υλικό συσκευασίας στο συσκευασμένο προϊόν θα πρέπει επίσης να εκτιμηθεί η κατά κεφαλήν ημερήσια πρόσληψη αυτής της ένωσης μέσω του τροφίμου (Loftus, 1994, Vom Bruck, 1988). Υπάρχουν δυσκολίες στον ακριβή υπολογισμό της ημερήσιας πρόσληψης λόγω των ελλείπων πληροφοριών σε σχέση με το ποσοστό μεταφοράς της συγκεκριμένης ουσίας σε κάθε είδος τροφίμου, επειδή τα υλικά συσκευασίας έρχονται σε επαφή με μεγάλη ποικιλία τροφίμων. Μετά από διάφορες παραδοχές εκτιμήθηκε ότι η μέγιστη κατά κεφαλήν πρόσληψη για τον



DOA ανέρχεται σε 8,2mg/άτομο/ημέρα (Loftus, 1994). Για τους άλλους πλαστικοποιητές η ημερήσια πρόσληψη εκτιμάται ότι είναι μικρότερη των 2mg (Harrison, 1988).

Στη βιβλιογραφία αναφέρονται προσπάθειες διατύπωσης μαθηματικών μοντέλων για την πρόβλεψη της μεταφοράς προσθέτων από τα πλαστικά υλικά συσκευασίας σε προσομοιωτές. Τα πειραματικά αποτελέσματα βρέθηκαν σε πολλές περιπτώσεις να συμφωνούν ικανοποιητικά με τα αντίστοιχα που προκύπτουν από τα μαθηματικά μοντέλα (Mercer και συν., 1990, Stahl και συν., 1979, Vom Bruck και συν., 1978, Baner και συν., 1996, Lau και Wong, 1997).

1.21. ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΠΑΡΕΝΕΡΓΕΙΕΣ ΑΠΟ ΤΟΥΣ ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΕΣ

Ο πλαστικοποιητής φθαλικός δι-2-αιθυλεξυλεστέρας (DEHP) ανιχνεύθηκε σε αίμα που είχε αποθηκευτεί σε σακούλες από PVC (Marcel και συν., 1970), στο συκώτι, την σπλήνα, τους πνεύμονες και το λίπος υπογάστριου ασθενών που είχαν δεχτεί μεταγγίσεις αίματος αποθηκευμένου σε σακούλες από PVC (Jaeger και συν., 1970a, b), σε ψάρια που αλιεύθηκαν σε ποτάμια της Βορείου Αμερικής (Mayer και συν., 1972) και σε κύτταρα καρδιάς διαφόρων ζώων (Naziγ και συν., 1971). Έτσι άρχισε να μελετάται η δράση του και η μεταβολική πορεία που ακολουθεί στο οργανισμό διαφόρων πειραματόζων. Οι μελέτες έδειξαν ότι ο DEHP υδrolύεται σε μεγάλο ποσοστό προς φθαλικό μονο-2-αιθυλ-εξυλεστέρα MEHP και αυτός με τη σειρά του οξειδώνεται δίνοντας αλκοόλες, κετόνες και οξέα (Ikeda και συν., 1980). Ο μεταβολίτης του DEHP βρέθηκε ότι παρεμποδίζει τη δράση ορισμένων ηπατικών ενζύμων που είναι απαραίτητα για το μεταβολισμό των φαρμάκων (Pollack και συν., 1985). Από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε πειραματόζωα παρατηρήθηκε αύξηση στο μέγεθος του συκωτιού και των νεφρών, σκελετικές ανωμαλίες, θρομβώσεις και τελικά θάνατοι των πειραματόζων (Lawrence, 1978, Ruuska και συν., 1987). Μελέτες που πραγματοποιήθηκαν με καλλιέργεια ζωντανών κυττάρων καρδιάς έδειξαν ότι ποσότητα 2μg/ml DEHP προκαλεί το θάνατο των κυττάρων μετά από 24 ώρες και 1,5μg/ml DEHA μειώνει τον πληθυσμό των κυττάρων στη μισή ποσότητα (Bishop και συν., 1982).

Για τον αδιτικό δι-2-αιθυλεξυλεστέρα (DEHA) υπάρχουν λίγες πληροφορίες σχετικά με τον τοξικότητά του. Πειράματα έδειξαν ότι οι ανωμαλίες που προκάλεσε στα



πειραματόζωα ήταν παρόμοιες με αυτές του DEHP και αποδόθηκαν στη δράση της 2-αιθυλεξανόλης (Bishop και συν., 1982).

Δεν υπάρχουν στοιχεία για την τοξικότητα του πλαστικοποιητή κιτρικού ακετυλοτριβουτυλεστέρα (ATBC) στη βιβλιογραφία.

Μετά τη διαπίστωση ότι η συνεχής χορήγηση του DEHP και για μεγάλο χρονικό διάστημα προκάλεσε καρκίνο και τερατογενέσεις σε πειραματόζωα, άρχισαν προσπάθειες αντικατάστασής του με άλλους ασφαλέστερους πλαστικοποιητές. Προς το παρόν εναλλακτική λύση δίνουν οι αδιπτικοί εστέρες και οι πολυμερικοί πλαστικοποιητές, οι οποίοι παρουσιάζουν μικρή τάση μεταφοράς αν και η τοξικότητά τους δεν έχει διευκρινιστεί πλήρως (Castle και συν., 1988, Ruuska και συν., 1987).

1.22. ΘΕΩΡΙΑ ΤΗΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΤΩΝ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ

Η μεταφορά μιας ένωσης από το υλικό συσκευασίας στο τρόφιμο είναι ένα πολύπλοκο φαινόμενο που ελέγχεται κυρίως από το μηχανισμό της διάχυσης.

Διάχυση είναι η μεταφορά μάζας που είναι αποτέλεσμα των αυθόρμητων φυσικών κινήσεων των μορίων, δηλαδή αυτών που γίνονται χωρίς τη βοήθεια κάποιων εξωτερικών παραγόντων όπως δονήσεις, αναμίξεις ή ακόμα και ηλεκτρικά ρεύματα μέσα στα υγρά ή τα στερεά. Η διάχυση γίνεται αυθόρμητα από περιοχές με υψηλή συγκέντρωση σε περιοχές με χαμηλή συγκέντρωση ή με άλλα λόγια, από περιοχές με υψηλό χημικό δυναμικό προς περιοχές με χαμηλό χημικό δυναμικό, μέχρις ότου να αποκατασταθεί ισορροπία στο σύστημα. Ο λόγος των συγκεντρώσεων της ουσίας στις δύο φάσεις προσδιορίζεται από το συντελεστή κατανομής της.

Για ιδανικά συστήματα ισχύει η εξίσωση του Nernst (Crosby, 1981):

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln x_i \quad (9)$$

όπου μ_i = χημικό δυναμικό του συστατικού i ,

μ_i^o = σταθερό χημικό δυναμικό του i ,

R = παγκόσμια σταθερά των αερίων,

T = θερμοκρασία

x_i = μοριακό κλάσμα του i .



Τα περισσότερα πραγματικά συστήματα δεν παρουσιάζουν ιδανική συμπεριφορά, οπότε ισχύει η σχέση:

$$\mu = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i \quad (10)$$

όπου a_i είναι η ενεργότητα του συστατικού i .

Η σχέση μεταξύ a_i και x_i εκφράζεται από τη σχέση:

$$a_i = x_i \cdot f \quad (11)$$

όπου f ο συντελεστής ενεργότητας που αποτελεί μέτρο της απόκλισης από την ιδανική συμπεριφορά.

1.23. ΤΥΠΟΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΑΠΟ ΤΟ ΥΛΙΚΟ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΣΤΟ ΣΥΣΚΕΥΑΣΜΕΝΟ ΠΡΟΪΟΝ

Η μεταφορά των ουσιών από το υλικό συσκευασίας στο συσκευασμένο προϊόν είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης μεταξύ πλαστικού υλικού και συσκευασμένου προϊόντος. Υπάρχουν τρεις τύποι αλληλεπιδράσεων (Robertson, 1993, Crosby, 1981, Lox και Pascat, 1996):

Τύπος I : Δεν παρατηρείται μεταφορά και ο συντελεστής διάχυσης είναι πρακτικά μηδέν.

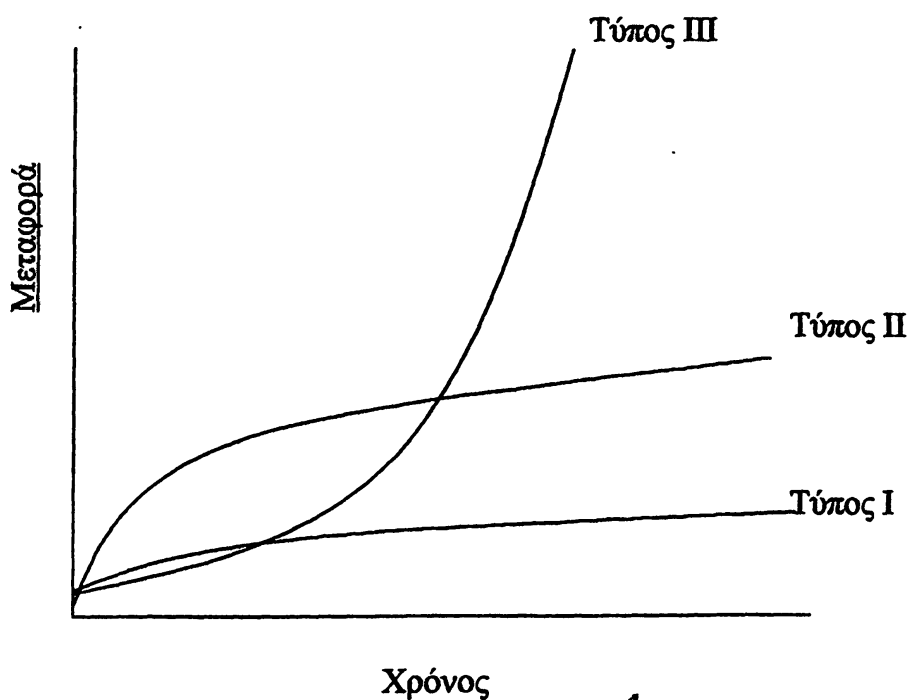
Τύπος II: Παρατηρείται μεταφορά κάποιου συστατικού του υλικού συσκευασίας στο συσκευασμένο προϊόν ($D > 0$). Στην περίπτωση αυτή η μεταφορά ακολουθεί το νόμο του Fick και ο συντελεστής διάχυσης είναι σταθερός.

Τύπος III: Επί μέρους συστατικά του συσκευασμένου προϊόντος μεταφέρονται στο υλικό συσκευασίας και συστατικά του υλικού εισέρχονται στο συσκευασμένο προϊόν. Λόγω της μεταφοράς των συστατικών του συσκευασμένου προϊόντος στο υλικό συσκευασίας παρατηρείται διόγκωση του υλικού. Ο συντελεστής διάχυσης δεν είναι σταθερός και αυξάνεται με το χρόνο. Σε αυτή την περίπτωση ο Νόμος του Fick δεν μπορεί να εφαρμοστεί και η μαθηματική επεξεργασία είναι εξαιρετικά πολύπλοκη (Vergnaud, 1983). Στη βιβλιογραφία αναφέρονται διάφορες μελέτες της μεταφοράς πλαστικοποιητών από το υλικό συσκευασίας σε προσομοιωτή και



αντιστρόφως (Taverdet και Vergnaud, 1984, Manoussaki-Grigorakakis και συν., 1985, Messadi και συν., 1981).

Στο σχήμα 12 δίνεται το διάγραμμα των τριών τύπων μεταφοράς, αν και στην πράξη δεν υπάρχει σαφής διαχωρισμός μεταξύ τους.



Σχήμα 12: Σχηματική αναπαράσταση των διαφορετικών τύπων διεργασιών μεταφοράς.

I. 24. ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΤΩΝ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ

Η μεταφορά των προσθέτων από το πλαστικό υλικό συσκευασίας στο τρόφιμο είναι μία διαδικασία δύο σταδίων:

1. Η διάχυση του πρόσθετου από το εσωτερικό του πολυμερούς προς την επιφάνειά του.
2. Η μεταφορά του προσθέτου στο τρόφιμο και η διασπορά του στον κύριο όγκο του τροφίμου.

Η ταχύτητα μεταφοράς ενός προσθέτου από το πολυμερές στο τρόφιμο εξαρτάται από τις ταχύτητες των δύο παραπάνω σταδίων.

Η διάχυση των προσθέτων περιγράφεται από το νόμο διάχυσης του Fick. Εάν το ποσό του πρόσθετου που μεταφέρθηκε σε χρόνο t είναι M_t , τότε το M_t θα δίνεται από την εξίσωση (12) (Crank, 1975, Little, 1983):

$$M_t = 2C_{p_0} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \left[1 + \left(\sqrt{\frac{\pi}{2Y}} \right) (\exp Y^2 \operatorname{erfc} Y - 1) \right] \quad (12)$$

Η παράμετρος Y ορίζεται ως

$$Y = kK(t/D)^{1/2} \quad (13)$$

όπου K είναι ο συντελεστής κατανομής και ισούται με το λόγο της συγκέντρωσης του πρόσθετου στο μέσο επαφής προς τη συγκέντρωση αυτού στη μεμβράνη του πολυμερούς στην κατάσταση ισορροπίας και k είναι ο συντελεστής μάζας ο οποίος λαμβάνει υπόψη την ταχύτητα διάχυσης του προσθέτου στην μεσεπιφάνεια μεταξύ πολυμερούς και μέσου επαφής. Όταν η παράμετρος Y έχει μεγάλη τιμή (μεγάλα k , K , t , μικρό D) τότε η ταχύτητα με την οποία το πρόσθετο διασκορπίζεται στο μέσο επαφής είναι μεγάλη, συγκρινόμενη με την ταχύτητα διάχυσής του μέσα στο πολυμερές. Στην περίπτωση αυτή θεωρείται ότι το μέσο αναδεύεται ικανοποιητικά και η εξίσωση (12) απλοποιείται προς την εξίσωση (14) (Crank, 1975):

$$M_t = 2C_{p_0} (Dt/\pi)^{1/2} \quad (14)$$



Σε αυτή την περίπτωση η μεταφορά εξαρτάται από την τετραγωνική ρίζα του χρόνου και η διάχυση του προσθέτου μέσα στο πολυμερές είναι αυτή που ελέγχει τη μεταφορά του προσθέτου από το πολυμερές στο μέσο επαφής. Για να χρησιμοποιηθεί η παραπάνω εξίσωση θεωρείται ότι α) η μεμβράνη έχει άπειρο πάχος, β) δεν υπάρχει μεταφορά του υγρού στο πολυμερές με το οποίο εφάπτεται, γ) μεταφέρεται μόνο ένα πρόσθετο και δ) ο συντελεστής διάχυσης είναι σταθερός και ανεξάρτητος της συγκέντρωσης του πρόσθετου.

Η γραφική παράσταση του M_t/C_p έναντι του $t^{1/2}$ είναι αρχικά ευθεία και στην συνέχεια η κλίση της ευθείας αλλάζει συνεχώς και τείνει στο μηδέν καθώς το σύστημα πλησιάζει στην ισορροπία. Η κλίση του αρχικού ευθύγραμμου τμήματος του διαγράμματος δίνει την τετραγωνική ρίζα του συντελεστή διάχυσης του πρόσθετου μέσα στο πολυμερές ($D^{1/2}$).

Όταν η παράμετρος Y της εξίσωσης (12) έχει μικρή τιμή (μικρά k , K , t , μεγάλο D) τότε αυτή απλοποιείται στην εξίσωση (15) (Crank, 1975):

$$M_t = kK(C_{p0}t) \quad (15)$$

Η μεταφορά των προσθέτων στην περίπτωση αυτή εξαρτάται γραμμικά από το χρόνο και ελέγχεται από τη μεταφορά μάζας του προσθέτου στην μεσεπιφάνεια πολυμερούς-μέσου επαφής. Η γραφική παράσταση του M_t/C_{p0} έναντι του t είναι αρχικά ευθεία και τείνει στο μηδέν όταν το σύστημα πλησιάζει στην ισορροπία. Η κλίση του αρχικού ευθύγραμμου τμήματος δίνει το γινόμενο kK .

1.25. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΕΝΩΣΕΩΝ ΑΠΟ ΤΟ ΥΛΙΚΟ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ ΠΡΟΪΟΝ

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη μεταφορά μιας ένωσης από το πλαστικό υλικό συσκευασίας στο συσκευασμένο προϊόν είναι οι εξής:

- 1) Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του πολυμερούς/πλαστικού
- 2) Η διαδικασία παρασκευής του πλαστικού
- 3) Η φύση του συσκευασμένου προϊόντος (πολικότητα, πορώδες, φυσική κατάσταση)
- 4) Η φύση και η συγκέντρωση των προσθέτων του υλικού συσκευασίας
- 5) Οι συνθήκες μεταφοράς (θερμοκρασία, χρόνος, ανάδευση κτλ).



L25.1. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του πολυμερούς/πλαστικού.

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του πολυμερούς που επηρεάζουν τη μεταφορά των προσθέτων είναι το μοριακό βάρος, το σημείο υαλώδους μετάπτωσης (T_g), η κρυσταλλικότητα, οι διακλαδώσεις της μακρομοριακής αλυσίδας, η πυκνότητα του πολυμερούς και η χημική συγγένεια του πρόσθετου με το πολυμερές.

Με αύξηση του μοριακού βάρους του πολυμερούς ελαττώνεται η μεταφορά των προσθέτων (Shepherd, 1982). Μελέτες μεταφοράς διαφόρων πρόσθετων από διάφορα πλαστικά υλικά έδειξαν ελάττωση της μεταφοράς από τα πλαστικά με τη σειρά LDPE > HDPE > PP > ABS > HIPS. Επίσης, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι όταν η πυκνότητα αυξάνεται τότε το ποσοστό μεταφοράς ελαττώνεται. Στην περίπτωση του HIPS το ποσό μεταφοράς εξαρτάται και από το περιεχόμενο του τροποποιητή αντοχής στην κρούση (impact modifier) (Figge και συν., 1984, Bieber και συν., 1985, Freytag και συν., 1984). Οι Schwoppe και οι συν. (1987) μελέτησαν τη μεταφορά του αντιοξειδωτικού Irganox 1010 από μεμβράνες EVA και LDPE σε προσομοιωτές και λιπαρά τρόφιμα. Το αντιοξειδωτικό μεταφέρεται πιο εύκολα από το EVA σε σύγκριση με το LDPE. Οι Till και συν. (1983) μελέτησαν τη μεταφορά του αντιοξειδωτικού BHT από LDPE, HDPE και HIPS. Βρέθηκε ότι μεταφέρεται μικρότερο ποσοστό από το HDPE σε σύγκριση με το LDPE. Αυτό αποδόθηκε στη μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα του HDPE (το HDPE περιείχε 65% κρυσταλλικές και 35% άμορφες περιοχές ενώ το LDPE περιείχε 40% κρυσταλλικές και 60% άμορφες). Το ποσοστό του μεταφερόμενου BHT από το HIPS ήταν ακόμη μικρότερο και αυτό αποδόθηκε στο υψηλό T_g αυτού (95°C αντί -30°C του HDPE).

Οι Begley και συν. (1990a, b) μελέτησαν τη μεταφορά oligομερών από δίσκους suscepter PET, CPET και χαρτονιού και έδειξαν ότι η μεταφορά oligομερών είναι αντιστρόφως ανάλογη με την κρυσταλλικότητα του πολυμερούς.

L25.2. Η διαδικασία παρασκευής του πλαστικού.

Οι Figge και Freytag (1984) κατασκεύασαν με διαφορετικούς τρόπους φύλλα, ποτήρια και μπουκάλια από HDPE, PP, HIPS κλπ και μελέτησαν τη μεταφορά ενός συγκεκριμένου πρόσθετου σε προσομοιωτή λίπους HB 307. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μεταφορά του προσθέτου από τα υλικά που παρασκευάστηκαν με συμπίεση (compression)



και εξώθηση (extrusion) ήταν μεγαλύτερη σε σχέση με τα υλικά που παρασκευάστηκαν με έγχυση (injection) ή εμφύσηση (blow molding).

Το πάχος του πλαστικού και η μορφή της επιφάνειάς του (λεία ή τραχειά) επηρεάζουν επίσης τη μεταφορά. Η μεταφορά του αντιοξειδωτικού Irganox 1076 από διάφορα πλαστικά (LDPE, HDPE, PP) σε HB 307 εμφανίζει αρχικά σημαντική αύξηση όταν αυξάνεται το πάχος του πλαστικού και φθάνει σε ισορροπία μετά από ένα οριακό πάχος, d_g , το οποίο είναι διαφορετικό για κάθε πλαστικό (600μm για το LDPE, 300μm για το HDPE και μόνο 170μm για το PP) (Figge, 1988).

I.25.3. Η φύση του συσκευασμένου προϊόντος.

Έχει γίνει μεγάλος αριθμός μελετών που αφορούν τη μεταφορά πρόσθετων από υλικά συσκευασίας σε διαφορετικής φύσης τρόφιμα και προσομοιωτές τροφίμων. Μελετήθηκε η μεταφορά προσθέτων σε υδατικά (όξινα, βασικά, ουδέτερα), λιπαρά και αλκοολικά υποστρώματα, γαλακτώματα και βρώσιμα λάδια (Reed και συν., 1964, Daun και συν., 1977, Papaspyrides, 1986, Bieber και συν., 1984, Bieber και συν., 1985, Kontominas, 1985, Schwore και συν., 1987, Vom Bruck και συν., 1981, Figge, 1972, Till και συν., 1982, Schwore και συν., 1988, Shepherd, 1982, Vergnaud, 1983, Goulas και συν., 2000).

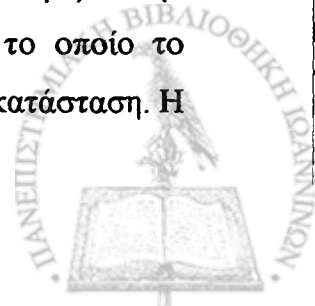
Μελέτες μεταφοράς που πραγματοποιήθηκαν σε αλκοολικά διαλύματα και αλκοόλες έδειξαν ότι η μεταφορά σε αλκοολικά διαλύματα αυξάνει με την αύξηση της περιεκτικότητας αλκοόλης στο διάλυμα, ενώ από τις μελέτες μεταφοράς προσθέτων σε διάφορες αλκοόλες δεν προέκυψε απόλυτη εξάρτηση της μεταφοράς από το μοριακό βάρος και τις διακλαδώσεις στο μόριο των αλκοολών (Schwore και συν., 1987, Papaspyrides, 1986, Bieber και συν., 1984, Kampouris και συν., 1975, Hamdani και συν., 1996). Οι Kampouris και συν. (1975) μελέτησαν τη μεταφορά των πλαστικοποιητών DBP και DOP σε αλκοόλες και παρατήρησαν ότι η μεταφορά του DBP ήταν μεγαλύτερη στις κανονικές αλκοόλες και μικρότερη στις ισοαλκοόλες, ενώ παρατηρήθηκε ελάττωση του ποσοστού μεταφοράς και στις δύο περιπτώσεις με αύξηση του μοριακού βάρους των αλκοολών. Η μεταφορά του πλαστικοποιητή DOP ήταν επίσης μεγαλύτερη στις κανονικές αλκοόλες, όμως η επίδραση του μοριακού βάρους των αλκοολών ήταν αντίστροφη, δηλαδή στις αλκοόλες με μεγαλύτερο μοριακό βάρος παρατηρήθηκε μεγαλύτερη μεταφορά DOP.



Σε πολυάριθμες μελέτες μεταφοράς προσθέτων από υλικά συσκευασίας σε τρόφιμα και προσομοιωτές προέκυψε το συμπέρασμα ότι η μεταφορά των προσθέτων επηρεάζεται από το ποσοστό λίπους των τροφίμων (Bieder και συν., 1985, Daun και συν., 1977, Castle και συν., 1991, Kondyli και συν., 1992, Heath και συν., 1981, Castle και συν., 1988, Startin και συν., 1987, Harrison, 1988, Kampouris, 1976, Goulas και συν., 2000). Οι μελέτες μεταφοράς των προσθέτων σε έλαια έδειξαν ότι η μεταφορά εξαρτάται από τη φύση του ελαίου και το ποσό μεταφοράς που παρατηρήθηκε αυξήθηκε με την εξής σειρά: ελαιόλαδο<καλαμποκέλαιο~βαμβακέλαιο<σογιέλαιο. Επίσης η μεταφορά των προσθέτων επηρεάζεται από την οξύτητα του ελαιολάδου. Με αύξηση της οξύτητας αυξάνεται η μεταφορά των προσθέτων (Kampouris, 1976). Μελέτες έδειξαν ότι η μεταφορά επηρεάζεται ισχυρά από τη μορφή με την οποία απαντάται το περιεχόμενο λίπος μέσα στο τρόφιμο και την ιδιότητά του να απελευθερώνεται (fat release properties). Σε πειράματα μεταφοράς που πραγματοποιήθηκαν σε μαγιονέζα και μαργαρίνη βρέθηκε ότι, παρόλο που περιείχαν ίδιο ποσοστό λίπους, οι τιμές μεταφοράς ήταν μεγαλύτερες στη μαργαρίνη από ότι στην μαγιονέζα. Αντίστοιχα αποτελέσματα ελήφθησαν και με άλλα τρόφιμα (Bieber και συν., 1984, Bieber και συν., 1985, vom Bruck και συν., 1981, Castle και συν., 1987).

Οι Handani και Feigenbaum (1996) μελέτησαν τη μεταφορά πλαστικοποιητών, φθαλικού δι-2-αιθυλεξυλεστέρα (DEHP) και τριμελιτικού τρι-2-αιθυλοεξυλεστέρα (TEHTM), καθώς και του εποξειδωμένου σογιέλαιου (ESBO) σε αιθανόλη, ισοοκτάνιο και καλαμποκέλαιο. Βρέθηκε ότι η μεταφορά εξαρτάται από τη φύση του προσομοιωτή σε συνδυασμό και με τη συγγένεια του πρόσθετου προς τον προσομοιωτή (π.χ. ο λιπόφιλος χαρακτήρας των προσθέτων). Η μεταφορά του DEHP ήταν περίπου ίδια και στους τρεις προσομοιωτές, η μεταφορά του TEHTM ήταν μεγαλύτερη από αυτή του DEHP στο ισοοκτάνιο και το λάδι, αλλά μικρότερη στην αιθανόλη. Ο ESBO ο οποίος έχει πολικές ομάδες μεταφέρεται σε μεγαλύτερα ποσοστά στην αιθανόλη παρά στο ισοοκτάνιο και το λάδι.

Η μεταφορά προσθέτων εξαρτάται και από τη φυσική κατάσταση του τροφίμου ή του προσομοιωτή, δηλαδή εάν είναι στερεό και ξηρό, από το πορώδες της επιφάνειας και την κρυσταλλικότητα του στερεού τροφίμου. Στα στερεά τρόφιμα θεωρείται ότι η μεταφορά στην μεσεπιφάνεια (υλικού-τροφίμου) περιλαμβάνει ένα στάδιο εξάτμισης, κατά το οποίο το μεταφερόμενο μόριο μεταφέρεται από το πλαστικό στο τρόφιμο σε αέρια κατάσταση. Η



μεταφορά είναι μικρότερη σε στερεά και ξηρά τρόφιμα σε σύγκριση με τα λάδια αλλά μεγαλύτερη από το νερό. Το αυξημένο πορώδες της επιφάνειας βοηθά τη μεταφορά οργανικών ενώσεων, ενώ η κρυσταλλικότητα του τροφίμου δεν ευνοεί τη μεταφορά των ενώσεων από το πλαστικό στο τρόφιμο. Ως προσομοιωτής ξηρών τροφίμων χρησιμοποιήθηκαν ενεργός άνθρακας και οξείδιο του αλουμινίου (Schwore και Reid, 1988, Reed και συν., 1954).

I.25.4. Η φύση και η συγκέντρωση των προσθέτων.

Η συγκέντρωση των προσθέτων στα πλαστικά υλικά παίζει σημαντικό ρόλο στη μεταφορά τους από το υλικό στο συσκευασμένο προϊόν. Το PVC με την προσθήκη διαφορετικών ποσοτήτων πλαστικοποιητή μπορεί να εμφανίσει T_g από 80°C έως -50°C. Οι μεταβολές αυτές επηρεάζουν την τάση μεταφοράς των προσθέτων.

Μεγαλύτερη συγκέντρωση πλαστικοποιητή συνεπάγεται μεγαλύτερη μεταφορά στο μέσο επαφής (Vergnaud, 1983, Park και συν., 1980, Till και συν., 1982, Messadi και συν., 1981, Kamprouris, 1976, Kamprouris και συν., 1975, Taverdet και συν., 1984.).

Η μεταφορά των προσθέτων εξαρτάται και από τη φύση (πολικότητα), το μοριακό βάρος, το σημείο ζέσεως και τη διαλυτότητα αυτών στο τρόφιμο ή στον προσομοιωτή. Οι Storey και συν. (1989) μελέτησαν τη μεταφορά φθαλικών πλαστικοποιητών και έδειξαν ότι η μεταφορά ελαττώνεται με αύξηση του μήκους της αλκυλομάδας και με αύξηση των διακλαδώσεων του μορίου του πλαστικοποιητή. Με κατάλληλο συνδυασμό της συγκέντρωσης, του μοριακού βάρους και της πολικότητας των προσθέτων μπορεί να μειωθεί σημαντικά η μεταφορά τους από τα υλικά συσκευασίας στο περιεχόμενο μέσο (Shepherd, 1982, Taverdet και συν., 1986).

Οι Schwore και συν. (1987) μελέτησαν τη μεταφορά του BHT και Irganox 1010 από το LDPE σε προσομοιωτές και τρόφιμα. Το ποσό μεταφοράς του BHT ήταν μεγαλύτερο σε σύγκριση με το Irganox 1010 λόγω της υψηλότερης πτητικότητας του BHT.

Οι Kondyli και συν. (1990 και 1992) μελέτησαν τη μεταφορά των πλαστικοποιητών DOA και DOP από μεμβράνες PVC σε ελαιόλαδο και αλεσμένο κρέας με διάφορες λιποπεριεκτικότητες. Η μεταφορά του DOA ήταν μεγαλύτερη από αυτή του DOP, γεγονός που αποδόθηκε στο μικρότερο μοριακό βάρος του DOA και κατά συνέπεια στην υψηλότερη κινητικότητά του, καθώς επίσης και στη σχετικά μεγαλύτερη διαλυτότητα του DOA στο



λίπος. Επίσης η διαφορά στη μεταφορά μπορεί να οφείλεται στο ότι το ποσοστό του DOA στη μεμβράνη PVC ήταν ελαφρά μεγαλύτερο από το αντίστοιχο του DOP (31,5% έναντι 29,5%).

1.25.5. Οι συνθήκες μεταφοράς.

Οι πειραματικές συνθήκες στις μελέτες μεταφοράς ποικίλουν και παράγοντες όπως η θερμοκρασία, ο χρόνος αλλά και εξωτερικοί παράγοντες, όπως ανάδευση, τριβή, ακτινοβολία και ο λόγος επιφάνειας μεμβράνης/βάρους τροφίμου επηρεάζουν τη μεταφορά των προσθέτων από τα πλαστικά υλικά συσκευασίας.

α) Θερμοκρασία

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης περιγράφεται από την εξίσωση Arrhenious:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (16)$$

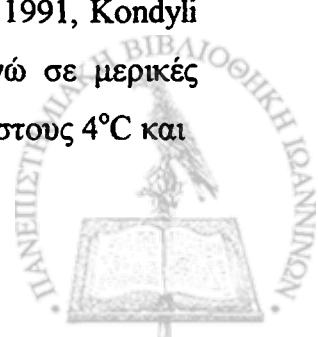
όπου k η ταχύτητα της αντίδρασης, E η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης, R η σταθερά των αερίων, T η απόλυτη θερμοκρασία και A σταθερά.

Στην περίπτωση της διάχυσης, η εξάρτηση του D από τη θερμοκρασία δίνεται από τη σχέση:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (17)$$

Από τη γραφική παράσταση $\ln D$ έναντι του $1/T$ μπορεί να υπολογιστεί η ενέργεια ενεργοποίησης για τη διάχυση (E_D).

Με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η κινητικότητα των προσθέτων μέσα στο πλαστικό υλικό, με αποτέλεσμα να μεταφέρονται με μεγαλύτερη ευκολία μέσα στο συσκευασμένο προϊόν. Πολλοί ερευνητές μελέτησαν τη μεταφορά διαφόρων προσθέτων από διάφορα υλικά συσκευασίας σε διάφορα τρόφιμα και προσομοιωτές σε διάφορες θερμοκρασίες που κυμαίνονταν από 6°C έως 50°C. (Vergnaud, 1983, Bieder και συν., 1984, Till και συν., 1982, Han και συν., 1987, Park και συν., 1980, Castle και συν., 1991, Kondyli και συν., 1990, Messadi και συν., 1981, Messadi και Vergnaud, 1981) ενώ σε μερικές εργασίες μελετήθηκε η μεταφορά προσθέτων σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, στους 4°C και



-20°C (Kondyli και συν., 1992) καθώς και σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες, $60 \leq T \leq 100^\circ\text{C}$ (Storey και συν., 1989). Σε όλες τις μελέτες διαπιστώθηκε ότι με αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η μεταφορά των προσθέτων από το υλικό συσκευασίας στο συσκευασμένο προϊόν.

β) Χρόνος.

Πραγματοποιήθηκαν πολλές μελέτες εξάρτησης της μεταφοράς προσθέτων από τα υλικά συσκευασίας σε συνάρτηση του χρόνου επαφής του υλικού με τρόφιμα και προσομοιωτές. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μεταφορά είναι συνήθως ανάλογη με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου επαφής του υλικού με το τρόφιμο, ενώ μετά από μεγάλους χρόνους επαφής η μεταφορά των προσθέτων φτάνει σε κατάσταση ισορροπίας. Στους μικρούς χρόνους παρατηρήθηκε ότι τα πρόσθετα έχουν μεγάλη τάση να μεταναστεύουν στο συσκευασμένο τρόφιμο, ενώ με το πέρασμα του χρόνου η τάση μεταφοράς ελαττώνεται έως ότου η μεταφορά φτάσει σε κατάσταση ισορροπίας. Η μεταφορά στα αρχικά στάδια εξαρτάται γραμμικά από την τετραγωνική ρίζα του χρόνου (Vergnaud, 1983, Schwore και συν., 1987, Castle και συν., 1991, Castle και συν., 1989, Kampouris και συν., 1975, Kampouris, 1976, Messadi και συν., 1981, Kondyli και συν., 1992, Startin και συν., 1987).

γ) Ανάδευση του μέσου επαφής.

Η μεταφορά των προσθέτων εξαρτάται επίσης από το εάν το υγρό επαπτόμενο μέσο είναι σε κατάσταση ηρεμίας ή ανάδευσης. Έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες μεταφοράς προσθέτων σε προσομοιωτές και οργανικούς διαλύτες σε κατάσταση ηρεμίας και ανάδευσης που έδειξαν ότι η μεταφορά των προσθέτων αυξάνεται σημαντικά όταν το επαπτόμενο υγρό αναδεύεται (Vergnaud, 1983, Kondyli και συν., 1990, Messadi και συν., 1981, Reid και συν., 1980).

δ) Ακτινοβολήση και μικροκύματα.

Ο Papaspyrides (1986) μελέτησε την επίδραση της ακτινοβολίας UV στο PVC στη μεταφορά φθαλικού πλαστικοποιητή σε αλκοόλες. Η ακτινοβολήση με ακτινοβολία UV είναι μια τεχνική για την αύξηση του αριθμού σταυροδεσμών στην επιφάνεια του υλικού, ώστε να εμποδιστεί η μεταφορά των πλαστικοποιητών. Οι συντελεστές διάχυσης του πλαστικοποιητή μέσα στο PVC ελαττώθηκαν με την αύξηση της δόσης ακτινοβολίας, ενώ παράλληλα



ελαττώθηκε η μεταφορά του στις αλκοόλες χωρίς όμως να αποδεικνύεται ότι η ακτινοβόληση με ακτινοβολία UV είναι ικανοποιητική τεχνική για την παρεμπόδιση της μεταφοράς προσθέτων από τα υλικά συσκευασίας στα συσκευασμένα προϊόντα.

Τα τελευταία χρόνια αυξήθηκε διεθνώς το ενδιαφέρον χρήσης της ακτινοβολίας γ για την αποστείρωση πλαστικών υλικών συσκευασίας, ιατρικών ειδών, όπως χειρουργικά γάντια, ράμματα, φαρμακευτικών ειδών, όπως βαμβάκι και τροφίμων. Ήδη 39 χώρες χρησιμοποιούν την αποστείρωση με ακτινοβολία γ ως μέθοδο συντήρησης τροφίμων. Με την επίδραση της ακτινοβολίας γ είναι δυνατόν είτε να σχηματιστούν σταυροδεσμοί στο πολυμερές (PE, EVA, ιονομερή, PS, πολυεστέρες) είτε να διασπαστούν δεσμοί με συνέπεια την αποικοδόμηση του πολυμερούς (κυτταρίνες, πολυακετάλες, PVdC). Υπάρχει και μια ενδιάμεση τάξη πολυμερών, στα οποία ανάλογα με το μέγεθος της δόσης ακτινοβολίας, είτε σχηματίζονται σταυροδεσμοί είτε διασπώνται δεσμοί (PP, PVC, ABS, PA κ.α.) (Willey, 1996). Οι Allen και συν. (1988 α) μελέτησαν την επίδραση της ακτινοβολίας γ στη μεταφορά των φαινολικών αντιοξειδωτικών, Irganox 1010 και Irganox 1076 από το PP και το HDPE στο ισοοκτάνιο και το HB 307. Οι δόσεις ακτινοβόλησης ήταν από 0 έως 50 kGy. Παρατηρήθηκε ότι η μεταφορά των αντιοξειδωτικών στους προσομοιωτές μειώθηκε με την αύξηση της δόσης ακτινοβολίας. Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί από τη δημιουργία σταυροδεσμών στο πολυμερές, οι οποίοι ελαττώνουν την κινητικότητα των προσθέτων και των προϊόντων αποικοδόμησης αυτών στο υλικό συσκευασίας. Οι Allen και συν. (1988b) μελέτησαν την επίδραση της ακτινοβολίας γ των αντιοξειδωτικών Irganox 1076, 1010, 1330 και Irgafos 168 τα οποία βρίσκονται στο PP, PE και PVC. Οι δόσεις ακτινοβόλησης κυμάνθηκαν από 0 έως 50kGy. Παρατηρήθηκε προοδευτική διάσπαση των αντιοξειδωτικών με την ακτινοβόληση ενώ ο ρυθμός της απώλειας του αντιοξειδωτικού εξαρτήθηκε από τη φύση του αντιοξειδωτικού και από το πολυμερές. Οι Demertzis και συν. (1999) μελέτησαν την επίδραση της ακτινοβολίας γ στα PP, PE, PET, PA, PS και PVC. Η δόση της ακτινοβολίας ήταν 44kGy (αποστείρωση υλικών συσκευασίας). Μετά την ακτινοβόληση οι πολυολεφίνες (PE και PP) εμφάνισαν μια αύξηση των πτητικών ενώσεων οι οποίες οφείλονταν στην οξειδωτική αποικοδόμηση του πολυμερούς και των προσθέτων του. Τα PET, PE και PS δεν εμφάνισαν σημαντικές αλλαγές μετά την ακτινοβόληση. Το PVC ήταν πολύ ευαίσθητο στην παραπάνω δόση ακτινοβολίας δίνοντας τα περισσότερα προϊόντα αποικοδόμησης. Οι Riganakos και συν. (1999) απομόνωσαν και ταυτοποίησαν τις πτητικές ενώσεις οι οποίες παράγονται από υλικά



συσκευασίας (LDPE, EVAc, PET/PE/EVOH/PE) κατά την ακτινοβολήσή τους με δόσεις των 5kGy, 20kGy και 100kGy ηλεκτρονικής ακτινοβολίας. Παρατηρήθηκε η παραγωγή πτητικών ενώσεων (κετόνες, αλδεΐδες, αλκοόλες, καρβοξυλικά οξέα κτλ.) μετά την ακτινοβολήση και με αύξηση των δόσεων αυξήθηκαν τα ποσοστά παραγωγής των πτητικών ενώσεων.

