

# ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ  
ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ – ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ



Αθηνά Βουρούδη

Μαρούλα Κιούση

# ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

- ∅ Αναπόσπαστο κομμάτι της παραγωγικής διεργασίας
- ∅ Ασφάλεια σε μικροβιακές, βιολογικές και χημικές επιμολύνσεις
- ∅ Περισσότερα από 30 διαφορετικά πλαστικά!
- ∅ Πρόσθετα – ανησυχία καταναλωτών
- ∅ Καρκίνοι, γενετικές ανωμαλίες, υπολειτουργία ανοσοποιητικού συστήματος, αναπτυξιακά προβλήματα σε παιδιά, διαταραχή ενδοκρινικού συστήματος
- Ä Ανάγκη ελέγχου μετανάστευσης από τα υλικά συσκευασίας και θέσπιση νομοθεσίας**

# ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ

- Σταθερή και ανθεκτική
- Προστασία από περιβάλλον
- Εξασφάλιση σταθερής ποιότητας και αξιοπιστίας προϊόντων
- Όχι αλλοιώσεις σε οσμή, γεύση και εμφάνιση προϊόντων
- Δήλωση ταυτότητας (ποιοτική, ποσοτική σύσταση, βάρος, όγκος, ημερομηνία παραγωγής και λήξης, αριθμό παρτίδας, πληροφορίες για χρήση)
- Καλύτερη εκμετάλλευση χώρων αποθήκευσης
- Δυνατότητα αποθήκευσης σε ανοιχτούς χώρους



# ΠΛΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ

- Μίγματα πολυμερών και άλλων υλικών – βελτίωση ιδιοτήτων και μείωση κόστους
- Επισήμανση με ειδικό κωδικό αριθμό και αρχικά λατινικά γράμματα χημικής ονομασίας
- Παρασκευή με πολυμερισμό, πολυσυμπύκνωση, πολυπροσθήκη από μόρια μικρού ΜΒ ή χημική αλλοίωση φυσικών μακρομορίων

# ΟΡΙΣΜΟΣ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ

- Ⓢ Υλικά, αντικείμενα, μέρη αυτών αποκλειστικά από πλαστική ύλη
- Ⓢ Πλαστικά πολυστρωματικά υλικά και αντικείμενα
- Ⓢ Στρώματα, επικαλύψεις από πλαστική ύλη που σχηματίζουν συναρμογές στεγανοποίησης πωμάτων και μαζί αποτελούνται από 2 ή περισσότερα στρώματα υλικών διαφόρων τύπων



# ΜΟΝΟΜΕΡΗ – ΑΡΧΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

- Ουσίες που υποβάλλονται σε πολυμερισμό
- Φυσικές, συνθετικές μακρομοριακές ουσίες που χρησιμοποιούνται στην παρασκευή τροποποιημένων μακρομορίων
- Ουσίες που χρησιμοποιούνται για τροποποίηση υφιστάμενων φυσικών, συνθετικών μακρομορίων

# ΜΟΝΟΜΕΡΗ – ΑΡΧΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

## ■ Βινυλοχλωρίδιο

- Παρασκευή πλαστικών υλικών από PVC
- └ Υψηλή τοξικότητα σε πειραματόζωα και άνθρωπο
- Μέγιστη περιεκτικότητα πλαστικών σε VC:  $1 \text{ mg/kg}$  τελικού προϊόντος
- Μέγιστη μετανάστευση:  $0,01 \text{ mg VC/kg}$  τροφίμου

# ΜΟΝΟΜΕΡΗ – ΑΡΧΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

## ■ Στυρένιο

- Φαινυλοξιράνιο: μεταβολίτης με ισχυρή μεταλλαξιογόνο δράση
- Επίδραση στο ΚΝΣ
- Τοξικότητα στο ήπαρ
- Δυνητικά καρκινογόνο σύμφωνα με WHO
- Μέγιστη επιτρεπόμενη ποσότητα σε υλικά συσκευασίας 0,4 %



