

# ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΜΕΤΑΝΑΣΤΕΥΣΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΑΠΟ ΥΛΙΚΑ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΣΕ ΛΙΠΑΡΑ ΤΡΟΦΙΜΑ.

Δρ Μ. Αναστασιάδου, Δρ Ε. Λαμπή, Δρ Ε. Λιούπης,  
Δρ Ι. Ιεραπετρίτης, Δρ Τ. Τογκαλίδου, Ν. Βλάχος.  
Γενικό Χημείο του Κράτους, Δ' Χημική Υπηρεσία Αθηνών,  
Εργαστήριο Υλικών και Αντικειμένων σε Επαφή με Τρόφιμα, Αν. Τσόχα 16, Αθήνα.  
gzk-plastics@ath.forthnet.gr

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η μετανάστευση οργανικών ουσιών από υλικά συσκευασίας σε λιπαρά τρόφιμα είναι μία μέθοδος που περιγράφεται ικανοποιητικά στο Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 1186-2:2002. Παρόλο που η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται για ένα μεγάλο αριθμό υλικών και αντικειμένων σε επαφή με τρόφιμα, η χρήση της είναι αδύνατη στην περίπτωση που το προς εξέταση υλικό περιέχει πρόσθετα ή άλλες ουσίες με χρόνους έκλυσης στον αέριο χρωματογράφο ανάλογους με αυτούς του λιπαρού προσομοιωτή (ηλιελαίου ή ελαιολάδου). Στο εργαστήριό μας αναπτύχθηκε μαθηματικό μοντέλο το οποίο λύνει το πρόβλημα αυτών των παρεμβολών. Το εν λόγω μοντέλο επικυρώθηκε όσον αφορά την ορθότητα (trueness) και την πιστότητα (precision) του διευρύνοντας με αυτό το τρόπο την εφαρμογή της μεθόδου σε όλα τα υλικά και αντικείμενα που προορίζονται να έλθουν σε επαφή με τρόφιμα.

*Λέξεις-κλειδιά: ολική μετανάστευση, λιπαρός προσομοιωτής, υλικά και αντικείμενα σε επαφή με τρόφιμα, μαθηματικό μοντέλο.*

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Μια από τις παραμέτρους που εξετάζονται στα πλαίσια ελέγχου της καταλληλότητας των υλικών συσκευασίας τροφίμων είναι η Ολική Μετανάστευση ουσιών από το υλικό στο τρόφιμο, ως το σύνολο των χημικών ουσιών που είναι πιθανόν να μεταφερθούν από το υλικό συσκευασίας κατά την επαφή του με το τρόφιμο υπό τις συνθήκες της προβλεπόμενης χρήσης. Η ολική μετανάστευση από ένα υλικό συσκευασίας σε ένα λιπαρό τρόφιμο εκφράζεται ως η απώλεια μάζας του υλικού ανά μονάδα επιφάνειας υλικού σε επαφή με το τρόφιμο. Συμβαίνει συχνά κατά τις δοκιμές μετανάστευσης συγχρόνως με την απώλεια μάζας υλικού συσκευασίας προς το τρόφιμο ή τον προσομοιωτή τροφίμου, να συμβαίνει προσρόφηση συστατικών στο υλικό συσκευασίας από το τρόφιμο ή το λιπαρό προσομοιωτή. Το ισοζύγιο μάζας πριν και μετά την μετανάστευση διαμορφώνεται ως:

$$M - \Pi = \mu_1 - \mu_2 \quad (1)$$

Όπου

M: Η ολική μετανάστευση από το υλικό συσκευασίας στο τρόφιμο ή τον προσομοιωτή τροφίμου ανά μονάδα επιφάνειας

Π: Η μάζα των προσροφούμενων στο υλικό συσκευασίας συστατικών του τροφίμου ή του προσομοιωτή τροφίμου ανά μονάδα επιφάνειας.