Οι Goulas και συν. (1995 και 1996) μελέτησαν επίσης την επίδραση της ακτινοβολίας γ στη μεταφορά των πλαστικοποιητών DOA και ATBC από τις αντίστοιχες μεμβράνες PVC και Saran σε ελαιόλαδο και κοτόπουλο. Οι δόσεις που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 4 kGy και 9kGy. Η μεταφορά του DOA στα τρόφιμα ήταν παρόμοια και με τις δύο δόσεις ακτινοβολήσης.

Οι Goulas και συν. (1998) μελέτησαν επίσης την επίδραση υψηλών δόσεων ηλεκτρονικής ακτινοβολίας στη μεταφορά των πλαστικοποιητών DOA και ATBC στο ελαιόλαδο. Οι δόσεις που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 20 kGy και 50 kGy. Σημαντικά υψηλότερα ποσά μεταφοράς του DOA παρατηρήθηκαν στα ακτινοβολημένα δείγματα σε σύγκριση με τα μη ακτινοβολημένα και η μεταφορά του στα ακτινοβολημένα δείγματα με 50 kGy ήταν μεγαλύτερη από τα ακτινοβολημένα δείγματα με 20 kGy. Η μεταφορά του ATBC στα ακτινοβολημένα δείγματα με 20 kGy δεν ήταν ιδιαίτερα μεγαλύτερη σε σύγκριση με τα μη ακτινοβολημένα, ενώ στα δείγματα που ακτινοβολήθηκαν με 50 kGy η μεταφορά του ATBC ήταν σημαντικά μεγαλύτερη. Η αύξηση της μεταφοράς με αύξηση της δόσης ακτινοβολίας μπορεί να οφείλεται στο ότι η γ ακτινοβολία διασπά τις πολυμερικές αλυσίδες και έτσι ο πλαστικοποιητής μεταφέρεται με μεγαλύτερη ευκολία από το υλικό στο συσκευασμένο τρόφιμο.

Επίσης μελετήθηκε η μεταφορά προσθέτων από τα υλικά συσκευασίας σε τρόφιμα και προσομοιωτές κατά τη θέρμανσή τους σε φούρνο μικροκυμάτων. Δείχθηκε ότι η μεταφορά των προσθέτων είναι αποτέλεσμα της υψηλής θερμοκρασίας που αναπτύσσεται κατά την επεξεργασία με τα μικροκύματα και όχι της επίδρασης της ακτινοβολίας των μικροκυμάτων (Jickells και συν., 1992, Heath και συν., 1981, Castle και συν., 1988, Jickells και συν., 1990, Startin και συν., 1987, Bishop και συν., 1982, Harrison, 1988, Castle και συν., 1990, Dixon-Anderson και συν., 1988, Lox, 1993, Badeka και Kontominas, 1996, Badeka και Kontominas, 1999, Badeka και συν., 1999). Και σε αυτή την περίπτωση η μεταφορά ήταν συνάρτηση του χρόνου θέρμανσης και της φύσης του τροφίμου ή του προσομοιωτή.



1.26. ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΓΙΑ ΤΗ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

1.26.1. Ελληνική Νομοθεσία

Στον Κώδικα Τροφίμων, Ποτών και Αντικειμένων Κοινής Χρήσης (Κώδικας Τροφίμων και Ποτών, Αθήνα 1998) περιλαμβάνεται η Νομοθεσία που σχετίζεται με τα τρόφιμα και τα αντικείμενα που προορίζονται να έλθουν σε επαφή με τα τρόφιμα. Το άρθρο 9 του κεφαλαίου I περιλαμβάνει τις γενικές διατάξεις για τη συσκευασία. Το Κεφάλαιο II αναφέρεται στα υλικά και αντικείμενα που προορίζονται να έλθουν σε επαφή με τρόφιμα και ειδικότερα, το άρθρο 21 περιλαμβάνει τους γενικούς όρους χρήσης και την επισήμανση των υλικών συσκευασίας ενώ στο παράρτημα 1 του άρθρου βρίσκεται κατάλογος των υλικών και αντικειμένων συσκευασίας τροφίμων. Το άρθρο 26 αναφέρεται στα πλαστικά υλικά και αντικείμενα που προορίζονται να έλθουν σε επαφή με τρόφιμα, όπου τίθεται το ανώτατο όριο για τη συνολική μετανάστευση, το οποίο είναι 10 mg/dm^2 ή 60 mg/kg . Το παράρτημα 1 του άρθρου 26 σχετίζεται με τον προσδιορισμό της συνολικής και ειδικής μετανάστευσης και με τους βασικούς κανόνες για τον έλεγχο της μετανάστευσης σε προσομοιωτές τροφίμων, συμπεριλαμβανομένων των παραμέτρων της χρονικής διάρκειας και της θερμοκρασίας των πειραμάτων μετανάστευσης. Στο άρθρο 27 αναφέρονται οι ειδικοί όροι καθαρότητας και αντοχής των πλαστικών υλικών που προορίζονται να έρθουν σε επαφή με τα τρόφιμα.

Η Ελλάδα ως μέλος της Ευρωπαϊκής Ένωσης εναρμονίζει σταδιακά τη νομοθεσία της με τις αντίστοιχες των άλλων μελών. Οι παραπάνω νομοθετικές διατάξεις θεσπίστηκαν ή τροποποιήθηκαν με βάση τις Οδηγίες της Ε.Ε. που αναφέρονται στη συνέχεια.

1.26.2. Νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης

Η Ευρωπαϊκή Ένωση αποφάσισε να θεσπίσει νομοθεσία για τα υλικά που προορίζονται να έρθουν σε επαφή με τα τρόφιμα, αφ' ενός μεν για να προστατεύσει τους καταναλωτές από τον κίνδυνο της μεταφοράς επιβλαβών ενώσεων που μεταφέρονται από τη συσκευασία στα συσκευασμένα τρόφιμα και αφ' ετέρου για να διευκολύνεται η διακίνηση των αγαθών σε όλα τα κράτη-μέλη της.



Η πρώτη κατευθυντήρια οδηγία που θεσπίστηκε το 1976 ήταν η 76/893/ΕΕ. Σ' αυτήν αναφέρονται οι γενικές πληροφορίες για τα υλικά και τα αντικείμενα, συμπεριλαμβανομένων και των πλαστικών υλικών, τα οποία πρόκειται να έρθουν σε επαφή με τα τρόφιμα. Επίσης αναφέρεται ότι τα υλικά και τα αντικείμενα θα πρέπει να είναι κατασκευασμένα με τέτοιο τρόπο ώστε κάτω από κανονικές ή προβλεπόμενες συνθήκες χρήσης δεν θα πρέπει να μεταφέρουν τα συστατικά τους στα τρόφιμα σε τέτοιες ποσότητες που να θέτουν σε κίνδυνο την υγεία των καταναλωτών ή να επέρχονται ανεπιθύμητες αλλαγές στη σύσταση των τροφίμων ή να αλλοιώνονται τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά τους.

Η πρώτη Οδηγία τροποποιήθηκε (86/С124/07) και συμπληρώθηκε σταδιακά με άλλες Οδηγίες οι οποίες δεν είναι τόσο γενικές, π.χ. οι Οδηγίες 82/711/ΕΕ και 93/8/ΕΕ οι οποίες αναφέρουν τους βασικούς κανόνες ελέγχου της μετανάστευσης προσθέτων από τα υλικά συσκευασίας στα συσκευασμένα προϊόντα (συνθήκες ελέγχου μεταφοράς, προσομοιωτές κτλ), η Οδηγία 90/128/ΕΕ περιλαμβάνει λίστα μονομερών και προσθέτων που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή των υλικών και το ανώτατο όριο ολικής μεταφοράς προσθέτων από τα υλικά συσκευασίας στα συσκευασμένα τρόφιμα (10 mg/dm^2 ή 60 mg/kg).

Το Synoptic Document N.7 της Επιτροπής της Ευρωπαϊκής Ένωσης είναι ένα προσχέδιο της προσωρινής λίστας των μονομερών και προσθέτων που χρησιμοποιούνται στην παρασκευή των πλαστικών και επιστρώσεων που πρόκειται να έλθουν σε επαφή με τα τρόφιμα. Εκτός από την ονομασία και άλλα χαρακτηριστικά των ενώσεων περιέχει περιορισμούς, παρατηρήσεις, μέγιστες επιτρεπόμενες ποσότητες, ανώτατα όρια ειδικής μεταφοράς κτλ.

Στον Πίνακα 2 δίνονται συνοπτικά οι Οδηγίες που έχουν ψηφιστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Synoptic Document N.7, McGuinness, 1988, Rossi, 1988, Roberts, 1988; Rossi, 1993, Export Packaging, 1995, Tice, 1992, Ashby, 1994, Tice, 1988).



Πίνακας 2. Οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης που αφορούν τη συσκευασία τροφίμων και των προσθέτων.

76/893/EE	Αρχική Οδηγία - Γενικές πληροφορίες για υλικά και αντικείμενα που πρόκειται να έλθουν σε επαφή με τα τρόφιμα
86/C124/07	Τροποποίηση και συμπλήρωση της διαρθρωτικής οδηγίας του 1976
78/142/EE	Όρια μονομερούς βινυλοχλωριδίου (VCM) Μέγιστο περιεχόμενο του VCM στα αντικείμενα και υλικά 1ppm Μέγιστη μετανάστευση του VCM στα τρόφιμα 0.01ppm Επιλογή της μεθόδου για ανάλυση: Headspace ανάλυση
80/590/EE	Περιγραφή των συμβόλων που χρησιμοποιούνται στη συσκευασία τροφίμων
80/766/EE	Μέθοδος ανάλυσης του μονομερούς βινυλοχλωριδίου στα πλαστικά
81/432/EE	Μέθοδος ανάλυσης του μονομερούς βινυλοχλωριδίου στα τρόφιμα
82/711/EE	Πλαστικά: βασικοί κανόνες για έλεγχο της μετανάστευσης ♦ Αποδοχή της θετικής λίστας συμπληρωμένη με ειδική και ολική μετανάστευση ♦ Επιλογή και αποδοχή μεθόδου για τον προσδιορισμό της μετανάστευσης των συστατικών των πλαστικών στα τρόφιμα ♦ Βασικοί κανόνες για τη χρήση προσομοιωτών και συνθήκες ελέγχου μετανάστευσης
83/229/EE	Περιβλήματα αναγεννημένης κυτταρίνης ♦ Θετική λίστα συστατικών ♦ Περιορισμός στην αναλογία των παραπάνω συστατικών (%)
84/500/EE	Κεραμικά αντικείμενα. Εκχύλιση μολύβδου και καδμίου από τα κεραμικά
85/572/EE	Κατάλογος προσομοιωτών για τον έλεγχο της μετανάστευσης
86/388/EE	Τροποποίηση της Οδηγίας 83/299/EE
86/572/EE	Υλικά περιβλημάτων αναγεννημένης κυτταρίνης - Τροποποίηση των περιορισμών
89/109/EE	Προσέγγιση των νομοθεσιών των κρατών μελών σχετικά με υλικά και αντικείμενα που πρόκειται να έλθουν σε επαφή με τα τρόφιμα
90/128/EE	Λίστα μονομερών και άλλων ενώσεων που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή των πλαστικών Όριο ολικής μετανάστευσης 10mg/dm ² ή 60mg/kg
92/15/EE	Τροποποίηση της Οδηγίας 83/229
92/39/EE	1 ^η τροποποίηση της Οδηγίας 90/128/EE
93/8/EE	1 ^η τροποποίηση της Οδηγίας 82/711/EE
93/9/EE	2 ^η τροποποίηση της Οδηγίας 90/128/EE
93/10/EE	Υλικά από αναγεννημένη κυτταρίνη
93/111/EE	Τροποποίηση της Οδηγίας 93/10/EE
95/3/EE	3 ^η τροποποίηση της Οδηγίας 90/128/EE



1.27. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΗΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ

Η ολική μεταφορά των προσθέτων υπολογίζεται από τη διαφορά βάρους του πλαστικού πριν και μετά το τέλος του πειράματος μεταφοράς. Χρησιμοποιούνται διάφοροι προσομοιωτές τροφίμων (απεσταγμένο νερό, 3% οξικό οξύ, 8%, 10% και 50% αλκοολικά διαλύματα και βρώσιμα λάδια), ενώ το υλικό έρχεται σε επαφή με τον προσομοιωτή συνήθως για 10 μέρες στους 40°C, οι οποίες αντιστοιχούν κατά προσέγγιση σε 6 μήνες πραγματικής μεταφοράς στους 25°C. Πολλές φορές το βάρος του πλαστικού μετά το πείραμα μεταφοράς είναι μεγαλύτερο από το βάρος του πριν το πείραμα μεταφοράς οδηγώντας σε αρνητικές τιμές μεταφοράς. Έτσι η ολική μεταφορά (GM) υπολογίζεται από τον τύπο:

$$GM = \frac{W_1 - W_2 + F}{S} \quad (18)$$

όπου W_1 =το βάρος του πλαστικού πριν την επαφή με τον προσομοιωτή

W_2 = το βάρος του πλαστικού μετά την επαφή με τον προσομοιωτή

F = το ποσό του υγρού που απορροφάται από το πλαστικό, και

S = η επιφάνεια του πλαστικού.

Οι μέθοδοι προσδιορισμού της ολικής μεταφοράς είναι οι εξής (Crosby, 1981):

1. **Μέθοδος της E.E.:** Χρησιμοποιείται ως προσομοιωτής το ελαιόλαδο και το ποσό ελαιολάδου που έχει προσροφηθεί προσδιορίζεται αεριοχρωματογραφικά, υπολογίζοντας τον μεθυλεστέρα του ελαϊκού οξέος. Εσωτερικό πρότυπο χρησιμοποιείται το αντίστοιχο τριγλυκερίδιό του.
2. **Μέθοδος Pallière:** Ως προσομοιωτής χρησιμοποιείται ηλιέλαιο και το ποσό του προσροφημένου ελαίου προσδιορίζεται ιωδομετρικά. Η μέθοδος είναι γρήγορη και απλή αλλά δεν μπορεί να εφαρμοστεί για κορεσμένα λάδια ή τριγλυκερίδια.
3. **Μέθοδος Van Battum & Rijk:** Ως προσομοιωτής χρησιμοποιείται το HB 307 και το προσροφημένο HB 307 προσδιορίζεται αεριοχρωματογραφικά με προσδιορισμό του μεθυλεστέρα του λαυρικού οξέος (το κυριότερο λιπαρό οξύ του HB 307) και χρήση του υδροκιναμμωνικού οξέος ως εσωτερικό πρότυπο.



4. **Μέθοδος Koch & Kröhn:** Και εδώ χρησιμοποιείται το HB 307 ως προσομοιωτής και με αέρια χρωματογραφία προσδιορίζεται το τριγλυκερίδιο C₃₆. Ως εσωτερικό πρότυπο χρησιμοποιείται το τριγλυκερίδιο του ενδεκανικού οξέος.
5. **Μέθοδος Figge:** Χρησιμοποιείται ως προσομοιωτής το HB 307 το οποίο έχει σημανθεί ραδιενεργά με ¹⁴C. Το προσροφημένο HB 307 εκχυλίζεται και μετρείται ραδιομετρικά.
6. **Μέθοδος Rossi και συν.:** Ως προσομοιωτής χρησιμοποιείται το ηλιέλαιο και το προσροφημένο λάδι μετρείται με αέρια χρωματογραφία με υπολογισμό του λινελαϊκού οξέος.

Έχουν ακόμη χρησιμοποιηθεί ως προσομοιωτές φοινικέλαιο και ελαιόλαδο και το προσροφημένο λάδι προσδιορίζεται αεριοχρωματογραφικά μετά από μετατροπή του εκχυλίσματος σε μεθυλοπαράγωγα ή παράγωγα του πυριτίου. Επίσης χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτομετρία UV για τη μελέτη της συνολικής μεταφοράς (Lox και συν., 1988).



I.28. ANTIKEIMENO ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Η παρούσα διατριβή μελετά τη μεταφορά των πλαστικοποιητών διοκτυλοαδιτικού εστέρα (DOA) και ακετυλοτριβουτυλοκιτρικού εστέρα (ATBC) από μεμβράνες PVC και P(VdC/VC) σε προσομοιωτές τροφίμων και τρόφιμα.

• Ειδικότερα:

- α) Μελετάται η μεταφορά των δύο πλαστικοποιητών από τις αντίστοιχες μεμβράνες σε ελαιόλαδο κατά τη θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων στην μεσαία και πλήρη ισχύ, σε συνάρτηση με το χρόνο θέρμανσης.
- β) Μελετάται η μεταφορά των δύο πλαστικοποιητών από τις αντίστοιχες μεμβράνες σε απεσταγμένο νερό κατά τη θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων στην μεσαία και πλήρη ισχύ, σε συνάρτηση με το χρόνο θέρμανσης.
- γ) Μελετάται η μεταφορά των δύο πλαστικοποιητών σε αλεσμένο κρέας που περιέχει διαφορετικά ποσοστά λίπους (3%, 12%, 30% και 55%) κατά τη θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων στη μεσαία και πλήρη ισχύ, σε συνάρτηση με το χρόνο θέρμανσης.
- δ) Μελετάται η μεταφορά των δύο πλαστικοποιητών σε τρόφιμα (λουκάνικα τύπου Φραγκφούρτης και πίτσα) κατά τη θέρμανση σε συμβατικό φούρνο, και σε φούρνο μικροκυμάτων με ή χωρίς τη χρήση susceptor.



II.1. ΥΛΙΚΑ

Για τα πειράματα μεταφοράς χρησιμοποιήθηκαν δύο μεμβράνες:

1. Η μεμβράνη PVC, MX-B LM stretch πάχους 15μm, με πλαστικοποιητή τον DOA σε ποσοστό 28,3% κ.β. η οποία αγοράστηκε από την Borden, Chemical Division, N. Andover, Mass., USA.
2. Η μεμβράνη P(VdC/VC) (Saran) πάχους 13μm με πλαστικοποιητή τον ATBC σε ποσοστό 4,9% κ.β. η οποία αγοράστηκε από την Dow, Indianapolis, Ind., USA.

• Πλαστικοποιητής DOA αναλυτικού βαθμού αγοράστηκε από την Fluka AG Buchs, Switzerland. Πλαστικοποιητής ATBC αναλυτικού βαθμού προμηθεύθηκε από τη Unitex, Greensboro, N.C., USA.

Αναλυτικού βαθμού 2-αιθυλ-εξανόλη-1 αγοράστηκε από την Merck, Dramstadt, Germany. Αναλυτικού βαθμού βουτανόλη προμηθεύθηκε από την Mallinckrodt, St. Louis, Mo., USA.

Οι προσομοιωτές και τα τρόφιμα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ελαιόλαδο, απεσταγμένο νερό, άπαχο βοδινό κρέας, ζωικό λίπος, πίτσα και λουκάνικα τύπου Φραγκφούρτης. Το ελαιόλαδο, το κρέας, το λίπος, η πίτσα και τα λουκάνικα αγοράστηκαν από τοπικό πολυκατάστημα.

Σύμφωνα με τις οδηγίες της Ε.Ε. χρησιμοποιήθηκε το ελαιόλαδο ως προσομοιωτής λιπαρών τροφίμων και το απεσταγμένο νερό ως προσομοιωτής των υδατικών τροφίμων.

Πριν γίνουν τα πειράματα μεταφοράς σε δείγματα των τροφίμων και των προσομοιωτών έγινε έλεγχος παρουσίας του κάθε πλαστικοποιητή στα δείγματα αυτά.



II.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΩΝ DOA ΚΑΙ ATBC ΑΠΟ MEMBRANES PVC ΚΑΙ SARAN ΣΕ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΤΕΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ.

II.2.1. Ποσοτικός προσδιορισμός πλαστικοποιητή στην πλαστική μεμβράνη.

5gr μεμβράνης υποβλήθηκαν σε συνεχή εκχύλιση Soxhlet με διαλύτη διαιθυλαιθέρα για 6 ώρες. Μετά την εξάτμιση του διαλύτη η προζυγισμένη σφαιρική φιάλη έμεινε για 1 ώρα στους 105°C. Στη συνέχεια, η φιάλη ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ζυγίζεται. Η διαδικασία θέρμανσης - ψύξης - ζύγισης της σφαιρικής επαναλήφθηκε μέχρι λήψης σταθερού βάρους αυτής. Από τη διαφορά βάρους της σφαιρικής πριν και μετά την εκχύλιση και το αρχικό βάρος της μεμβράνης υπολογίστηκε το % ποσοστό του κάθε πλαστικοποιητή στην αντίστοιχη μεμβράνη.

Μετά τον ποσοτικό προσδιορισμό των πλαστικοποιητών στις αντίστοιχες μεμβράνες μία σταγόνα του υγρού δείγματος πλαστικοποιητή τοποθετήθηκε σε πλακίδια NaCl και ελήφθησαν φάσματα IR των δύο πλαστικοποιητών που εκχυλίσθηκαν από τις μεμβράνες PVC και Saran με φασματοφωτόμετρο IR (Perkin Elmer 783). Επίσης με τον ίδιο τρόπο ελήφθησαν τα φάσματα IR των προτύπων πλαστικοποιητών DOA και ATBC για την ταυτοποίηση των πλαστικοποιητών που υπήρχαν στις αντίστοιχες μεμβράνες.

II.2.2. Πείραμα μεταφοράς σε ελαιόλαδο.

100 ml ελαιολάδου τοποθετήθηκαν σε γυάλινο τρυβλίο Petri και καλύφθηκαν με μεμβράνη συνολικής επιφάνειας επαφής 0,95dm². Η επαφή ήταν επαφή μιας πλευράς (one side contact). Στη συνέχεια τα δείγματα θερμάνθηκαν για 2, 4, 6, 8, 10, 15 και 20min σε φούρνο μικροκυμάτων στην πλήρη ισχύ (~700W). Επίσης, πραγματοποιήθηκε θέρμανση όμοιων δειγμάτων για 2, 4, 6, 8, 10, 15 και 20min σε φούρνο μικροκυμάτων στη μεσαία ισχύ (~400W). Όμοια δείγματα κρατήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (20°C) για τους ίδιους χρόνους όπως παραπάνω. Όλα τα πειράματα έγιναν εις τριπλούν και τα δηλούμενα αποτελέσματα αποτελούν το μέσο όρο των τριών τιμών.

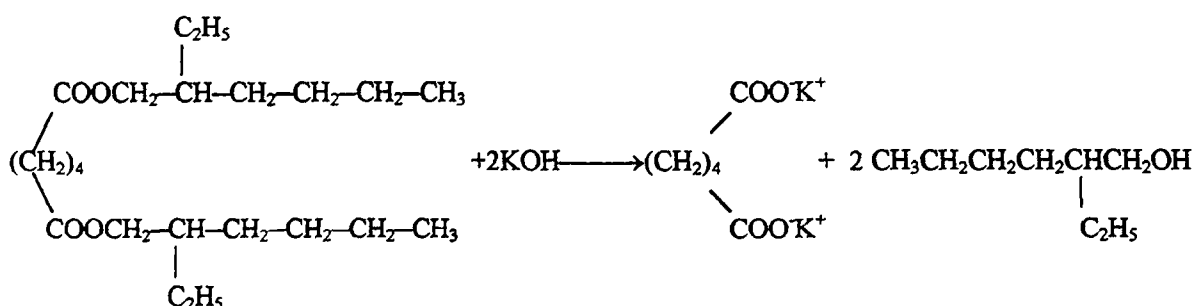


Αμέσως μετά το τέλος της θέρμανσης, η μεμβράνη που είχε έρθει σε επαφή με το τρόφιμο απομακρύνθηκε και θερμομετρήθηκε το δείγμα ελαιολάδου με απλό υδραργυρικό θερμόμετρο για να υπάρξει μια ενδεικτική θερμοκρασία των δειγμάτων στους διαφορετικούς χρόνους θέρμανσης.

II.2.3. Ανάλυση των πλαστικοποιητών στο ελαιόλαδο.

II.2.3.1. Πλαστικοποιητής DOA

5ml ελαιολάδου σαπωνοποιήθηκαν με 40ml μεθανολικού διαλύματος KOH 2N για 3 ώρες. Κατά τη σαπωνοποίηση ο πλαστικοποιητής διασπάται στο αντίστοιχο οξύ και αλκοόλη σύμφωνα με την αντίδραση:



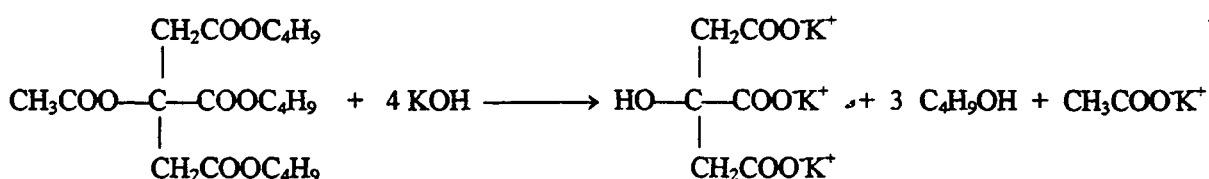
Ο πλαστικοποιητής DOA διασπάται στο αδιπτικό οξύ και την 2-αιθυλεξανόλη. Στη συνέχεια μπορεί να προσδιοριστεί το οξύ ή η αλκοόλη. Στην παρούσα μελέτη έγινε προσδιορισμός της αλκοόλης, δηλ. της 2-αιθυλο-εξανόλης-1. Μετά την απομάκρυνση της μεθανόλης με περιστροφικό εξατμιστήρα κενού το σαπωνοποιημένο δείγμα οξυνίστηκε με HCl (1:1v/v) και προστέθηκαν περίπου 50ml νερού. Με την οξύνιση επιτυγχάνεται η διάσπαση των σχηματιζόμενων σαπώνων οι οποίοι παρεμποδίζουν την απόσταξη που ακολουθεί λόγω του έντονου αφρισμού τους. Ακολούθησε απόσταξη μεθ' υδρατμών μέχρι τη συλλογή 200ml αποστάγματος μέσα στο οποίο περιέχεται η αλκοόλη που προήλθε από την διάσπαση του πλαστικοποιητή. Το απόσταγμα αλκαλοποιήθηκε με Na₂CO₃ 10% w/v έτσι ώστε το pH να γίνει ~9. Με την προσθήκη του Na₂CO₃ τα συναποστάζοντα λιπαρά οξέα μετατρέπονται σε ανθρακικά άλατα τα οποία δεν μεταφέρονται στη στοιβάδα του διαιθυλαιθέρα κατά την εκχύλιση που ακολουθεί και διευκολύνεται η αεριοχρωματογραφική



ανάλυση του δείγματος. Στη συνέχεια το αλκαλικό απόσταγμα εκχυλίστηκε 4 φορές με 50 ml διαιθυλαιθέρα. Τα αιθερικά εκχυλίσματα συνενώθηκαν και έμειναν όλη τη νύχτα με άνυδρο Na_2SO_4 για ξήρανση. Το αιθερικό εκχύλισμα διηθήθηκε για να απομακρυνθεί το Na_2SO_4 και ο αιθέρας εξατμίστηκε με περιστροφικό εξατμιστήρα κενού. Το υπόλειμμα επαναδιαλύθηκε σε 5ml CS_2 και αναλύθηκε με αέριο χρωματογράφο.

II.2.3.2. Πλαστικοποιητής ATBC

5ml ελαιολάδου σαπωνοποιήθηκαν με 5g KOH για 6min. Η μέθοδος σαπωνοποίησης του πλαστικοποιητή DOA, που περιγράφεται στην παράγραφο II.2.3.1., τροποποιήθηκε στην περίπτωση αυτή, γιατί η ανάκτηση της μεθόδου ήταν μικρή (κατά μέσο όρο 50%). Έτσι, αντί της χρήσης μεθανολικού διαλύματος KOH 2N, χρησιμοποιήθηκε στερεό KOH. Με αυτό τον τρόπο η θερμοκρασία σαπωνοποίησης αυξήθηκε στους 140°C συγκρινόμενη με τους 70°C που εφαρμόστηκαν κατά τη σαπωνοποίηση με μεθανολικό διάλυμα KOH 2N. Η σαπωνοποίηση ολοκληρώθηκε σε 6 λεπτά και η ανάκτηση μεθόδου αυξήθηκε κατά μέσο όρο στο 66%. Κατά τη σαπωνοποίηση ο πλαστικοποιητής διασπάται στο αντίστοιχο οξύ και αλκοόλη σύμφωνα με την αντίδραση:



Ο πλαστικοποιητής ATBC διασπάται σε κιτρικό οξύ και βουτανόλη-1. Στη συνέχεια η πορεία ανάλυσης είναι ακριβώς η ίδια με αυτή που ακολουθήθηκε για την ανάλυση του πλαστικοποιητή DOA στο ελαιόλαδο. Και στην περίπτωση αυτή προσδιορίστηκε η αντίστοιχη αλκοόλη, δηλ. η βουτανόλη-1, με αεριοχρωματογραφική μέθοδο.



II.2.4. Πείραμα μεταφοράς σε απεσταγμένο νερό.

Σε γυάλινο δοχείο σχήματος ορθογωνίου παραλληλεπιπέδου τοποθετήθηκαν 200ml απεσταγμένου νερού και εμβαπτίστηκε η μεμβράνη συνολικής επιφάνειας επαφής $1,89\text{dm}^2$ (επαφή δύο πλευρών). Στην προκειμένη περίπτωση δεν χρησιμοποιήθηκε τρυβλίο Petri για την τοποθέτηση του δείγματος λόγω της απώλειας του δείγματος νερού από το σκεύος εξαιτίας του έντονου βρασμού του και της δυσκολίας επαφής της μεμβράνης με τον προσομοιωτή. Στη συνέχεια τα δείγματα θερμάνθηκαν για 2, 3, 4, 6 και 8 min σε φούρνο μικροκυμάτων στην πλήρη ισχύ ($\sim 700\text{W}$). Μετά τα 8min δεν έγινε δειγματοληψία, επειδή ο όγκος του δείγματος ελαττώθηκε σημαντικά εξαιτίας του έντονου βρασμού. Όμοια δείγματα θερμάνθηκαν για 2, 3, 4, 6, 8, 10, 15 και 20 min σε φούρνο μικροκυμάτων στη μεσαία ισχύ ($\sim 400\text{W}$). Επίσης, όμοια δείγματα κρατήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (20°C) στους ίδιους χρόνους όπως παραπάνω. Όλα τα πειράματα έγιναν εις τριπλούν.

Αμέσως μετά το τέλος του πειράματος η μεμβράνη απομακρύνθηκε από το δείγμα που θερμομετρήθηκε με απλό υδραργυρικό θερμόμετρο.

II.2.5. Ανάλυση των πλαστικοποιητών στο απεσταγμένο νερό.

Οι πορείες ανάλυσης των πλαστικοποιητών είναι οι ίδιες με τις παραπάνω, με τη διαφορά ότι δεν πραγματοποιήθηκαν τα στάδια της απόσταξης μεθ' υδρατμών λόγω της φύσης του δείγματος (νερό) οπότε δεν απαιτείται απομάκρυνση της αντίστοιχης αλκοόλης από τα άλλα συστατικά του δείγματος.

II.2.6. Αεριοχρωματογραφική ανάλυση.

II.2.6.1. Αεριοχρωματογραφικές συνθήκες για την ανάλυση της 2-αιθυλεξανόλης-1.

Συσκευή: Αέριος χρωματογράφος Varian 3700 με διπλό ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (F.I.D.)

Στήλη: Αλουμινίου, μήκους 1.90m και εξωτερικής διαμέτρου 6.35mm ($1/4''$ της ίντσας). Η στατική φάση ήταν 10% SE-30 σε αδρανές υπόστρωμα Anachrom ABS, 60-80 Mesh.



Θερμοκρασίες: στήλης 165°C
εγχυτή 220°C
ανιχνευτή 220°C

II.2.6.2. Αεριοχρωματογραφικές συνθήκες για την ανάλυση της βοουτανόλης-1.

Συσκευή: Αέριος χρωματογράφος Varian 3700 με διπλό ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (F.I.D.)

Στήλη: Ανοξειδωτου χάλυβα, μήκους 1m και εξωτερικής διαμέτρου 3.175mm (1/8" της ίντσας). Η στατική φάση ήταν 10% Carbowax σε αδρανές υπόστρωμα Supelcoport, 80-100 Mesh.

Θερμοκρασίες: στήλης 65°C
εγχυτή 200°C
ανιχνευτή 220°C

Η ποσοτική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια πρότυπης καμπύλης.

Επίσης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα για τον προσδιορισμό του συντελεστή ανάκτησης της μεθόδου για κάθε πλαστικοποιητή σε κάθε υπόστρωμα. Σε δείγματα ελαιολάδου και απεσταγμένου νερού προστέθηκαν γνωστές ποσότητες πλαστικοποιητή DOA και ATBC και ακολουθήθηκαν οι αντίστοιχες παραπάνω πορείες ανάλυσής για κάθε πλαστικοποιητή στο αντίστοιχο τροφικό προσομοιωτή.



II.3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΩΝ DOA ΚΑΙ ATBC ΑΠΟ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ PVC ΚΑΙ SARAN ΣΕ ΑΛΕΣΜΕΝΟ ΚΡΕΑΣ ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΛΙΠΟΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ.

II.3.1. Προετοιμασία των δειγμάτων αλεσμένου κρέατος.

Σε κρεατομηχανή οικιακής χρήσης αλέστηκε "άπαχο" μοσχαρίσιο κρέας και λίπος.

• 50g άπαχου κρέατος αναμίχθηκε με ίσο βάρος άνυδρου Na_2SO_4 (για την απομάκρυνση της υγρασίας) και εκχυλίστηκε με εξάνιο σε συσκευή συνεχούς εκχύλισης Soxhlet για 6 ώρες, οπότε απομακρύνθηκε το λίπος του κρέατος. Στη συνέχεια απομακρύνθηκε το εξάνιο και η προζυγισμένη σφαιρική έμεινε στους 105°C για 1 ώρα. Η σφαιρική ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ζυγίζεται. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται μέχρι σταθερού βάρους. Από τη διαφορά βάρους της σφαιρικής πριν και μετά την εκχύλιση και του αρχικού βάρους του δείγματος υπολογίστηκε η % λιποπεριεκτικότητα του δείγματος. Το άπαχο κρέας περιείχε 3% λίπος.

Στη συνέχεια αναμίχθηκε άπαχο κρέας με ζωικό λίπος σε διαφορετικές αναλογίες ώστε να ληφθούν τελικά δείγματα αλεσμένου κρέατος με λιποπεριεκτικότητες 12%, 30% και 55%. Οι % λιποπεριεκτικότητες των τελικών δειγμάτων επιβεβαιώθηκαν με συνεχή εκχύλιση Soxhlet όπως περιγράφηκε προηγούμενα.

II.3.2. Πείραμα μεταφοράς σε αλεσμένο κρέας.

Δείγματα αλεσμένου κρέατος σε σχήμα μπιφτεκιού διαμέτρου 6cm και βάρους περίπου 40g τυλίχθηκαν με κάθε μεμβράνη συνολικής επιφάνειας επαφής $0,75 \text{ dm}^2$. Η επαφή ήταν μιας πλευράς (one side contact). Τα δείγματα θερμάνθηκαν σε φούρνο μικροκυμάτων στην πλήρη ισχύ ($\sim 700\text{W}$) για 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3 και 4 min. Όμοια δείγματα κρατήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (20°C) για τους ίδιους χρόνους. Όλα τα πειράματα έγιναν εις τριπλούν.

Αμέσως μετά το τέλος του πειράματος η μεμβράνη απομακρύνθηκε από το δείγμα που θερμομετρήθηκε με απλό υδραργυρικό θερμόμετρο.



II.3.3. Ανάλυση των πλαστικοποιητών στο αλεσμένο κρέας.

II.3.3.1. Πλαστικοποιητής DOA

Το δείγμα του αλεσμένου κρέατος αναμίχθηκε με άνυδρο Na_2SO_4 και υποβλήθηκε σε συνεχή εκχύλιση Soxhlet με εξάνιο για 6 ώρες. Με τον τρόπο αυτό απομακρύνθηκε το λίπος μέσα στο οποίο έχει μεταφερθεί ο πλαστικοποιητής. Ακολούθησε απομάκρυνση του εξανίου σε περιστροφικό εξατμιστήρα κενού και ακολουθήθηκε σε γενικές γραμμές η ίδια πορεία που αναφέρθηκε στην ανάλυση του πλαστικοποιητή DOA στο ελαιόλαδο. Η μόνη διαφορά αφορά την ποσότητα του μεθανολικού διαλύματος KOH 2N η οποία διαφοροποιείται ανάλογα με τη λιποπεριεκτικότητα του δείγματος. Στο αλεσμένο κρέας με λιποπεριεκτικότητα 3%, 12%, 30% και 55% χρησιμοποιήθηκαν 10 ml, 40 ml, 100 ml και 180 ml μεθανολικού διαλύματος KOH 2N αντίστοιχα.

II.3.3.2. Πλαστικοποιητής ATBC

Το δείγμα του αλεσμένου κρέατος αναμίχθηκε με άνυδρο Na_2SO_4 και υποβλήθηκε σε συνεχή εκχύλιση Soxhlet με εξάνιο για 6 ώρες. Με τον τρόπο αυτό απομακρύνθηκε το λίπος μέσα στο οποίο έχει μεταφερθεί ο πλαστικοποιητής. Ακολούθησε απομάκρυνση του εξανίου σε περιστροφικό εξατμιστήρα κενού και ακολουθήθηκε σε γενικές γραμμές η ίδια πορεία που αναφέρθηκε στην ανάλυση του πλαστικοποιητή ATBC στο ελαιόλαδο. Η μόνη διαφορά αφορά την ποσότητα του KOH η οποία διαφοροποιείται ανάλογα με τη λιποπεριεκτικότητα του δείγματος. Στο αλεσμένο κρέας με λιποπεριεκτικότητα 3%, 12%, 30% και 55% χρησιμοποιήθηκαν 1.5g, 6g, 12g και 22g στερεού KOH αντίστοιχα.