# ΜΟΝΟΜΕΡΗ – ΑΡΧΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

- Δισφαινόλη Α – διγλυκιδυλαιθέρες της BPA
  - Οιστρογόνο δράση
  - Αύξηση πολ/σμού καρκινικών κυττάρων
  - Διαταραχή ορμονικών λειτουργιών
  - Αύξηση χρήσης πλαστικού ☹ αύξηση μετανάστευσης BPA
  - Όριο ειδικής μετανάστευσης BPA σε τρόφιμο: *0,6 mg/kg*
  - Μέγιστο συνολικό ποσοστό μετανάστευσης ένυδρων BADGE: *9 mg/kg* τροφίμου
  - Μέγιστο συνολικό ποσοστό μετανάστευσης υδροχλωριωμένων BADGE: *1 mg/kg* τροφίμου
  - Η χρήση του διγλυκιδυλαιθέρα των BPF και Novolac έχει *απαγορευτεί*

# ΜΟΝΟΜΕΡΗ – ΑΡΧΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

## ■ Ισοκυανικό

- Χρήση στα πολυμερή πολυουρεθανών
- Τοξική ουσία
- Μέγιστη περιεκτικότητα πλαστικών σε ισοκυανικό:  $1 \text{ mg/kg}$  τελικού προϊόντος

## ■ Ολιγομερή του PET

- Διμερή έως πενταμερή
- Θερμοσταθερά  $\Theta$  συσκευές μαγειρέματος, δίσκοι, πιάτα
- Επίπεδα ανίχνευσης  $0,06 - 1,0 \%$  ανάλογα με τον τύπο του PET

# ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ

- § Δευτερεύοντα συστατικά των πλαστικών
- § Βελτίωση φυσικών, χημικών, μηχανικών ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος
- § Μικρό ΜΒ, αυξημένη κινητικότητα στο δίκτυο πολυμερούς
- § Μικρή ή μεγάλη τάση προς μετανάστευση ανάλογα με τη συγγένεια προς το περιεχόμενο

# ΟΡΙΣΜΟΣ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ

- Ουσίες που ενσωματώνονται σε πλαστικά προς επίτευξη συγκεκριμένης επίδρασης στο τελικό προϊόν. Απαντώνται στο τελικό προϊόν
- Ουσίες που χρησιμοποιούνται ως ενδειγμένο μέσο πολυμερισμού
- Κατάλοιπα μονομερών, καταλυτών και διαλυτών, πολυμερή χαμηλού ΜΒ, πλαστικοποιητές, αντιοξειδωτικά, σταθεροποιητές, αντιαφριστικά μέσα, αντιπυρικοί και αντιστατικοί παράγοντες, δευτερεύοντα προϊόντα πολυμερισμού και αποικοδόμησης, διολισθητικά μέσα, γαλακτοματοποιητές, αντικολλητικοί παράγοντες

# ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ

## + Πλαστικοποιητές

- Μικρά οργανικά μόρια σε αναλογία 1 - 50%  
Θ μείωση  $T_g$  πολυμερούς + πιο εύκαμπτα και μαλακά πολυμερή
- Υψηλό Σ.Ζ., μικρή πτητικότητα
- Πλήρη αναμιξιμότητα με πολυμερή, μηδαμινή με νερό
- Χημική σταθερότητα
- Άοσμες, άχρωμες, ατοξικές
- Εύκολη παρασκευή σε καθαρή κατάσταση
- Χαμηλό κόστος

# ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΕΣ

- Εστέρες του φθαλικού οξέος
- J Ενσωματώνονται στο PVC ὅ ολίσθηση μακρομορίων ὅ ευκαμψία, ελαστικότητα πολυμερούς
- L Διατάραξη ορμονικής ισορροπίας
  - DEHP: ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος, προκαλεί βλάβη στη γονιμότητα και σε έμβρυα

# ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΕΣ

- Εστέρες αδιπικού οξέος
- J** Χρήση στην παραγωγή PVC  $\bar{\theta}$  βελτίωση συμπεριφοράς σε χαμηλές θερμοκρασίες και μείωση του ιξώδους
- L** Υψηλή πτητικότητα και ποσοστά μετανάστευσης
  
- Εστέρες του κιτρικού οξέος
- J** Θερμοσταθερότητα, όχι αποχρωματισμός
- Χρήση σε ιατρικό εξοπλισμό και μεμβράνες συσκευασίας από PVC

# ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ

## + Αντιοξειδωτικά

- Εμποδίζουν αντιδράσεις με ατμοσφαιρικό  $O_2$  κατά τη μορφοποίηση και επαφή με θερμά τρόφιμα
  - Υφίστανται την αποικοδόμηση  $\Theta$  σταθεροποίηση πολυμερούς
- L** Οι άρυλο υποκατεστημένοι φωσφίτες είναι τοξικοί

