

**ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΥΛΙΚΩΝ  
ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΠΟΤΩΝ  
ΑΠΟ ΠΛΑΣΤΙΚΑ  
ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΟΥΣΙΩΝ ΠΟΥ  
ΜΕΤΑΝΑΣΤΕΥΟΥΝ ΣΤΑ ΤΡΟΦΙΜΑ**

**ΚΑΡΑΜΟΛΕΓΚΟΥ ΦΑΝΟΥΡΙΑ  
ΛΟΝΤΟΥ ΜΑΡΙΑ - ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ  
ΣΚΥΒΑΛΑΚΗ ΧΡΙΣΤΙΝΑ**

# ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΠΛΑΣΤΙΚΗΣ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ:

- δυνατότητα μορφοποίησης σε μορφή σακκούλας ή κυλίνδρου
- μετατροπή σε μεμβράνες
- αυξημένη αντίσταση στο φως, την υγρασία, τη θερμότητα και τις μηχανικές καταπονήσεις
- εύκαπτη
- δύναται να θερμοσυγκολληθεί
- διαφανής ή και αδιαφανής κατ'επιλογήν
- ελαφριά
- χαμηλό κόστος

# ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΠΛΑΣΤΙΚΗΣ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ

1. **μετανάστευση**: μεταφορά ενώσεων από το υλικό συσκευασίας στο τρόφιμο κάτω από κατάλληλες συνθήκες.

2. **περατότητα**: μεταφορά ενός αερίου ή ατμού δια μέσου του πολυμερούς.

δύο μηχανισμοί:

- «ενεργοποιημένη διάχυση», διάλυση του αερίου ή του ατμού στην μια επιφάνεια του υλικού, διάχυση μέσω της μάζας του υλικού και έξοδος από την άλλη επιφάνεια του.

- μεταφορά του αερίου ή του ατμού δια μέσου του πολυμερούς μέσω γνωστών ατελειών του υλικού όπως μικροσκοπικές τρύπες, σκασίματα, ατελή θερμοσυγκόλληση κ.ά.

# ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ-ΚΤΠ

**Κεφάλαιο II** : υλικά και αντικείμενα που προορίζονται να έλθουν σε επαφή με τα τρόφιμα

**Άρθρο 26** : πλαστικά υλικά

- ορισμοί
- όρια συνολικής μετανάστευσης
- συνθήκες για τις δοκιμασίες μετανάστευσης
- εκτενείς πίνακες

# ΠΛΑΣΤΙΚΑ ΩΣ ΥΛΙΚΑ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ

1. οικογένεια πολυαιθυλενίου
2. οικογένεια πολυπροπυλενίου (PP)
3. οικογένεια πολυστυρενίου
4. οικογένεια πολυβινυλοχλωριδίου (PVC)
5. θερμοπλαστικός πολυεστέρας (PET)
6. πολυανθρακική ρητίνη (PC)
7. πολυαμίδια



# οικογένεια πολυαιθυλενίου

- χαμηλής πυκνότητας (LDPE)
- υψηλής πυκνότητας (HDPE)
- γραμμικά χαμηλής πυκνότητας (LLDPE)
- μέσης πυκνότητας
- υψηλού μοριακού βάρους (HMWPE)

Κατανάλωση πλαστικών υλών για παραγωγή υλικών συσκευασίας στην Ελλάδα  
(σε τόνους)

	Κατανάλωση κατά εφαρμογή	Συνολική κατανάλωση (1)
<b>LDPE/LLDPE</b>		75.000
Σάκοι, φιλμ συσκευασίας (2)	15.000	
Σακούλες (2)	16.000	
Φιαλοειδή	2.000	
Πώματα και άλλα προϊόντα χύτευσης	1.500	
<b>HDPE</b>		55.000
Τελάρα, κιβώτια	7.000	
Πώματα κ.λπ. προϊόντα χύτευσης	1.500	
Φιαλοειδή	15.000	
Βαρέλια μπιτόνια	8.000	
Φιλμ (2)	10.000	
Δίχτυ (2)	3.500	
<b>PP</b>		22.000
Πώματα κ.λπ. προϊόντα χύτευσης	2.000	
Φιλμ/ταινίες συσκευασίας	2.000	
Σάκοι υφασμένοι (2)	12.000	
Φιαλοειδή	500	
<b>PVC</b>		74.000
Φιλμ περιτύλιξης και συσκευασίας	2.000	
Φιαλοειδή	12.000	
Φύλλα σκληρά για θερμοδιαμόρφωση	500	
<b>PS</b>		18.000
Κύπελλα γιαουρτιού, παγωτού	5.000	
Ποτήρια, πιάτα, δίσκοι	2.500	
Διάφορα βάζα	2.500	
Θήκες φρούτων και αυγών	2.000	
<b>PET (εκτός από νήματα)</b>		4.200
Φιάλες	4.000	
Φιλμ κ.λπ	200	

(1) Στην τελευταία στήλη αναφέρονται οι συνολικές καταναλώσεις για το σύνολο των εφαρμογών περιλαμβανομένης και της συσκευασίας.