II.3.4. Αεριοχρωματογραφική ανάλυση

Οι αντίστοιχες αλκοόλες που προέρχονται από τη σαπωνοποίηση των πλαστικοποιητών DOA και ATBC προσδιορίστηκαν με αέρια χρωματογραφία με τις ίδιες συνθήκες που αναφέρθηκαν στην παράγραφο II.2.6.

Επίσης πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσδιορισμού του συντελεστή ανάκτησης της μεθόδου στο αλεσμένο κρέας με προσθήκη γνωστών ποσοτήτων πλαστικοποιητών DOA και ATBC σε αλεσμένο κρέας με διάφορες λιποπεριεκτικότητες ακολουθώντας την αντίστοιχη πορεία ανάλυσης που περιγράφηκε προηγούμενα.



II.4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΩΝ DOA ΚΑΙ ATBC ΑΠΟ MEMBRANES PVC ΚΑΙ SARAN ΣΕ ΠΙΤΣΑ ΚΑΙ ΛΟΥΚΑΝΙΚΑ ΤΥΠΟΥ ΦΡΑΝΚΦΟΥΡΤΗΣ.

II.4.1. Προσδιορισμός περιεκτικότητας λίπους στην πίτσα και στα λουκάνικα

Δείγματα πίτσας και λουκάνικου, βάρους περίπου 30g, ομογενοποιήθηκαν σε οικιακό blender, αναμίχθηκαν με άνυδρο Na_2SO_4 ίδιου βάρους με το δείγμα και εκχυλίστηκαν με συνεχή εκχύλιση Soxhlet με διαλύτη εξάνιο για 6 ώρες. Μετά το τέλος της εκχύλισης το εξάνιο εξατμίστηκε σε περιστροφικό εξατμιστήρα κενού και η προζυγισμένη σφαιρική τοποθετήθηκε στους 105°C για μία ώρα. Στη συνέχεια η σφαιρική φιάλη ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ζυγίζεται. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται μέχρι σταθερού βάρους. Από τη διαφορά βάρους της σφαιρικής πριν και μετά την εκχύλιση και το αρχικό βάρος του τροφίμου υπολογίστηκε το % περιεχόμενο λίπος κάθε τροφίμου.

II.4.2. Πείραμα μεταφοράς σε πίτσα.

Κατεψυγμένα δείγματα τριγωνικού σχήματος, βάρους 45g περίπου, τυλίχθηκαν με τις δύο μεμβράνες και η συνολική επιφάνεια επαφής ήταν $1,4\text{ dm}^2$. Η επαφή ήταν μιας πλευράς (one side contact). Στη συνέχεια τα δείγματα θερμάνθηκαν:

1. Σε φούρνο μικροκυμάτων στην πλήρη ισχύ ($\sim 700\text{W}$) για 1,5 min.
2. Σε φούρνο μικροκυμάτων στην πλήρη ισχύ ($\sim 700\text{W}$) για 1 min με τη χρήση susceptor.
3. Σε συμβατικό προθερμασμένο φούρνο για 5 min στους 175°C .

Όμοια δείγματα κρατήθηκαν σε επαφή για τους αντίστοιχους χρόνους σε θερμοκρασία κατάψυξης (-18°C). Όλα τα πειράματα έγιναν εις τριπλούν.

Αμέσως μετά το τέλος του πειράματος η μεμβράνη απομακρύνθηκε από το δείγμα που θερμομετρήθηκε με απλό υδραργυρικό θερμόμετρο.



II.4.3. Ανάλυση των πλαστικοποιητών στην πίτσα.

II.4.3.1. Πλαστικοποιητής DOA

Το δείγμα της πίτσας ομογενοποιήθηκε σε οικιακό blender, αναμίχθηκε με άνυδρο Na_2SO_4 και υποβλήθηκε σε συνεχή εκχύλιση Soxhlet με διαλύτη εξάνιο για 6 ώρες. Με τον τρόπο αυτό γίνεται απομάκρυνση του λίπους του τροφίμου στο οποίο βρίσκεται ο πλαστικοποιητής. Μετά την εξάτμιση του εξανίου σε περιστροφικό εξατμιστήρα κενού ακολούθησε σαπωνοποίηση με 75ml μεθανολικού διαλύματος KOH 2N για 3 ώρες. Στη συνέχεια ακολουθήθηκε η ίδια πορεία με εκείνη που περιγράφεται στην παράγραφο II.2.3.1.

II.4.3.2. Πλαστικοποιητής ATBC

Το δείγμα της πίτσας ομογενοποιήθηκε σε οικιακό blender, αναμίχθηκε με άνυδρο Na_2SO_4 και υποβλήθηκε σε συνεχή εκχύλιση Soxhlet με διαλύτη εξάνιο για 6 ώρες. Με τον τρόπο αυτό γίνεται απομάκρυνση του λίπους του τροφίμου στο οποίο βρίσκεται ο πλαστικοποιητής. Μετά την εξάτμιση του εξανίου σε περιστροφικό εξατμιστήρα κενού ακολούθησε σαπωνοποίηση με 10g KOH για 6 min. Στη συνέχεια ακολουθήθηκε η ίδια πορεία με εκείνη που περιγράφεται στην παράγραφο II.2.3.2.

II.4.4. Πείραμα μεταφοράς σε λουκάνικα τύπου Φραγκφούρτης.

Δείγματα βάρους 35g περίπου τεμαχίστηκαν σε 10 κυλινδρικά κομμάτια, ύψους 1 cm και διαμέτρου 2 cm και τυλίχθηκαν με τις δύο μεμβράνες με συνολική επιφάνεια επαφής $0,92 \text{ dm}^2$. Η επαφή ήταν μιας πλευράς (one side contact). Στη συνέχεια τα δείγματα θερμάνθηκαν ως εξής:

1. Σε φούρνο μικροκυμάτων στην πλήρη ισχύ ($\sim 700\text{W}$) για 1,5 min.
2. Σε φούρνο μικροκυμάτων στην πλήρη ισχύ ($\sim 700\text{W}$) για 1 min με τη χρήση susceptor.
3. Σε συμβατικό προθερμασμένο φούρνο για 5min στους 175°C .

Όμοια δείγματα κρατήθηκαν σε επαφή για τους αντίστοιχους χρόνους σε θερμοκρασία ψύξης ($4-5^\circ\text{C}$). Όλα τα πειράματα έγιναν εις τριπλούν.



Αμέσως μετά το τέλος του πειράματος η μεμβράνη απομακρύνθηκε από το δείγμα που θερμομετρήθηκε με απλό υδραργυρικό θερμόμετρο.

II.4.5. Ανάλυση των πλαστικοποιητών στα λουκάνικα τύπου Φραγκφούρτης.

II.4.5.1. Πλαστικοποιητής DOA

Το δείγμα των λουκάνικων ομογενοποιήθηκε σε οικιακό blender, αναμίχθηκε με άνυδρο Na_2SO_4 και υποβλήθηκε σε συνεχή εκχύλιση Soxhlet με διαλύτη εξάνιο για 6 ώρες. Με τον τρόπο αυτό γίνεται απομάκρυνση του λίπους του τροφίμου στο οποίο βρίσκεται ο πλαστικοποιητής. Μετά την εξάτμιση του εξανίου σε περιστροφικό εξατμιστήρα κενού ακολούθησε σαπωνοποίηση με 75ml μεθανολικού διαλύματος KOH 2N για 3 ώρες. Στη συνέχεια ακολουθήθηκε η ίδια πορεία με εκείνη που περιγράφεται στην παράγραφο II.2.3.1.

II.4.5.2. Πλαστικοποιητής ATBC

Το δείγμα των λουκάνικων ομογενοποιήθηκε σε οικιακό blender, αναμίχθηκε με άνυδρο Na_2SO_4 και υποβλήθηκε σε συνεχή εκχύλιση Soxhlet με διαλύτη εξάνιο για 6 ώρες. Με τον τρόπο αυτό γίνεται απομάκρυνση του λίπους του τροφίμου στο οποίο βρίσκεται ο πλαστικοποιητής. Μετά την εξάτμιση του εξανίου σε περιστροφικό εξατμιστήρα κενού ακολούθησε σαπωνοποίηση με 11g KOH 2N για 6 min. Στη συνέχεια ακολουθήθηκε η ίδια πορεία με εκείνη που περιγράφεται στην παράγραφο II.2.3.2.

II.4.6. Αεριοχρωματογραφική ανάλυση.

Οι αντίστοιχες αλκοόλες που προέρχονται από τη σαπωνοποίηση των πλαστικοποιητών DOA και ATBC προσδιορίστηκαν με αέρια χρωματογραφία με τις ίδιες συνθήκες που αναφέρθηκαν στην παράγραφο II.2.6.

Επίσης πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσδιορισμού του συντελεστή ανάκτησης της μεθόδου στην πίτσα και τα λουκάνικα με προσθήκη γνωστών ποσοτήτων



πλαστικοποιητών DOA και ATBC σε δείγματα τροφίμων ακολουθώντας την αντίστοιχη πορεία ανάλυσης που περιγράφηκε προηγούμενα.

II.5.ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΓΙΑ ΤΗ ΛΗΨΗ ΦΑΣΜΑΤΩΝ IR.

Μετά το τέλος των πειραμάτων μεταφοράς οι μεμβράνες PVC και Saran απομακρύνθηκαν από τα δείγματα τροφίμων, πλύθηκαν με χλιαρό αραιό σαπυνοδιάλυμα και στη συνέχεια ξεπλύθηκαν με κρύο νερό έτσι ώστε να απομακρυνθεί το λίπος που είχε προσκολληθεί στη μεμβράνη. Στη συνέχεια ελήφθησαν φάσματα IR των μεμβρανών με φασματοφωτόμετρο IR (Perkin Elmer 783).

Επίσης ελήφθησαν φάσματα IR μεμβρανών «μαρτύρων» οι οποίες δεν είχαν έρθει σε επαφή με τρόφιμο ή προσομοιωτές, έτσι ώστε να συγκριθούν με τα φάσματα των μεμβρανών που θερμάνθηκαν σε φούρνο μικροκυμάτων με τα τρόφιμα και τους προσομοιωτές.



III. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

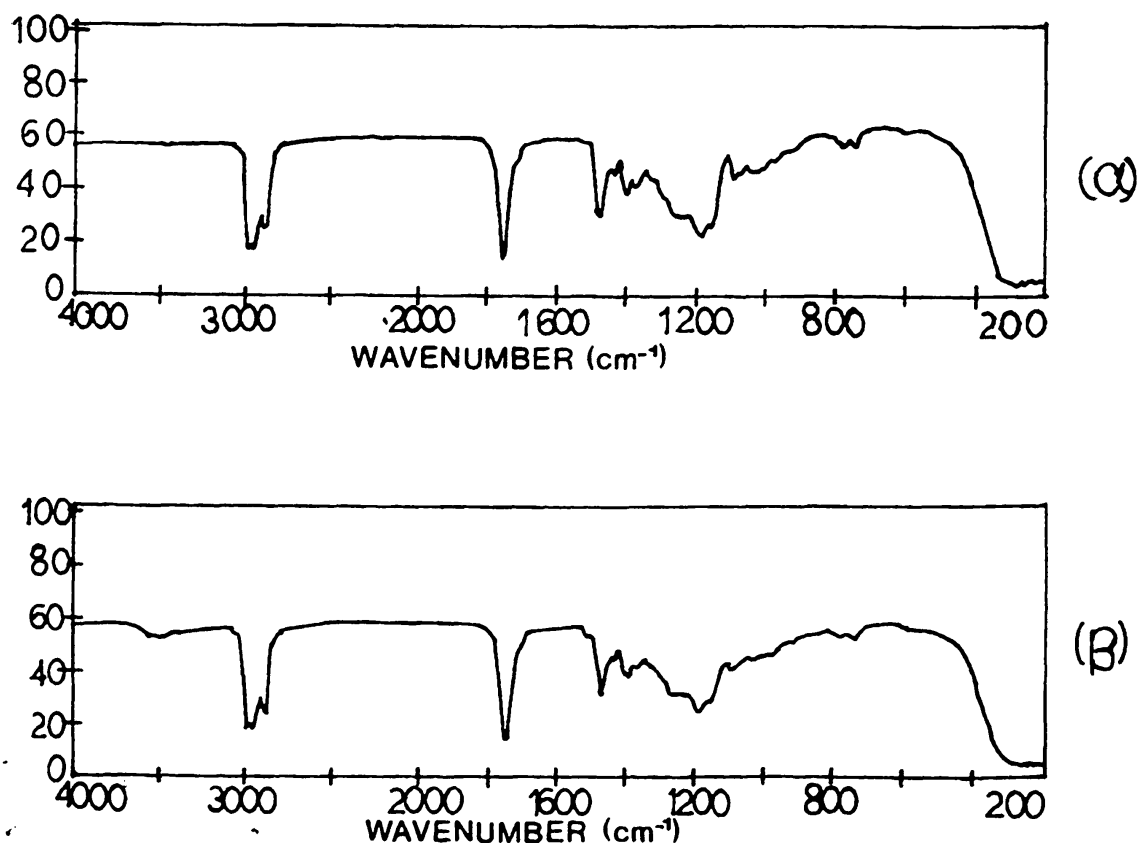


III.1. ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΥ ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΗ

- Όπως έχει αναφερθεί στην παράγραφο II.2.1., μετά την εκχύλιση του πλαστικοποιητή από τη μεμβράνη και τον υπολογισμό της περιεκτικότητάς του στη μεμβράνη λήφθηκε το φάσμα IR για να προσδιοριστεί η ταυτότητά του με τη βοήθεια του αντίστοιχου φάσματος IR πρότυπου πλαστικοποιητή.

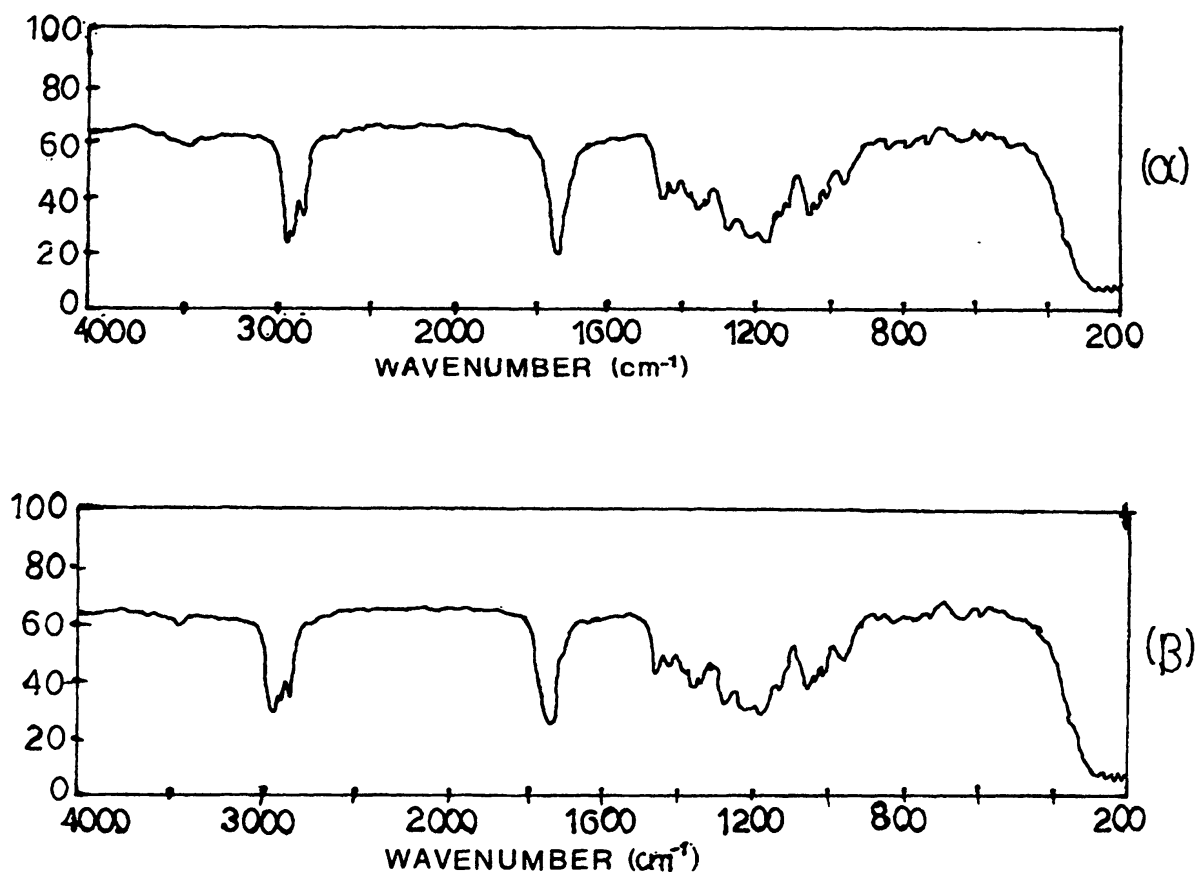
Στο σχήμα 13 δίνονται τα φάσματα IR του πρότυπου πλαστικοποιητή DOA και του εκχυλισμένου πλαστικοποιητή από τη μεμβράνη PVC. Στο σχήμα 14 δίνονται τα φάσματα IR του πρότυπου πλαστικοποιητή ATBC και του εκχυλισμένου πλαστικοποιητή από την μεμβράνη Saran.

Με τη σύγκριση των αντίστοιχων φασμάτων επιβεβαιώνεται ότι η μεμβράνη PVC περιέχει τον πλαστικοποιητή DOA και η μεμβράνη Saran τον πλαστικοποιητή ATBC.



Σχήμα 13: Φάσματα IR (α) του πρότυπου πλαστικοποιητή DOA και (β) του εκχυλισμένου πλαστικοποιητή της μεμβράνης PVC.



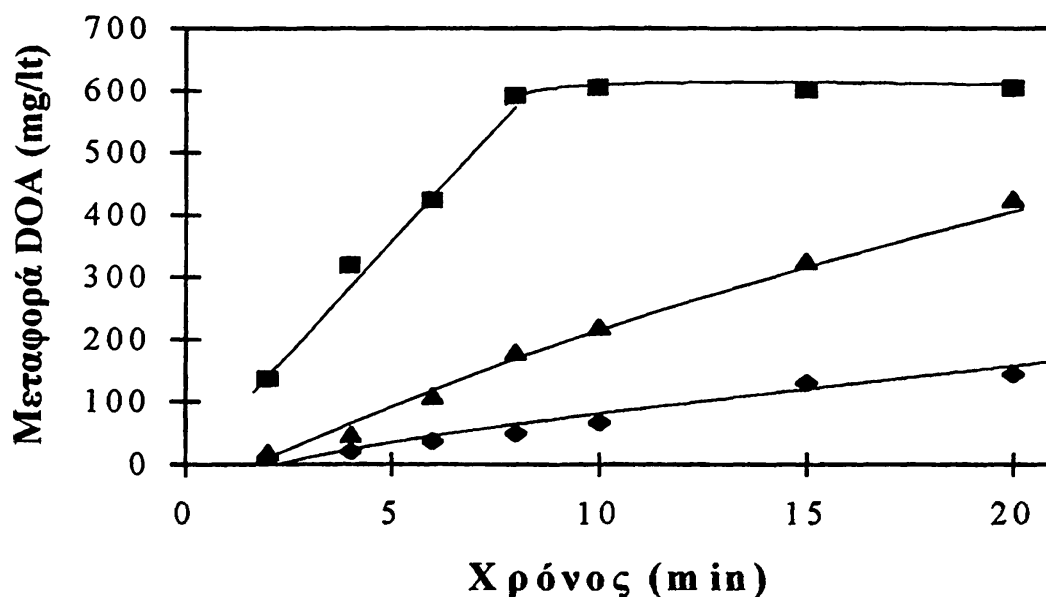


Σχήμα 14: Φάσματα IR (α) του πρότυπου πλαστικοποιητή ATBC και (β) του εκχλωρισμένου πλαστικοποιητή της μεμβράνης Saran.

III.2. ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΩΝ DOA ΚΑΙ ATBC ΑΠΟ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ PVC ΚΑΙ SARAN ΣΕ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΤΕΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ.

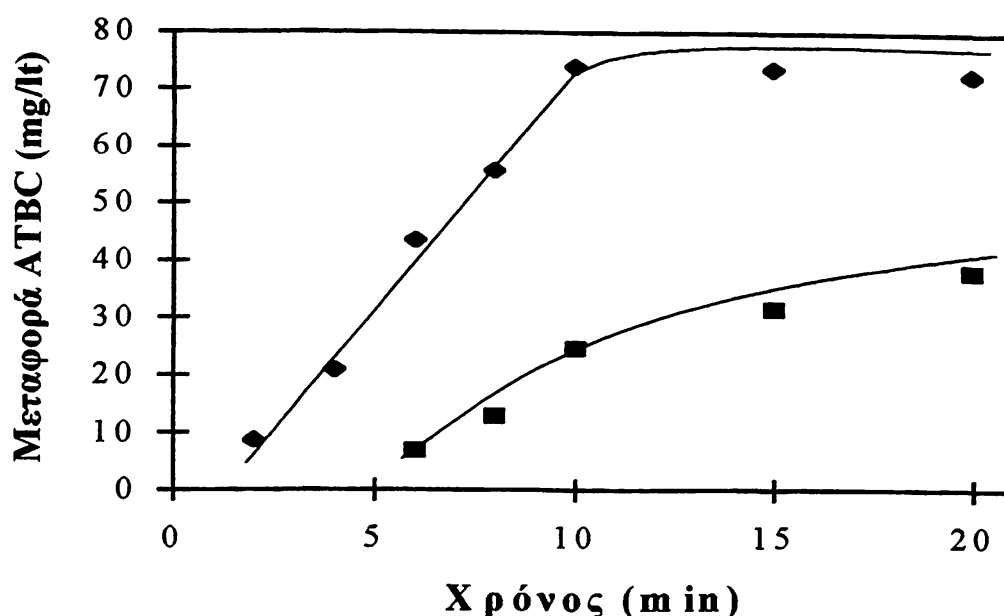
III.2.1. Μεταφορά των πλαστικοποιητών DOA και ATBC στο ελαιόλαδο.

Οι ανακτήσεις της μεθόδου προσδιορισμού των πλαστικοποιητών DOA και ATBC στο ελαιόλαδο ήταν 74,2% και 61,8% αντίστοιχα. Τα όρια ανίχνευσης των μεθόδων ήταν 2,0 mg/kg για τον DOA και 2,5 mg/kg για τον ATBC. Στα σχήματα 15 και 16 δίνονται τα ποσά του πλαστικοποιητή DOA και ATBC που μεταφέρθηκαν από τη μεμβράνη PVC και Saran, αντίστοιχα, στο ελαιόλαδο κατά τη θέρμανσή του σε φούρνο μικροκυμάτων στη μεσαία και πλήρη ισχύ συναρτήσει του χρόνου θέρμανσης.



Σχήμα 15: Μεταφορά του πλαστικοποιητή DOA από μεμβράνη PVC στο ελαιόλαδο κατά τη θέρμανση του σε φούρνο μικροκυμάτων α) (■) στην πλήρη ισχύ, β) (▲) στη μεσαία ισχύ και γ) (◆) μεταφορά του πλαστικοποιητή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.





Σχήμα 16: Μεταφορά του πλαστικοποιητή ATBC από μεμβράνη Saran στο ελαιόλαδο κατά τη θέρμανσή του σε φούρνο μικροκυμάτων α) (◆) στην πλήρη ισχύ και β) (■) στη μεσαία ισχύ.

Από τα σχήματα 15 και 16 προκύπτει ότι η μεταφορά των πλαστικοποιητών DOA και ATBC στο ελαιόλαδο εξαρτάται από το χρόνο θέρμανσης και την ισχύ του φούρνου μικροκυμάτων. Συγκεκριμένα κατά τη θέρμανση στην πλήρη ισχύ παρατηρείται ότι η μεταφορά των πλαστικοποιητών DOA και ATBC αυξάνεται με το χρόνο φτάνοντας σε ισορροπία μετά από 10 min θέρμανσης. Οι τιμές μεταφοράς μετά από τα 10 min θέρμανσης ήταν 604,6 mg DOA/l ελαιολάδου ή 63,6 mg DOA/dm² μεμβράνης PVC και 74,0 mg ATBC/l ελαιολάδου ή 7,8 mg/dm² μεμβράνης Saran. Κατά τη θέρμανση του ελαιολάδου στη μεσαία ισχύ η μεταφορά των δύο πλαστικοποιητών αυξάνεται με το χρόνο χωρίς να φτάνει σε ισορροπία ακόμη και μετά από 20 min θέρμανσης. Μετά από το χρόνο αυτό (20 min) η μεταφερόμενη ποσότητα ήταν 426,0 mg DOA/l ελαιολάδου ή 44,8mg DOA/dm² μεμβράνης PVC και 38,2 mg ATBC/l ελαιολάδου ή 4,0 mg ATBC/dm² μεμβράνης Saran. Μετά από 10 min θέρμανσης στη μεσαία ισχύ του φούρνου μικροκυμάτων το ποσό μεταφοράς των δύο πλαστικοποιητών ήταν πολύ μικρότερο από το αντίστοιχο ποσό μεταφοράς που

παρατηρήθηκε κατά τη θέρμανση στην πλήρη ισχύ (220,5 mg DOA/l ελαιολάδου ή 23,2 mg DOA/dm² μεμβράνης PVC και 24,6 mg ATBC/l ελαιολάδου ή 2,6 mg ATBC/dm² μεμβράνης Saran). Θα πρέπει ακόμη να σημειωθεί ότι παρατηρήθηκαν υψηλά ποσά μεταφοράς του DOA στα δείγματα ελαιολάδου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (22°C), δηλαδή 145,7 mg DOA/l ελαιολάδου ή 15,3 mg DOA/dm² μεμβράνης PVC μετά από 20 min, ενώ δεν ανιχνεύθηκε μεταφορά του πλαστικοποιητή ATBC στα δείγματα «μάρτυρες».

Οι τιμές μεταφοράς του πλαστικοποιητή DOA στο ελαιόλαδο κατά τη θέρμανσή του σε φούρνο μικροκυμάτων στη μεσαία και πλήρη ισχύ υπερβαίνουν τα 60 mg/kg ή 10 mg/dm², το οποίο είναι το ανώτατο όριο ολικής μεταφοράς που έχει τεθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Οδηγία 90/128/EE), σε όλους τους χρόνους θέρμανσης εκτός από την περίπτωση θέρμανσης για 2 και 4 min στη μεσαία ισχύ (18,3 mg/l ή 1,9 mg/dm² και 48,5 mg/l ή 5,1 mg/dm², αντίστοιχα). Όσον αφορά το προτεινόμενο ανώτατο όριο ειδικής μεταφοράς του DOA (SML) το οποίο είναι ίσο με 18 mg/kg (EU-Synoptic Document N.7, 1994), οι τιμές μεταφοράς του πλαστικοποιητή DOA στο ελαιόλαδο είναι πάνω από το προτεινόμενο όριο ακόμη και κατά τους μικρούς χρόνους θέρμανσης στη μεσαία ισχύ. Η μεταφορά του DOA στα δείγματα «μάρτυρες» ξεπέρασε το ανώτατο όριο ολικής μεταφοράς μετά από τα 15 min επαφής, ενώ ξεπέρασε το προτεινόμενο όριο ειδικής μεταφοράς του DOA μετά από τα 4 min επαφής.

Η μεταφορά του πλαστικοποιητή ATBC στο ελαιόλαδο κατά τη θέρμανση στη μεσαία και πλήρη ισχύ ήταν κάτω από το ανώτατο όριο ολικής μεταφοράς (60 mg/kg ή 10 mg/dm²) και μόνο μετά από τα 10 min θέρμανσης στην πλήρη ισχύ η μεταφορά του ATBC υπερβαίνει το ανώτατο όριο μεταφοράς (74,0 mg/l). Δεν έχει προταθεί ανώτατο όριο ειδικής μεταφοράς για τον ATBC αφού οι σχετικές έρευνες ακόμη συνεχίζονται.

Η μεταφορά του DOA είναι υψηλότερη από τη μεταφορά του ATBC προφανώς γιατί το ποσοστό του DOA στη μεμβράνη PVC (28,3%) είναι πολύ μεγαλύτερο από το ποσοστό του πλαστικοποιητή του πλαστικοποιητή ATBC στη μεμβράνη Saran (4,9%). Είναι όμως αξιοσημείωτο το γεγονός ότι παρατηρείται το ίδιο ποσοστό απώλειας των πλαστικοποιητών όταν η μεταφορά φτάνει στο σημείο ισορροπίας (μετά από 10 min θέρμανσης στην πλήρη ισχύ). Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 4 το 64,7% του πλαστικοποιητή DOA και το 65,5% του πλαστικοποιητή ATBC μεταφέρθηκαν στο ελαιόλαδο από τις αντίστοιχες μεμβράνες όταν η μεταφορά είχε φτάσει σε ισορροπία.



Πίνακας 4. % απώλειες των DOA και ATBC από τις μεμβράνες PVC και Saran αντίστοιχα στο ελαιόλαδο κατά τη θέρμανση στην πλήρη και μεσαία ισχύ του φούρνου μικροκυμάτων.

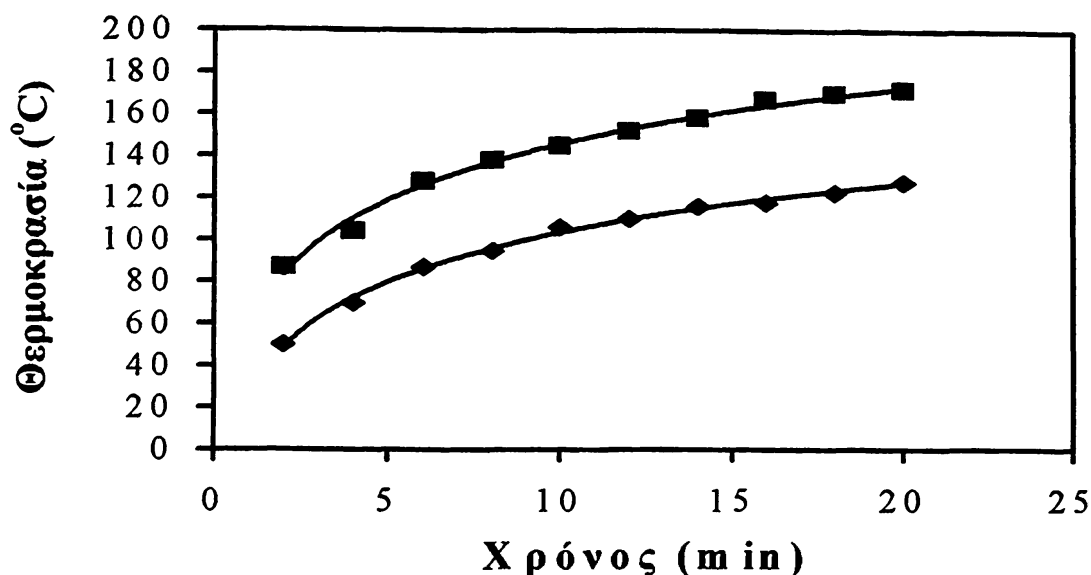
Χρόνος (min)	% απώλεια του DOA		% απώλεια του ATBC	
	στη μεσαία ισχύ	στην πλήρη ισχύ	στη μεσαία ισχύ	στην πλήρη ισχύ
2	2,0	14,7	*	7,7
4	5,2	34,4	*	18,5
6	11,7	45,3	6,0	38,6
8	19,3	63,4	11,8	49,5
10	23,6	64,7	21,8	65,6
15	35,0	64,3	28,1	65,4
20	45,6	64,7	33,8	64,5

* Μη ανιχνεύσιμα επίπεδα μεταφοράς του ATBC

Οι Bishop και συν. (1982) υπολόγισαν μια μέση τιμή μεταφοράς 21,2 mg DOA/20 ml φυτικού ελαίου (1.060 mg/l) μετά από 10 λεπτά θέρμανσης σε φούρνο μικροκυμάτων χωρίς να δίνουν άλλες λεπτομέρειες, όπως οι διαστάσεις των μεμβρανών που χρησιμοποιήθηκαν, το % ποσοστό του πλαστικοποιητή στη μεμβράνη, το πάχος του PVC, η ισχύς στην οποία θερμάνθηκε το δείγμα κτλ. Η τιμή αυτή είναι μεγαλύτερη από τις τιμές που αναφέρονται στην παρούσα εργασία (604,6 mg/l), όμως δεν είναι εύκολη η συσχέτιση των τιμών μεταφοράς των δύο μελετών επειδή δεν είναι πλήρως γνωστές οι πειραματικές συνθήκες των Bishop και συν.

Οι Castle και συν. (1990) μελέτησαν τη μεταφορά του πλαστικοποιητή ATBC σε τρόφιμα και προσομοιωτές κατά τη θέρμανσή τους σε φούρνο μικροκυμάτων και σε συμβατικό φούρνο. Ανέφεραν τιμή μεταφοράς 6,2 mg/dm² του πλαστικοποιητή ATBC σε ελαιόλαδο μετά από θέρμανση στους 121°C για 30 min, η οποία συσχετίζεται καλά με την τιμή μεταφοράς της παρούσας μελέτης (7,8 mg/dm²) μετά από 10 min θέρμανση στην πλήρη ισχύ του φούρνου μικροκυμάτων.





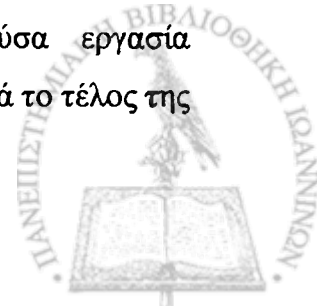
Σχήμα 17: Διάγραμμα της θερμοκρασίας του ελαιολάδου κατά τη θέρμανση στην πλήρη (◆) και την μεσαία (■) ισχύ του φούρνου μικροκυμάτων συναρτήσει του χρόνου θέρμανσης.

Η μέτρηση της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της θέρμανσης σε φούρνο μικροκυμάτων με τις συμβατικές μεθόδους θερμομέτρησης, όπως τα θερμοστοιχεία, είναι ακατάλληλες λόγω της ύπαρξης των ισχυρών ηλεκτρικών πεδίων των μικροκυμάτων, τα οποία μπορεί να επηρεάσουν τη μέτρηση και να δώσουν λανθασμένες τιμές θερμοκρασίας ή να καταστρέψουν τον αισθητήρα των θερμομέτρων και σε μερικές περιπτώσεις ακόμη και το φούρνο μικροκυμάτων εξαιτίας της δημιουργίας σπινθήρος. Έτσι έγινε επιτακτική η ανάγκη να βρεθούν νέοι μέθοδοι θερμομέτρησης που δεν επηρεάζονται από τα ισχυρά ηλεκτρικά πεδία. Οι μέθοδοι μέτρησης της θερμοκρασίας που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι οπτικές και οι κυριότερες είναι η υπέρυθη απεικόνιση ή θερμογραφία (infrared imaging ή thermography) και η θερμομετρία οπτικών ινών (fiberoptic thermometry) ή φθορισμοοπτική θερμομετρία (fluoroptic thermometry) (Mullin και Bows, 1993, Wickersheim, 1989, Wickersheim και Sum, 1990, Wickersheim και Sum, 1987, Wickesheim και συν., 1990, Berek και Wickersheim, 1988). Στη πρώτη μέθοδο (Infrared Thermography) μια υπέρυθη κάμερα σχηματίζει τη θερμική εικόνα της επιφάνειας ενός θερμού τροφίμου. Το πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι μπορεί να ληφθεί, σχεδόν στιγμιαία, ένας λεπτομερής θερμοκρασιακός

χάρτης όλης της επιφάνειας του τροφίμου. Τα μειονεκτήματα είναι ότι: (1) λαμβάνονται οι κατανομές της θερμοκρασίας μόνο στην επιφάνεια του τροφίμου, (2) λαμβάνονται μόνο ποιοτικά αποτελέσματα της κατανομής της θερμοκρασίας γιατί τα διάφορα υλικά έχουν διαφορετικές ικανότητες εκπομπής της υπέρυθρης ακτινοβολίας (emissivities) και η ικανότητα τους αυτή εξαρτάται ισχυρά από το περιεχόμενο της υγρασίας των υλικών και (3) η κάμερα δεν μπορεί να βρίσκεται μέσα στο φούρνο και το γυάλινο παράθυρο του φούρνου παρεμποδίζει τη μέτρηση και επομένως η χρήση της περιορίζεται σε μετρήσεις έξω από το φούρνο μικροκυμάτων εκτός και εάν χρησιμοποιηθεί ειδικά τροποποιημένος φούρνος μικροκυμάτων. Η δεύτερη μέθοδος (Fluoroptic Thermometry) είναι πολύ διαδεδομένη και αναπτύχθηκε σχετικά πρόσφατα από την Luxtron. Χρησιμοποιούνται οπτικές ίνες οι οποίες στο άκρο τους έχουν αισθητήρες των οποίων η λειτουργία τους στηρίζεται στις αρχές της οπτικής. Ο αισθητήρας αποτελείται από υλικά που είναι φωσφορούχα. Το χαρακτηριστικό των φωσφορούχων υλικών είναι η εκπομπή φωτός ενός συγκεκριμένου μήκους κύματος (χρώμα) όταν διεγείρονται από μια ακτινοβολία με μικρότερο μήκος κύματος. Έτσι παράγονται φωτόνια διαφορετικού μήκους κύματος και επιπλέον υπάρχει μία καθυστέρηση στην επανεπομπή η οποία είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας. Τα παραπάνω συστήματα, οπτικές ίνες – αισθητήρες, είναι θερμικοί και ηλεκτρικοί αγωγοί και επομένως είναι διαπερατά από τα μικροκύματα. Το πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι η μέτρηση της θερμοκρασίας των τροφίμων μπορεί να πραγματοποιηθεί κατά τη διάρκεια της θέρμανσης με τα μικροκύματα και έτσι λαμβάνονται πιο ακριβείς μετρήσεις.

Οι Castle και συν. (1990) μέτρησαν με φθορισμοοπτική θερμομετρία τη θερμοκρασία διαφόρων τροφίμων όταν θερμάνθηκαν σε φούρνο μικροκυμάτων. Οι θερμοκρασίες που παρατηρήθηκαν κυμαίνονταν από 90°C έως 110°C για τα υδατικά τρόφιμα ενώ ήταν υψηλότερες σε τρόφιμα με χαμηλά ποσοστά υγρασίας (120-200°C). Επίσης παρατηρήθηκαν ακόμη υψηλότερες θερμοκρασίες (>200°C) όταν χρησιμοποιήθηκαν susceptors για να επιτευχθεί ρόδισμα του τροφίμου. Στην παρούσα εργασία οι θερμοκρασίες που μετρήθηκαν κυμάνθηκαν από 50°C έως 128°C στη μεσαία ισχύ και από 87°C έως 182°C στην πλήρη ισχύ.