$m_1$ : η μάζα του υλικού συσκευασίας ανά μονάδα επιφάνειας πριν τη δοκιμή μετανάστευσης

$m_2$ : η μάζα του υλικού συσκευασίας ανά μονάδα επιφάνειας μετά τη δοκιμή μετανάστευσης

Για να προσδιορισθεί λοιπόν η ολική μετανάστευση  $M$  από το υλικό συσκευασίας στο τρόφιμο ή στον προσομοιωτή τροφίμου θα πρέπει να προσδιορισθεί η ποσότητα  $\Pi$  της μάζας των προσροφούμενων στο υλικό συσκευασίας συστατικών του τροφίμου ή του προσομοιωτή τροφίμου κατά τη δοκιμή μετανάστευσης.

Στο ευρωπαϊκό πρότυπο EN 1186-2 :2002 αναπτύσσεται σταθμική μέθοδος υπολογισμού της μετανάστευσης από ένα υλικό συσκευασίας χρησιμοποιώντας ως λιπαρό προσομοιωτή το ελαιόλαδο. Στη μέθοδο αυτή η ποσότητα ελαιολάδου που προσροφά το υλικό συσκευασίας ποσοτικοποιείται αεριοχρωματογραφικά. Η εξίσωση (1) λαμβάνοντας υπό όψιν και την επιφάνεια του δείγματος σε επαφή με το τρόφιμο ή τον προσομοιωτή παίρνει την παρακάτω μορφή.

$$M = [m_1 - (m_2 - m_{oil})]/S \quad (2)$$

Όπου:

- $M$  η ολική μετανάστευση σε μονάδες μάζας ανά μονάδα επιφάνειας δείγματος που έρχεται σε επαφή με το λιπαρό προσομοιωτή ,
- $m_1$  η αρχική μάζα του δείγματος, πριν να έρθει σε επαφή με το λιπαρό προσομοιωτή,
- $m_2$  η μάζα του δείγματος μετά από τη δοκιμή μετανάστευσης,
- $m_{oil}$  η μάζα του προσομοιωτή που προσροφήθηκε από το δείγμα,
- $S$  η επιφάνεια του δείγματος σε επαφή με το τρόφιμο. (Συμβατικά, αν το πάχος του δείγματος ξεπερνάει τα 0.5mm, ολόκληρη η επιφάνειά του λαμβάνεται υπόψη κατά τον προσδιορισμό).

Η μέθοδος αυτή παρά την αξιοπιστία της και το μεγάλο πεδίο εφαρμογής της εξακολουθεί να μην είναι έγκυρη για προσδιορισμό ολικής μετανάστευσης από υλικά συσκευασίας που περιέχουν πρόσθετα ή ουσίες που αλληλεπιδρούν με τους εστέρες των λιπαρών οξέων του ελαιολάδου ή ηλιελαίου κατά τον αεριοχρωματογραφικό τους προσδιορισμό. Αν για παράδειγμα μία διαφανής μεμβράνη από PVC περιέχει ως πλαστικοποιητή εποξειδωμένο σογιέλαιο (ESBO) και εξετάζεται για ολική μετανάστευση σε προσομοιωτή ελαιόλαδο, τότε στο χρωματογράφημα προσδιορισμού των εστέρων των λιπαρών οξέων του ελαιολάδου θα συνεκλούνται και οι κορυφές που αντιστοιχούν στους εστέρες των λιπαρών οξέων του ESBO. Στην προκειμένη περίπτωση ο προσδιορισμός του  $m_{oil}$  σύμφωνα με το EN 1186-2 :2002 είναι αδύνατος.