(2) Στις ποσότητες αυτές περιλαμβάνονται και υλικά που δεν έχουν σχέση με τη συσκευασία, όπως σάκοι σκουπιδιών, σακούλες σουπερμάρκετ, πλαστικά τραπεζομόντηλα, υφασμένα ράφια για κάλυψη οικοδομών και άλλες χρήσεις.

# ΜΗ ΠΛΑΣΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

- σταθεροποίηση πολυμερών
- επαύξηση ιδιοτήτων του υλικού
- ενίσχυση της παραγωγικής διαδικασίας
- συμπλήρωση και ολοκλήρωση της διαδικασίας

**Δεν αλληλεπιδρούν όλα  
με τα περιεχόμενα στη συσκευασία  
τρόφιμα**



# ΜΗ ΠΛΑΣΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ (Κατάλοιπα πολυμερισμού)

- Κατάλοιπα καταλυτών
- Κατάλοιπα μη αντιδρώντων αντιδραστηρίων
- Χαμηλού ΜΒ πολυμερή και ολιγομερή
- Μέσα πολυμερισμού
- Κατάλοιπα καθαρισμού ή υπολείμματα μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας
- Ανάμικτα κατάλοιπα αντίδρασης
- Μίγματα και συμπολυμερή

# ΜΗ ΠΛΑΣΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ (Βοηθητικά Διαδικασίας)

- αντικολλητικοί παράγοντες
- αντιοξειδωτικά
- αντιστατικοί παράγοντες
- σταθεροποιητές (θερμότητας, ειδικοί)
- λιπαντικά
- πλαστικοποιητές
- παράγοντες απελευθέρωσης από τη μήτρα
- διολισθητικά μέσα

# ΜΗ ΠΛΑΣΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ (Πρόσθετα ολοκλήρωσης διαδικασίας)

- προηγούμενες κατηγορίες
- μυκητοκτόνα, βακτηριοκτόνα
- λευκαντικά, γυαλιστικά
- χρωστικές
- επαυξάνουσες ουσίες

# ΜΗ ΠΛΑΣΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ (Πρόσθετα ολοκλήρωσης διαδικασίας)

- πληρωτικά μέσα
- επιβραδυντές φλόγας
- αρώματα
- παράγοντες αφρισμού
- παράγοντες προστασίας από UV ακτινοβολία

# ΜΕΤΑΝΑΣΤΕΥΣΗ ΟΥΣΙΩΝ

Επηρεάζεται από:

• το Μοριακό Βάρος των ουσιών ( $MB < 300$ )

• τη δομή του μορίου της ουσίας

• τη φύση του τροφίμου

• τη συγγένεια της ουσίας με το τρόφιμο

• το χρόνο και τη θερμοκρασία επαφής

• τη συγκέντρωση της ουσίας

# ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΟΥΣΙΩΝ ΠΟΥ ΜΕΤΑΝΑΣΤΕΥΟΥΝ

Κατάλοιπα μονομερή

Χαμηλού M.B πολυμερή

Πλαστικοποιητές

Αντιοξειδωτικά

Σταθεροποιητές

Κατάλοιπα καταλυτών

Κατάλοιπα διαλυτών

Αντιαφριστικά μέσα

Αντιπυρικοί παράγοντες

Αντιστατικοί  
παράγοντες

Διολισθητικά μέσα

Χρωστικές

Γαλακτωματοποιητές

Αντικολλητικοί  
παράγοντες

Δευτερεύοντα προϊόντα

# ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΕΣ

## ΕΝΙΣΧΥΤΙΚΑ ΤΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

- μείωση του χρόνου και της θερμοκρασίας της πορείας
- εσωτερικά λιπαντικά
- μείωση προσκόλλησης στις μεταλλικές επιφάνειες

## ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΤΑ ΤΕΛΙΚΑ ΠΡΟΙΟΝΤΑ

- μεταβολή των μηχανικών ιδιοτήτων
- μεταβολή της ικανότητας φραγμού των μεμβρανών
- βελτίωση της εμφάνισής



# ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

• ελαστικότητα και αντοχή στον εφελκυσμό μέχρι θραύσης

• εκτατότητα, επιμήκυνση μέχρι θραύσης

• ευκαμψία

• αντοχή στην περιστροφή και επαναφορά στην αρχική κατάσταση

• σκληρότητα και αντίσταση στην κρούση





# ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΕΣ

ΒΑΣΙΚΟΙ

ΔΕΥΤΕΡΕΥΟΝΤΕΣ

ΕΠΑΥΞΑΝΟΥΣΕΣ  
ΟΥΣΙΕΣ

ΕΣΩΤΕΡΙΚΑ  
ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ

- Εστέρες Φθαλικού Οξέος
- Εστέρες Μονοκαρβοξυλικού Οξέος
- Πολυεστέρες
- Πολυμερή

- Αλειφατικοί Εστέρες
- Δικαρβοξυλικού Οξέος

- Υδρογονάνθρακες
- Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες

# ΑΠΩΛΕΙΑ ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΩΝ

● ΝΕΡΟ – ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ – ΟΡΓΑΝΙΚΑ  
ΥΓΡΑ

⇒ Φούσκωμα – συννέφιασμα – εκτόπιση  
πλαστικοποιητή ⇒ λιπαρή επιφάνεια, ακαμψία  
προϊόντος

● ΑΥΞΗΜΕΝΗ ΥΓΡΑΣΙΑ – ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ

⇒ Έκκριση πλαστικοποιητή

● ΣΤΕΡΕΑ ΥΛΙΚΑ

⇒ μετανάστευση

# ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΩΝ

- GC, GC/MS
- HPLC
- φασματοφωτομετρικές μέθοδοι
- ραδιοεπισήμανση

# ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΕΣ PVC

## ● προστασία:

κατά τη θερμική επεξεργασία  
κατά τη μακρόχρονη παραμονή

## ● επιβράδυνση:

μηχανισμών αποικοδόμησης  
γήρανση  
κιτρίνισμα  
μείωση μηχανικών ιδιοτήτων

# Θερμική αποικοδόμηση και σταθεροποίηση του PVC

## ● Μηχανισμοί αποικοδόμησης:

1. αποβολή υδροχλωρίου
2. αυτοοξειδωση
3. μηχανοχημική σχάση μακρομοριακών αλυσίδων

## ● Μηχανισμοί σταθεροποίησης:

1. περιορισμός ευκίνητων ατόμων χλωρίου
2. δέσμευση υδροχλωρίου
3. προστασία από αυτοοξειδωση

# Οι κυριότεροι σταθεροποιητές PVC

## ● οργανοκασσιτερικοί σταθεροποιητές

1. οργανοκασσιτερικά μερκαππίδια
2. οργανοκασσιτερικά καρβοξύλια

## ● σταθεροποιητές μετάλλων καρβοξυλίου

1. Ba-Cd
2. Ba-Zn
3. Ca-Zn

## ● σταθεροποιητές μολύβδου

## ● σταθεροποιητές άλλων μετάλλων

## ● ελεύθεροι μετάλλων σταθεροποιητές

## ● συ-σταθεροποιητές

# Προσδιορισμός οργανοκασσιτερικού σταθεροποιητή

## ● μέθοδοι:

1. ραδιοαναλυτικές
2. ατομική απορρόφηση
3. μετά από οξείδωση χρωματομετρικά

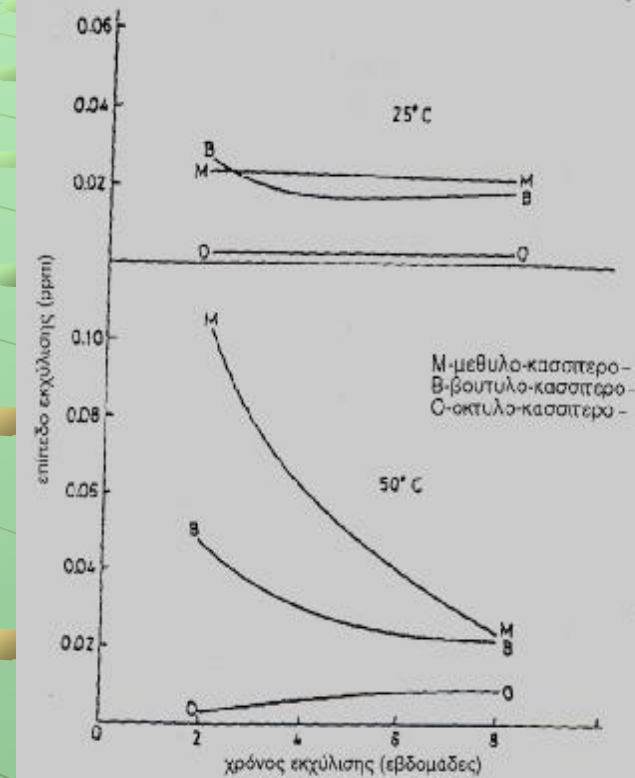
## ● πειράματα:

1. μεταφορά σημασμένου οργανοκασσιτερικού σταθεροποιητή από άκαμπτο PVC σε τρόφιμα και τροφικούς διαλύτες.
2. μεταφορά οργανοκασσιτερικού σταθεροποιητή από πλαστικές σωλήνες PVC σε νερό με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης

# ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

## ● μεγαλύτερη μεταφορά:

1. τις πρώτες εβδομάδες
2. σε υψηλότερες θερμοκρασίες
3. μικρότερο μόριο σταθεροποιητή





# ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ

## ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΓΗΡΑΝΣΗΣ ΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ:

**αποσύνθεση πολυμερών:** διάσπαση αλυσίδας, δημιουργία οξυγονομένων ενώσεων χαμηλού M.W.

**δημιουργία σταυροδεσμών:** δημιουργία πηκτών, περαιτέρω διάσπαση, δημιουργία ενώσεων χαμηλότερου M.W.

## Επιπτώσεις:

αλλοιώσεις στην αισθητική του προϊόντος

υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων

# ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ

- τροποποίηση της δομής του πολυμερούς  
π.χ με συμπολυμερισμό με αντιοξειδωτικά που περιέχουν βινυλ-ομάδες
- σύζευξη των άκρων (είναι μια διαδικασία που εφαρμόζεται συνήθως στις πολυακετάλες)
- φυσική σταθεροποίηση με προσανατολισμό του πολυμερούς (stretching)
- χρήση σταθεροποιητικών προσθέτων-αντιοξειδωτικά

# ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΔΡΑΣΗΣ ΤΩΝ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ

## δύο κατηγορίες αντιοξειδωτικών

- **πρωτεύοντα**: διασπούν την αλυσίδα και δρουν κατά το στάδιο της διάδοσης
- **δευτερεύοντα ή προληπτικά**: καταστρέφουν τις υπεροξειδικές ομάδες που είναι υπεύθυνες για τις αντιδράσεις εκκίνησης και διασταύρωσης αλυσίδας.

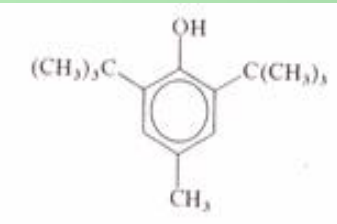
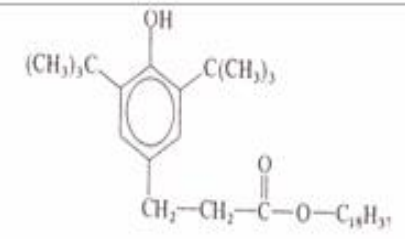
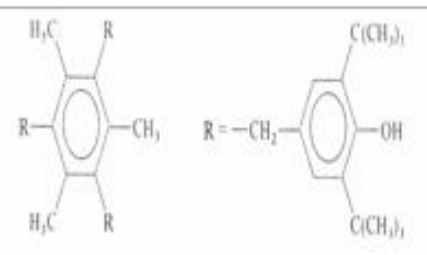
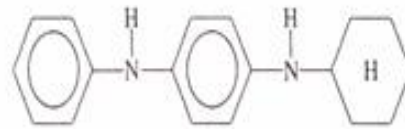
## **μηχανισμοί δράσης αντιοξειδωτικών :**

1. σταθεροποίηση με αντιοξειδωτικά που διασπούν την αλυσίδα
2. σταθεροποίηση με προληπτικά αντιοξειδωτικά
3. συνεργιστική δράση αντιοξειδωτικών

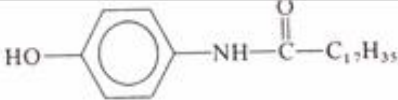
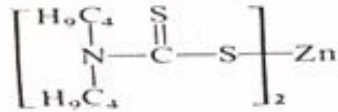
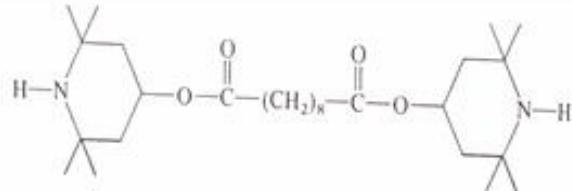
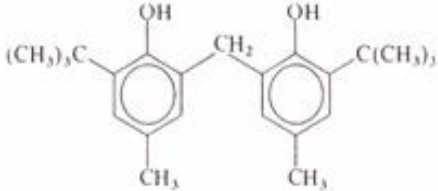
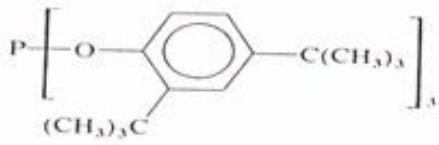
# ΕΠΙΘΥΜΗΤΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ

- σταθερότητα χρώματος
- θερμική σταθερότητα
- σταθερότητα κατά την υδρόλυση
- πτητικότητα
- διαλυτότητα των πολυμερών και συμβατότητα των προσθέτων, μετανάστευση και εκχύλιση
- διαλυτότητα σε διαλύτες και δημιουργία γαλακτωμάτων
- ασφάλεια

# ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ

αλκυλοφαινόλες	AO-1 
Υδροξυφαινυλοπροπιονικοί εστέρες	AO-3 
υδροξυβένζυλο- ενώσεις	AO-12 
δευτεροταγείς αρωματικές αμίνες	AO-22 

# ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ

αμινοφαινόλες	AO-29	
ανάμικτα	AO-31	
θειοαιθέρες	S-2	$\text{H}_{37}\text{C}_{18}-\text{S}-\text{S}-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$
στεροχημικώς παρεμποδισμένες αμίνες	HALS-1	
αλκυλιωμένες δισφαινόλες	AO-18	
φωσφορικά, φωσφονίτες (εστέρες φωσφορικού οξέος)	P-1 4U	

# ΜΕΛΕΤΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ

**ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΒΗΤ(3,5-δι-(t-βουτυλ)-4-υδροξυ-τολουόλιο)  
ΑΠΟ HDPE ΣΕ ΤΡΟΦΙΜΑ ΚΑΙ ΤΡΟΦΙΚΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ  
ΜΕ ΡΑΔΙΟΣΗΜΑΝΣΗ (Till και συνεργάτες 1982)**

1. παρασκευάζονται πλάκες από HDPE με ραδιοσημασμένο ΒΗΤ διαλυμένο σε βενζόλιο
2. δείγματα τροφίμων και διαλυτών:
  - α) αιθανόλη
  - β) νερό
  - γ) καλαμποκέλαιο
  - δ) n-εξάνιο
  - ε) γάλα(πλήρες και αποβουτυρωμένο)
  - στ)μαργαρίνη
  - ζ) μαρέγκα
  - η) λίπος φυτικής προέλευσης
  - θ) μαγιονέζα
  - ι) αφυδατωμένο μίγμα κοτόσουπας

# ΜΕΛΕΤΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ

3. διαλυτοποίηση με ACS (υδατικό υγρό μέτρησης ραδιενέργειας)
4. μέτρηση περιεκτικότητας σε BHT στο τρόφιμο σε τρία επίπεδα παράλληλα προς το φύλλο HDPE

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ:

- **αιθανόλη**: η μεταφορά είναι συνάρτηση της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου
- **νερό**: δεν παρατηρείται μεταφορά σε χρονική περίοδο 6 μηνών
- **καλαμποκέλαιο**: ποσοτική μεταφορά σε 50 ημέρες
- **η-εξάνιο**: ποσοτική μεταφορά σε 1 ώρα στους 40° C
- **γάλα**: παρατηρήθηκε μεταφορά, χαμηλότερη από την αντίστοιχη στο καλαμποκέλαιο, υψηλότερη από το νερό
- **μαργαρίνη-μαρέγκα**: σχετικά χαμηλή μεταφορά
- **λίπος φυτικής προέλευσης-μαγιονέζα**: σχετικά υψηλότερα ποσοστά
- **αφυδατωμένο μίγμα κοτόσουπας**: υψηλό ποσοστό



# ΕΠΙΛΟΓΟΣ

- ✓ 70-80% των τροφίμων συσκευάζεται σε πλαστικά
  - ✓ τα πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους δεν αποτελούν τοξικό κίνδυνο
  - ✓ τα τρόφιμα επιμολύνονται με ουσίες που θεωρούνται έμμεσα πρόσθετα
  - ✓ γίνονται πειράματα μετανάστευσης και τοξικολογικές εκτιμήσεις για τα συστατικά που ενδέχεται να μεταναστεύουν
  - ✓ τα τρόφιμα δεν είναι τοξικά ασφαλή, ιδιαίτερα όταν παραμένουν εκτεθειμένα
- ✓ το τρόφιμο είναι καλύτερα να είναι συσκευασμένο σε μια ελεγχμένη πλαστική συσκευασία παρά εκτεθειμένο στο περιβάλλον**