Ο Schiffmann (1988) ανέφερε για ελαιόλαδο, το οποίο θερμάνθηκε σε φούρνο μικροκυμάτων για 10 λεπτά, μια μέση θερμοκρασία 250°C. Ο Schiffmann χρησιμοποίησε θερμόμετρο οπτικών ινών ενώ, όπως ήδη αναφέρθηκε, στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε απλό υδραργυρικό θερμόμετρο και η θερμομέτρηση έγινε μετά το τέλος της



θέρμανσης και το άνοιγμα του φούρνου, επομένως οι θερμοκρασίες των δύο εργασιών δεν είναι συγκρίσιμες.

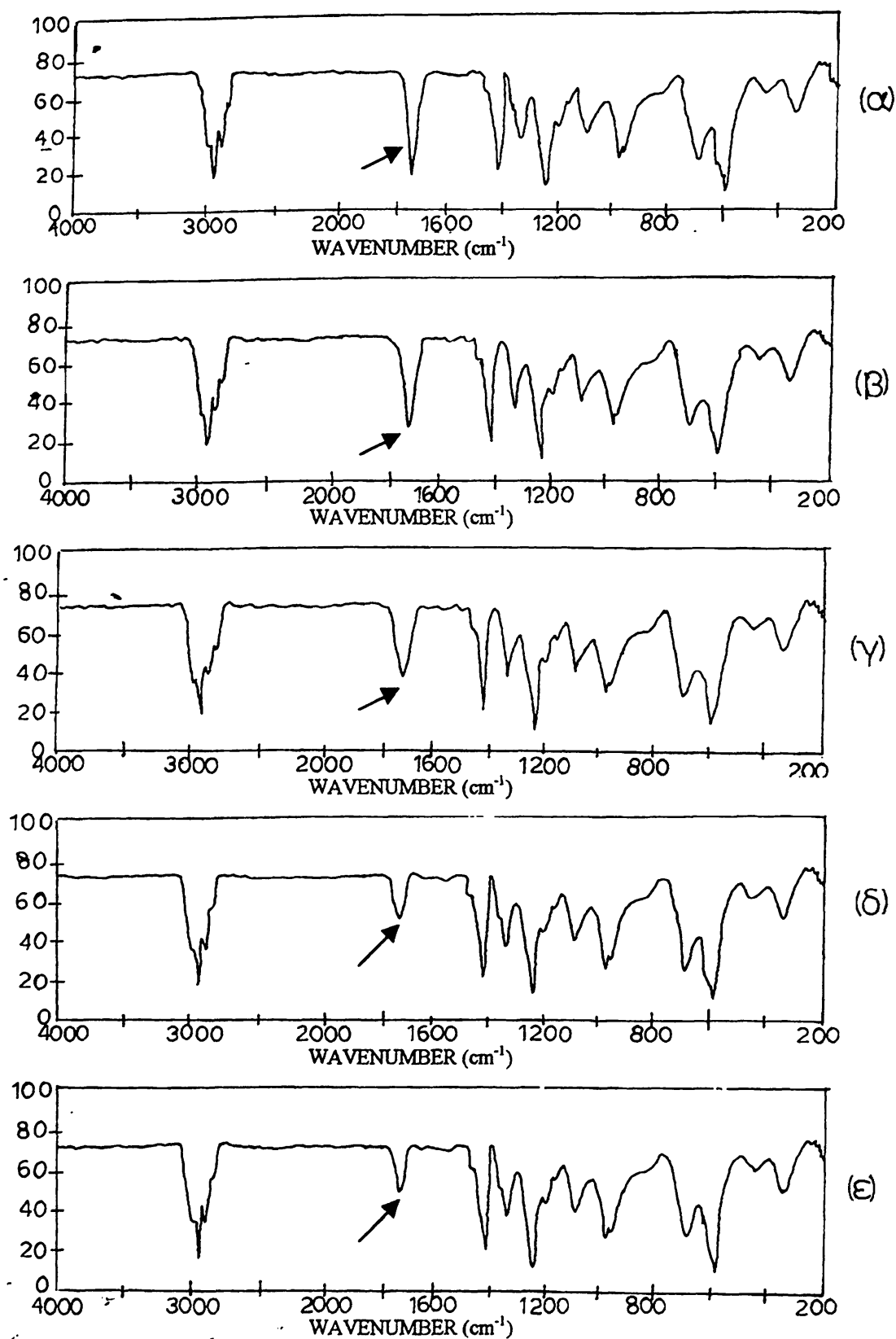
Οι Lentz και συν. (1988) και Mullin και συν. (1993) μέτρησαν τη θερμοκρασία που αναπτύχθηκε σε τρόφιμα με χρήση susceptot και, όπως είναι φυσικό, παρατήρησαν πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες (220-260°C) από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία για το ελαιόλαδο στα οποία δεν χρησιμοποιήθηκαν susceptors (μέγιστη θερμοκρασία 172°C).

Αμέσως μετά το τέλος των πειραμάτων στους επιμέρους χρόνους θέρμανσης, όπως έχει ήδη περιγραφεί στην παράγραφο II.5., ελήφθησαν τα φάσματα IR των μεμβρανών PVC και Saran. Στα σχήματα 18 και 19 δίνονται τα φάσματα IR των μεμβρανών PVC και Saran πριν από την επαφή με το ελαιόλαδο και ενδεικτικά φάσματα των μεμβρανών μετά τη θέρμανση των 4, 8, 10 και 15 λεπτά στην πλήρη ισχύ. Από τα σχήματα 18 και 19 παρατηρείται ότι το ύψος της χαρακτηριστικής κορυφής της εστερικής ομάδας (C=O) στα 1725-1730cm⁻¹ ελαττώνεται με το χρόνο και μετά από τα 10 λεπτά θέρμανσης το ύψος της κορυφής παραμένει σταθερό.

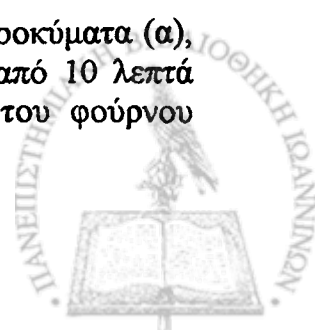
Οι Dutta και συν. (1984) μελέτησαν τη μεταφορά φθαλικού πλαστικοποιητή μέσα στη μεμβράνη PVC με φασματοσκοπία IR. Το PVC ήρθε σε επαφή με αιθανόλη και στη συνέχεια ελήφθησαν φάσματα ATR-IR της μεμβράνης PVC σε τακτά χρονικά διαστήματα. Συγκεκριμένα μελετήθηκε η ένταση της κορυφής στα 1725cm⁻¹ η οποία είναι χαρακτηριστική της εστερικής ομάδας του πλαστικοποιητή. Μετά την επαφή της μεμβράνης με την αιθανόλη η ένταση της χαρακτηριστικής κορυφής ήταν πολύ μικρή (η αιθανόλη απομάκρυνε τον πλαστικοποιητή από την επιφάνεια της μεμβράνης) ενώ με την πάροδο του χρόνου αυξανόταν η ένταση της κορυφής δηλαδή ο πλαστικοποιητής μεταφερόταν από το εσωτερικό της μεμβράνης στην επιφάνειά του.

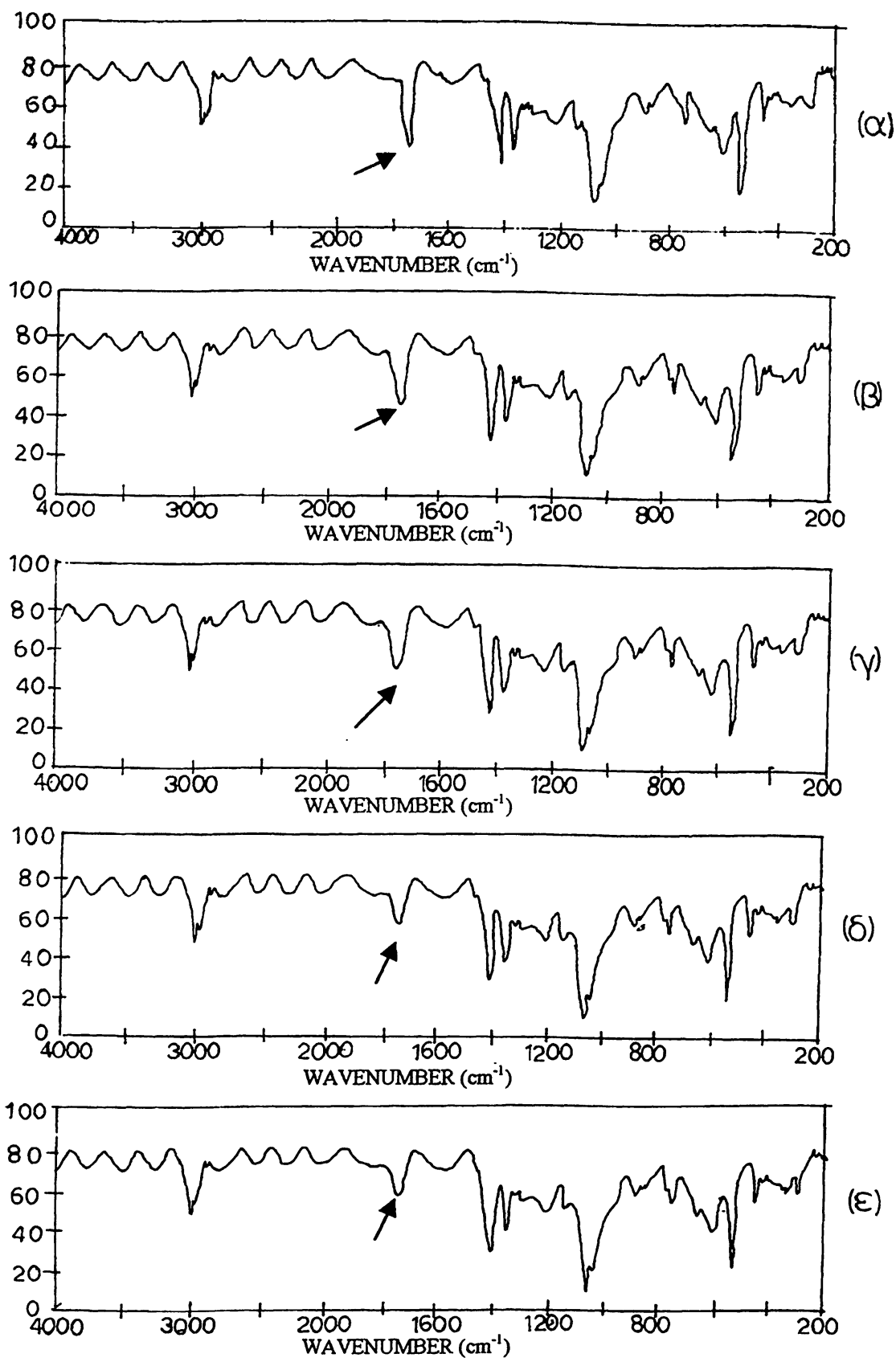
Οι Heath και Reilly (1981) έλαβαν τα φάσματα IR των μεμβρανών πριν και μετά τη χρήση τους ως περιτύλιγμα του κοτόπουλου κατά τη διάρκεια της θέρμανσής του σε φούρνο μικροκυμάτων. Τα φάσματα έδειξαν μείωση της έντασης της κορυφής στα 1730cm⁻¹, η οποία είναι χαρακτηριστική της εστερομάδας του πλαστικοποιητή ATBC. Τα φάσματα IR των παραπάνω συγγραφέων είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τα IR φάσματα της παρούσας εργασίας.



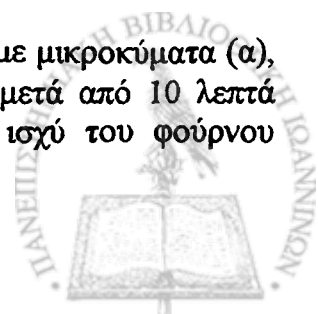


Σχήμα 18: Φάσματα IR μεμβράνης PVC πριν τη θερμική επεξεργασία με μικροκύματα (α), μετά από 4 λεπτά θέρμανσης (β), μετά από 8 λεπτά θέρμανσης (γ), μετά από 10 λεπτά θέρμανσης (δ) και μετά από 15 λεπτά θέρμανσης (ε) στην πλήρη ισχύ του φούρνου μικροκυμάτων κατά την επαφή της με ελαιόλαδο.





Σχήμα 19: Φάσματα IR μεμβράνης Saran πριν τη θερμική επεξεργασία με μικροκύματα (α), μετά από 4 λεπτά θέρμανσης (β), μετά από 8 λεπτά θέρμανσης (γ), μετά από 10 λεπτά θέρμανσης (δ) και μετά από 15 λεπτά θέρμανσης (ε) στην πλήρη ισχύ του φούρνου μικροκυμάτων κατά την επαφή της με ελαιόλαδο.



Οι Goulas και συν. (1995) μελέτησαν την επίδραση της ακτινοβολίας γ στη μεταφορά των πλαστικοποιητών DOA και ATBC από μεμβράνες PVC και Saran στο ελαιόλαδο. Ελήφθησαν τα φάσματα IR των μη ακτινοβολημένων και των ακτινοβολημένων μεμβρανών πριν την επαφή τους με το ελαιόλαδο, καθώς επίσης και των ακτινοβολημένων και μη μεμβρανών μετά την επαφή τους με το ελαιόλαδο. Δεν παρατηρήθηκαν μεταβολές στα φάσματα των ακτινοβολημένων μεμβρανών σε σύγκριση με τα φάσματα των μη ακτινοβολημένων μεμβρανών, επομένως η ακτινοβολήση δεν επέφερε μεταβολή στη δομή των μεμβρανών. Αντίθετα παρατηρήθηκαν διαφορές στα φάσματα IR των μεμβρανών οι οποίες είχαν έρθει σε επαφή με το ελαιόλαδο. Συγκεκριμένα η κορυφή περίπου στα 1730 cm^{-1} , η οποία είναι χαρακτηριστική της εστερικής ομάδας του πλαστικοποιητή, ελαττώθηκε με το χρόνο επαφής της μεμβράνης με το ελαιόλαδο. Οι διαφορές στην κορυφή των 1730 cm^{-1} στη μέλετη αυτή είναι σε πλήρη συμφωνία με τις διαφορές στην αντίστοιχη κορυφή των φασμάτων IR που παρατηρήθηκαν στην παρούσα εργασία.

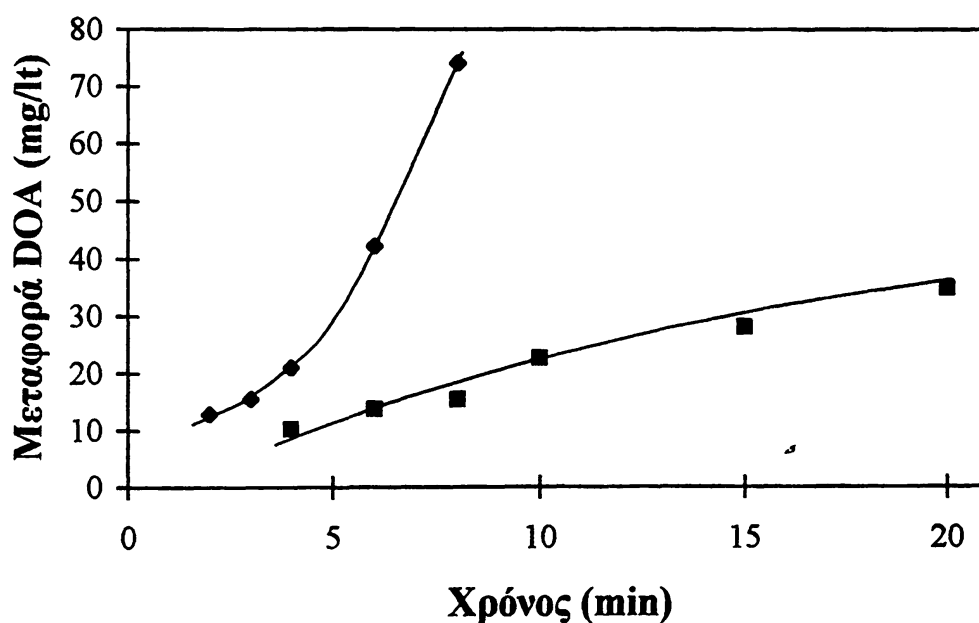
III.2.2. Μεταφορά των πλαστικοποιητών DOA και ATBC στο απεσταγμένο νερό.

Οι ανακτήσεις της μεθόδου προσδιορισμού των πλαστικοποιητών DOA και ATBC στο απεσταγμένο νερό ήταν 75,2% και 76,45% αντίστοιχα. Στο σχήμα 20 και στον Πίνακα 5 δίνονται οι τιμές μεταφοράς των πλαστικοποιητών DOA και ATBC στο απεσταγμένο νερό κατά τη θέρμανσή του στην μεσαία και πλήρη ισχύ του φούρνου μικροκυμάτων.

Από το σχήμα 20 παρατηρείται ότι η μεταφορά του πλαστικοποιητή DOA στο απεσταγμένο νερό εξαρτάται από το χρόνο θέρμανσης και την ισχύ του φούρνου μικροκυμάτων όπως ισχύει και στην περίπτωση του ελαιολάδου. Επίσης παρατηρείται απότομη αύξηση της κλίσης της καμπύλης μεταφοράς του DOA έναντι του χρόνου θέρμανσης στην πλήρη ισχύ. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι, μετά τα πρώτα 3 min θέρμανσης στην πλήρη ισχύ ο βρασμός του νερού έχει ως αποτέλεσμα τη σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας του δείγματος σε σχέση με την αντίστοιχη θερμοκρασία στη μεσαία ισχύ ενώ επιπλέον η ανάδευση του νερού (εξαιτίας του έντονου βρασμού) να διευκολύνει τη



μεταφορά του πλαστικοποιητή στο τρόφιμο. Το ποσό του DOA που μεταφέρθηκε στο απεσταγμένο νερό μετά τη θέρμανση επί 8 min στην πλήρη ισχύ και τη μεσαία ισχύ ήταν αντίστοιχα 74,1 mg DOA/l απεσταγμένου νερού ή 7,8 mg DOA/dm² μεμβράνης PVC και 15,4 mg DOA/l απεσταγμένου νερού ή 2,0 mg DOA/dm² μεμβράνης PVC. Η μεταφορά του πλαστικοποιητή ATBC ήταν στις περισσότερες περιπτώσεις σε μη ανιχνεύσιμες ποσότητες. Ανιχνεύθηκαν 3,1 mg ATBC/l απεσταγμένου νερού ή 0,3 mg ATBC/dm² μεμβράνης Saran και 4,1 mg ATBC/l απεσταγμένου νερού ή 0,4 mg ATBC/dm² μεμβράνης Saran μετά από θέρμανση επί 6 και 8 min αντίστοιχα στην πλήρη ισχύ (Πίνακας 5).



Σχήμα 20: Μεταφορά του πλαστικοποιητή DOA από μεμβράνη PVC στο απεσταγμένο νερό κατά τη θέρμανσή του σε φούρνο μικροκυμάτων α) (♦) στην πλήρη ισχύ και β) (■) στη μεσαία ισχύ.

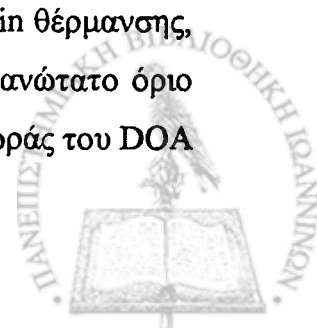
Πίνακας 5: Μεταφορά του πλαστικοποιητή ATBC από μεμβράνη Saran στο απεσταγμένο νερό κατά τη θέρμανσή του σε φούρνο μικροκυμάτων στην πλήρη και μεσαία ισχύ.

Χρόνος	Μεταφορά του ATBC					
	Δείγματα μάρτυρες		Στη μεσαία ισχύ		Στην πλήρη ισχύ	
	mg/l	mg/dm ²	mg/l	mg/dm ²	mg/l	mg/dm ²
2	*	*	*	*	*	*
3	*	*	*	*	*	*
4	*	*	*	*	*	*
6	*	*	*	*	3,1	0,3
8	*	*	*	*	4,1	0,4
10	*	*	*	*		
15	*	*	*	*		
20	*	*	*	*		

* Μη ανιχνεύσιμα επίπεδα μεταφοράς ATBC

Από τα σχήματα 15 και 20 φαίνεται ότι η μεταφορά εξαρτάται σημαντικά και από τη φύση του τροφίμου. Η μεταφορά του πλαστικοποιητή DOA από τη μεμβράνη PVC στο ελαιόλαδο μετά από 8 min θέρμανσης στην πλήρη ισχύ ήταν 591,8 mg/l (62,30 mg/dm²), στη μεσαία ισχύ ήταν 179,8 mg/l (18,9 mg/dm²) και στα δείγματα «μάρτυρες» στον αντίστοιχο χρόνο ήταν 50,6 mg/l (5,3 mg/dm²), ενώ οι αντίστοιχες τιμές μεταφοράς του πλαστικοποιητή DOA στο απεσταγμένο νερό ήταν, αντίστοιχα, 74,1 mg/l (7,8 mg/dm²), 15,4 mg/l (2,0 mg/dm²) και μη ανιχνεύσιμη.

Η μεταφορά του πλαστικοποιητή DOA στο απεσταγμένο νερό κατά τη θέρμανση στη μέση ισχύ του φούρνου μικροκυμάτων δεν ξεπέρασε το ανώτατο όριο ολικής μεταφοράς που έχει τεθεί από την Ευρωπαϊκή ένωση (60 mg/kg) ακόμη και μετά τα 20 min θέρμανσης, ενώ κατά τη θέρμανση στην πλήρη ισχύ η μεταφορά του DOA ξεπέρασε το ανώτατο όριο μετά από τα 8 min θέρμανσης. Σε ότι αφορά το προτεινόμενο όριο μεταφοράς του DOA



(18mg/kg) ξεπεράστηκε μετά από 10 min θέρμανσης στη μεσαία ισχύ (22,6 mg/l) και μετά από τα 4 min θέρμανσης στην πλήρη ισχύ (21,0 mg/l) του φούρνου μικροκυμάτων. Σε ότι αφορά τη μεταφορά του πλαστικοποιητή ATBC δεν ανιχνεύθηκε παρά μόνο μετά από 6 min θέρμανσης στην πλήρη ισχύ σε ποσότητα 3,1 mg/l, που ήταν μικρότερη από το ανώτατο όριο ολικής μεταφοράς.

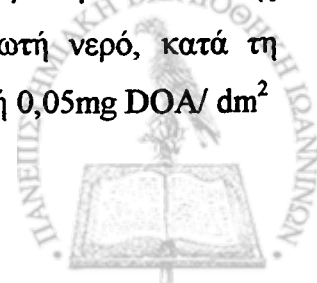
Στον Πίνακα 6 δίνονται οι % απώλειες των πλαστικοποιητών DOA και ATBC από τις αντίστοιχες μεμβράνες στο απεσταγμένο νερό κατά τη θέρμανση στη μεσαία και πλήρη ισχύ του φούρνου μικροκυμάτων.

Πίνακας 6. % απώλειες των DOA και ATBC από τις μεμβράνες PVC και Saran αντίστοιχα στο απεσταγμένο νερό κατά τη θέρμανση στην πλήρη και μεσαία ισχύ του φούρνου μικροκυμάτων.

Χρόνος (min)	% απώλεια του DOA		% απώλεια του ATBC	
	στη μεσαία ισχύ	στην πλήρη ισχύ	στη μεσαία ισχύ	στην πλήρη ισχύ
2	*	2,8	*	*
3	*	3,4	*	*
4	2,2	4,6	*	*
6	3,0	9,3	*	5,6
8	3,4	16,4	*	7,2
10	5,0		*	
15	6,2		*	
20	7,7		*	

* Μη ανιχνεύσιμα επίπεδα μεταφοράς του DOA και ATBC

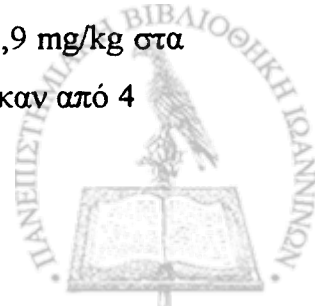
Οι Castle και συν. (1990) μελέτησαν τη μεταφορά των πλαστικοποιητών DOA και ATBC σε τρόφιμα και προσομοιωτές κατά τη θέρμανση και την αναθέρμανσή τους σε φούρνο μικροκυμάτων. Ανέφεραν τιμές μεταφοράς 2,6 mg DOA/kg πατάτας ή 0,2 mg DOA/dm² μεμβράνης PVC κατά την επαναθέρμανσή τους σε φούρνο μικροκυμάτων. Επίσης ανέφεραν τιμές μεταφοράς του πλαστικοποιητή DOA σε προσομοιωτή νερό, κατά τη θέρμανση στους 100°C για 60min, οι οποίες ήταν 0,5mg DOA/kg νερού ή 0,05mg DOA/ dm²



μεμβράνης PVC. Οι τιμές αυτές είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες τιμές μεταφοράς ($15,4 \text{ mg/l}$ ή $2,0 \text{ mg/dm}^2$) της παρούσας μελέτης μετά από 8 min θέρμανσης στη μεσαία ισχύ. Η διαφορά αυτή οφείλεται στη διαφορετική μεμβράνη που χρησιμοποίησαν οι παραπάνω ερευνητές (μεμβράνη PVC με 10% DOA μαζί με πολυμερικό πλαστικοποιητή) ενώ στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε μεμβράνη PVC με 28,3% DOA. Επιπλέον δεν αναφέρεται ο χρόνος θέρμανσης, το πάχος της μεμβράνης κ.ά. έτσι ώστε να γίνει αξιόπιστη συσχέτιση των τιμών μεταφοράς των δυο μελετών. Σε ότι αφορά την μεταφορά του ATBC σε υδατικά τρόφιμα οι παραπάνω ερευνητές ανέφεραν μεταφορά $0,4 \text{ mg ATBC/kg}$ σούπας ή $0,10 \text{ mg/dm}^2$ μεμβράνης Saran και σε συνθήκες προσομοίωσης (100°C για 60 min σε νερό) $1,4 \text{ mg/kg}$ ή $0,15 \text{ mg/dm}^2$. Οι τιμές αυτές συμφωνούν γενικά με τις τιμές μεταφοράς του ATBC στο απεσταγμένο νερό της παρούσας εργασίας (κατά την θέρμανση στη μεσαία ισχύ δεν ανιχνεύθηκε μεταφορά του πλαστικοποιητή ATBC ενώ κατά τη θέρμανση στην πλήρη ισχύ η μεταφορά του ATBC ήταν $3,1 \text{ mg/l}$ ή $0,3 \text{ mg/dm}^2$).

Οι Startin και συν. (1987) μελέτησαν τη μεταφορά του πλαστικοποιητή DOA σε μεγάλη ποικιλία τροφίμων κατά τη θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων και οι τιμές που ανέφεραν για υδατικά τρόφιμα ήταν 4 mg/kg στις πατάτες και 3 mg/kg στα καρότα. Η μεμβράνη PVC περιείχε 17,2% DOA και ο χρόνος θέρμανσης ήταν 7-8 min στην πλήρη ισχύ. Οι τιμές μεταφοράς του DOA των παραπάνω συγγραφέων σε υδατικά τρόφιμα είναι πολύ μικρότερες από τις αντίστοιχες της παρούσας μελέτης ($74,1 \text{ mg/l}$ μετά από 8 min θέρμανσης στην πλήρη ισχύ). Θα πρέπει να τονιστεί ότι στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε μεμβράνη PVC η οποία περιείχε 28,3% DOA δηλαδή πολύ μεγαλύτερο ποσοστό από αυτό της μεμβράνης που χρησιμοποίησαν οι Startin και συν. Θα πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι στην παρούσα μελέτη η μεμβράνη ήταν εμβαπτισμένη στο δείγμα του νερού, επομένως η επαφή της με τον προσομοιωτή ήταν άμεση ενώ στη μελέτη των Startin και συν. η μεμβράνη χρησιμοποιήθηκε για την κάλυψη του σκεύους κατά τη θέρμανση του περιεχομένου στο φούρνο μικροκυμάτων, δηλαδή η μεμβράνη δεν ήταν σε άμεση επαφή με τα θερμαινόμενα τρόφιμα.

Οι Castle και συν. (1988) μελέτησαν τη μεταφορά του πλαστικοποιητή ATBC σε διάφορα τρόφιμα κατά τη θέρμανσή του σε φούρνο μικροκυμάτων. Οι τιμές μεταφοράς για τα υδατικά τρόφιμα ήταν $24,7 \text{ mg/kg}$ στο σπανάκι, $3,9 \text{ mg/kg}$ στο καλαμπόκι, $0,9 \text{ mg/kg}$ στα λαχανάκια Βρυξελλών και $0,4 \text{ mg/kg}$ στη σούπα. Οι χρόνοι θέρμανσης κυμάνθηκαν από 4



έως 8 min. Η υψηλή τιμή μεταφοράς στο σπανάκι μπορεί να οφείλεται στο ότι τα φύλλα σπανακιού τυλίχθηκαν στη μεμβράνη οπότε ο λόγος της επιφάνειας της μεμβράνης προς το βάρος του τροφίμου ήταν πολύ μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο λόγο που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία. Οι υπόλοιπες τιμές μεταφοράς συσχετίζονται καλά με τις τιμές μεταφοράς της παρούσας μελέτης στο απεσταγμένο νερό (0-4 mg/kg, κατά τη θέρμανσή του από 1 έως 8 min στην πλήρη ισχύ), λαμβάνοντας και πάλι υπόψη ότι στην περίπτωση της σούπας η μεμβράνη χρησιμοποιήθηκε για την κάλυψη του σκεύους της σούπας κατά τη διάρκεια της θέρμανσής της στο φούρνο μικροκυμάτων.



III.3.ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΩΝ DOA ΚΑΙ ATBC ΣΤΙΣ MEMBRANES PVC ΚΑΙ SARAN ΣΕ ΕΠΑΦΗ ΜΕ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ ΚΑΙ ΑΠΕΣΤΑΓΜΕΝΟ ΝΕΡΟ.

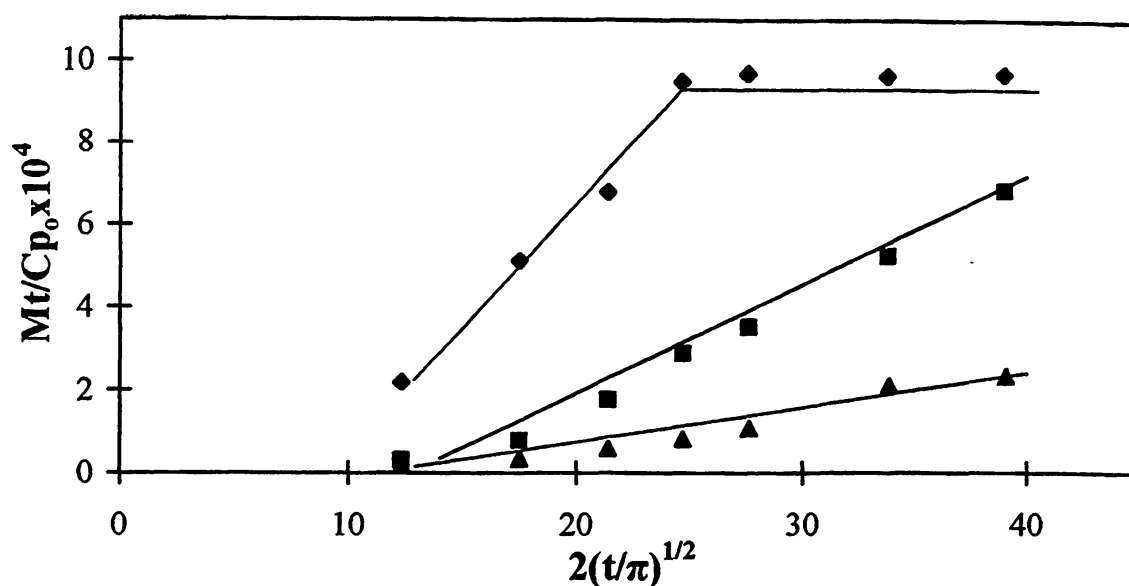
Για τον προσδιορισμό της εξάρτησης της μεταφοράς των πλαστικοποιητών DOA και ATBC στο ελαιόλαδο και το απεσταγμένο νερό από το χρόνο έγινε κατά αρχήν η γραφική παράσταση του $\log M_t$ συναρτήσει του $\log t$. Η κλίση της καμπύλης ή της ευθείας δίνει το είδος της εξάρτησης της μεταφοράς από τον χρόνο, π.χ. εάν η κλίση έχει τιμή γύρω στο 0,5, η μεταφορά είναι ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου και ελέγχεται από τη διάχυση του πρόσθετου στο πολυμερές. Εάν η κλίση της παραπάνω καμπύλη έχει τιμή 1,0, η μεταφορά είναι ανάλογη του χρόνου και ελέγχεται από τη διάχυση του πρόσθετου στη μεσεπιφάνειά μεμβράνης/τροφίμου. Όμως, μόνο από την κλίση του παραπάνω διαγράμματος δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για το εάν η μεταφορά ελέγχεται από τη διάχυση του πλαστικοποιητή στο πολυμερές ή από τη διάχυσή του στη μεσεπιφάνεια μεμβράνης/τροφίμου. Προς τούτο, υπολογίζονται και οι συντελεστές διάχυσης D των πλαστικοποιητών και οι παράμετροι μεταφοράς μάζας k (Till και συν., 1983, Little, 1983).

Σε ότι αφορά τη μεταφορά του πλαστικοποιητή DOA στο ελαιόλαδο οι κλίσεις των ευθυγράμμων τμημάτων των γραφικών παραστάσεων του $\log M_t$ έναντι του $\log t$ κυμαίνονται μεταξύ 0,5 και 1,1 ενώ οι κλίσεις των παραπάνω ευθύγραμμων τμημάτων για το απεσταγμένο νερό μεταξύ 0,5 και 0,7. Οι αντίστοιχες κλίσεις για τη μεταφορά του πλαστικοποιητή ATBC στο ελαιόλαδο κυμαίνονται μεταξύ 0,6 και 1,2 ενώ στο απεσταγμένο νερό δεν παρατηρήθηκε μεταφορά. Για το λόγο αυτό, τα δεδομένα της μεταφοράς στο ελαιόλαδο και το απεσταγμένο νερό εφαρμόστηκαν και στις δύο εξισώσεις (14) και (15) της παραγράφου I.24.:

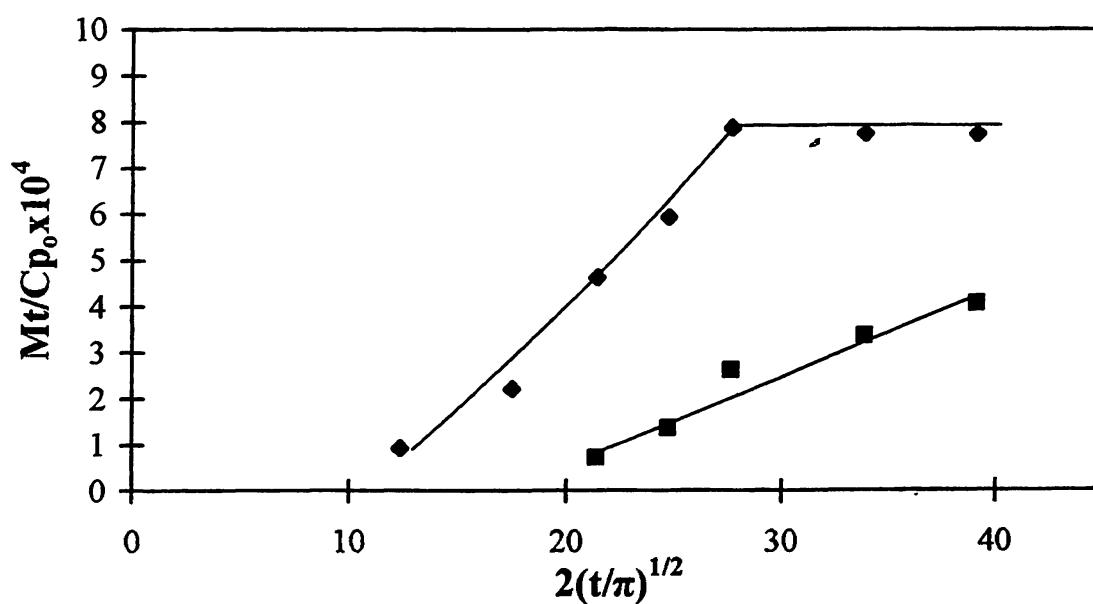
$$M_t = 2C_p \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \quad (14) \quad \text{και} \quad M_t = KkC_p t \quad (15)$$

Στα σχήματα 21 και 22 δίνονται οι γραφικές παραστάσεις του M_t/C_p έναντι του $2(t/\pi)^{1/2}$ για τα συστήματα PVC/ελαιόλαδο και Saran/ελαιόλαδο (εξίσωση 14). Οι συντελεστές συσχέτισης r^2 που βρέθηκαν για τη μεταφορά του DOA και του ATBC στο ελαιόλαδο κυμαίνονται μεταξύ 0,98 και 0,99. Οι συντελεστές συσχέτισης αποδεικνύουν την καλή γραμμική εξάρτηση του ποσού μεταφοράς των πλαστικοποιητών από την τετραγωνική ρίζα του χρόνου.





Σχήμα 21: Γραφική παράσταση του M_t/Cp_0 έναντι του $2(t/\pi)^{1/2}$ για τη μεταφορά του DÖA από μεμβράνη PVC στο ελαιόλαδο κατά τη θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων (α) (◆) στην πλήρη ισχύ, (β) (■) στη μεσαία ισχύ και (γ) (▲) στα δείγματα μάρτυρες.



Σχήμα 22: Γραφική παράσταση του M_t/Cp_0 έναντι του $2(t/\pi)^{1/2}$ για τη μεταφορά του ATBC από μεμβράνη Saran στο ελαιόλαδο κατά τη θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων (α) (◆) στην πλήρη ισχύ και (β) (■) στη μεσαία ισχύ.

Από την κλίση των ευθυγράμμων τμημάτων των παραπάνω διαγραμμάτων υπολογίζονται οι αντίστοιχοι συντελεστές διάχυσης D . Οι τιμές των συντελεστών διάχυσης που υπολογίστηκαν για τους πλαστικοποιητές DOA και ATBC στις μεμβράνες PVC και Saran κατά τη θέρμανσή τους με ελαιόλαδο στη μεσαία και πλήρη ισχύ δίνονται στον πίνακα 7.

Πίνακας 7: Συντελεστές διάχυσης για τον DOA και ATBC σε μεμβράνες PVC και Saran αντίστοιχα σε επαφή με ελαιόλαδο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και κατά την θέρμανσή του σε φούρνο μικροκυμάτων στη μεσαία και πλήρη ισχύ.