Για την πλειοψηφία των περιπτώσεων ο νόμος προβλέπει τη χρήση εναλλακτικών του ελαιολάδου λιπαρών προσομοιωτών όπως είναι το ισοοκτάνιο και η 96% αιθανόλη. Οι δύο αυτοί προσομοιωτές πλεονεκτούν του ελαιολάδου γιατί αφ' ενός έχουν μεγαλύτερη εκχυλιστική ικανότητα και αφ' ετέρου, μπορούν να συμπυκνωθούν μέχρι ξηρού και ως εκ τούτου να εκφράσουν την ολική μετανάστευση ως το στερεό υπόλειμμα μετά την πλήρη εξάτμιση του προσομοιωτή. Με βάση τα παραπάνω, οι μέθοδοι που χρησιμοποιούν εναλλακτικούς προσομοιωτές είναι πιο αυστηρές, αφού δίνουν τιμές ολικής μετανάστευσης υψηλότερες από τις πραγματικές, και επιπλέον απλούστερες στην εφαρμογή από τις μεθόδους που χρησιμοποιούν το ελαιόλαδο ως λιπαρό προσομοιωτή ή

το ίδιο το τρόφιμο. Για αυτό και ένα υλικό συσκευασίας που γνωματεύεται ως «κανονικό» σε προσομοιωτή ισοοκτάνιο ή αιθανόλη, θεωρείται γενικότερα κατάλληλο για συσκευασία λιπαρών τροφίμων.

Τι συμβαίνει όμως στην αντίθετη περίπτωση; Μπορεί ένα υλικό συσκευασίας που χαρακτηρίζεται «μη κανονικό» σε προσομοιωτή ισοοκτάνιο ή αιθανόλη να θεωρηθεί ακατάλληλο για συσκευασία λιπαρών τροφίμων; Σε αυτές τις περιπτώσεις η νομοθεσία επιβάλλει να γίνεται η δοκιμή υπό πραγματικές συνθήκες χρήσης του υλικού συσκευασίας και αυτό προϋποθέτει τη χρήση της πρότυπης μεθόδου EN 1186-2 :2002 η οποία σύμφωνα με τα όσα αναφέρθηκαν ανωτέρω δεν είναι πάντοτε εφαρμόσιμη. Ωστόσο, υπάρχει ένας αριθμός «υπόπτων προϊόντων» για τα οποία, μέχρι και πρόσφατα ήταν δύσκολη η δοκιμή εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων ή παρεμβολών των περιεχόμενων προσθέτων τους με το προς συσκευασία λιπαρό τρόφιμο.

Όταν, για παράδειγμα, μια διαφανής μεμβράνη έχει ολική μετανάστευση σε ισοοκτάνιο ή/και αιθανόλη μεγαλύτερη του νομοθετικού ορίου των  $10 \text{ mg/dm}^2$  και ταυτόχρονα αδυνατεί να ελεγχθεί με τη μέθοδο του προτύπου λόγω παρεμβολών της με τον προσομοιωτή τότε η απόφαση όσον αφορά στην καταλληλότητά της για τη συσκευασία λιπαρών τροφίμων βασίζεται αποκλειστικά στην γνώμη του εργαστηρίου η οποία συχνά δεν μπορεί να υποστηριχθεί σε εθνικό ή/και διεθνές επίπεδο. Αυτό φυσικά σημαίνει πως κάτω από τέτοιου είδους αμφίβολα πειραματικά αποτελέσματα καλά υλικά συσκευασίας μπορεί να θεωρηθούν ακατάλληλα και να απορριφθούν ή και ακόμα χειρότερα, μη κατάλληλα προϊόντα μπορεί να θεωρηθούν κατάλληλα και να βγουν στην κατανάλωση.

Στο εργαστήριό Υλικών και Αντικειμένων σε Επαφή με Τρόφιμα του Γενικού Χημείου του Κράτους αναπτύχθηκε και επικυρώθηκε μαθηματική διόρθωση για τη βελτίωση της ορθότητας της μεθόδου προσδιορισμού της ολικής μετανάστευσης σε λάδι, το οποίο λύνει το πρόβλημα των παρεμβολών από το υπόστρωμα και καθιστά τη μέθοδο EN 1186-2 :2002 εφαρμόσιμη για όλα τα υλικά και αντικείμενα που προορίζονται να έρθουν σε επαφή με λιπαρά τρόφιμα.