## + Διολισθητικά

- Αμίδια λιπαρών οξέων
- J** λιπαντικές ιδιότητες, μείωση στατικού ηλεκτρισμού, αντίσταση στη συγκόλληση των μεμβρανών



# ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ

## + Σταθεροποιητές

- Αντιμετωπίζουν φαινόμενα διάσπασης και θραυσματοποίησης πολυμερών
- Αποσυνθέτουν υπεροξειδία, χωρίς να δημιουργούν ελεύθερες ρίζες
- Σχηματίζουν χηλικά σύμπλοκα με μεταλλοϊόντα, μειώνουν την οξειδωτική τάση στα πολυμερή
- Απορροφούν UV A
- Η τοξικότητά τους εξαρτάται από την καθαρότητα λόγω του τοξικού υπολείμματος αιθυλενοξειδίου

# ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ

## + Διογκωτικά μέσα

- Χρήση αζωδικαρθοναμιδίου σε πλαστικά παρεμβύσματα από μεταλλικά καπάκια
  - Αποσυντίθεται σε σεμικαρβαζίδιο όταν θερμαίνεται για την παραγωγή αφρώδους επένδυσης και αποστείρωσης γυάλινων βάζων
- L** Η χρήση του απαγορεύτηκε λόγω καρκινογόνου δράσης του σεμικαρβαζιδίου

# ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

Πρέπει να:

- Είναι συμβατές με το πλαστικό
- Έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε προσμίξεις
- Αντέχουν σε θερμοκρασίες 150 – 300 °C
- Παραμένει σταθερή η σύστασή τους σε όλα τα στάδια μέχρι τελικής μορφοποίησης του πλαστικού

# ΜΕΤΑΝΑΣΤΕΥΣΗ ΟΥΣΙΩΝ ΑΠΟ ΤΗ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ΣΤΑ ΤΡΟΦΙΜΑ

## ✓ Ολική μετανάστευση

Μέτρηση του ολικού ποσού των μεταφερόμενων υλών από την πλαστική συσκευασία στο τρόφιμο

- Όριο ολικής μετανάστευσης: μέτρο της αδράνειας του υλικού έναντι στην αλλοίωση των τροφίμων

## ✓ Ειδική μετανάστευση

Μέτρηση συγκεκριμένου συστατικού από την πλαστική συσκευασία στο τρόφιμο

- Όρια ειδικής μετανάστευσης: καθορίζονται για τις ουσίες που το απαιτούν τα τοξικολογικά δεδομένα

- Μηχανισμοί μετανάστευσης
  - Προσρόφηση συστατικών του τροφίμου από τη συσκευασία
  - Εκρόφηση, μεταφορά συστατικών της συσκευασίας στο τρόφιμο
- Το γυαλί είναι το μόνο χημικά αδρανές υλικό συσκευασίας που πρακτικά δεν αλληλεπιδρά με το περιεχόμενο τρόφιμο
- Η μετανάστευση προσδιορίζεται στο υλικό, αντικείμενο ή με τη χρήση κατάλληλων δοκιμίων. Το δείγμα φέρεται σε επαφή με ένα τρόφιμο ή προσομοιωτή με τρόπο που να αντιπροσωπεύει τις συνθήκες επαφής στην πραγματική χρήση

# ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΓΚΕΚΡΙΜΕΝΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

- Οι πλαστικές ύλες που χρησιμεύουν για τη συσκευασία ή προορίζονται να έρθουν σε επαφή με τρόφιμα περιλαμβάνονται σε κατάλογο ουσιών εγκεκριμένων σε όλη την Ε.Ε. (Οδηγία 2007/19/ΕΚ, παραρτήματα I, II, III), όπου προσδιορίζονται οι ακριβείς προϋποθέσεις χρήσης των εν λόγω ουσιών και τα μέγιστα όρια ΕΜ προς τα τρόφιμα (mg/kg ή mg/dm<sup>2</sup>)
- Η μετανάστευση των ουσιών σε τρόφιμα ή προσομοιωτή δεν πρέπει να υπερβαίνει τα *0,01 mg/kg*

# ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΤΕΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

- ∅ Επειδή δεν είναι πάντα δυνατό να χρησιμοποιούνται τρόφιμα για τον έλεγχο των υλικών συσκευασίας εισάγεται η χρήση προσομοιωτών
- ∅ Οι προσομοιωτές και οι συνθήκες δοκιμασίας περιγράφονται εκτενώς στη νομοθεσία 82/711/ΕΟΚ
- ∅ Υδατικά τρόφιμα **F** Υδατικοί προσομοιωτές (απεσταγμένο H<sub>2</sub>O, οξικό οξύ 3 %)
- ∅ Αλκοολούχα τρόφιμα **F** Αιθανόλη 10 %
- ∅ Λιπαρά τρόφιμα **F** εξευγενισμένο ελαιόλαδο ή άλλοι προσομοιωτές λιπαρών τροφίμων

# ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΔΟΚΙΜΑΣΙΩΝ ΜΕΤΑΝΑΣΤΕΥΣΗΣ

Για τις δοκιμασίες μετανάστευσης επιλέγονται οι χρόνοι και οι θερμοκρασίες που αντιστοιχούν στις χειρότερες προβλέψιμες συνθήκες επαφής για τα υπό μελέτη πλαστικά ανάλογα με την ανώτατη θερμοκρασία χρήσης και άλλες τυχόν πληροφορίες





# ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΜΕΤΑΝΑΣΤΕΥΣΗΣ

## ▣ Προετοιμασία των δειγμάτων δοκιμής

- Απομάκρυνση κάθε επιφανειακής επιμόλυνσης – σκούπισμα απαλά με ύφασμα χωρίς χνούδι
- Το δείγμα δεν πλένεται με νερό ή διαλύτη
- Προσοχή στο χειρισμό δειγμάτων PVC – προσροφούν ή μεταφέρουν λιπαρά συστατικά από και προς τα χέρια μας
- Τα δείγματα να μην έρθει σε επαφή με τρόφιμα

# ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΜΕΤΑΝΑΣΤΕΥΣΗΣ

## Μέθοδος ολικής μετανάστευσης

ü Προσδιορίζεται η συνολική ποσότητα των μεταφερόμενων ουσιών, χωρίς να ταυτοποιούνται

ü Έκθεση της συσκευασίας στον προσομοιωτή με: ολική βύθιση, πλήρωση ή με ειδικό κελί

## Μέθοδος ολικής μετανάστευσης

- ∅ Όταν χρησιμοποιούνται οι *υδατικοί προσομοιωτές*, ο αναλυτικός προσδιορισμός της συνολικής ποσότητας των ουσιών που ελευθερώνονται από το δείγμα μπορεί να γίνει με εξάτμιση του προσομοιωτή και ζύγιση του υπολείμματος
- ∅ Όταν χρησιμοποιούνται *λιπαροί προσομοιωτές*, το δείγμα υλικού ή αντικειμένου ζυγίζεται πριν και μετά από την επαφή με τον προσομοιωτή. Ο προσομοιωτής που έχει απορροφηθεί από το δείγμα εκχυλίζεται και προσδιορίζεται ποσοτικά. Η προκύπτουσα ποσότητα προσομοιωτή αφαιρείται από το βάρος του δείγματος που έχει μετρηθεί μετά την επαφή με τον προσομοιωτή. Η διαφορά μεταξύ των αρχικών και των διορθωμένων τελικών βαρών αντιπροσωπεύει τη συνολική μετανάστευση

# ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΜΕΤΑΝΑΣΤΕΥΣΗΣ

## ■ Μέθοδος ειδικής μετανάστευσης

- ü Προσδιορίζεται ποιοτικά και ποσοτικά συγκεκριμένο συστατικό από την πλαστική συσκευασία στο τρόφιμο
- ü Έκθεση της συσκευασίας στον προσομοιωτή με: ολική βύθιση, πλήρωση ή με ειδικό κελί

## Μέθοδος ειδικής μετανάστευσης

- Καθαρισμός αντικειμένου
- Λήψη υποδείγματος – τεμαχισμός
- Εκχύλιση με κατάλληλο οργανικό διαλύτη  
(αιθέρας: ισχυρότερο εκχυλιστικό μέσο, στο PS χρησιμοποιείται αιθανόλη)
- Εξάτμιση
- Ανασύσταση σε πτητικό διαλύτη ή παραγωγοποίηση
- Ανάλυση με χρωματογραφικές τεχνικές
- Επεξεργασία δεδομένων – έκδοση αποτελεσμάτων

ΤΕΛΟΣ