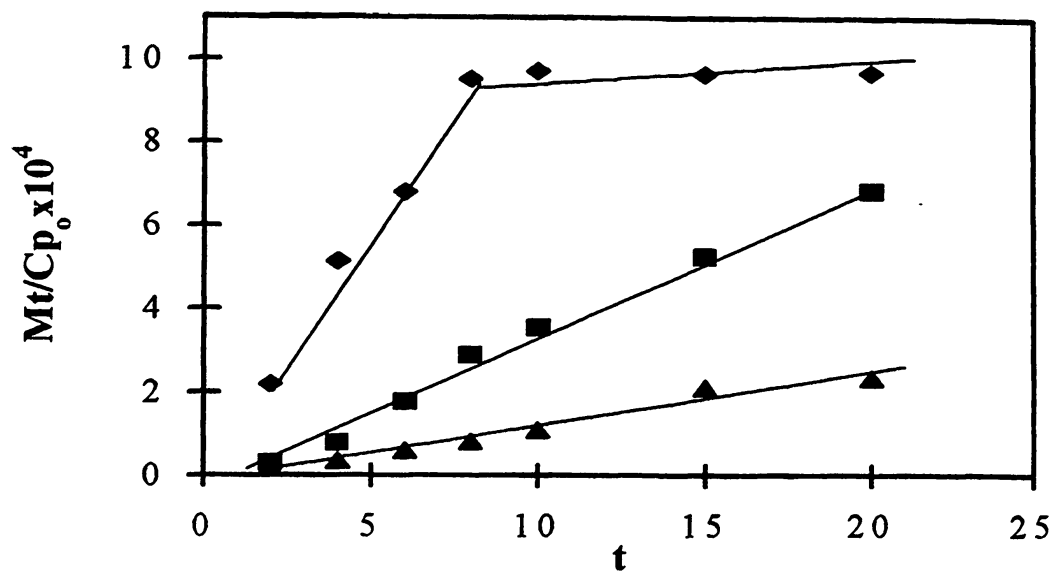
Τρόπος θέρμανσης του ελαιολάδου	DOA	ATBC
	$D \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	$D \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$
χωρίς θέρμανση	$7,9 \times 10^{-11}$	*
θέρμανση στα μικροκύματα στη μεσαία ισχύ	$6,5 \times 10^{-10}$	$3,6 \times 10^{-10}$
θέρμανση στα μικροκύματα στην πλήρη ισχύ	$3,0 \times 10^{-9}$	$1,8 \times 10^{-9}$

* Μη ανιχνεύσιμα επίπεδα μεταφοράς ATBC.

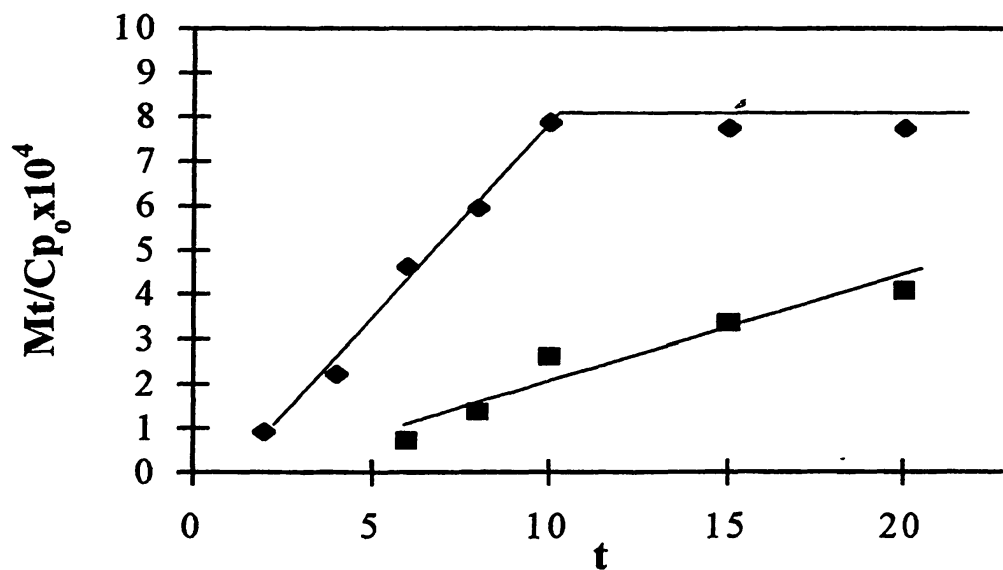
Από τις τιμές των συντελεστών διάχυσης προκύπτει ότι ο συντελεστής διάχυσης των DOA και ATBC κατά τη θέρμανση στην πλήρη ισχύ είναι μεγαλύτερος κατά 5 περίπου φορές από τους αντίστοιχους συντελεστές διάχυσης κατά τη θέρμανση του συστήματος στη μεσαία ισχύ. Επίσης από τον πίνακα 7 παρατηρείται ότι ο συντελεστής διάχυσης του πλαστικοποιητή DOA είναι μεγαλύτερος από το συντελεστή του ATBC κατά 2 περίπου φορές κατά τη θέρμανση τόσο στη μεσαία όσο και πλήρη ισχύ. Ο μεγαλύτερος συντελεστής διάχυσης του DOA σε σύγκριση με αυτόν του ATBC μπορεί να αποδοθεί στο μικρότερο μοριακό βάρος του (370,6 του DOA έναντι 402,5 του ATBC) και συνεπώς στη μεγαλύτερη ευκινησία του μορίου του μέσα στο πολυμερές.

Στα σχήματα 23 και 24 δίνονται οι γραφικές παραστάσεις του M_t/C_{p0} έναντι του t για τους πλαστικοποιητές DOA και ATBC για τα συστήματα PVC/ελαιόλαδο και Saran/ελαιόλαδο κατά τη θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων στην μεσαία και πλήρη ισχύ (εξίσωση 15).





Σχήμα 23: Γραφική παράσταση του M_t/C_{p_0} έναντι του t για τη μεταφορά του DOA από μεμβράνη PVC στο ελαιόλαδο κατά τη θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων (α) (◆) στην πλήρη ισχύ, (β) (■) στη μεσαία ισχύ και (γ) (▲) στα δείγματα μάρτυρες.



Σχήμα 24: Γραφική παράσταση του M_t/C_{p_0} έναντι του t για τη μεταφορά του ATBC από μεμβράνη Saran στο ελαιόλαδο κατά τη θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων (α) (◆) στην πλήρη ισχύ και (β) (■) στη μεσαία ισχύ.

Η κλίση των ευθύγραμμων τμημάτων των παραπάνω γραφικών παραστάσεων (σχήμα 23 και 24) δίνει το γινόμενο Kk , όπου K είναι ο συντελεστής κατανομής του πλαστικοποιητή μεταξύ τροφίμου και μεμβράνης και k είναι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας στην επιφάνεια επαφής τροφίμου και μεμβράνης. Οι τιμές του γινομένου Kk δίνονται στον πίνακα 8.

Πίνακας 8: Τιμές Kk για τη μεταφορά του πλαστικοποιητή DOA και ATBC από μεμβράνες PVG και Saran αντίστοιχα σε επαφή με ελαιόλαδο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και κατά τη θέρμανσή τους σε φούρνο μικροκυμάτων στη μεσαία και πλήρη ισχύ.

Τρόπος θέρμανσης του ελαιολάδου	DOA	ATBC
	$Kk \text{ (cm} \cdot \text{s}^{-1})$	$Kk \text{ (cm} \cdot \text{s}^{-1})$
χωρίς θέρμανση	$1,3 \times 10^{-5}$	*
θέρμανση στα μικροκύματα στη μεσαία ισχύ	$3,7 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{-5}$
θέρμανση στα μικροκύματα στην πλήρη ισχύ	$1,2 \times 10^{-4}$	$8,7 \times 10^{-5}$

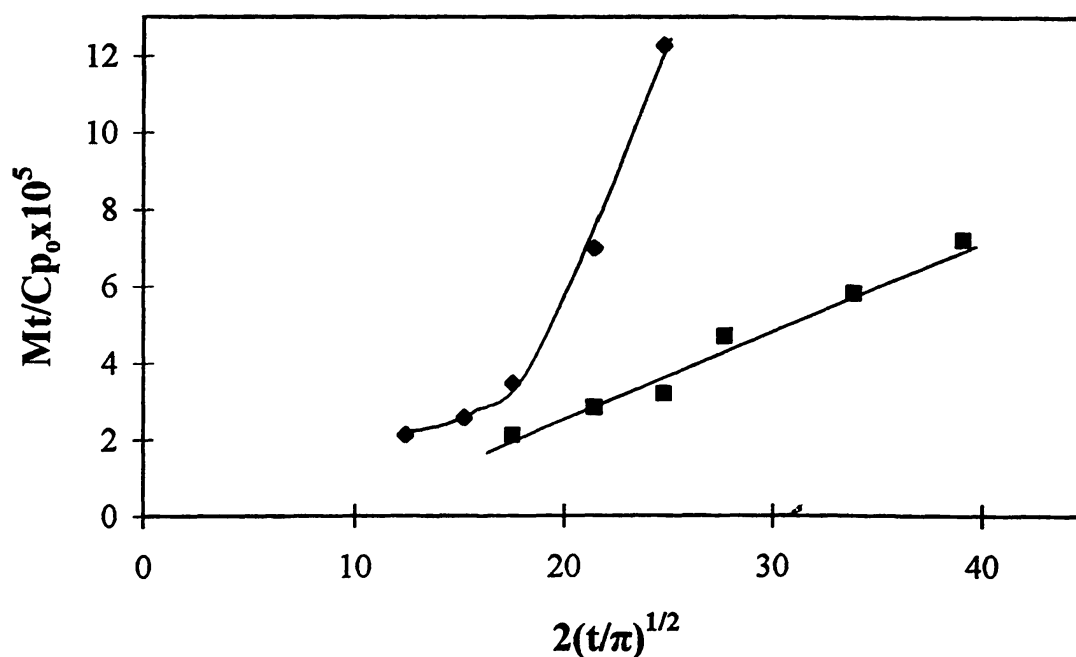
* Μη ανιχνεύσιμα επίπεδα μεταφοράς ATBC.

Οι συντελεστές συσχέτισης που βρέθηκαν για τις παραπάνω γραφικές παραστάσεις κυμαίνονται για τον DOA από 0,97 έως 0,99 και για τον ATBC από 0,98 έως 0,99 για το σύστημα Saran/ελαιόλαδο, γεγονός που δείχνει σχετικά καλή γραμμική εξάρτηση του μεταφερόμενου πλαστικοποιητή από το χρόνο. Το γινόμενο Kk για τον πλαστικοποιητή DOA κατά τη θέρμανση του συστήματος PVC/ελαιόλαδο στην πλήρη ισχύ του φούρνου μικροκυμάτων είναι 3 περίπου φορές μεγαλύτερο από το αντίστοιχο γινόμενο όταν το σύστημα θερμαίνεται στην μεσαία ισχύ. Αντίστοιχα το γινόμενο Kk για τον πλαστικοποιητή ATBC για το σύστημα Saran/ελαιόλαδο κατά την θέρμανση στην πλήρη ισχύ του φούρνου μικροκυμάτων είναι 3,5 περίπου φορές μεγαλύτερο από το γινόμενο Kk όταν το σύστημα θερμαίνεται στην μεσαία ισχύ.



Οι τιμές των γινομένων Kk για τον DOA και ATBC είναι πολύ μεγαλύτερες από τους αντίστοιχους συντελεστές διάχυσης D και εάν θεωρήσουμε το K ίσο με τη μονάδα τότε $D \ll k$, γεγονός που αποδεικνύει ότι η ταχύτητα μεταφοράς των πλαστικοποιητών ελέγχεται από τη διάχυση αυτών στη μάζα του πολυμερούς (Little, 1983).

Στο σχήμα 25 δίνονται οι γραφικές παραστάσεις του M_t/C_p έναντι του $2(t/\pi)^{1/2}$ για το σύστημα PVC/απεσταγμένο νερό κατά τη θέρμανσή του στη μεσαία και πλήρη ισχύ του φούρνου μικροκυμάτων.



Σχήμα 25: Γραφική παράσταση του M_t/C_p έναντι του $2(t/\pi)^{1/2}$ για τη μεταφορά του DOA από μεμβράνη PVC στο απεσταγμένο νερό κατά τη θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων (α) (♦) στην πλήρη ισχύ και (β) (■) στη μεσαία ισχύ.

Στον πίνακα 9 δίνονται οι συντελεστές διάχυσης των πλαστικοποιητών DOA και ATBC κατά τη θέρμανση του απεσταγμένου νερού στη μεσαία και πλήρη ισχύ του φούρνου μικροκυμάτων. Ο συντελεστής διάχυσης του DOA κατά τη θέρμανση στην πλήρη ισχύ είναι 5 περίπου φορές μεγαλύτερος από τον συντελεστή διάχυσης του DOA κατά τη θέρμανση στη μεσαία ισχύ, όπως ακριβώς συμβαίνει και στην περίπτωση του συστήματος PVC/DOA/ελαιόλαδο. Στο σύστημα Saran/απεσταγμένο νερό δεν ανιχνεύθηκε μεταφορά του πλαστικοποιητή ATBC.

Πίνακας 9: Συντελεστές διάχυσης για τον DOA και ATBC από μεμβράνες PVC και Saran αντίστοιχα σε επαφή με απεσταγμένο νερό κατά την θέρμανσή τους σε φούρνο μικροκυμάτων στη μεσαία και πλήρη ισχύ.

Τρόπος θέρμανσης του απεσταγμένου νερού	DOA	ATBC
	D ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	D ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
χωρίς θέρμανση	*	*
θέρμανση στα μικροκύματα στη μεσαία ισχύ	$5,8 \times 10^{-12}$	*
θέρμανση στα μικροκύματα στην πλήρη ισχύ	$6,8 \times 10^{-11}$	*

* Μη ανιχνεύσιμα επίπεδα μεταφοράς DOA και ATBC.

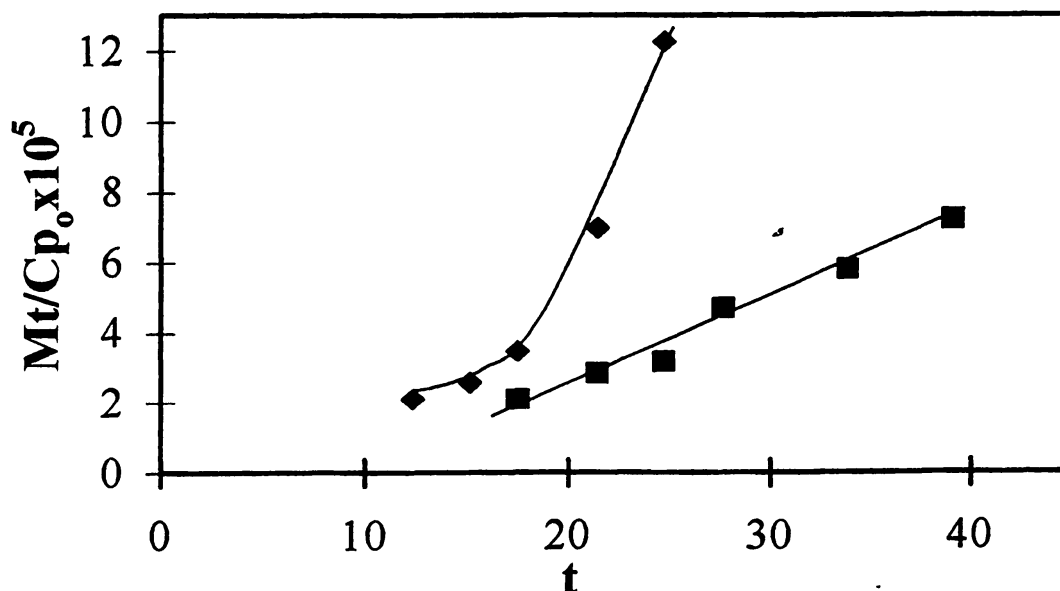
Στο σχήμα 26 δίνονται οι γραφικές παραστάσεις του M_t/C_{p0} έναντι του t για τον πλαστικοποιητή DOA για το σύστημα PVC/απεσταγμένο νερό κατά τη θέρμανση στη μεσαία και πλήρη ισχύ του φούρνου μικροκυμάτων. Οι συντελεστές συσχέτισης r^2 κυμαίνονται μεταξύ 0,97 και 0,98, γεγονός που δείχνει όχι πολύ καλή γραμμική εξάρτηση του μεταφερόμενου πλαστικοποιητή με το χρόνο. Οι κλίσεις των ευθύγραμμων τμημάτων του διαγράμματος είναι ίση με το γινόμενο Kk και δίνονται στον πίνακα 10.



Πίνακας 10: Τιμές K_k για τη μεταφορά του πλαστικοποιητή DOA και ATBC από μεμβράνες PVC και Saran αντίστοιχα σε επαφή με απεσταγμένο νερό κατά τη θέρμανσή του σε φούρνο μικροκυμάτων στην πλήρη και μεσαία ισχύ.

Τρόπος θέρμανσης του απεσταγμένου νερού	DOA	ATBC
	$K_k \text{ (cm} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	$K_k \text{ (cm} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$
χωρίς θέρμανση	*	*
θέρμανση στα μικροκύματα στη μεσαία ισχύ	$2,4 \times 10^{-6}$	*
θέρμανση στα μικροκύματα στην πλήρη ισχύ	$1,2 \times 10^{-5}$	*

* Μη ανιχνεύσιμα επίπεδα μεταφοράς DOA και ATBC.



Σχήμα 26: Γραφική παράσταση του M_t/C_{p0} έναντι του t για τη μεταφορά του DOA από μεμβράνη PVC στο απεσταγμένο νερό κατά τη θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων (α) (♦) στην πλήρη ισχύ και (β) (■) στη μεσαία ισχύ.



Οι τιμές K_k του DOA για το απεσταγμένο νερό είναι πολύ μεγαλύτερες από τους συντελεστές διάχυσης D του DOA και θεωρώντας το K ίσο με τη μονάδα τότε $D \ll k$. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει ότι η ταχύτητα μεταφοράς του DOA ελέγχεται, όπως και στην περίπτωση του ελαιολάδου, από η διάχυση του DOA στη μάζα του πολυμερούς (Little, 1983).

Έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες υπολογισμού των συντελεστών διάχυσης διαφόρων προσθέτων σε διάφορα μέσα. Ο Papaspyrides (1986) μελέτησε την επίδραση της UV ακτινοβολίας στους συντελεστές διάχυσης του DOP στο PVC σε διάφορες αλκοόλες. Οι συντελεστές διάχυσης ήταν της τάξης του 10^{-9} και με την αύξηση της δόσης ακτινοβολίας παρατηρήθηκε ελάττωση αυτών.

Ο Papaspyrides (1986b) υπολόγισε επίσης τους συντελεστές διάχυσης του πλαστικοποιητή DOP σε συστήματα PVC/μεθανόλη, *n*-προπανόλη και *n*-βουτανόλη. Οι τιμές των συντελεστών διάχυσης ήταν επίσης της τάξης του 10^{-9} .

Οι Han και συν. (1987) υπολόγισαν τους συντελεστές διάχυσης του αντιοξειδωτικού BHA στο HDPE σε θερμοκρασίες που κυμάνθηκαν από 10°C έως 50°C . Οι συντελεστές διάχυσης αυξάνονταν με αύξηση της θερμοκρασίας και ήταν της τάξης του 10^{-11} .

Οι Storey και συν. (1989) υπολόγισαν τους συντελεστές διάχυσης φθαλικών και *n*-αλκυλο-φθαλικών πλαστικοποιητών σε ένα εύρος θερμοκρασιών $60^\circ\text{C} \leq T \leq 100^\circ\text{C}$. Οι συντελεστές διάχυσης αυξάνονταν με τη θερμοκρασία και ελαττώνονταν με την αύξηση του μήκους της αλυσίδας της αλκυλομάδας και την αύξηση των διακλαδώσεων της αλκυλομάδας. Οι τιμές αυτών κυμάνθηκαν μεταξύ 2×10^{-10} και $8 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Οι Schwore και συν. (1987) μελέτησαν τη μεταφορά των αντιοξειδωτικών BHT και Irganox 1010 από το LDPE σε *n*-επτάνιο σε διάφορες θερμοκρασίες. Επίσης υπολόγισαν τους αντίστοιχους συντελεστές διάχυσης οι οποίοι σε χαμηλές θερμοκρασίες ήταν της τάξης των 10^{-12} και 10^{-16} αντίστοιχα, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες ήταν της τάξης των 10^{-10} και 10^{-12} αντίστοιχα.

Οι Messadi και συν. (1981a) μελέτησαν την επίδραση της ανάδευσης, της θερμοκρασίας, του χρόνου και της συγκέντρωσης στη μεταφορά του πλαστικοποιητή DOP από PVC σε μεθανόλη. Οι συντελεστές διάχυσης ήταν της τάξης του 10^{-8} ενώ αυξάνονταν με αύξηση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης του πλαστικοποιητή μέσα στο υλικό. Οι συντελεστές διάχυσης ελαττώνονταν με το χρόνο φτάνοντας σε σταθερή τιμή μετά από 48 ώρες.



Οι Messadi και συν. (1981b) μελέτησαν τη μεταφορά του DOP από το PVC στην βενζυλαλκοόλη στους 30, 40 και 55°C και της βενζυλαλκοόλης στο PVC. Οι συντελεστές διάχυσης ήταν της τάξης του 10^{-8} .

Οι Griffiths και συν. (1983) υπολόγισαν τους συντελεστές διάχυσης δι-αλκυλοφθαλικών πλαστικοποιητών και ανέφεραν τιμές της τάξης του 10^{-8} .

Οι Manoussaki-Grigorakakis και συν. (1985) μελέτησαν την ταυτόχρονη μεταφορά του DOP από το PVC στο οξικό οξύ και του οξικού οξέος στο PVC. Οι συντελεστές διάχυσης του DOP στο PVC και του οξικού οξέος στο PVC ήταν της τάξης του 10^{-8} με τους συντελεστές του DOP να είναι μεγαλύτεροι από τους αντίστοιχους του οξικού οξέος.

Οι Kondyli και συν. (1990) μελέτησαν τη μεταφορά των πλαστικοποιητών DOP και DOA από μεμβράνες PVC σε ελαιόλαδο σε θερμοκρασίες 6, 22 και 30°C. Οι συντελεστές διάχυσης του DOP κυμάνθηκαν από $3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ έως $0,5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ και του DOA από $1,5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ έως $2,6 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Οι τιμές των συντελεστών διάχυσης των πλαστικοποιητών DOA και ATBC της παρούσας δεν μπορούν να συγκριθούν με τους συντελεστές διάχυσης που υπολογίστηκαν από τους παραπάνω ερευνητές, επειδή στις περισσότερες από τις μελέτες αυτές υπολογίστηκαν οι συντελεστές διάχυσης των φθαλικών πλαστικοποιητών. Επίσης στις περισσότερες μελέτες δεν χρησιμοποιήθηκαν τρόφιμα ή προσομοιωτές τροφίμων, αλλά οργανικοί διαλύτες που επιταχύνουν τη διάχυση των πλαστικοποιητών από το πολυμέρες στο διαλύτη.

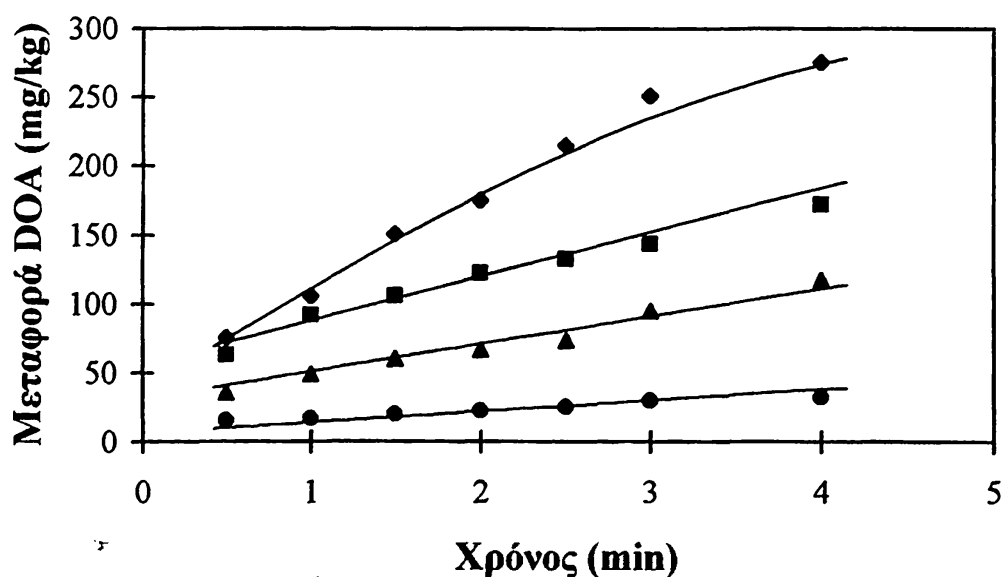
Στην περίπτωση των Kondyli και συν. (1990) οι συντελεστές διάχυσης του DOA σε ελαιόλαδο που υπολογίστηκαν ήταν της τάξης του 10^{-12} - 10^{-13} . Οι τιμές αυτές είναι πολύ χαμηλότερες από τις τιμές των συντελεστών διάχυσης που υπολογίστηκαν στην παρούσα μελέτη ($6,51 \times 10^{-10}$ και $3,04 \times 10^{-9}$ για τον DOA στη μεσαία και πλήρη ισχύ και $3,58 \times 10^{-10}$ και $1,77 \times 10^{-9}$ για τον ATBC στη μεσαία και πλήρη ισχύ). Οι διαφορές αυτές μπορούν να αποδοθούν στις πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα μεταφοράς στην παρούσα μελέτη.



III.4. ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΩΝ DOA ΚΑΙ ATBC ΑΠΟ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ PVC ΚΑΙ SARAN ΣΕ ΑΛΕΣΜΕΝΟ ΚΡΕΑΣ ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΛΙΠΟΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ.

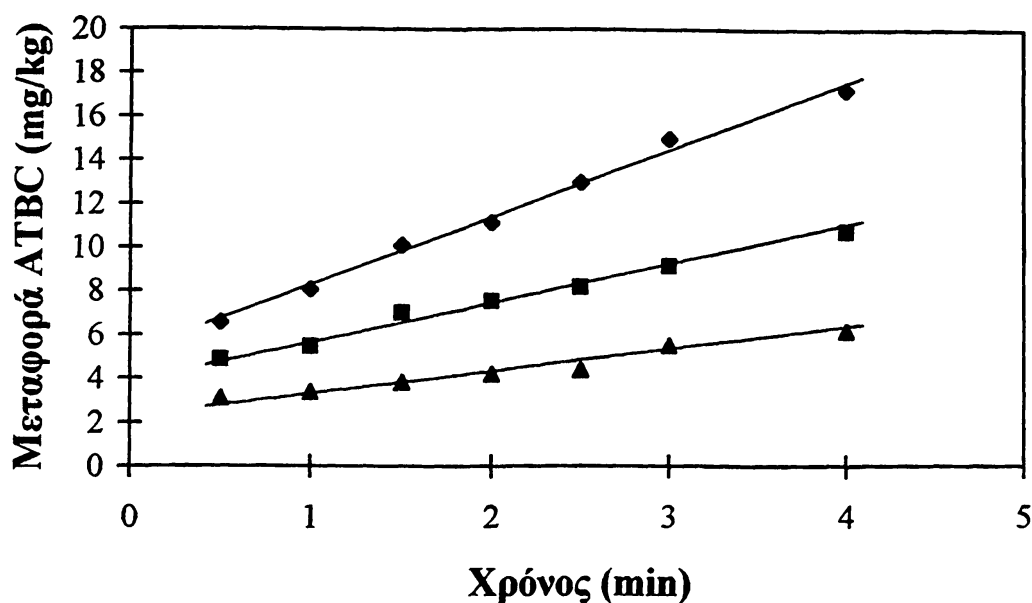
Οι ανακτήσεις της μεθόδου προσδιορισμού του πλαστικοποιητή DOA σε αλεσμένο κρέας με λιποπεριεκτικότητες 3%, 12%, 30%, 55% ήταν αντίστοιχα 74,5%, 74%, 84% και 82,3%. Οι ανακτήσεις της μεθόδου προσδιορισμού του πλαστικοποιητή ATBC στο αλεσμένο κρέας με λιποπεριεκτικότητες 3%, 12%, 30%, 55% ήταν αντίστοιχα 65,3%, 64,7%, 66,4% και 65%. Στα σχήματα 27 και 28 δίνονται τα ποσά των πλαστικοποιητών DOA και ATBC που μεταφέρθηκαν από μεμβράνη PVC και Saran στο αλεσμένο κρέας με διαφορετικές λιποπεριεκτικότητες κατά τη θέρμανσή του σε φούρνο μικροκυμάτων στην πλήρη ισχύ συναρτήσει του χρόνου θέρμανσης.

Όπως και στην περίπτωση του ελαιολάδου και του απεσταγμένου νερού η μεταφορά των πλαστικοποιητών DOA και ATBC, όπως φαίνεται από τα σχήματα 27 και 28, εξαρτάται από τον χρόνο θέρμανσης χωρίς όμως να φτάνει η μεταφορά σε κατάσταση ισορροπίας.



Σχήμα 27: Τιμές μεταφοράς του πλαστικοποιητή DOA από μεμβράνη PVC σε αλεσμένο κρέας με λιποπεριεκτικότητα α) (●) 3%, β) (▲) 12%, γ) (■) 30% και δ) (◆) 55% κατά τη θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων στην πλήρη ισχύ.





Σχήμα 28: Τιμές μεταφοράς του πλαστικοποιητή ATBC από μεμβράνη Saran σε αλεσμένο κρέας με λιποπεριεκτικότητα α) (▲) 12%, β) (■) 30% και γ) (◆) 55% κατά τη θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων στην πλήρη ισχύ.

Επίσης από τα σχήματα 27 και 28 φαίνεται ότι το ποσό των μεταφερόμενων πλαστικοποιητών αυξάνεται με αύξηση του ποσοστού λίπους στο αλεσμένο κρέας. Η ποσότητα του πλαστικοποιητή DOA που μεταφέρθηκε μετά από θέρμανση 4 min ήταν 32,4 mg DOA/Kg κρέατος ή 14,6 mg DOA/dm² μεμβράνης PVC στο κρέας με λιποπεριεκτικότητα 3%, 117,2 mg DOA/Kg κρέατος ή 6,2 mg DOA/dm² μεμβράνης PVC στο κρέας με λιποπεριεκτικότητα 12%, 172,4 mg DOA/Kg κρέατος ή 9,2 mg/dm² μεμβράνης PVC στο κρέας με λιποπεριεκτικότητα 30% και 275,4 mg DOA/Kg κρέατος ή 14,6 mg DOA/dm² μεμβράνης PVC στο κρέας με λιποπεριεκτικότητα 55%. Οι αντίστοιχες τιμές μεταφοράς του ATBC από τη μεμβράνη Saran σε κρέας με διάφορες λιποπεριεκτικότητες ήταν μη ανιχνεύσιμη, 6,2 mg/Kg ή 0,3 mg/dm², 10,7 mg/Kg ή 0,6mg/dm² και 17,2 mg/Kg ή 0,9 mg/dm².



Η μεταφορά του DOA σε αλεσμένο κρέας με λιποπεριεκτικότητα 3% ήταν κάτω από το ανώτατο όριο ολικής μεταφοράς που έχει τεθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (60mg/kg) ακόμη και μετά τα 4 min θέρμανσης στην πλήρη ισχύ. Στο αλεσμένο κρέας με λιποπεριεκτικότητα 12% η μεταφορά του DOA ξεπέρασε το ανώτατο όριο ολικής μεταφοράς μετά από θέρμανση επί 2 min ενώ στο κρέας με λιποπεριεκτικότητα 30% και 55% η μεταφορά ξεπέρασε το ανώτατο όριο ολικής μεταφοράς ακόμη και μετά από θέρμανση επί 0,5 min. Το προτεινόμενο όριο ειδικής μετανάστευσης του DOA (18mg/kg) έχει ξεπεραστεί σε όλες τις περιπτώσεις ακόμη και στο κρέας με λιποπεριεκτικότητα 3% μετά από θέρμανση επί 1,5 min στην πλήρη ισχύ.

Η μεταφορά του πλαστικοποιητή ATBC είναι κάτω από το ανώτατο όριο ολικής μεταφοράς σε όλους του χρόνους θέρμανσης ακόμη και στο κρέας με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα λίπους (55%). Δεν έχει θεσπιστεί ανώτατο όριο ειδικής μεταφοράς του ATBC.

Οι τιμές μεταφοράς του DOA και του ATBC στο αλεσμένο κρέας είναι συγκρίσιμες με τις τιμές μεταφοράς των παραπάνω πλαστικοποιητών που ελήφθησαν για το ελαιόλαδο και το απεσταγμένο νερό, λαμβάνοντας υπόψη ότι το ελαιόλαδο είναι ένα 100% λιπαρό τρόφιμο και το απεσταγμένο νερό είναι 100% υδατικό τρόφιμο.

Η μεταφορά του DOA στο ελαιόλαδο μετά από 4 min θέρμανσης στην πλήρη ισχύ ήταν 320,1 mg/kg ενώ στο κρέας με λιποπεριεκτικότητα 55% μετά τον ίδιο χρόνο θέρμανσης ήταν 275,4 mg/kg. Η αντίστοιχη μεταφορά του DOA στο απεσταγμένο νερό ήταν 21,0 mg/kg και στο κρέας με λιποπεριεκτικότητα 3% ήταν 32,4 mg/kg.

Η μεταφορά του πλαστικοποιητή ATBC στο ελαιόλαδο μετά από 4 min θέρμανσης στην πλήρη ισχύ ήταν 20,9 mg/kg ενώ στο κρέας με λιποπεριεκτικότητα 55% ήταν 17,2 mg/kg. Η μεταφορά του ATBC στο απεσταγμένο νερό στον ίδιο χρόνο θέρμανσης ήταν σε μη ανιχνεύσιμα επίπεδα, όπως επίσης και η μεταφορά του ATBC στο κρέας με λιποπεριεκτικότητα 3%.

Στους Πίνακες 11 και 12 δίνονται τα % ποσοστά απώλειας των πλαστικοποιητών DOA και ATBC από τις μεμβράνες PVC και Saran αντίστοιχα κατά τη θέρμανση στην πλήρη ισχύ του φούρνου μικροκυμάτων στο αλεσμένο κρέας με διάφορες λιποπεριεκτικότητες.



Πίνακας 11: % απώλειες του DOA από τη μεμβράνη PVC στο αλεσμένο κρέας με διάφορες λιποπεριεκτικότητες.

Χρόνος θέρμανσης (min)	% απώλεια DOA			
	λιποπεριεκτικότητα κρέατος			
	3%	12%	30%	55%
0,5	1,5	3,6	6,4	7,6
1	1,7	4,9	9,2	10,7
1,5	2,0	6,0	10,7	15,2
2	2,3	6,7	12,4	17,7
2,5	2,6	7,4	13,4	21,7
3	3,0	9,6	14,5	25,4
4	3,3	11,8	17,4	27,8

Πίνακας 12: % απώλειες του ATBC από τη μεμβράνη Saran στο αλεσμένο κρέας με διάφορες λιποπεριεκτικότητες.

Χρόνος θέρμανσης (min)	% απώλεια ATBC			
	λιποπεριεκτικότητα κρέατος			
	3%	12%	30%	55%
0,5	*	1,4	2,2	3,0
1	*	1,5	2,5	3,6
1,5	*	1,7	3,2	4,6
2,	*	1,9	3,4	5,0
2,5	*	2,0	3,7	5,9
3	*	2,5	4,1	6,8
4	*	2,8	4,8	7,8

* Μη ανιχνεύσιμα επίπεδα μεταφοράς του ATBC

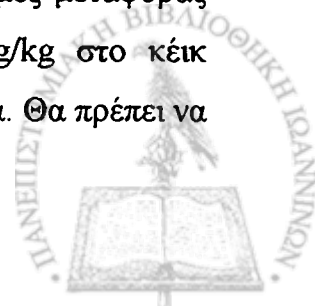


Οι τιμές της απώλειας των πλαστικοποιητών DOA και ATBC από τις αντίστοιχες μεμβράνες στο ελαιόλαδο μετά από 4 min θέρμανσης (Πίνακας 4) είναι συγκρίσιμες με τις αντίστοιχες τιμές στους πινάκες 11 και 12. Παρατηρήθηκε 34,4% απώλεια του DOA και 18,5% απώλεια του ATBC στο ελαιόλαδο έναντι 28,8% απώλειας του DOA και 7,8% απώλειας του ATBC στο αλεσμένο κρέας με λιποπεριεκτικότητα 55% και 2,2% απώλεια του DOA και 0% του ATBC στο απεσταγμένο νερό, έναντι 3,3% απώλειας του DOA και 0% του ATBC στο αλεσμένο κρέας με λιποπεριεκτικότητα 3%.

- Οι Startin και συν. (1987) μελέτησαν τη μεταφορά του πλαστικοποιητή DOA από μεμβράνη PVC σε διάφορα τρόφιμα κατά τη θέρμανσή τους σε φούρνο μικροκυμάτων. Η μεμβράνη που χρησιμοποιήθηκε περιείχε 17,2% DOA και ο χρόνος θέρμανσης κυμάνθηκε από 3 έως 25 λεπτά. Οι τιμές μεταφοράς για τα λιπαρά τρόφιμα ήταν 435 mg/kg στα μπισκότα φωστικιού, 351 mg/kg σε χοιρινές μπριζόλες. Για τα μετρίως λιπαρά τρόφιμα, η μεταφορά ήταν 191 mg/kg στο κέικ, 146 mg/kg στην πέστροφα, 106 mg/kg στο στήθος κοτόπουλου και 45 mg/kg στην πουτίγκα. Οι τιμές μεταφοράς της παρούσας μελέτης ήταν 275,4 mg/kg στο κρέας με λιποπεριεκτικότητα 55%, 172,4 mg/kg και 117,2 mg/kg στο κρέας με λιποπεριεκτικότητες 30% και 12% και τέλος 32,4 mg/kg σε κρέας με λιποπεριεκτικότητα 3%. Οι τιμές αυτές είναι συγκρίσιμες με τις τιμές της παραπάνω μελέτης, λαμβάνοντας υπόψη την διαφορετική μεμβράνη που χρησιμοποιήθηκε και κυρίως τους διαφορετικούς χρόνους θέρμανσης στο φούρνο μικροκυμάτων.

Οι Castle και συν. (1990) μελέτησαν τη μεταφορά του πλαστικοποιητή ATBC σε τρόφιμα κατά τη θέρμανσή τους σε φούρνο μικροκυμάτων και ανέφεραν τιμές μεταφοράς 79,8 mg/kg στα μπισκότα και 22,3 mg/kg στο κέικ. Οι τιμές μεταφοράς των παραπάνω ερευνητών είναι πολύ μεγαλύτερες από τις τιμές μεταφοράς του ATBC που αναφέρονται στην παρούσα εργασία στο κρέας με 55% και 30% λιποπεριεκτικότητα (17,2 mg/kg και 10,7 mg/kg αντίστοιχα). Η μεγάλη αυτή διαφορά είναι πιθανό να οφείλεται στις διαφορετικές πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν στις δύο εργασίες, όπως οι χρόνοι θέρμανσης και οι λόγοι επιφάνειας μεμβράνης/βάρους τροφίμου.