## 2. ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΗΣ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΟΡΘΩΣΗΣ

Είναι γνωστό ότι ένα λάδι καλής ποιότητας έχει μία σταθερή αναλογία τριγλυκεριδίων η οποία μπορεί πολύ εύκολα να υπολογιστεί από το χρωματογράφημα των εστέρων των λιπαρών οξέων των τριγλυκεριδίων του ύστερα από μετεστεροποίηση. Μια από τις λιπαρές ύλες που χρησιμοποιούνται ως προσομοιωτές για τη δοκιμή ολικής μετανάστευσης είναι το εξευγενισμένο ηλιέλαιο. Για το εξευγενισμένο ηλιέλαιο που χρησιμοποιείται για τις αναλύσεις των δοκιμών μετανάστευσης υπολογίσθηκε η αναλογία των μεθυλεστέρων του κορεσμένου/ακόρεστου δεκαοκτανικού οξέος (C18) και του παλμιτικού οξέος (C16:0), λόγος C18/C16, υπό συνθήκες ενδοεργαστηριακής αναπαραγωγιμότητας και βρέθηκε ότι μπορεί να θεωρηθεί σταθερός (μέση τιμή 14,2 και σχετική τυπική απόκλιση=0.9%).

**Πίνακας 1 :** Αναλογία μεθυλεστέρων του κορεσμένου/ακόρεστου δεκαοκτανικού οξέος (C18) και του παλμιτικού οξέος (C16:0), αναλογία (C18/C16), σε ραφινέ ηλιέλαιο. Μία καθορισμένη ποσότητα ηλιελαίου διαλύεται σε 10ml κανονικού επτανίου και μετεστεροποιείται σε περίσσεια μεθανολικού διαλύματος υδροξειδίου του καλίου (ΚΟΗ), με προσθήκη μεθανολικού διαλύματος τριφθοριούχου βορίου ως καταλύτη.

A/a	Oil (mg)	Area C16	Area C18	C18/C16
1	11.2	43841.9	612402	14.0
2	11.2	43881.1	614837	14.0
3	29.8	116601	1655080	14.2
4	29.8	115876	1646680	14.2
5	53.0	214155	3063320	14.3
6	53.0	214123	3060730	14.3
7	71.4	335097	4805430	14.3
8	71.4	336595	4826680	14.3
9	106.7	411506	5897800	14.3
10	106.7	412163	5904300	14.3
11	150.1	598461	8452590	14.1
12	150.1	592015	8443990	14.3

Αφού ο λόγος C18/C16 στο ηλιέλαιο μπορεί να θεωρηθεί σταθερός, αναμένεται να έχει την ίδια τιμή και στο χρωματογράφημα του ελαίου που προσροφά το προς ανάλυση δείγμα. (Το έλαιο που προσροφά το προς ανάλυση δείγμα παραλαμβάνεται με διεργασία εκχύλισης στην οποία υποβάλλεται το υλικό συσκευασίας μετά τη δοκιμή μετανάστευσης, σε πολυεγχυλιστική συσκευή τύπου Soxhlet με διαλύτη εκχύλισης κανονικό πεντάνιο /αιθανόλη 95/5). Στην περίπτωση που ο λόγος C18/C16 μεταβληθεί σημαντικά από την μέση τιμή που προσδιορίζεται, η πιθανότητα να υπάρχουν παρεμβολές από το δείγμα θα πρέπει να ληφθεί σοβαρά υπόψη.

Στις περισσότερες περιπτώσεις οι παρεμβολές από το δείγμα οφείλονται σε πρόσθετες ουσίες που εισάγονται στο υλικό συσκευασίας με στόχο τη βελτίωση των ιδιοτήτων του, της ανθεκτικότητάς του, κ.λ.π. (π.χ. πλαστικοποιητές). Και αυτές όμως οι πρόσθετες ουσίες δεν παύουν να είναι συστατικά του υλικού συσκευασίας και να βρίσκονται ομοιόμορφα κατανεμημένες σε αυτό σε πολύ συγκεκριμένες συγκεντρώσεις και αναλογίες. Συνεπώς η παρεμβολή του υποστρώματος θα πρέπει να εμφανίζεται σταθερή, για το ίδιο υλικό με την προϋπόθεση ότι αυτό εμφανίζει ομοιογένεια (βασική ποιοτική παράμετρος των υλικών συσκευασίας).