Οι Castle καί συν. (1988) μελέτησαν τη μεταφορά του πλαστικοποιητή ATBC σε διάφορα τρόφιμα κατά τη θέρμανσή τους στο φούρνο μικροκυμάτων. Οι τιμές μεταφοράς που υπολογίστηκαν ήταν 79,8 mg/kg στα μπισκότα φωστικιού, 22,6 mg/kg στο κέικ σοκολάτας, 12,7 mg/kg στο στήθος κοτόπουλου και 2,7 mg/kg στην πουτίγκα. Θα πρέπει να

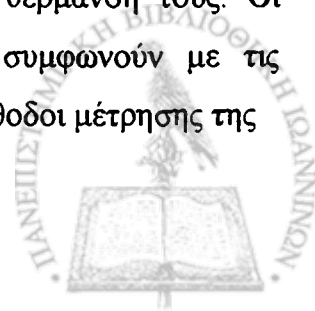


τονιστεί ότι τα τρόφιμα θερμάνθηκαν επί 3 έως 5 min στην πλήρη ισχύ αλλά παρέμειναν σε επαφή με τη μεμβράνη μετά το τέλος θέρμανσης για άλλα 3-4 min και σε μερικές περιπτώσεις 30 min (π.χ. κέικ). Οι τιμές μεταφοράς της παρούσας εργασίας ήταν 17,2 mg/kg, 10,7 mg/kg, 6,2 mg/kg και μη ανιχνεύσιμη μεταφορά για αλεσμένο κρέας με λιποπεριεκτικότητες 55%, 30%, 12% και 3% αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές είναι συγκρίσιμες μόνο με τις αντίστοιχες των μετρίως λιπαρών τροφίμων. Οι Castle και συν. δεν αναφέρουν την τιμή επιφάνειας της μεμβράνης που χρησιμοποιήθηκε και γι αυτό το λόγο είναι δύσκολη η συσχέτιση των τιμών μεταφοράς μεταξύ των δύο μελετών.

Οι Heath και συν. (1981) μελέτησαν την επίδραση της αύξησης της περιεκτικότητας ελαίου στη μεταφορά του πλαστικοποιητή ATBC. Σε σύστημα μεταφοράς αποτελούμενο από μίγμα υδατάνθρακα-νερού προστέθηκε καλαμποκέλαιο σε διαφορετικά ποσοστά, έτσι ώστε να προκύψουν μοντέλα με 0%, 2%, 5%, 10%, 20% και 30% περιεχόμενο ελαίου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι με αύξηση της περιεκτικότητας σε έλαιο αυξάνονται σημαντικά οι ποσότητες του μεταφερόμενου πλαστικοποιητή. Στο σύστημα που περιείχε 30% έλαιο η μεταφορά ήταν 0,461 mg βουτανόλης/g ενώ στο μοντέλο με 10% έλαιο η μεταφορά ήταν 0,260 mg βουτανόλης/g μετά από 4 min θέρμανσης σε φούρνο μικροκυμάτων. Οι τιμές αυτές είναι πολύ μεγαλύτερες από τις τιμές μεταφοράς που υπολογίστηκαν στην παρούσα μελέτη (0,006 mg βουτανόλης/g και 0,003 mg βουτανόλης/g στο κρέας με λιποπεριεκτικότητα 30% και 12% αντίστοιχα μετά από 4 min θέρμανσης). Η μεγάλη διαφορά στις τιμές μεταφοράς οφείλεται στον πολύ μεγαλύτερο λόγο επιφάνειας μεμβράνης/βάρος τροφίμου που χρησιμοποιήθηκε από τους παραπάνω ερευνητές.

Όπως και στην περίπτωση του ελαιολάδου έγινε μέτρηση της θερμοκρασίας του αλεσμένου κρέατος αμέσως μετά το τέλος της θέρμανσής του στο φούρνο μικροκυμάτων. Οι θερμοκρασίες αυτές δίνονται στον πίνακα 13 και δεν ξεπέρασαν τους 100°C.

Οι Castle και συν., 1990, μέτρησαν τις θερμοκρασίες που αναπτύσσονται κατά τη θέρμανση διαφόρων τροφίμων στην πλήρη ισχύ του φούρνου μικροκυμάτων και ανέφεραν θερμοκρασίες που κυμαίνονταν μεταξύ 91°C και 106°C στα περισσότερα τρόφιμα, για χρόνους θέρμανσης μεταξύ 4 και 15 min. Υψηλότερες θερμοκρασίες παρατηρήθηκαν σε τρόφιμα με υψηλή λιποπεριεκτικότητα και κατά την παρατεταμένη θέρμανσή τους. Οι θερμοκρασίες που αναφέρονται από τους παραπάνω συγγραφείς συμφωνούν με τις θερμοκρασίες που μετρήθηκαν στην παρούσα μελέτη, παρόλο που οι μέθοδοι μέτρησης της



θερμοκρασίας ήταν διαφορετικές.

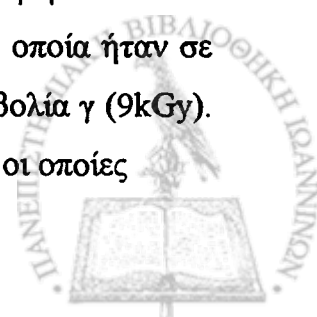
Πίνακας 13: Θερμοκρασίες του αλεσμένου κρέατος μετά τη θέρμανση 4 λεπτών στην πλήρη ισχύ του φούρνου μικροκυμάτων.

Χρόνος Θέρμανσης (min)	Θερμοκρασία (°C) κρέατος με λιποπεριεκτικότητα			
	55%	30%	12%	3%
0,5	35	33	33	31
1	39	35	35	33
1,5	48	40	45	43
2	63	58	55	53
2,5	75	70	67	65
3	90	85	83	80
3,5	97	91	90	91
4	101	97	95	95

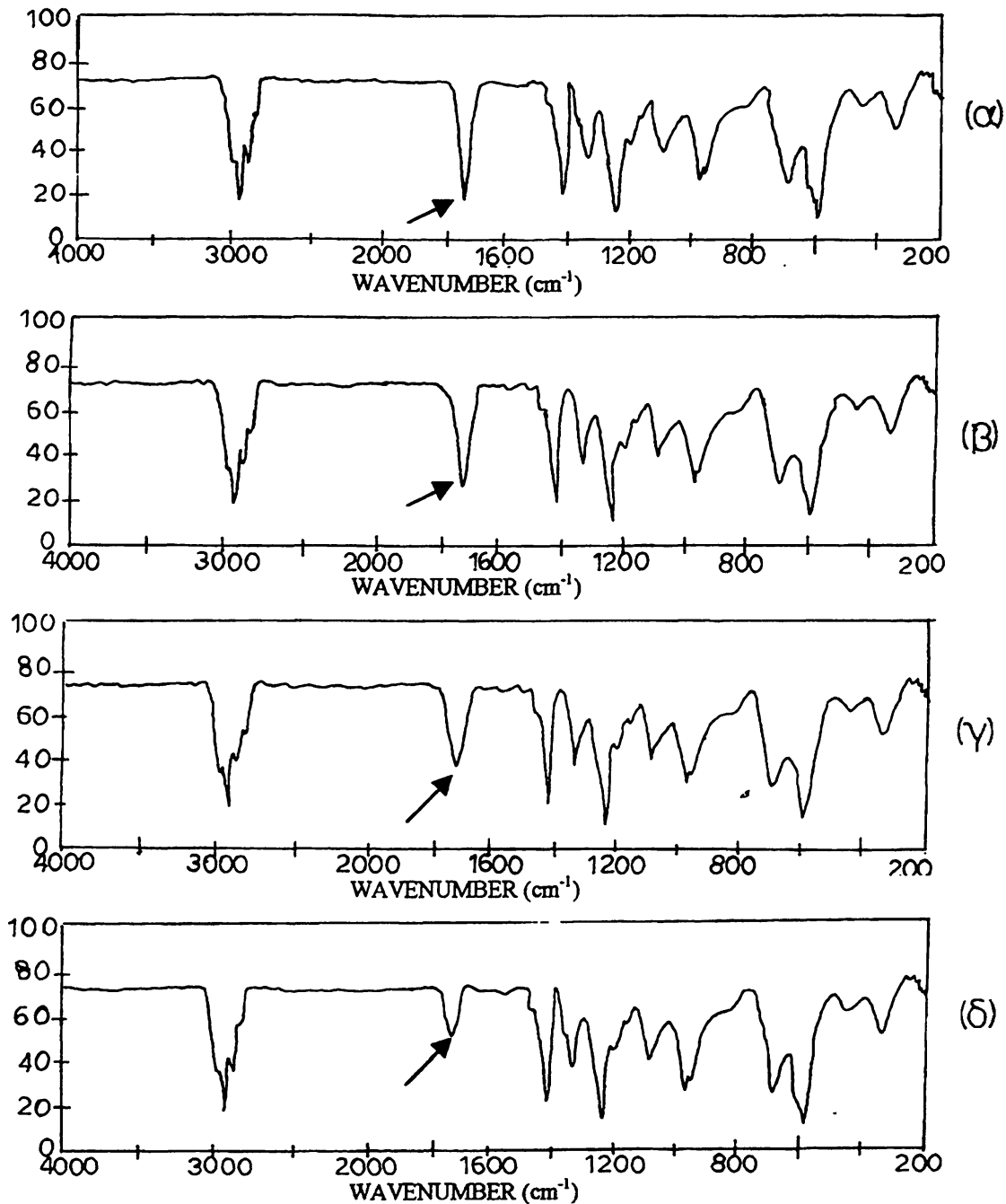
Αμέσως μετά το τέλος της θέρμανσης των δειγμάτων αλεσμένου κρέατος απομακρύνθηκαν οι μεμβράνες PVC και Saran και αφού καθαρίστηκαν, όπως περιγράφεται στην παράγραφο Π.5., ελήφθησαν τα φάσματα IR αυτών. Στα σχήματα 29 και 30 δίνονται τα φάσματα IR των μεμβρανών PVC και Saran πριν την επαφή με αλεσμένο κρέας και φάσματα των μεμβρανών μετά τη θέρμανσή τους για 4 min με αλεσμένο κρέας με λιποπεριεκτικότητα 12%, 30% και 55%.

Όπως και στην περίπτωση των μεμβρανών που θερμάνθηκαν με ελαιόλαδο, αυξανόμενης της λιποπεριεκτικότητας παρατηρείται μείωση στην ένταση της κορυφής στα $1725-1930\text{ cm}^{-1}$, η οποία είναι χαρακτηριστική της παρουσίας του πλαστικοποιητή.

Οι Goulas και συν. (1996) έλαβαν τα φάσματα IR μεμβράνης PVC η οποία ήταν σε επαφή με κοτόπουλο με και χωρίς το δέρμα και ακτινοβολήθηκαν με ακτινοβολία γ (9kGy). Παρατήρησαν διαφορές στην κορυφή των 1730 cm^{-1} στα δείγματα μεμβρανών οι οποίες

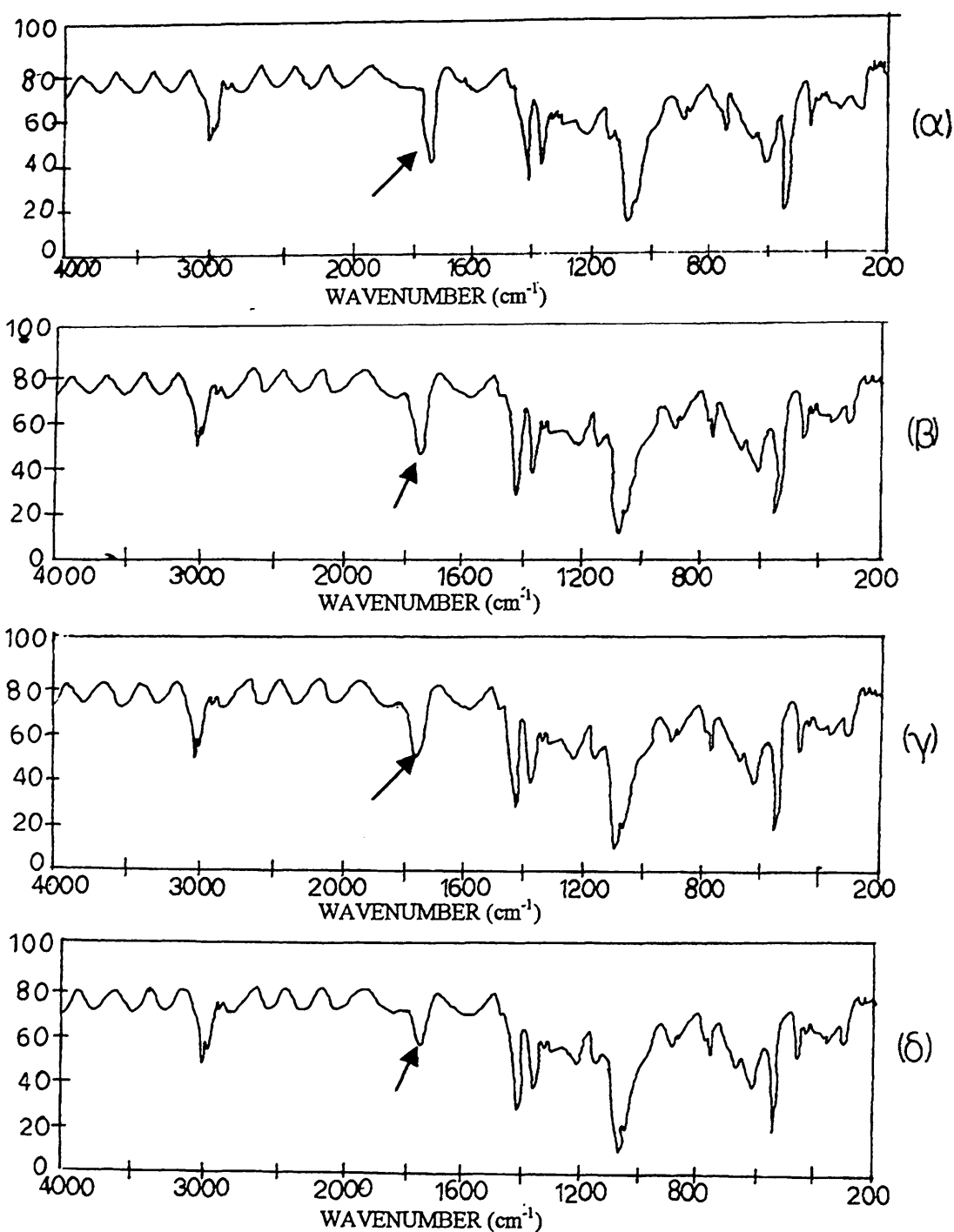


ακτινοβολήθηκαν σε επαφή με το κοτόπουλο. Η διαφορά στην χαρακτηριστική κορυφή του πλαστικοποιητή οφείλονταν στη μεταφορά του πλαστικοποιητή από τη μεμβράνη στο τρόφιμο, γεγονός που συμφωνεί με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας.



Σχήμα 29: Φάσματα IR μεμβράνης PVC πριν τη θερμική επεξεργασία με μικροκύματα (α), μετά από 4 λεπτά θέρμανσης στην πλήρη ισχύ του φούρνου μικροκυμάτων κατά την επαφή της με αλεσμένο κρέας με λιποπεριεκτικότητα 12% (β), 30% (γ) και 55% (δ).





Σχήμα 30: Φάσματα IR μεμβράνης Saran πριν τη θερμική επεξεργασία με μικροκύματα (α), μετά από 4 λεπτά θέρμανσης στην πλήρη ισχύ του φούρνου μικροκυμάτων κατά την επαφή της με αλεσμένο κρέας με λιποπεριεκτικότητα 12% (β), 30% (γ) και 55% (δ).



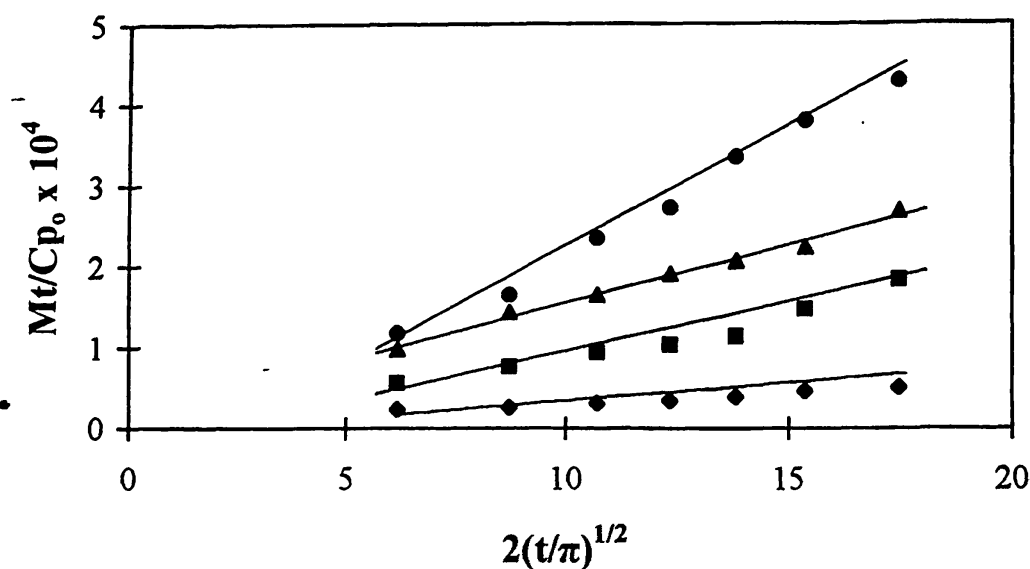
III.5.ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΩΝ DOA ΚΑΙ ATBC ΣΤΙΣ MEMBRANES PVC ΚΑΙ SARAN ΣΕ ΕΠΑΦΗ ΜΕ ΑΛΕΣΜΕΝΟ ΚΡΕΑΣ ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΛΙΠΟΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ.

Για τον προσδιορισμό της εξάρτησης της μεταφοράς των πλαστικοποιητών DOA και ATBC από το χρόνο έγινε αρχικά η γραφική παράσταση του $\log M_t$ έναντι του $\log t$ για τον κάθε πλαστικοποιητή. Η τιμή της κλίσης των ευθυγράμμων τμημάτων των παραπάνω διαγραμμάτων δίνει τον τρόπο με τον οποίο εξαρτάται η μεταφορά των πλαστικοποιητών από τον χρόνο, δηλαδή, εάν είναι ανάλογη του χρόνου ή της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου (Little 1983).

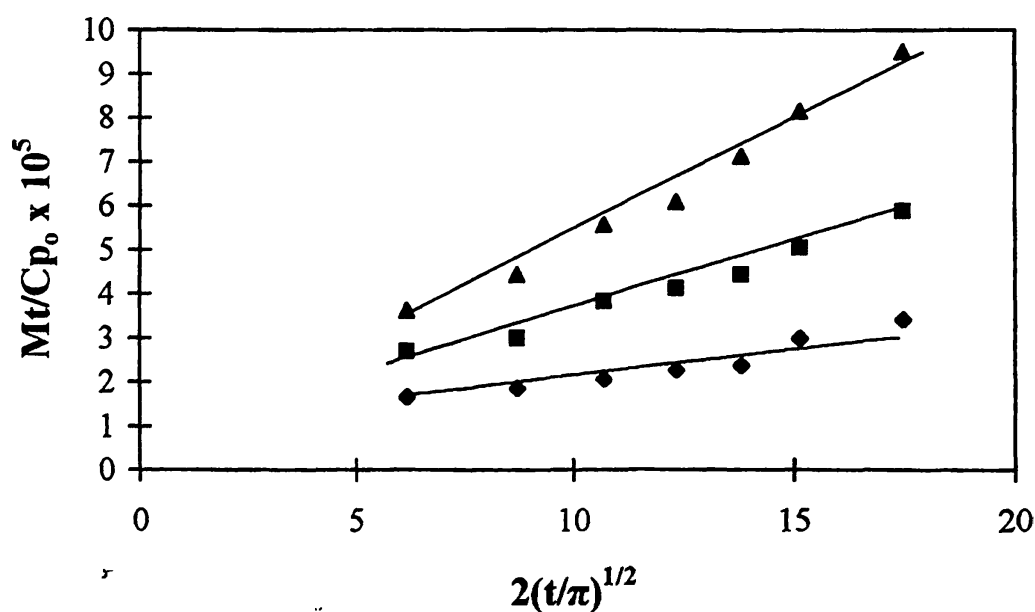
Οι τιμές των κλίσεων των διαγραμμάτων του $\log M_t$ έναντι του $\log t$ για τον πλαστικοποιητή DOA σε αλεσμένο κρέας με 3%, 12%, 30% και 55% λιποπεριεκτικότητα κυμαίνονται από 0,4 έως 0,6 δηλαδή στην περιοχή του 0,5. Κατά συνέπεια η μεταφερόμενη ποσότητα μελετήθηκε ως συνάρτηση της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου (εξίσωση 14). Στην περίπτωση των αντίστοιχων διαγραμμάτων για τον πλαστικοποιητή ATBC οι κλίσεις κυμαίνονται από 0,4 έως 1,2. Στην περίπτωση αυτή έγινε εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων και στις δύο εξισώσεις 14 και 15 (παράγραφος I.24.).

Στα σχήματα 31 και 32 δίνονται οι γραφικές παρστάσεις του M_t/C_p έναντι του $2(t/\pi)^{1/2}$ για τα συστήματα PVC/αλεσμένο κρέας και Saran/αλεσμένο κρέας. Οι συντελεστές συσχέτισης r^2 των ευθυγράμμων τμημάτων των παραπάνω διαγραμμάτων κυμάνθηκαν από 0,98 έως 1 για τον DOA και από 0,98 έως 0,99 για τον ATBC, γεγονός που δείχνει την καλή γραμμική εξάρτηση του ποσού μεταφοράς των πλαστικοποιητών από την τετραγωνική ρίζα του χρόνου. Από την κλίση των παραπάνω διαγραμμάτων υπολογίστηκαν οι συντελεστές διάχυσης των πλαστικοποιητών DOA και ATBC στις μεμβράνες PVC και Saran αντίστοιχα, σε επαφή με αλεσμένο κρέας με διαφορετικές λιποπεριεκτικότητες σε φούρνο μικροκυμάτων μετά από 4 min θέρμανσης στην πλήρη ισχύ και δίνονται στον πίνακα 14.





Σχήμα 29: Γραφική παράσταση του Mt/Cp_0 έναντι του $2(t/\pi)^{1/2}$ για τη μεταφορά του DOA από μεμβράνη PVC σε αλεσμένο κρέας με α) (♦) 3%, β) (■) 12%, γ) (▲) 30% και δ) (●) 55% λιποπεριεκτικότητα κατά τη θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων στην πλήρη ισχύ.



Σχήμα 30: Γραφική παράσταση του Mt/Cp_0 έναντι του $2(t/\pi)^{1/2}$ για τη μεταφορά του ATBC από μεμβράνη Saran σε αλεσμένο κρέας με α) (♦) 12%, β) (■) 30% και γ) (▲) 55% λιποπεριεκτικότητα κατά τη θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων στην πλήρη ισχύ.



Πίνακας 14: Συντελεστές διάχυσης για τον DOA και ATBC σε μεμβράνες PVC και Saran αντίστοιχα, που βρίσκονται σε επαφή με αλεσμένο κρέας διαφόρων λιποπεριεκτικότητων, κατά τη θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων στην πλήρη ισχύ.

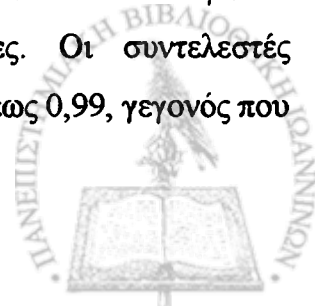
Λιποπεριεκτικότητα (%)	DOA/PVC	ATBC/Saran
	D (cm ² ·s ⁻¹)	D (cm ² ·s ⁻¹)
3	8,3×10 ⁻¹²	*
12	7,7×10 ⁻¹¹	2,4×10 ⁻¹²
30	2,0×10 ⁻¹⁰	8,2×10 ⁻¹²
55	8,4×10 ⁻¹⁰	2,8×10 ⁻¹¹

* Μη ανιχνεύσιμα επίπεδα μεταφοράς ATBC.

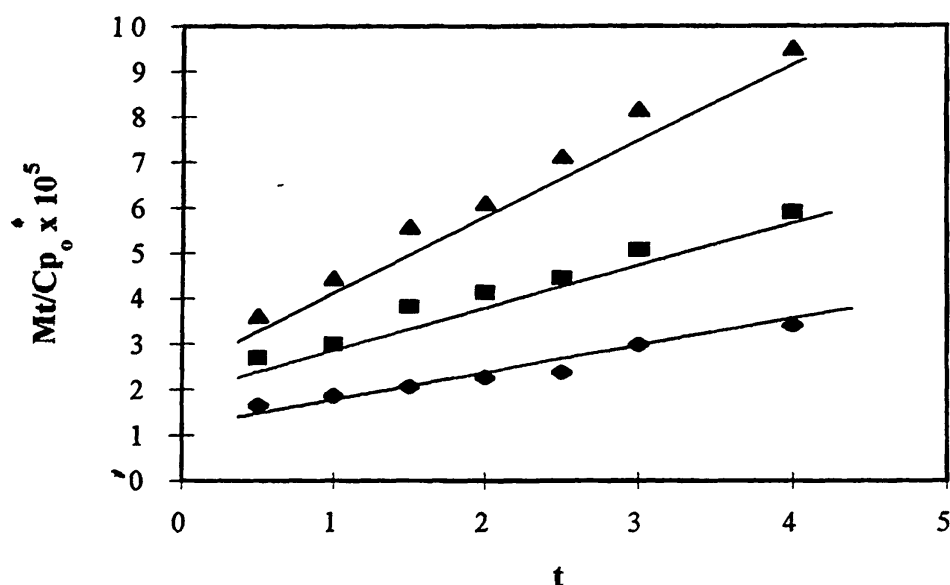
Από τον πίνακα 14 παρατηρείται ότι οι συντελεστές διάχυσης των πλαστικοποιητών αυξάνονται με την αύξηση της λιποπεριεκτικότητας του κρέατος. Πιο συγκεκριμένα ο συντελεστής διάχυσης του DOA στην περίπτωση του κρέατος με 55% λιποπεριεκτικότητα είναι 4 περίπου φορές μεγαλύτερος από το συντελεστή διάχυσης του DOA όταν χρησιμοποιήθηκε κρέας με 30% λιποπεριεκτικότητα, 11 περίπου φορές μεγαλύτερος από το συντελεστή διάχυσης του DOA στην περίπτωση του κρέατος με 12% λιποπεριεκτικότητα και 100 περίπου φορές μεγαλύτερος από το συντελεστή διάχυσης του DOA στην περίπτωση του κρέατος με 3% λιποπεριεκτικότητα.

Αντίστοιχα, ο συντελεστής διάχυσης του πλαστικοποιητή ATBC στην περίπτωση του κρέατος με λιποπεριεκτικότητα 55% είναι 3 περίπου φορές μεγαλύτερος από το συντελεστή διάχυσης του ATBC στην περίπτωση του κρέατος με 30% λιποπεριεκτικότητα και 12 περίπου φορές μεγαλύτερος από το συντελεστή διάχυσης του ATBC στην περίπτωση του κρέατος με λιποπεριεκτικότητα 12%.

Στο σχήμα 33 δίνονται οι γραφικές παραστάσεις του M_t/C_{p0} έναντι του t για το σύστημα Saran/αλεσμένο κρέας με διάφορες λιποπεριεκτικότητες. Οι συντελεστές συσχέτισης r^2 των παραπάνω διαγραμμάτων κυμαίνονται από 0,98 έως 0,99, γεγονός που



δείχνει αρκετά καλή γραμμική εξάρτησης της μεταφοράς από το χρόνο. Οι κλίσεις των ευθειών των παραπάνω διαγραμμάτων είναι τα γινόμενα Kk που δίνονται στον πίνακα 15.



Σχήμα 33: Γραφική παράσταση του M_t/C_{p_0} έναντι του t για τη μεταφορά του ATBC από μεμβράνη PVC σε αλεσμένο κρέας με (α) (♦) 12%, β) (■) 30% και γ) (▲) 55% λιποπεριεκτικότητα κατά τη θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων στην πλήρη ισχύ.

Πίνακας 15: Τιμές Kk για τη μεταφορά του πλαστικοποιητή ATBC από μεμβράνη Saran σε επαφή με αλεσμένο κρέας με 3%, 12%, 30% και 55% λιποπεριεκτικότητα κατά τη θέρμανσή του σε φούρνο μικροκυμάτων στην πλήρη ισχύ.

Λιποπεριεκτικότητα %	ATBC
	$Kk \text{ (cm} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$
3%	*
12%	$5,1 \times 10^{-6}$
30%	$9,2 \times 10^{-6}$
55%	$1,7 \times 10^{-5}$

* Μη ανιχνεύσιμα επίπεδα μεταφοράς ATBC.



Οι τιμές των γινομένων Kk για τον πλαστικοποιητή ATBC (Πίνακας 15) είναι πολύ μεγαλύτερες των τιμών των συντελεστών διάχυσης του ATBC (Πίνακας 14), όπως ακριβώς έχει παρατηρηθεί και στις περιπτώσεις του ελαιολάδου και απεσταγμένου νερού. Επομένως η μεταφορά του πλαστικοποιητή ATBC από τη μεμβράνη Saran σε αλεσμένο κρέας με λιποπεριεκτικότητες 12%, 30% και 55% ελέγχεται από τη διάχυση του πλαστικοποιητή μέσα στο πολυμερές.

Οι Kondyli και συν. (1992) υπολόγισαν τις τιμές των συντελεστών διάχυσης των πλαστικοποιητών DOP και DOA σε αλεσμένο κρέας με λιποπεριεκτικότητες 3%, 12%, 30% και 55% στους 4°C και -20°C . Οι συντελεστές διάχυσης του DOA ήταν $1,64 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$, $2,85 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$, $6,18 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ και $6,63 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ στο αλεσμένο κρέας με λιποπεριεκτικότητες 3%, 12%, 30% και 55% στους 4°C και οι αντίστοιχοι συντελεστές διάχυσης στους -20°C ήταν ακόμη μικρότεροι, της τάξης του 10^{-19} - 10^{-16} . Οι συντελεστές διάχυσης του DOA που υπολογίστηκαν στην παρούσα εργασία για αλεσμένο κρέας με τις αντίστοιχες λιποπεριεκτικότητας είναι πολύ μεγαλύτεροι ($8,3 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$, $7,7 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, $2,0 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ και $8,4 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$) σε σύγκριση με τους συντελεστές διάχυσης που αναφέρθηκαν στην εργασία των Kondyli και συν., προφανώς λόγω των σημαντικά μεγαλύτερων θερμοκρασιών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη.

Οι Goulas και συν. (1996) μελέτησαν τη μεταφορά του πλαστικοποιητή DOA σε κοτόπουλο με και χωρίς πέτσα μετά την ακτινοβόλησή του με ακτινοβολία γ (4kGy και 9kGy). Οι συντελεστές διάχυσης που υπολογίστηκαν σε κρέας κοτόπουλου με την πέτσα του ήταν $5,2 \times 10^{-13}$ και $4,4 \times 10^{-13}$ για δόσεις ακτινοβολίας 4kGy και 9kGy αντίστοιχα και στο κοτόπουλο χωρίς πέτσα ήταν αντίστοιχα $1,0 \times 10^{-13}$ και $1,0 \times 10^{-13}$. Οι τιμές αυτές είναι μικρότερες από τις τιμές των συντελεστών διάχυσης της παρούσας μελέτης, οι οποίοι είναι της τάξης του 10^{-11} και 10^{-10} για κρέας με λιποπεριεκτικότητες 12% και 55% αντίστοιχα. Και στην περίπτωση αυτή, οι διαφορές οφείλονται στις διαφορετικές θερμοκρασίες που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των συντελεστών διάχυσης.



III.6. ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΩΝ DOA ΚΑΙ ΑΤΒC ΑΠΟ - ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ PVC ΚΑΙ SARAN ΣΕ ΠΙΤΣΑ ΚΑΙ ΛΟΥΚΑΝΙΚΑ ΤΥΠΟΥ ΦΡΑΓΚΦΟΥΡΤΗΣ.

III.6.1. Μεταφορά του πλαστικοποιητή DOA στην πίτσα και τα λουκάνικα τύπου Φραγκφούρτης

Η ανάκτηση της μεθόδου προσδιορισμού του πλαστικοποιητή DOA στην πίτσα ήταν 67,6% και στα λουκάνικα τύπου Φραγκφούρτης 70,24%.

Οι τιμές μεταφοράς του πλαστικοποιητή DOA από τη μεμβράνη PVC στην πίτσα και στα λουκάνικα τύπου Φραγκφούρτης κατά τη θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων με και χωρίς susceptoρ και σε συμβατικό φούρνο δίνονται στους Πίνακες 16 και 17. Στα δείγματα «μάρτυρες», εμπορικά δείγματα πίτσας και λουκάνικων ήδη συσκευασμένων, βρέθηκαν 9,1mg DOA/kg στην πίτσα και 3,1mg DOA/kg στα λουκάνικα, τιμές οι οποίες αφαιρέθηκαν από τις τιμές μεταφοράς που παρατηρήθηκαν στα παραπάνω τρόφιμα κατά τη θερμική τους επεξεργασία με τους τρεις προαναφερθέντες τρόπους.

Πίνακας 16: Τιμές μεταφοράς του πλαστικοποιητή DOA από μεμβράνη PVC σε πίτσα κατά τη θέρμανσή της με διαφορετικούς τρόπους.

Τρόπος θέρμανσης	Χρόνος θέρμανσης min	Τιμές μεταφοράς DOA	
		mg/Kg	mg/dm ²
θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων	1,5	51,4	1,6
θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων μέ χρήση susceptoρ	1	72,5	2,5
θέρμανση σε συμβατικό φούρνο	5	105,1	3,5



Πίνακας 17: Τιμές μεταφοράς του πλαστικοποιητή DOA από μεμβράνη PVC σε λουκάνικα τύπου Φραγκφούρτης κατά τη θέρμανσή τους με διάφορους τρόπους.

Τρόπος θέρμανσης	Χρόνος θέρμανσης min	Τιμές μεταφοράς DOA	
		mg/Kg	mg/dm ²
θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων	1,5	38,0	1,4
θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων με χρήση susceptor	1	47,7	1,8
θέρμανση σε συμβατικό φούρνο	5	85,0	3,1

Οι τιμές μεταφοράς του πλαστικοποιητή DOA στα τρόφιμα ήταν μεγαλύτερες (105,1 mg/kg στην πίτσα και 85,0 mg/kg στα λουκάνικα τύπου Φραγκφούρτης) κατά θέρμανση αυτού σε συμβατικό φούρνο για 5 min στους 175°C, γεγονός που οφείλεται στο μεγαλύτερο χρόνο και τη μεγαλύτερη θερμοκρασία θέρμανσης σε σχέση με τη θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων. Η μεταφορά του πλαστικοποιητή στα παραπάνω τρόφιμα όταν θερμάνθηκαν σε φούρνο μικροκυμάτων με τη χρήση susceptor ήταν 72,5 mg/kg στην πίτσα και 47,7 mg/kg στα λουκάνικα ενώ χωρίς τη χρήση του susceptor ήταν αντίστοιχα 51,4 mg/kg και 38,0 mg/kg. Δηλαδή η μεταφορά του DOA ήταν μεγαλύτερη όταν χρησιμοποιήθηκε susceptor παρά το μικρότερο χρόνο θέρμανσης (1 min έναντι 1,5 min χωρίς τη χρήση susceptor). Το γεγονός αυτός αποδίδεται στη μεγαλύτερη αύξηση της θερμοκρασίας των τροφίμων με τη χρήση susceptor σε μικρότερο χρόνο. Οι θερμοκρασίες που αναπτύχθηκαν στα τρόφιμα με τους τρεις τρόπους θέρμανσης ήταν περίπου 85°C, 98°C και 99°C κατά τη θέρμανση στο φούρνο μικροκυμάτων χωρίς susceptor, με susceptor και σε συμβατικό φούρνο, αντίστοιχα.

Η μεταφορά του πλαστικοποιητή DOA ήταν μεγαλύτερη στη πίτσα και με τους τρεις τρόπους θέρμανσης σε σύγκριση με τη μεταφορά του στα λουκάνικα παρότι η πίτσα έχει μικρότερο περιεχόμενο λίπος σε σχέση με τα λουκάνικα (~20% έναντι 30%). Αυτό πιθανόν να οφείλεται 1) στο διαφορετικό λόγο επιφάνειας μεμβράνης/βάρος δείγματος τροφίμου και 2) στη μη άμεση επαφή της μεμβράνης με το τρόφιμο. Ο λόγος επιφάνειας/βάρους για την

πίτσα ήταν $35,0 \text{ dm}^2/\text{kg}$ και για τα λουκάνικα ήταν $17,1 \text{ dm}^2/\text{kg}$, επομένως η μεγαλύτερη τιμή μεταφοράς στην πίτσα μπορεί να δικαιολογηθεί από τη μεγαλύτερη επιφάνεια της μεμβράνης που χρησιμοποιήθηκε για την κάλυψη της πίτσας. Στην πίτσα η μεμβράνη ήταν σε πιο άμεση επαφή με το τυρί, ένα πολύ λιπαρό τρόφιμο (35-40% λίπος), το οποίο βρισκόταν στην επιφάνεια της πίτσας. Αντίθετα στα λουκάνικα η επαφή της μεμβράνης με το τρόφιμο ήταν λιγότερο άμεση, ενώ το λίπος του προϊόντος ήταν ομοιόμορφα κατανεμημένο σε όλη τη μάζα του. Συνεπώς, η μεταφορά του DOA στην πίτσα επηρεάστηκε από το υψηλότερο ποσοστό λίπους του τυριού με το οποίο η μεμβράνη βρίσκεται σε άμεση επαφή.

Οι τιμές μεταφοράς του DOA στην πίτσα και τα λουκάνικα μετά από 1,5 min θέρμανσης στην πλήρη ισχύ του φούρνου μικροκυμάτων, $51,4 \text{ mg/kg}$ και $38,0 \text{ mg/kg}$, είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες τιμές μεταφοράς στο αλεσμένο κρέας με λιποπεριεκτικότητα 30% ($105,9 \text{ mg/kg}$) για τον ίδιο χρόνο θέρμανσης. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο υψηλότερο περιεχόμενο λίπους στο αλεσμένο κρέας και στην πιο άμεση επαφή της μεμβράνης/κρέατος σε σύγκριση με την επαφή μεμβράνης/πίτσας και μεμβράνης/λουκάνικων.

Η μεταφορά του πλαστικοποιητή DOA στην πίτσα ήταν κάτω από το ανώτατο όριο ολικής μεταφοράς κατά τη θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων χωρίς τη χρήση susceptor, ενώ ξεπέρασε το όριο όταν θερμάνθηκε στο φούρνο μικροκυμάτων παρουσία susceptor καθώς επίσης και κατά τη θέρμανση σε συμβατικό φούρνο. Η μεταφορά του DOA στα λουκάνικα ήταν κάτω από το ανώτατο όριο ολικής μεταφοράς κατά τη θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων με και χωρίς susceptor ενώ ξεπέρασε το όριο κατά τη θέρμανση σε συμβατικό φούρνο. Σε ότι αφορά το προτεινόμενο όριο ειδικής μεταφοράς του DOA (18 mg/kg) ξεπεράστηκε σε όλες τις περιπτώσεις και με τους τρεις τρόπους θέρμανσης.

Στον Πίνακα 18 δίνονται οι απώλειες του πλαστικοποιητή DOA από τη μεμβράνη PVC στην πίτσα και τα λουκάνικα τύπου Φραγκφούρτης κατά τη θέρμανσή τους σε συμβατικό φούρνο και σε φούρνο μικροκυμάτων με και χωρίς τη χρήση susceptor. Παρατηρείται περίπου το ίδιο ποσοστό απώλειας DOA από τη μεμβράνη PVC τόσο στην πίτσα όσο και στα λουκάνικα παρά το ότι οι μεταφερόμενες ποσότητες στην πίτσα ήταν μεγαλύτερες από αυτές στα λουκάνικα. Το γεγονός αυτό οφείλεται, όπως έχει ήδη αναφερθεί, στους διαφορετικούς λόγους επιφάνειας μεμβράνης/βάρους τροφίμου που χρησιμοποιήθηκαν.



Πίνακας 18: % απώλειες του πλαστικοποιητή DOA από μεμβράνη PVC στην πίτσα και στα λουκάνικα τύπου Φραγκφούρτης κατά τη θέρμανση με διάφορους τρόπους θέρμανσης.

Τρόπος θέρμανσης	% απώλεια του DOA	
	πίτσα	λουκάνικα
θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων για 1,5 λεπτό	3,1	2,9
θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων με susceptot για 1 λεπτό	4,4	3,7
θέρμανση σε συμβατικό φούρνο για 5 λεπτά στους 175°C	6,4	6,6

Οι Castle και συν. (1990) ανέφεραν τιμή μεταφοράς του πλαστικοποιητή DOA σε πίτσα κατά την αναθέρμανσή της σε φούρνο μικροκυμάτων ίση με 27,0 mg/kg χωρίς να αναφέρεται ο χρόνος θέρμανσης. Η τιμή αυτή μπορεί να θεωρηθεί συγκρίσιμη με την αντίστοιχη της παρούσας μελέτης (51,4 mg/kg), λαμβάνοντας υπόψη ότι οι παραπάνω ερευνητές χρησιμοποίησαν μεμβράνη PVC που περιείχε σημαντικά μικρότερο (10%) ποσοστό DOA.

III.6.2. Μεταφορά του πλαστικοποιητή ATBC στην πίτσα και τα λουκάνικα τύπου Φραγκφούρτης.

Η ανάκτηση της μεθόδου προσδιορισμού του πλαστικοποιητή ATBC στην πίτσα ήταν 64,3% και στα λουκάνικα τύπου Φραγκφούρτης 60,6%.

Οι τιμές μεταφοράς του πλαστικοποιητή ATBC από τη μεμβράνη Sagan στην πίτσα και στα λουκάνικα τύπου Φραγκφούρτης κατά τη θέρμανσή τους σε φούρνο μικροκυμάτων με και χωρίς susceptot και σε συμβατικό φούρνο δίνονται στους Πίνακες 19 και 20. Στα δείγματα μάρτυρες δεν ανιχνεύθηκε ο πλαστικοποιητής ATBC.



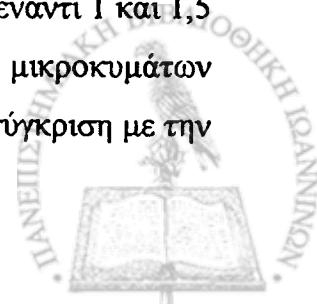
Πίνακας 19: Τιμές μεταφοράς του πλαστικοποιητή ATBC από μεμβράνη Saran σε πίτσα κατά τη θέρμανση με διαφορετικούς τρόπους.

Τρόπος θέρμανσης	Χρόνος θέρμανσης min	Τιμές μεταφοράς ATBC	
		mg/Kg	mg/dm ²
θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων	1,5	6,2	0,2
θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων με χρήση susceptor	1	7,7	0,3
θέρμανση σε συμβατικό φούρνο	5	31,2	1,1

Πίνακας 20: Τιμές μεταφοράς του πλαστικοποιητή ATBC από μεμβράνη Saran σε λουκάνικα τύπου Φραγκφούρτης κατά τη θέρμανση με διάφορους τρόπους.

Τρόπος θέρμανσης	Χρόνος θέρμανσης min	Τιμές μεταφοράς ATBC	
		mg/Kg	mg/dm ²
θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων	1,5	5,2	0,2
θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων με χρήση susceptor	1	7,0	0,3
θέρμανση σε συμβατικό φούρνο	5	25,4	0,9

Η μεταφορά του πλαστικοποιητή ATBC ήταν μεγαλύτερη όταν τα τρόφιμα θερμάνθηκαν σε συμβατικό φούρνο (31,2 mg/kg στην πίτσα και 25,4 mg/kg στα λουκάνικα). Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην υψηλότερη θερμοκρασία και στο μεγαλύτερο χρόνο θέρμανσης σε σχέση με τη θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων (5 min έναντι 1 και 1,5 min). Η μεταφορά του ATBC ήταν μεγαλύτερη κατά τη θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων παρουσία susceptor (7,7 mg/kg στην πίτσα και 7,0 mg/kg στα λουκάνικα) σε σύγκριση με την



αντίστοιχη που παρατηρήθηκε κατά τη θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων χωρίς susceptor (6,2 mg/kg στην πίτσα και 5,2 mg/kg στα λουκάνικα), παρά το ότι ο χρόνος θέρμανσης με τη χρήση susceptor ήταν μικρότερος (1 min έναντι 1,5 min). Όπως και στην περίπτωση της μεταφοράς του DOA η διαφορά οφείλεται στην μεγαλύτερη αύξηση της θερμοκρασίας του τροφίμου με τη χρήση susceptor.

Παρατηρείται επίσης ότι, όπως στην περίπτωση της μεταφοράς του DOA, η μεταφορά του ATBC είναι μεγαλύτερη στην πίτσα και στους τρεις τρόπους θέρμανσης σε σχέση με τη μεταφορά του στα λουκάνικα, παρόλο που τα λουκάνικα ήταν πιο λιπαρό τρόφιμο από την πίτσα. Η ερμηνεία είναι η ίδια με αυτή που δόθηκε στην περίπτωση του DOA.

Η τιμή μεταφοράς του ATBC στην πίτσα και τα λουκάνικα μετά από 1,5 min θέρμανσης στην πλήρη ισχύ του φούρνου μικροκυμάτων (6,2 mg/kg και 5,2 mg/kg αντίστοιχα) είναι συγκρίσιμη με την τιμή μεταφοράς του ATBC σε αλεσμένο κρέας με λιποπεριεκτικότητα 30% μετά τον ίδιο χρόνο θέρμανσης (7,0 mg/kg) λαμβάνοντας υπόψη ότι στο αλεσμένο κρέας το λίπος είναι ομοιόμορφα κατανεμημένο σε όλη τη μάζα του προϊόντος σε σχέση με την πίτσα και το περιεχόμενο λίπους του αλεσμένου κρέατος είναι σημαντικά μεγαλύτερο από το αντίστοιχο των λουκάνικων.

Η μεταφορά του ATBC στην πίτσα και στα λουκάνικα κατά τη θέρμανσή τους στο φούρνο μικροκυμάτων με και χωρίς τη χρήση susceptor και στο συμβατικό φούρνο ήταν κάτω από το ανώτατο όριο ολικής μεταφοράς. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, δεν έχει ακόμη θεσπιστεί όριο ειδικής μετανάστευσης του ATBC.

Στον Πίνακα 21 δίνονται οι % απώλειες του πλαστικοποιητή ATBC από μεμβράνη Saran στην πίτσα και στα λουκάνικα τύπου Φραγκφούρτης κατά τη θέρμανση σε συμβατικό φούρνο και σε φούρνο μικροκυμάτων με και χωρίς τη χρήση susceptor. Παρατηρείται, όπως και στην περίπτωση της μεταφοράς του DOA, το ίδιο περίπου ποσοστό απώλειας ATBC τόσο στην πίτσα όσο και στα λουκάνικα.



Πίνακας 21: % απώλειες του πλαστικοποιητή ATBC από μεμβράνη Saran στην πίτσα και στα λουκάνικα τύπου Φραγκφούρτης κατά τη θέρμανση με διάφορους τρόπους θέρμανσης.

Τρόπος θέρμανσης	% απώλεια του ATBC	
	πίτσα	λουκάνικα
θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων για 1,5 λεπτό	1,9	1,7
θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων με suscepter για 1 λεπτό	2,4	2,3
θέρμανση σε συμβατικό φούρνο για 5 λεπτά στους 175°C	9,5	8,2

Οι Castle και συν. (1990) μελέτησαν τη μεταφορά του πλαστικοποιητή ATBC σε διάφορα τρόφιμα κατά τη θέρμανση ή την αναθέρμανση αυτών σε φούρνο μικροκυμάτων. Οι τιμές μεταφοράς ήταν 35,0 mg/kg στην πίτσα κατά την αναθέρμανσή της σε φούρνο μικροκυμάτων. Οι τιμές μεταφοράς της παρούσας μελέτης είναι σημαντικά μικρότερες από τις τιμές μεταφοράς των παραπάνω ερευνητών (6,2 mg/kg στην πίτσα και 5,2 mg/kg στα λουκάνικα μετά από 1,5 min θέρμανσης). Η σύγκριση των τιμών μεταφοράς στις δύο αυτές μελέτες είναι δύσκολη, επειδή οι Castle και συν. δεν αναφέρουν το χρόνο θέρμανσης των τροφίμων και το λόγο επιφάνειας μεμβράνης/βάρος τροφίμου, παράμετροι που επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό το ποσοστό της μεταφοράς.



III. 7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η μεταφορά των πλαστικοποιητών DOA και ATBC από τη μεμβράνη PVC και Saran αντίστοιχα εξαρτάται από το χρόνο θέρμανσης, από την ισχύ του φούρνου μικροκυμάτων (μεσαία και πλήρη ισχύ), από το ποσοστό του πλαστικοποιητή μέσα στη μεμβράνη, από τη φύση του τροφίμου με το οποίο έρχεται σε επαφή η μεμβράνη και από την επιφάνεια επαφής τροφίμου/μεμβράνης.

Η μεταφορά του DOA στο ελαιόλαδο κατά τη θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων στην πλήρη και μεσαία ισχύ (604,6 mg/l και 74,0 mg/l) ξεπέρασε το όριο της ολικής μεταφοράς που έχει τεθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση, δηλαδή τα 60 mg/kg ή 10 mg/dm² (Οδηγία 90/128/EE) ακόμη και στους μικρούς χρόνους θέρμανσης εκτός από την περίπτωση της θέρμανσης για 2 και 4 min στη μεσαία ισχύ του φούρνου μικροκυμάτων (18,3 mg/l και 48,5 mg/l αντίστοιχα). Σε σχέση με το προτεινόμενο όριο ειδικής μεταφοράς του DOA (SML), το οποίο είναι ίσο με 18 mg/kg (Synoptic Document N.7-EU), η μεταφορά του DOA στο ελαιόλαδο είναι πάνω από το όριο αυτό, ακόμη και στους μικρούς χρόνους θέρμανσης στην μεσαία ισχύ.

Η μεταφορά του ATBC στο ελαιόλαδο κατά τη θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων στην πλήρη και μεσαία ισχύ (74,0 mg/l και 24,6 mg/l αντίστοιχα) ξεπέρασε το όριο ολικής μεταφοράς μετά από 10 min θέρμανσης στην πλήρη ισχύ του φούρνου μικροκυμάτων. Η μεταφορά σε όλους του υπόλοιπους χρόνους θέρμανσης στη μεσαία και πλήρη ισχύ είναι κάτω από το όριο ολικής μεταφοράς. Δεν έχει ακόμη θεσπιστεί όριο ειδικής μεταφοράς για τον ATBC, καθώς οι έρευνες για την πιθανή τοξικότητά του συνεχίζονται (Synoptic Document N.7-EU).

Η μεταφορά του DOA στο απεσταγμένο νερό (34,8 mg/l μετά από 20min θέρμανσης) ήταν κάτω από το ανώτατο όριο ολικής μεταφοράς κατά τη θέρμανση στη μεσαία ισχύ του φούρνου μικροκυμάτων, ενώ ξεπέρασε το όριο ολικής μεταφοράς μετά τα 8 min θέρμανσης στην πλήρη ισχύ (74,1 mg/l). Επίσης, το όριο ειδικής μεταφοράς για τον DOA ξεπεράστηκε μετά από 4 min θέρμανσης στην πλήρη ισχύ (21,0 mg/l) και μετά από 10 min θέρμανσης στη μεσαία ισχύ (22,6 mg/l).



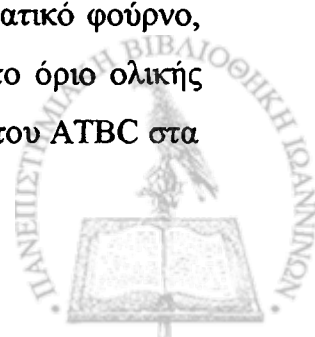
Μεταφορά ATBC σε απεσταγμένο νερό δεν ανιχνεύθηκε παρά μόνο μετά από 6 λεπτά θέρμανσης στην πλήρη ισχύ (3,1 mg/l) και ήταν μικρότερη από το ανώτατο όριο ολικής μεταφοράς.

Η μεταφορά του DOA σε αλεσμένο κρέας με 3% λιποπεριεκτικότητα μετά από 4 min θέρμανσης στην πλήρη ισχύ (32,4 mg/kg) ήταν κάτω από το ανώτατο όριο ολικής μεταφοράς. Η μεταφορά σε αλεσμένο κρέας με 12% λιποπεριεκτικότητα ήταν επίσης κάτω από το όριο ολικής μεταφοράς μέχρι τα 1,5 min θέρμανσης (59,8 mg/kg) ενώ μετά τα 2 min θέρμανσης (66,4 mg/kg) ξεπέρασε το όριο ολικής μετανάστευσης. Η μεταφορά του DOA σε αλεσμένο κρέας με 30% και 55% λιποπεριεκτικότητα ήταν πάνω από το όριο ολικής μεταφοράς ακόμη και στους μικρούς χρόνους θέρμανσης (63,1 mg/kg και 75,3 mg/kg αντίστοιχα μετά από 0,5 min θέρμανσης στην πλήρη ισχύ). Η μεταφορά του DOA στο αλεσμένο κρέας με 3% λιποπεριεκτικότητα (20,0 mg/kg) ξεπέρασε το όριο ειδικής μεταφοράς μετά από 1,5 λεπτό θέρμανσης και η μεταφορά στο αλεσμένο κρέας με 12%, 30% και 55% λιποπεριεκτικότητα ξεπέρασε το όριο της ειδικής μεταφοράς ακόμη και μετά από 0,5 min θέρμανσης (35,6 mg/kg, 63,1 mg/kg και 75,3 mg/kg αντίστοιχα).

Η μεταφορά του ATBC σε αλεσμένο κρέας με διάφορες λιποπεριεκτικότητες ήταν κάτω από το όριο ολικής μεταφοράς σε όλες τις λιποπεριεκτικότητες (3%, 12%, 30% και 55%) για όλους τους χρόνους θέρμανσης (μη ανιχνεύσιμο ποσό, 5,2 mg/kg, 10,7 mg/kg και 17,2 mg/kg αντίστοιχα μετά από 4 min θέρμανσης στην πλήρη ισχύ).

Η μεταφορά του DOA στην πίτσα κατά τη θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων ήταν κάτω από το όριο μεταφοράς μετά θέρμανση επί 1,5 min (51,4 mg/kg) και ξεπέρασε το όριο ολικής μεταφοράς κατά τη θέρμανση στο φούρνο μικροκυμάτων με χρήση susceptor και σε συμβατικό φούρνο (72,5 mg/kg και 105,1 mg/kg αντίστοιχα). Η μεταφορά του DOA στα λουκάνικα ήταν κάτω από το όριο της ολικής μετανάστευσης κατά τη θέρμανση στο φούρνο μικροκυμάτων με και χωρίς τη χρήση susceptor (38,0 mg/kg και 47,7 mg/kg αντίστοιχα) ενώ ξεπέρασε το όριο όταν θερμάνθηκε σε συμβατικό φούρνο (85,0 mg/kg). Η μεταφορά του DOA και με τους τρεις τρόπους θέρμανσης ξεπέρασε το προτεινόμενο όριο της ειδικής μεταφοράς.

Η μεταφορά του ATBC στην πίτσα κατά τη θέρμανση τόσο σε συμβατικό φούρνο, όσο και σε φούρνο μικροκυμάτων με και χωρίς susceptor ήταν κάτω από το όριο ολικής μεταφοράς (6,2 mg/kg, 7,7 mg/kg και 31,2 mg/kg αντίστοιχα). Η μεταφορά του ATBC στα



λουκάνικα ήταν επίσης κάτω από το ανώτατο όριο ολικής μεταφοράς και με τους τρεις τρόπους θέρμανσης (5,2 mg/kg, 7,0 mg/kg και 25,4 mg/kg αντίστοιχα).

Επομένως συνιστάται η αποφυγή της χρήσης της μεμβράνης PVC για συσκευασία τροφίμων, τόσο λιπαρών όσο και υδατικών, όταν πρόκειται να θερμανθούν σε φούρνο μικροκυμάτων. Αντίθετα, η μεμβράνη Saran μπορεί γενικά να χρησιμοποιηθεί για συσκευασία τροφίμων που πρόκειται να θερμανθούν σε φούρνο μικροκυμάτων, αλλά θα πρέπει μάλλον να αποφεύγεται η χρήση της όταν τα τρόφιμα είναι πολύ λιπαρά και θερμαίνονται για μεγάλους χρόνους.



ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η μεταφορά των πλαστικοποιητών DOA και ATBC από μεμβράνες συσκευασίες PVC και P(VdC/VC) (Saran) σε προσομοιωτές τροφίμων (ελαιόλαδο και σε απεσταγμένο νερό), σε αλεσμένο κρέας με λιποπεριεκτικότητες 3%, 12%, 30% και 55% και σε πραγματικά τρόφιμα, όπως η πίτσα και τα λουκάνικα τύπου Φραγκφούρτης.

Τα δείγματα ελαιολάδου/μεμβράνης (PVC ή Saran) θερμάνθηκαν για 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20 min στη μεσαία (~400W) και πλήρη ισχύ (~700W) του φούρνου μικροκυμάτων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μεταφορά των πλαστικοποιητών στο ελαιόλαδο εξαρτάται από το χρόνο θέρμανσης και έφτασε σε κατάσταση ισορροπίας μετά από 10 min θέρμανσης στην πλήρη ισχύ. Οι τιμές μεταφοράς στην κατάσταση ισορροπίας ήταν 604,6 mg/l και 74,0 mg/l για τον DOA και τον ATBC αντίστοιχα. Κατά τη θέρμανση στη μεσαία ισχύ η μεταφορά των πλαστικοποιητών δεν έφτασε σε κατάσταση ισορροπίας ακόμη και μετά από 20 λεπτά θέρμανσης. Η μεταφορά των πλαστικοποιητών εξαρτάται και από την ισχύ του φούρνου μικροκυμάτων. Οι τιμές μεταφοράς κατά τη θέρμανση στη μεσαία ισχύ (220,5 mg DOA/l ελαιολάδου και 24,6 mg ATBC/l ελαιολάδου μετά από 10 min θέρμανσης) είναι πολύ μικρότερες από τις αντίστοιχες τιμές μεταφοράς κατά τη θέρμανση στην πλήρη ισχύ.

Τα δείγματα απεσταγμένου νερού/μεμβράνης θερμάνθηκαν για 2, 3, 4, 6 και 8 min στην πλήρη ισχύ και για 2, 4, 6, 8, 10, 15 και 20 min στη μεσαία ισχύ. Η διακοπή της θέρμανσης των δειγμάτων στην πλήρη ισχύ κρίθηκε αναγκαία επειδή αυτά εξατμίζονταν λόγω έντονου βρασμού. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι, όπως και στην περίπτωση του ελαιολάδου, η μεταφορά των πλαστικοποιητών εξαρτάται από το χρόνο θέρμανσης και την ισχύ του φούρνου μικροκυμάτων. Η μεταφορά του DOA στο απεσταγμένο νερό ήταν 74,1 mg/l μετά από 8 min θέρμανσης στην πλήρη ισχύ, ενώ κατά τη θέρμανση στη μεσαία ισχύ ήταν 15,4 mg/l μετά από 8 min και 34,8 mg/l μετά από 20 min θέρμανσης. Η μεταφορά του ATBC στο απεσταγμένο νερό ήταν σε μη ανιχνεύσιμα επίπεδα και μόνο κατά τη θέρμανση στην πλήρη ισχύ για 6 και 8 min διαπιστώθηκε μεταφορά ATBC σε πολύ μικρότερες ποσότητες (3,1 mg/l και 4,1 mg/l αντίστοιχα).

Με τη βοήθεια της εξίσωσης του Fick υπολογίστηκαν οι συντελεστές διάχυσης των παραπάνω πλαστικοποιητών στην πλαστική μεμβράνη. Οι συντελεστές διάχυσης σε επαφή με

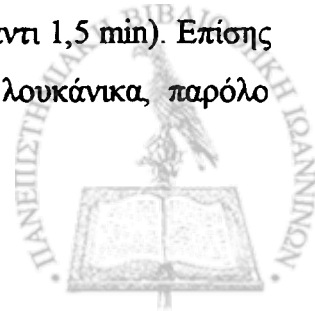


το ελαιόλαδο βρέθηκαν της τάξης του 10^{-9} - 10^{-10} και για τους δύο πλαστικοποιητές. Οι συντελεστές διάχυσης του DOA ήταν κατά 2 περίπου φορές μεγαλύτεροι από τους αντίστοιχους του ATBC. Οι συντελεστές διάχυσης του DOA σε επαφή με το νερό ήταν της τάξης του 10^{-11} - 10^{-12} , ενώ για τον ATBC δεν ανιχνεύτηκαν ποσά μεταφοράς στο απεσταγμένο νερό.

Στην περίπτωση της μελέτης μεταφοράς των πλαστικοποιητών σε αλεσμένο κρέας με διάφορες λιποπεριεκτικότητες ο παράγοντας που επηρέασε τη μεταφορά εκτός από το χρόνο θέρμανσης ήταν η λιποπεριεκτικότητα του κρέατος. Μετά από 4 min θέρμανσης στην πλήρη ισχύ του φούρνου μικροκυμάτων η μεταφορά του DOA ήταν 32,4 mg/kg, 117,2 mg/kg, 172,4 mg/kg και 275,4 mg/kg για αλεσμένο κρέας με λιποπεριεκτικότητες 3%, 12%, 30 και 55%, αντίστοιχα. Στις ίδιες συνθήκες θέρμανσης η μεταφορά του ATBC σε αλεσμένο κρέας με τις ίδιες λιποπεριεκτικότητες ήταν μη ανιχνεύσιμη, 6,2 mg/kg, 10,7 mg/kg και 17,2 mg/kg.

Και στην περίπτωση αυτή, υπολογίστηκαν οι συντελεστές διάχυσης των πλαστικοποιητών DOA και ATBC, οι οποίοι βρέθηκαν να είναι της τάξης του 10^{-12} - 10^{-10} για τον DOA και της τάξης του 10^{-11} - 10^{-12} για τον ATBC. Οι συντελεστές διάχυσης είναι πολύ μικρότεροι από τους συντελεστές διάχυσης των ίδιων πλαστικοποιητών που βρέθηκαν κατά τη μεταφορά αυτών στο ελαιόλαδο.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε μελέτη μεταφοράς των παραπάνω πλαστικοποιητών σε πίτσα και λουκάνικα τύπου Φραγκφούρτης κατά τη θέρμανσή τους σε φούρνο μικροκυμάτων με χρήση susceptor για 1 min, χωρίς χρήση susceptor για 1,5 min και κατά τη θέρμανσή τους σε συμβατικό φούρνο για 5 min. Η μεταφορά ήταν αυξημένη στα δείγματα που θερμάνθηκαν σε συμβατικό φούρνο (105,1 mg DOA/kg πίτσας, 85,0mg DOA/kg λουκάνικων, 31,2 mg ATBC/kg πίτσας και 25,4 mg ATBC/kg λουκάνικων) λόγω της υψηλότερης θερμοκρασίας θέρμανσης και του μεγαλύτερου χρόνου θέρμανσης σε σύγκριση με τη θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων. Η μεταφορά των πλαστικοποιητών κατά τη θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων με τη χρήση susceptor (72,5 mg DOA/kg πίτσας, 47,7 mg DOA/kg λουκάνικων, 7,7 mg ATBC/kg πίτσας και 7,0 mg/kg λουκάνικων) ήταν μεγαλύτερη σε σύγκριση με τη μεταφορά κατά τη θέρμανση χωρίς susceptor (51,4 mg DOA/kg πίτσας, 38,0 mg DOA/kg λουκάνικων, 6,2 mg ATBC/kg πίτσας και 5,2 mg ATBC/kg λουκάνικων) αν και ο χρόνος θέρμανσης ήταν μικρότερος στην πρώτη περίπτωση (1 min έναντι 1,5 min). Επίσης παρατηρήθηκε ότι η μεταφορά στην πίτσα ήταν μεγαλύτερη από ότι στα λουκάνικα, παρόλο



που το περιεχόμενο λίπος στην πίτσα ήταν μικρότερο (~20% έναντι 30%). Αυτό μπορεί να αποδοθεί στον μεγαλύτερο λόγο επιφάνειας μεμβράνης/βάρος τροφίμου ($35,0 \text{ dm}^2/\text{kg}$ στην πίτσα έναντι $17,1 \text{ dm}^2/\text{kg}$ στα λουκάνικα) που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη, καθώς και στο ότι η μεμβράνη ήταν σε άμεση επαφή με το τυρί που υπήρχε στην επιφάνεια της πίτσας (40% λίπος) ενώ στα λουκάνικα η μεμβράνη δεν ήταν σε τόσο άμεση επαφή με το λίπος του τροφίμου το οποίο ήταν ομοιόμορφα κατανεμημένο σε όλη τη μάζα του.

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- 1) θα πρέπει να αποφεύγεται η χρήση της μεμβράνης PVC για συσκευασία τροφίμων όταν αυτά πρόκειται να θερμανθούν σε φούρνο μικροκυμάτων, ακόμη και όταν τα τρόφιμα αυτά είναι υδατικά, επειδή στις περισσότερες πειραματικές συνθήκες η μεταφορά ξεπερνά το ανώτατο όριο ολικής μεταφοράς που έχει θέσει η Ευρωπαϊκή Ένωση (60 mg/kg ή 10 mg/dm^2), ενώ σχεδόν σε όλες τις πειραματικές συνθήκες η μεταφορά ξεπερνά και το προτεινόμενο όριο ειδικής μεταφοράς για τον DOA (18 mg/kg)
- 2) η μεμβράνη Saran μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη συσκευασία τροφίμων που πρόκειται να θερμανθούν σε φούρνο μικροκυμάτων, αλλά πρέπει μάλλον να αποφεύγεται στις περιπτώσεις τροφίμων με υψηλή λιποπεριεκτικότητα, ιδιαίτερα όταν εφαρμόζεται παρατεταμένη θέρμανση αυτών.



[illegible][illegible]

Таблиця 1. Вміст мінеральних речовин у кормах та продуктах їх перетравлення у корів. Вміст мінеральних речовин у кормах та продуктах їх перетравлення у корів. Вміст мінеральних речовин у кормах та продуктах їх перетравлення у корів.

ABSTRACT

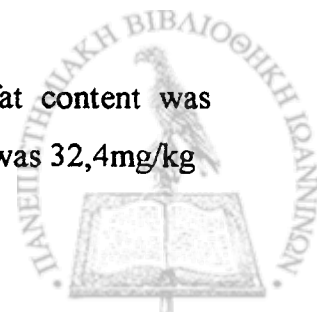
In this study the migration of the plasticizers DOA and ATBC from PVC and P(VdC/VC) (Saran) packaging films into olive oil, distilled water, ground meat with 3%, 12%, 30% and 55% fat content and fatty foods, such as pizza and Frankfurter type sausages has been studied.

Samples of olive oil/film (PVC or Saran) were heated for 2, 4, 6, 8, 10, 15 and 20 min at medium (~400W) and full (~700W) power of the microwave oven. The results showed that the migration of plasticizers into olive oil was dependent on heating time and reached equilibrium after 10 min of heating at full power. The migration values for DOA and ATBC were 604.6 mg/l and 73.9 mg/l respectively. The migration of plasticizers did not reach equilibrium even after 20 min of heating at medium power. The migration was dependent on the power of microwave heating giving much lower migration values during heating at medium power (220.5 mg DOA/l olive oil and 24.6 mg ATBC/l olive oil after 10 min of heating) than at full power.

Samples of distilled water/film were heated for 2, 3, 4, 6 and 8 min at full power and for 2, 4, 6, 8, 10 and 20 min at medium power of the microwave oven. The heating at full power had to be stopped after 8 min due to the evaporation of the boiling water. The results showed that the migration was dependent on heating time and power of the microwave oven. The migration of DOA into distilled water after 8 min of heating at full power was 74,1 mg/l, at medium power 15,4 mg/l and after 20 min of heating at medium power 34,8 mg/l. The migration of ATBC into distilled water was undetectable and only after 6 and 8 min of heating at full power reached 3,1 mg/l and 4,1 mg/l respectively.

Diffusion coefficients of the above mentioned plasticizers were calculated. The diffusion coefficients of DOA and ATBC into the films when the film was brought into contact with olive oil were of the order of 10^{-9} - 10^{-10} . The diffusion coefficients of DOA were approximately 2 times higher than the respectively diffusion coefficients of ATBC. The diffusion coefficients of DOA into film when the film was brought into contact with the distilled water were of the order of 10^{-11} - 10^{-12} , while the migration of ATBC into water was undetectable.

The migration of the plasticizers into ground meat with different fat content was dependent on heating time and fat content of the meat. The migration of DOA was 32,4mg/kg



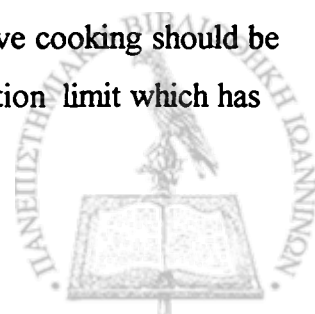
into meat with 3% fat content, 117,2 mg/kg into meat with 12% fat content, 172,4 mg/kg into meat with 30% and 275,4 mg/kg into meat with 55% after 4 min of heating at full power. The migration of ATBC into meat with 3%, 12%, 30% and 55% fat content after 4 min of heating at full power was respectively undetectable, 6,2 mg/kg, 10,7 mg/kg and 17,2 mg/kg.

Diffusion coefficients of DOA and ATBC into films when the films were brought into contact with ground meat with 3%, 12%, 30% and 55% fat content were calculated. The diffusion coefficients of the DOA and ATBC were of the order of 10^{-12} - 10^{-10} and 10^{-11} - 10^{-12} respectively.

Finally the migration of DOA and ATBC into pizza and Frankfurter type sausages during heating in the microwave oven with and without susceptor and in a conventional oven has been studied. The migration into samples which were heated in a conventional oven (105.1 mg DOA/kg of pizza, 85,0 mg DOA/kg of sausages, 31.2 mg ATBC/kg of pizza and 25.4 mg ATBC/kg of sausages) was higher than that for samples heated in the microwave oven. This was due to the higher temperature and the longer heating time in the conventional oven than those in the microwave oven. The migration of the plasticizers during microwave heating with a susceptor (72.5 mg DOA/kg of pizza, 47.7 mg DOA/kg of sausages, 7.7 mg ATBC/kg of pizza and 7.0 mg ATBC/kg of sausages) was higher than that of the plasticizers during microwave heating without a susceptor (51.4 mg DOA/kg of pizza, 38.0 mg DOA/kg of sausages, 6.2 mg ATBC/kg of pizza and 5.2 mg ATBC/kg of sausages) although the heating time with the susceptor was smaller (1 min) than the heating time without the susceptor (1.5 min). It was observed that the migration into pizza was higher than the migration into sausages although the sausages had approximately 30% fat content and the pizza had 20% fat content. The higher value of migration into pizza is probably due to the different ratio: surface of the film to weight of the food ($35,0 \text{ dm}^2/\text{kg}$ for the pizza versus $17,1 \text{ dm}^2/\text{kg}$ for the sausages), which was used. Furthermore, in case of pizza, the film was in close contact with the cheese, which is a fatty foodstuff (35-40% fat content) while a loose contact was obtained between the film and the sausages.

Based on the above results it can be concluded:

1. the use of the PVC film for packaging of foodstuffs during microwave cooking should be avoided as plasticizer migration (DOA) exceeds the global migration limit which has



been set by European Union (60mg/kg or 10mg/dm²) as well as the proposed specific migration limit for DOA (18mg/kg) under all experimental conditions.

2. Saran film can be used for the packaging of foodstuffs during microwave cooking with caution, especially when heating fatty foods for long periods of time.



Adams, D.W., Leonard, D.R. and Smith, C. "The effect of gamma radiation on the rate of polymerization of styrene in the presence of plastic materials", *Chemistry and Industry*, 1968, 12, 1000-1001.

Adams, D.W., Leonard, D.R., Smith, C. and Smith, J. "The effect of gamma radiation on the rate of polymerization and the formation of polymer from plastic materials", *Food Chemistry and Technology*, vol. 2, No. 1, 433-435, 1973.

- "Report of the Commission of European Communities (C.E.C.) towards the support of European Community in the field of research and development in the area of food safety and health", *Food Chemistry and Technology*, vol. 2, No. 1, 161-163, 1973.

Barker, D., Shaw, K.I. and Whitham, T.S. "The effect of gamma radiation on the degradation of polyethylene", *Food Chemistry and Technology*, vol. 2, No. 1, 433-435, 1973.

IV. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Barker, D., Shaw, K.I. and Whitham, T.S. "The effect of gamma radiation on the degradation of polyethylene", *Food Chemistry and Technology*, vol. 2, No. 1, 433-435, 1973.

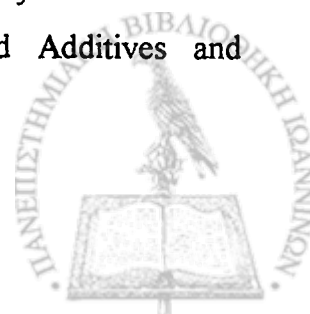
Barker, D., Shaw, K.I. and Whitham, T.S. "The effect of gamma radiation on the degradation of polyethylene", *Food Chemistry and Technology*, vol. 2, No. 1, 433-435, 1973.

Barker, D., Shaw, K.I. and Whitham, T.S. "The effect of gamma radiation on the degradation of polyethylene", *Food Chemistry and Technology*, vol. 2, No. 1, 433-435, 1973.

Barker, D., Shaw, K.I. and Whitham, T.S. "The effect of gamma radiation on the degradation of polyethylene", *Food Chemistry and Technology*, vol. 2, No. 1, 433-435, 1973.



1. Allen D.W., Leathard D.A. and Smith C., "The effects of gamma irradiation of food contact plastics on the extent of migration of hindered phenol antioxidants into fatty food stimulants", *Chemistry and Industry*, 399-400, 20 June 1988.
2. Allen D.W., Leathard D.A., Smith C. and McGuinness J.D., "The effects of gamma irradiation on the fate of polymer additives and the implications for migration from plastic food contact materials", *Food Additives and Contaminants*, vol.5, No.1, 433-435, 1988.
3. Ashby A., "The development of European standard (CEN) methods in support of European Directives for plastics materials and articles intended to come into contact with foodstuffs", *Food Additives and Contaminants*, vol.11, No.2, 161-168, 1994.
4. Badeka A.B. and Kontominas M.G., "Effect of microwave heating on the migration of dioctyladipate and acetyltributylcitrate plasticizers from food-grade PVC and PVdC/PVC films into olive oil and water", *Z. Lebensm Unters Forsch*, 202, 313-317, 1996.
5. Badeka A.B. and Kontominas M.G., "Effect of microwave heating on the migration of dioctyl adipate and acetyltributyl citrate plasticizers from food-grade PVC and PVdC/PVC films into ground meat", *Z. Lebensm Unters Forsch*, 208, 69-73, 1999.
6. Badeka A.B., Pappa K. and Kontominas M.G., "Effect of microwave versus conventional heating on the migration of dioctyl adipate and acetyltributyl citrate plasticizers from food-grade PVC and P(VdC/VC) films into fatty foodstuffs", *Z. Lebensm Unters Forsch*, 20, 429-433, 1996.
7. Balafas D., Shaw K.J. and Whitfield F.B., "Phthalate and adipate esters in Australian packaging materials", *Food Chemistry*, vol.65, No.3, 279-287, May 1999.
8. Baner A., Bieber W., Fidde K., Franz R. and Piringer O., "Alternative fatty food simulants for migration testing of polymeric food contact materials", *Food Additives and Contaminants*, vol.9, No.2, 137-148, 1992.



9. Baner A., Brandsch J., Franz R. and Piringer O., "The application of a predictive migration model for evaluations the compliance of plastic materials with European food regulations", *Food Additives and Contaminants*, vol.13, No.5, 587-601, 1996.
10. Begley T.H. and Hollifield H.C., "High-performance liquid chromatographic determination of migrating poly(ethylene terephthalate) oligomers in corn oil", *J. Agric. Food Chem.*, 38, 145-148, 1990.
11. Begley T.H. and Hollifield H.C., "Migration of Dibenzoate plasticizers and Polyethylene Terephthalate Cyclic Oligomers from microwave susceptor packaging into food-simulating liquids and food", *Journal of Food Protection*, vol.53, No.12, 1062-1066, 1990.
12. Begley T.H. and Hollifield H.C., "Evaluation of polyethylene terephthalate cyclic trimer migration from microwave food packaging using temperature-time profiles", *Food Additives and Contaminants*, vol.7, No.3, 339-346, 1990.
13. Begley T.H., Biles J.E. and Hollifield H.C., "Migration of an Epoxy adhesive compound into a food-simulating liquid and food from microwave susceptor packaging", *J. Agric. Food Chem.*, 39, 1944-1945, 1991.
14. Begley T.H., Dennison J.L. and Hollifield H.C., "Migration into food of polyethylene terephthalate (PET) cyclic oligomers from PET microwave susceptor packaging", *Food Additives and Contaminants*, vol.7, No.6, 797-803, 1990.
15. Berek H.E. and Wickersheim K.A., "Measuring temperatures in microwaveable packages", *Journal of Packaging Technology*, vol.2, No.4, 164-168, August 1988.
16. Bieber W.D., Figge K. and Koch J., "Interaction between plastics packaging materials and foodstuffs with different fat content and fat release properties", *Food Additives and Contaminants*, vol.2, No.2, 113-124, 1985.



17. Bieber W.D., Freytag W., Figge K., Vom Brouck C.G. and Rossi L., "Transfer of additives from plastics materials into foodstuffs and into food simulants – a comparison", *Food Chem. Toxicology*, vol.22, No.9, 737-742, 1984.
18. Billmeyer F.W. Jr., "Textbook of Polymer Science", A Wiley - Interscience Publication, John Wiley & Sons Inc., USA, 361-433, 1984.
19. Birley A.W., "Plastics used in food packaging and the role of additives", *Food Chemistry*, • 8, 81-84, 1982.
20. Bishop C.S. and Dye A., "Microwave heating enhances the migration of plasticizers out of plastics", *Journal of Environmental Health*, vol.44, No.5, 231-235, 1982.
21. Bohrer T.H., "Packages incorporating microwave interactive heaters", *Microwave World*, vol.8, No.6, 8-9, 1987.
22. Breder C.V., "Testing methods for microwaveable food products – the scientific and analytical approach", *Microwave Packaging Symposium*, Philadelphia, Pennsylvania, April 23-24, 1990.
23. Brody A.L., Marsh K.S. eds., "The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology", 2nd edition, A Wiley – Interscience John Wiley & Sons, Inc., 355-360, 308-311, 407-422, 512-528, 765-771, 796-799, 1997.
24. Buffler C.R., "Microwave cooking and processing", Van Nostrand Reinhold (edit.), New York, 1993.
25. Bunting W. and Walker E.A., "Quantitative determination of trace amounts of some Dialkyl Phthalates by Gas-Liquid Chromatography", *Analyst*, vol.92, 575-577, September 1967.

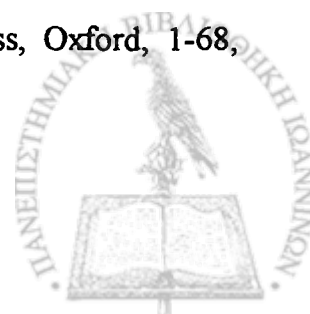


26. Castle L., Mercer A.J., Startin J.R. and Gilbert J., "Migration from plasticized films into foods. 2. Migration of di-(2-ethylhexyl)adipate from PVC films used for retail food packaging", *Food Additives and Contaminants*, vol.4, No.4, 399-406, 1987.
27. Castle L., Gilbert J., Jickells S.M. and Gramshaw J.W., "Analysis of the plasticizer acetyltributyl citrate isotope dilution gas chromatography – mass spectrometry", *Journal of Chromatography*, 437, 181-186, 1988.
28. Castle L., Hedgcock S.E., Kwiatkowska C.A., Sharman M. and Smith I.D., "An improved olive oil overall migration test for plastics using Karl Fischer titration", *Food Additives and Contaminants*, vol.9, No.1, 11-17, 1992.
29. Castle L., Jickells S.M., Gilbert J., and Harrison N., "Migration testing of plastics and microwave-active materials for high-temperature food-use applications", *Food Additives and Contaminants*, vol.7., No.6, 779-796, 1990.
30. Castle L., Jickells S.M., Sharman M., Gramshaw J.W. and Gilbert J., "Migration of the plasticizer acetyltributyl citrate from plastic film into foods during microwave cooking and other domestic use", *Journal of Food Protection*, vol.51, No.12, 916-919, December 1988.
31. Castle L., Kelly M. and Gilbert J., "Migration of mineral hydrocarbons into foods. 1. Polystyrene containers for hot and cold beverages", *Food Additives and Contaminants*, vol.8, No.6.693-700, 1991.
32. Castle L., Mayo A. and Gilbert J., "Migration of plasticizers from printing inks into foods", *Food Additives and Contaminants*, vol.6, No.4, 437-443, 1989.
33. Castle L., Mayo A., Crews C. and Gilbert J., "Migration of Poly(ethylene terephthalate) (PET) oligomers from PET plastics into foods during microwave and conventional



cooking and into bottled beverages", *Journal of Food Protection*, vol.52, No.5, 337-342, 1988.

34. Castle L., Mercer A.J. and Gilbert J., "Migration from plasticized films into foods. 5. Identification of individual species in a polymeric plasticizer and their migration into foods", *Food Additives and Contaminants*, vol.8, No.5, 565-576, 1991.
35. Castle L., Sharman M. and Gilbert J., "Analysis of the epoxidised soya bean oil additive in plastics by gas chromatography", *Journal of Chromatography*, 437, 274-280, 1988.
36. Castle L., Sharman M. and Gilbert J., "Gas Chromatography – Mass Spectrometric determination of epoxidized soybean oil contamination of foods by migration from plastic packaging", *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, vol.71, No.6, 1183-1186, 1988.
37. Choudhry M.S., Lox F., Buekens A. and Decroly P., "Evaluation of migrational behaviour of plastic food-contact materials: A comparison of methods", *Packaging Technology and Science*, 11, 275-283, 1998.
38. Cocchieri R.A., "Occurrence of phthalate esters in Italian packaged foods", *Journal of Food Protection*, vol.49, No.4, 265-266, 1986.
39. Coles R.E., "Microwave processing and package integration" In "Aseptic Processing and Packaging of Particulate Foods" E.M.A. Willhoft (edit.), Blakie Academic and Professional, Chapman & Hall, Glasgow, 112-146, 1993.
40. Cooper I., Goodson A. and Tice P.A., "PVC thermoformed containers for food packaging: establishment of a rapid extraction test for overall migration limit compliance testing", *Packaging Technology and Science*, vol.10, 169-175, 1997.
41. Crank J., "The mathematics of diffusion", 2nd edition, Clarendon Press, Oxford, 1-68, 1975.



42. Crompton T.R., "Additive migration from plastics into food", Pergamon Press, UK, 1-19, 1979.
43. Crompton T.R., "Analysis of Polymers", Pergamon Press, England, 1-18, 1989.
44. Crosby N.T., "Food Packaging Materials", Applied Science Publishers Ltd, London, 106-149, 1981.
45. Czerniawski B. and Pogorzelska, "Investigations on overall migration of various plastic materials and articles used in contact with foodstuffs", Packaging Technology and Science, vol.10, 261-270, 1997.
46. Daun H. and Gilbert S.G., "Migration of plasticizers from polyvinylchloride packaging films to meat", Journal of Food Science, vol.42, No.2, 561-562, 1977.
47. Dealler S.F., Rotowa N.A. and Lacey R.W., "Ionized molecules reduce penetration of microwaves into food", International Journal of Food Science and Technology, 27, 153-157, 1992.
48. Demertzis P.G., Franz R. and Welle F., "The effects of γ -irradiation on compositional changes in plastic packaging films", Packaging Technology and Science, 12, 119-130, 1999.
49. Demertzis P.G., Riganakos K.A. and Akrida-Demertzi K., "Study of compatibility of PVC and polyester-type plasticizer blends by inverse gas chromatography" Eur. Polym. J., vol.26, No.2, 137-140, 1990.
50. Demertzis P.G., Riganakos K.A. and Akrida-Demertzi K., "Gas chromatography studies on polyester - plasticizer compatibility: interactions between food-grade PVC and epoxidised soybean oil", Eur. Polym. J., vol.27, No.3, 231-235, 1991.



51. Demertzis P.G., Riganakos K.A. and Akrida-Demertzi K., "An inverse gas chromatography study of food grade PVdC copolymer and low volatility plasticizers", *Polymer International*, 26, 229-236, 1991.
52. Demertzis P.G., Riganakos K.A., Akrida-Demertzi K. and Kontominas M.G., "Gas chromatography study on the compatibility of PVC with a migration resistant plasticizer", *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 192 (Nr.3294), 81-91, 1991.
53. Dixon-Anderson L., Hernandez R.J., Gray I. and Harte B., "Release of components from a plastic container during microwave heating", *Packaging Technology and Science*, vol.1, 117-121, 1988.
54. Downes T.W., "Practical and Theoretical Considerations in Migration", In "Food Product - Package Compatibility", Proceedings of a Seminar, School of Packaging Michigan State University, East Lansing, USA, 44-61, July 1986.
55. Drennan W.C., "Packaging can provide an answer to the microwave blues?", *Food Engineering*, 35-36, August 1987.
56. Dutta P.K. and Graf K.R., "Migration of plasticizer in vinyl resins: in infrared spectroscopic study", *Journal of Applied Polymer Science*, vol.29, 2247-2250, 1984.
57. Esposito G.G., "Identification and determination of plasticizers in lacquers by programmed temperature gas chromatography", *Analytical Chemistry*, vol.35, No.1, 1439-1441, September 1963.
58. Export Packaging, International Trade Centre, List of Selected EEC Directives for Certain Products, Packaging, Labeling, Consumer Protection and Environmental Legislation, Note 31.5, March 1995.



59. Figge K. and Freytag W., "Additive migration from various plastics with different processing or properties into test fat HB 307", Food Additives and Contaminants, vol.1, No.4, 337-347, 1984.
60. Figge K., "Dependence of the migration out of mass plastics on the thickness and sampling of the material", Food Additives and Contaminants, vol.5, No.1, 397-420, 1988.
61. Figge K., "Migration of additives from plastics films into edible oils and fat simulants", Food Cosmet. Toxicol., vol.10, 815-828, 1982.
62. Freedman G., "The interaction of microwave energy with materials", Proceedings of the Microwave Packaging Symposium, Phila, PA, April 23-24, 1990.
63. Freytag W., Figge K. and Bieder W.-D., "Migration of different plastics additives from various plastics into Isooctane and into olive oil", Deutsche Lebensmittel – Rundschau, 80. Jahrg, Heft 11, 333-335, 1984.
64. Chretien G., "Molded Plastic Containers for Foodstuff Packaging", In "Food Packaging", vol.2, G. Bureau, J-L Multon (eds), VCH Publishers Inc., France, 282-296, 1996.
65. Giacin J.R. and Brzozowska A., "Analytical Measurements of Package Components from Unintentional Migrants", In "Food Product – Package Compatibility", Proceedings of a Seminar, School of Packaging Michigan State University, East Lansing, USA, 62-104, July 1986.
66. Giese J., "Advances in Microwave Food Processing", Associate Editor, Food Technology, 118-123, September 1992.
67. Gilbert S.G. and Kontominas M.G., "Measuring migration of indirect food additives by HPLC", Procc. Euro Food Chem. III, vol.2, Belgium, March 26-29, 1985.



68. Gilbert S.G., "Low molecular weight components of polymers used in packaging" *Environmental Health Perspectives*, vol.11, 47-52, 1975.
69. Goulas A.E., Anifantaki K.I., Kolioulis D.G. and Kontominas M.G., "Migration of di-(2-ethylhexyl) adipate plasticizer from food-grade polyninylchloride film into hard and soft cheeses", *Journal Dairy Science*, 83, 1712-718, 2000.
70. Goulas A.E., Kokkinos A. and Kontominas M.G., "Effect of γ -radiation on migration behaviour of dioctyladipate and acetyltributylcitrate plasticizers from food-grade PVC and PVDC/PVC films into olive oil", *Z. Lebensm Unters Forsch*, 201, 74-78, 1995.
71. Goulas A.E. and Kontominas M.G., "Migration or dioctylapidate plasticizer from food-grade PVC film into chicken meat products: effect of γ -radiation", *Ledensm Unters Forsch*, 202, 250-255, 1996.
72. Goulas A.E., Riganakos K.A., Ehlermann D.A.E., Demertzis P.G. and Kontominas M.G., "Effect of high-dose electron beam irradiation on the migration of DOA and ATBC plasticizers from food-grade PVC and PVDC/PVC films, respectively, into olive oil", *Journal of Food Protection*, vol.61, No.6, 720-724, 1998.
73. Gramiccioni L., di Prospero P., Milana M.R., di Marzio S., Marcello O., "Global migration from plastic materials into olive oil and isoostance: an experimental comparison", *Food Cosmet. Toxicol.*, 24(6), 23-26, 1989.
74. Griffiths P.J.F., Krikor K.G. and Park G.S., "Diffusion of additives and plasticizers in poly(vinyl chloride): 4. A programmed temperature technique for the determination of the diffusion parameters of three dialkylphthalates", *Polymer*, vol.24., 831-833, 1983.
75. Hamdami M. and Feigenbaum A., „Migration from plasticized poly(vinyl chloride) into fatty media: importance of simulant selectivity for the choice of volatile fatty simulants", *Food Additives and Contaminants*, vol.13, No.6, 717-730, 1996.



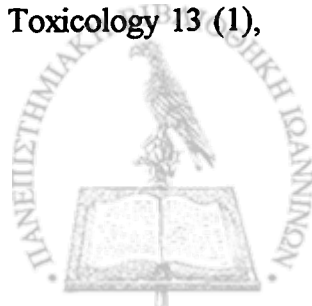
76. Ham J.K., Miltz J., Harte B.R., Giacini J.R. and Gray J.I., "Loss of 2-Tertiary Butyl-4-Methoxyl Phenol (BHA) from high-density polyethylene film", *Polymer Engineering and Science*, vol.27, No.13, 1987.
77. Harrison N., "Migration of plasticizers from cling-film", *Food Additives and Contaminants*, vol.5, No.1, 493-499, 1988.
78. Harrison P., "The role of packaging in achieving microwave browning and crisping", *Packaging Technology and Science*, vol.2, 5-10, 1989.
79. Harte B.R. and Gray J.I., "The influence of packaging in product quality", In "Food Product - Package Compatibility", Proceedings of a Seminar School of Packaging Michigan State University, East Lansing, USA, 17-29, July 1986.
80. Heath J.L. and Reilly M., "Migration of Acetyl-tributylcitrate from plastic film into poultry products during microwave cooking", *Poultry Science*, vol.60, No.10, 2258-2264, 1981.
81. Heckman J.H., "Regulatory aspects of susceptor microwave packaging materials: the story behind the deadlines", *Microwave Packaging Symposium*, Philadelphia, Pennsylvania, April 23-24, 1990.
82. Heeb G.L., "Household Plastic Wrap: A Performance Evaluation", *Microwave World*, vol.9, No.2, 9-10, 1988.
83. Hermelstein N.H., "Microwave Processing of Food", *Food technology*, vol.53, No.7, 114-116, 1999.
84. Huang Hua-Feng, "New product concepts in microwavable food packaging", *Microwave World*, vol.8, No.6, 5-7, 1987.



85. Huang Hua-Feng, "Packaging for convenience foods", 23rd Microwave Power Symposium, August 30, 1988.
86. Ikeda G.J., Sapienza P.P, Couvillion J.L., Farber T.M. and van Loon E.J., "Comparative distribution, excretion and metabolism of di-(2-ethylhexyl) phthalate in rats, dogs and miniature pigs", Food Cosmet. Toxicol., vol.18, 637-642, 1980.
87. Jaeger R.J. and Rubin R.J., "Contamination of blood stored in plastic packs", The Lancet, 151, July 18, 1970.
88. Jaeger R.J. and Rubin R.J., "Plasticizers from plastic devices: Extraction Metabolism and Accumulation by Biological Systems", Science, vol.170, 460-462, 1970.
89. Jarošová A., Gajdúšková U.R. and Ševela K., "The occurrence of phthalic acid esters in packaging materials for foods and medical products", International Symposium on Food Packaging: Ensuring the Safety and Quality of foods, Budapest, Hungary, 11-13 Sept. 1996.
90. Jickells S.M., Gramshaw J.W., Castle L. and Gilbert J., "The effect of microwave energy on specific migration from food contact plastics", Food Additives and Contaminants, vol.9, No.1, 19-27, 1992.
91. Jickells S.M., Gramshaw J.W., Gilbert J. and Castle L., "Migration into food during microwave and conventional oven heating", ACS Symposium Series No.473, Food and Packaging Interactions II, 1991.
92. Kampouris E., "The migration of plasticizers from poly(vinyl chloride) into Edible oils", Polymer Engineering and Science, vol.16, No.1, 1976.
93. Kampouris E., Regas F. Rokotas S., Polychronakis S and Pantazoglou M., "Migration of PVC plasticizers into alcohols", Polymer, vol.16, 840-844, 1975.



94. Knutson K.M., Marth E.H. and Wagner M.K., "Microwave heating of food", *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.*, 20, 101-110, 1987.
95. Kondyli E., Demertzis P.G. and Kontominas M.G., "Migration of dioctylphthalate and dioctyladipate plasticizers from food-grade PVC films into ground-meat products", *Food Chemistry*, 45, 163-168, 1992.
96. Kondyli E., Demertzis P.G. and Kontominas M.G., " Migration of dioctylphthalate and dioctyladipate plasticizers from polyvinylchloride films into olive oil", *Food Chemistry*, 13, 1-10, 1990.
97. Kontominas M.G. and Voudouris E., "Absorption of VCM onto selected plasticized PVC resins: Study of thermodynamic parameters by GC", *Ch. Chronika New Series*, 11, 59-72, 1982.
98. Kontominas M.G., Hatzidimitriou E. and Voudouris E., "Migration of VC from rigid PVC bottles into various food simulating solvent", *Sci. des Aliments*, vol.5, 331-340, 1985.
99. Kozyrod R.P. and Ziazaris J., "A survey of plasticizer migration into foods", *Journal of Food Protection*, vol.52, No.8, 578-580, 1989.
100. Κώδικας Τροφίμων, Ποτών και Αντικειμένων Κοινής Χρήσης, Μέρος Α' Τρόφιμα και Ποτά, Αθήνα 1998, Ελληνική Δημοκρατία, Υπουργείο Οικονομικών, Γενικό Χημείο του Κράτους.
101. Lau Oi-Wah and Siu-Kay Wong, "Mathematical model for the migration of plasticizers from food contact materials into solid food", *Analytica Chimica Acta*, 347, 249-256, 1997.
102. Lawrence W.H., "Phthalate Esters: The Question of Safety", *Clinical Toxicology* 13 (1), 89-139, 1978.



103. Lefeuvre S.A.E. and Audhuy-Peaudecerf M.B.M., "Microwaveability of packaged foods", In "Food Packaging and Preservation", M. Mathlouthi (edit), Blackie Academic and Professional, Chapman & Hall, Glasgow, 62-87, 1994.
104. Lentz R.R. and Grossett T.M., "Food/susceptor interface temperature during microwave heating", Microwave World, vol.9, No.5, 11-16, 1988.
105. Little A.D., "Final summary report: A study of indirect food additive migration", Prepared for the Department of Health and Human Services, Public Health Service, Food and Drug Administration, Arthur D. Little, Inc., July 1983.
106. Loftus N.J., Woolen B.H., Steel G.T., Wilks M.F. and Castle L., "An assessment of the dietary uptake of di-2-(ethylhexyl) adipate (DEHA) in a limited population", Food Chem. Toxic., vol.32, No.1, 1-5, 1994.
107. Lox F., "Quality of food contacting materials with respect to migration: an advanced testing methodology applied during microwave heating", Packaging Technology and Science, vol.6, 297-300, 1993.
108. Lox F., de Smet R., Walden A. and Machiels, "The evaluation of global migration and the assessment of related parameters by a spectrophotometric methodology", Packaging Technology Science, vol.1, 11-16, 1988.
109. Lox F. and Pascat B., "Transfers between the Food Product and the Packaging" Migration", In "Food Packaging Technology", vol.2, G. Bureau and J.-L. Multon (eds), VCH Publishers, Inc., France, 1996.
110. Lox F., Wildemaue C., de Smet R., Spileers V., Walden A., Hens L., Kirsch-Volders M. and Susanne Ch., "Migrants from plastic food and drug packaging materials: theoretical aspects and toxicological evaluation", Euro Food Pack, Vienna, 1984.



111. Manoussaki-Grigorakis A., Taverdet J.L. and Vergnaud J.M., "Transfer of liquids between plasticized PVC and acetic acid", *Eur. Polym. J.*, vol.21, No.11, 967-972, 1985.
112. Marcell Y.L. and Noel S.P., "Contamination of blood stored in plastic packs", *The Lancet*, January 3, 35-36, 1970.
113. Mayer F.L., Stalling D.L. and Johnson J.L., "Phthalate esters as environmental contaminants", *Nature*, vol.238, August 18, 411-413, 1972.
114. McCowin G.L. & Brown T.C., "The FDA perspective on microwave suspectsors", *Microwave World*, vol.9, No.5, 4-5, 1988.
115. McGuinness, "Migration from packaging materials into foodstuffs – a need for more fundamental information", *Food Additives and Contaminants*, vol.3, No2, 95-102, 1986.
116. McGuinness J.D., "The U.K. approach to the control of food contact materials and UK research projects", *Food Additives and Contaminants*, vol.5, No.1, 525-536, 1988.
117. Mercer A., Castle L., Comyn J. and Gilbert J., "Evaluation of a predictive mathematical model of di-(2-ethylhexyl) adipate plasticizer migration from PVC film into foods", *Food Additives and Contaminants*, vol.7, No.4, 497-507, 1990.
118. Mermelstein N.H., "Microwave processing of food", *Food Technology*, vo.53, No.7, 114-116, July 1999.
119. Messadi D. and Vergnaud J.M., "Simultaneous diffusion of benzyl alcohol into plasticized poly(vinyl chloride) and of plasticizer from polymer into liquid", *Journal of Applied Polymer Science*, vol.26, 2315-2324, 1981.



120. Messadi D. and Vergnaud J.M., "Quick identification and analysis of plasticizers in PVC by programmed-temperature gas chromatography using the best stationary phases", *Journal of Applied Polymer Science*, vol.24, 1215-1225, 1979.
121. Messadi D. and Vergnaud J.M. and Hivert M., "A new approach to the study of plasticizer migration from PVC into methanol", *Journal of Applied Polymer Science*, vol.26, 667-677, 1981.
122. Miltz J., "Migration of low molecular weight species from packaging materials: theoretical and practical considerations", In "Food Product - Package Compatibility", *Proceedings of a Seminar School of Packaging Michigan State University, East Lansing, USA*, 30-43, July 1986.
123. Monte W.C. and Landau-West D., "Expanded polystyrene containers in microwave cookery", *Journal of the American Dietetic Association, Perspectives in Practice*, vol.83, No.3, 323-327, 1983.
124. Mori S., "Identification and determination of phthalate esters in river water by High-Performance Liquid Chromatography (HPLC)", *Journal of Chromatography*, 129, 53-60, 1976.
125. Mudgett R.E., "Microwave properties and heating characteristics of foods", *Food Technology*, 84-93 & 98, June 1986.
126. Mullin J. and Bows J., "Temperature measurement during microwave cooking", *Food Additives and Contaminants*, vol.10, No.6, 663-672, 1993.
127. Nazir D.J., Alcaraz A.P., Bierl B.A., Beroza M. and Nair P.P., "Isolation, identification and specific localization of di-2-ethylhexyl phthalate in bovine heart muscle mitochondria", *Biochemistry*, vol.10, No.6, 4228-4232, 1971.



128. Οδηγία 80/766/ΕΕ της 8^{ης} Ιουλίου 1980, Official Journal of the European Communities, No L 213/42-46, 16-8-1980.
129. Οδηγία 81/432/ΕΕ της 29^{ης} Απριλίου 1981, Official Journal of the European Communities, No L 167/6-11, 24-6-1981.
130. Οδηγία 82/711/ΕΕ της 18^{ης} Οκτωβρίου 1982, Official Journal of the European Communities, No L 297/26-30, 23-10-1982.
131. Οδηγία 83/229/ΕΕ της 25^{ης} Απριλίου 1983, Official Journal of the European Communities, No L 123/31-39, 11-5-1983.
132. Οδηγία 84/500/ΕΕ της 15^{ης} Οκτωβρίου 1984, Official Journal of the European Communities, No L 277/12-16, 20-10-1984.
133. Οδηγία 85/572/ΕΕ της 19^{ης} Δεκεμβρίου 1985, Official Journal of the European Communities, No L 372/14, 31-12-1985.
134. Οδηγία 86/388/ΕΕ της 23^{ης} Ιουλίου 1986, Official Journal of the European Communities, No L 228/32-33, 14-8-1986.
135. Οδηγία 89/109/ΕΕ της 21^{ης} Δεκεμβρίου 1988, Official Journal of the European Communities, No L 40/38-42, 11-2-1989.
136. Οδηγία 90/128/ΕΕ της 23^{ης} Φεβρουαρίου 1990, Official Journal of the European Communities, No L 75/19-40, 21-3-1990.
137. Οδηγία 92/15/ΕΕ της 11^{ης} Μαρτίου 1992, Official Journal of the European Communities, No L 102/44-46, 16-4-1992.
138. Οδηγία 92/39/ΕΕ της 14^{ης} Μαΐου 1992, Official Journal of the European Communities, No L 168/21-29, 23-6-1992.



139. Οδηγία 93/8/EE της 15^{ης} Μαρτίου 1993, Official Journal of the European Communities, No L 90/22-25, 14-4-1993.
140. Οδηγία 93/9/EE της 15^{ης} Μαρτίου 1993, Official Journal of the European Communities, No L 90/26-32, 14-4-1993.
141. Οδηγία 93/111/EE της 10^{ης} Δεκεμβρίου 1993, Official Journal of the European Communities, No L 310/41, 14-12-1993.
142. Οδηγία 94/52/EE της 7^{ης} Δεκεμβρίου 1994, Official Journal of the European Communities, No L 331/10, 21-12-1994.
143. Οδηγία 95/3/EE της 14^{ης} Φεβρουαρίου 1995, Official Journal of the European Communities, No L 41/44-53, 23-2-1995.
144. Oswin C.R., "The selection of plastics films for food packaging", Food Chemistry 8, 121-127, 1982.
145. Otsuki A., "Reversed-phase adsorption of phthalate esters from aqueous solutions and their gradient elution using a high-performance liquid chromatograph", Journal of Chromatography, 133, 402-407, 1977.
146. Page B.D. and Lacroix G.M., "Studies into the transfer and migration of phthalate esters from aluminium foil-paper laminates to butter and margarine", Food Additives and Contaminants, vol.0, No.3, 197-212, 1992.
147. Papaspyrides C.D., "Flexible poly(vinyl chloride) sheets: 1. Interactions between ultra-violet irradiation and plasticizer migration into alcohols", Polymer, vol.27, 1967-1970, 1986.



148. Papaspyrides C.D., "Some aspects of plasticizer migration from poly(vinyl chloride) sheets", *Journal of Applied Polymer Science*, vol.32, 6025-6032, 1986.
149. Park G.S. and Hoang T.V., "Diffusion of additives and plasticizers in PVC-II, The self-diffusion of the stabilizers dibutyltin dilaurate and dibutyltin bismonobutylmaleate in plasticized poly(vinyl chloride)", *European Polymer Journal*, vol.16, 779-783, 1980.
150. Parry T.J. and Pawsey P.K., "Principles of microbiology", 2nd edit., London, 53-54, 1984.
151. Patton W.J., "Plastic Technology: theory, design and manufacture", Reston Publishing Company, Inc., A Prentice-Hall Company, Reston, Virginia, 43-76, 99-119, 1976.
152. Pearson R.B., "PVC as a food packaging material", *Food Chemistry*, 8, 85-96, 1982
153. Perry M.R., "Packaging for the microwave oven/Part I", *Journal of Packaging Technology*, vol.1, No3, 87-89 & 92, 1987.
154. Perry M.R., "Packaging for the microwave oven/Part II", *Journal of Packaging Technology*, vol.1, No.4, 114-118, 1987.
155. Persiani C. and Cukor P., "Liquid chromatographic method for the determination of phthalate esters", *Journal of Chromatography*, 109, 413-417, 1975.
156. Petersen J.H., Naamansen E.T. and Nielsen P.A., "PVC cling film in contact with cheese: Health aspects related to global migration and specific migration of DEHA", *Food Additives and Contaminants*, vol.12, (2), 245-253, 1995.
157. Philo M.R., Jickells S.M. and Castle L., "Testing for compliance with migration limits: determination of 1,2-, 1,3- and 1,4-dihydroxybenzenes in food-simulating solvents by liquid chromatography", *Journal of AOAC International*, vol.79, No.3, 746-750, 1996.



158. Pollack G.M., Li R.C.K., Elmer J.C. and Shen D.D., "Effects of route of administration and repetitive dosing on disposition kinetics of di(2-ethylhexyl) phthalate and its mono-de-esterified metabolite in rats", *Toxicology and Applied Pharmacology*, 79, 246-256, 1985.
159. Potter N.N. and Hotchkiss J.H., "Food Science", 5th edition, Chapman & Hall, New York, 245-263, 478-513, 559-576, 1995.
160. Reed M.C., Klemm H.F. and Schulz E.F., "Removal by oil, soapy water and dry powders", *Industrial and Engineering Chemistry*, vol.46, No.6, 1334-1349, 1954.
161. Reid R.C., Sidman K.R., Schwoppe A.D. and Till D.E., "Loss adjuvants from polymer films to foods or food simulants – effect of external phase", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 19, 580-587, 1980.
162. Riganakos K.A., Koller W.D., Ehlermann D.A.E., Bauer B. and Kontominas M.G., "Effects of ionizing radiation on properties of monolayer and multilayer flexible food packaging materials", *Radiation Physics and Chemistry*, 54, 527-540, 1999.
163. Rijk R. and de Kruijf N., "Migration testing with olive oil in a microwave oven", *Food Additives and Contaminants*, vol.10, No.6, 631-645, 1993.
164. Risch S., "Safety assessment of microwave susceptors and other high temperature packaging materials", *Food Additives and Contaminants*, vol.10, No.6, 655-661, 1993.
165. Risch S.J., "Migration of toxicants, flavors and odor-active substances from flexible packaging materials to food", *Food Technology*, 95-102, July 1988.
166. Roberts D.C.E., "Enforcement of regulations governing plastics, materials and articles in contact with food in the UK", *Food Additives and Contaminants*, vol.5, No.1, 509-512, 1988.



167. Robertson G.L., "Food Packaging: Principles and Practice", Marcel Dekker (edit.), Inc., New York-Basel, 9-62, 409-430, 622-662, 1993.
168. Rosén C-G., "Effects of microwaves on food and related materials", Food Technology, 36-40 & 55, July 1992.
169. Roseberg U. and Bögl W., "Microwave thawing, drying and baking in the food industry", Food Technology, 85-91, June 1987.
170. Roseberg U. and Bögl W., "Microwave pasteurization, sterilization, blanching and pest control in food industry", 92-121, June 1987.
171. Rosenkranz T. and Dr. P. Higgins, "The technology of microwave-absorbing materials for microwave packaging", Microwave World, vol.8, No.6, 10-15, 1987.
172. Rossi L., "European Community controls for high temperature testing of food contact materials", Food Additives and Contaminants, vol.10, No.6, 615-620, 1993.
173. Rossi L., "European legal system applicable to materials and articles intended to come into contact with foodstuffs", Food Additives and Contaminants, vol.5, No.1, 543-553, 1988.
174. Rossi L., "Interlaboratory study of methods for determining global migration of plastic materials in liquids simulating fatty foodstuffs", Journal of the AOAC, vol.60, No.6, 1977.
175. Rubbright H., "Microwavable packaging: What you should know", Prepared Foods, 67-70, June 1991.
176. Rubbright H.A., "Packaging for microwave foods", Cereals Foods World, vol.35, No.9, 927-930, 1990.



177. Ruuska R.M., Kokkeala H., Liukkonen-Lilja H., Suortti T. and Sakminen K., "Migration of contaminants from milk tubes and teat liners", *Journal of Food Protection*, vol.50, No.4, 316-320, 1987.
178. Ryyänänen S. and Ohlsson T., "Microwave heating uniformity of ready meals as affected by placement, composition and geometry", *Journal of Food Science*, vol.61, No.3, 620-624, 1996.
179. Sacharow S. and Schiffmann R.F., "Microwave Packaging", Pira International, UK, 1992.
180. Sandberg E. and Vaz R., "Migration studies on plastic films used for cheese packaging in Sweden", Euro Food Pack, Vienna, 1984.
181. Schiffmann R.F., "An analysis of deep-fat frying in microwave ovens", *Microwave World*, vol.9, No.4, 5-9 & 16, 1988.
182. Schwartz P.S., "Food packaging regulation in the United States", *Food Additives and Contaminants*, vol.5, No.1, 537-541, 1988.
183. Schwope A.D. and Reid R.C., "Migration to dry foods", *Food Additives and Contaminants*, vol.5, No.1, 445-454, 1988.
184. Schwope A.D., Till D.E., Ehntholt D.J., Sidman K.R., Whelan R.H., Schwartz P.S. and Reid R.C., "Migration of BHT and Irganox 1010 from low-density polyethylene (LDPE) to foods and food-simulating liquids", *Food Chem. Toxic.*, vol.24, No.4, 317-326, 1987.
185. Sears J.K. and Darby J.R., "The Technology of Plasticizers", A Willey-Interscience Publication, John Willey and Sons, New York, 35-150, 295-577, 1982.



186. Sears J.K., Touchette N.W. and Darby J.R., "Plasticizers", Applied Polymer Science, 2nd Edition, ACS Sym. Series, 285, 611-645, 1985.
187. Shepherd M.J., "Trace contamination of foods by migration from plastics packaging – a review", Food Chemistry, 8, 129-145, 1982.
188. Sheppard R.J., "Browning and Crisping Theory: Could microwaves brown food?", Packaging Technology and Science, vol.2, 63-67, 1989.
189. Sheridan L.A., "New wave plastic packaging", Microwave World, vol.8, No.4, 5-9, 1987.
190. Shukla T.P., "Ceramic susceptors for browning and crisping", CFW, vol.36, No.5, 452-454, 1991.
191. Stahl R. and Loncin M., "Prediction of diffusion in solid foodstuffs", Journal of Food Processing and Preservation, 3, 213-223, 1979.
192. Startin J.R., Sharman M., Rose M.D., Parker I., Mercer A.J., Castle L. and Gilbert J., "Migration from plasticized films into foods. 1. Migration of di-(2-ethylhexyl) adipate from PVC films during home-use and microwave cooking", Food Additives and Contaminants, vol.4, No.4, 385-398, 1987.
193. Steiner I., Scharf L., Fiala F. and Washüttl, "Migration of di-(2-ethylhexyl) phthalate from PVC child articles into saliva and saliva simulant", Food Additives and Contaminants, vol.15, No.7, 812-817, 1998.
194. Stöllman U., Johanson F. and Leufvén A., "Packaging and food quality", In "Shelf life evaluation of foods", C.M.D. Man and A.A. Jones (eds), Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall, London, UK, 52-68, 1994.



195. Stprey R.F., Mauritz K.A. and Cox B.D., "Diffusion of various phthalate plasticizers in PVC", *Macromolecules*, 22, 289-294, 1989.
196. Synoptic Document N.7, CS/PM/2356, LR/Ir, Brussels, 15 May 1994.
197. Taverdet J.L. and Vergnaud J.M., "Preparation of plasticized PVC materials with very low matter transfers", *Eur. Polym. J.*, vol.22, No.12, 959-962, 1986.
198. Taverdet J.L. and Vergnaud J.M., "Study of transfer process of liquid into and plasticizer out of plasticized PVC by using short tests", *Journal of Applied Polymer Science*, vol.29, 3391-3400, 1984.
199. Tice P.A., "Pira project on migration of monomers and overall migration", *Food Additives and Contaminants*, vol.5, No.1, 373-380, 1988.
200. Tice P.A., "Global migration testing of food contact plastics with oil food simulant", 6th World Conference on Packaging '89, Hamburg, 27-29 September 1989.
201. Tice P.A., "Migration from packaging into food", *British Food Journal*, vol.94, No.9, 27-30, 1992.
202. Till D.E., Reid R.C., Schwartz P.S., Sidman K.R., Valentine J.R. and Whelan R.H., "Plasticizer migration from polyvinylchloride film to solvents and foods", *Food Chem. Toxicol.*, vol.20, 95-104, 1982.
203. Till D.E., Ehntholt D.J., Schwope A.D., Sidman K.R., Whelan R.H. and Reid R.C., "Final summary report, A study of indirect food additive migration", Little A.D. Inc., FDA contract 223-77-2360, 1983.



204. Turtle B.I., "Packaging materials – their properties and criteria of selection, from Aseptic Processing and Packaging of Particulate Foods", E.M.A. Willhoft (edit.), Blakie Academic and Professional, Chapman & Hall, Glasgow, 1993.
205. van Battum D. and van Lierop J.B.H., "Testing of food contact materials in the Netherlands", Food Additives and Contaminants, vol.5, No.1, 381-395, 1988.
206. van Battum D., Rijk M.A.H. and Verspoor R., "Draft EEC method for the determination of the global migration of plastics constituents into fatty-food simulants: applicability to lacquers, plastics and laminates", Fd. Chem. Toxic., vo.20, 955-959, 1982.
207. Vergnaud J-M., "Scientific aspects of plasticizer migration from plasticized PVC into liquids", Polym. Plast. Technol. Eng., 20 (1), 1-22, 1983.
208. Vijayalakhmi N.S., Raj B., Ravi P. and Mahadeviah M., "Effect of time and temperature on the overall migration of additives from plastics into food simulants", Deutsche Lebensmittle-Rundschau, 95, Jahrgang, Heft 1, 1999.
209. vom Bruck C.G. and Cmelka D., "Food Packaging Legislation, Review of current legislation – the user's point of view", Gordian, 78/3, 58-62.
210. vom Bruck C.G. and Cmelka D., "Food Packaging Legislation, Review of current legislation – the user's point of view", Gordian, 78/4, 69-100.
211. vom Bruck C.G., Figge K. and Rudolph F., "Interaction of fat-containing food with plastics packaging", Journal of the American Oil Chemists' society, vol.58, No.8, 811-815, 1981.
212. vom Bruck C.G., "Possible intake of food packaging ingredients by consumers", Food Additives and Contaminants, vol.5, No.1, 363-372, 1988.



213. vom Bruck C.G., Rudolph F., Figge K. and Eckert W.R., "Application of the diffusion theory to migration of plastics components into packed foods: survey of recent migration studies", *Food Cosmet. Toxicol.*, vol.12, 153-157, 1978.
214. Wickersheim K.A., "On-line measurements in microwave ovens", *Polymers, Laminations and Coating Conference*, Book 1, 51-58, August 1989.
215. Wickersheim K.A. and Sun M.H., "Fiberoptic thermometry and its applications", *J. Microwave Power*, 85-94, 1987.
216. Wickersheim K.A. and Sun M.H., "Small, minimally perturbing fiberoptic sensor for measurement of microwave fields and power", *5th National Conference on High Power Microwave Technology*, U.S. Military Academy, West Point, N.Y., June 10-15, 1990.
217. Wickersheim K.A., Sun M.H. and Kamal A., "A small microwave E-field probe utilizing fiberoptic thermometry", *International Microwave Power Institute*, vol.25, No.3, 141-148, 1990.
218. Williams D.T., "Gas Chromatographic determination of low levels of di-(2-ethylhexyl)phthalate in soy oil", *Journal of the AOAC*, vol.56, No.1, 181-183, 1973.