Για την επικύρωση της μαθηματικής διόρθωσης, στα πειράματα του εργαστηρίου επιλέχθηκε μεμβράνη από πολυβινυλοχλωρίδιο πλούσια σε πλαστικοποιητές. Η αναλογία των αποκρίσεων που αντιστοιχούν στις κορυφές των μεθυλεστέρων του κορεσμένου/ακόρεστου δεκαοκτανικού οξέος (C18) και του παλμιτικού οξέος (C16:0), λόγος C18/C16, υπολογίστηκε για το προς εξέταση υλικό, υπό συνθήκες ενδοεργαστηριακής αναπαραγωγιμότητας, και βρέθηκε πως μπορεί να θεωρηθεί πως έχει σταθερή τιμή (μέση τιμή=0.47 και σχετική τυπική απόκλιση =1.1%) (Πίνακας 2).

**Πίνακας 2 :** Προσδιορισμός της αναλογίας C18/C16 σε δείγμα μεμβράνης PVC, επιφάνειας 1dm<sup>2</sup> που διαλύεται σε 1.5ml THF και 8.5ml κανονικού επτανίου. Οι τυχόν λιπαροί πλαστικοποιητές που περιέχονται στη μεμβράνη σε περίσσεια μεθανολικού διαλύματος υδροξειδίου του καλίου (KOH), με προσθήκη μεθανολικού διαλύματος τριφθοριούχου βορίου (BF<sub>3</sub>) ως καταλύτη.

A/α	1dm <sup>2</sup> PVC (mg)	Area C16	Area C18	C18/C16
1	104,7	134608	84321,4	0,47
2	102,6	114843	72404,8	0,47
3	96,2	112337	70681,0	0,47
4	107,6	112134	66003,9	0,47
5	105,4	148456	85167,1	0,46
6	99,4	165430	91164,1	0,46

Όταν η παραπάνω μεμβράνη εμβολιαστεί με ηλιέλαιο, 15mg, ο λόγος C18/C16 που προσδιορίζεται στο χρωματογράφημα του ελαίου που προκύπτει από την εκχύλιση του εμβολιασμένου δείγματος είναι διαφορετικός σε σχέση με τον αντίστοιχο λόγο του καθαρού ηλιελαίου. Αυτό, όμως, είναι αναμενόμενο, καθώς ο λόγος C18/C16 αντιστοιχεί σε εστέρες που προέρχονται τόσο από ουσίες του προσροφόμενου στο υλικό συσκευασίας προσομοιωτή όσο και από ουσίες του υλικού συσκευασίας συνεκλούμενες με τις ουσίες του προσομοιωτή ( $x = C18/C16 = (B+\beta)/(A+\alpha)$  όπου B, A είναι οι αποκρίσεις των μεθυλεστέρων του κορεσμένου/ακόρεστου δεκαοκτανικού οξέος (C18) και του παλμιτικού οξέος (C16:0) που προέρχονται από το ηλιέλαιο, και β, α είναι οι αποκρίσεις των μεθυλεστέρων του κορεσμένου/ακόρεστου δεκαοκτανικού οξέος (C18) και του παλμιτικού οξέος που προέρχονται από τις συνεκλούμενες από το υλικό συσκευασίας ουσίες. Επίσης B%, β%, A%, α% είναι οι ποσοστιαίες αποκρίσεις των αντίστοιχων μεθυλεστέρων στο σύνολο της απόκρισης του C18 και του C16.)

Αν στο παραπάνω χρωματογράφημα δεν περιέχονται επιπλέον παρεμβολές από αυτές του δείγματος, τότε το 100% της επιφάνειας των κορυφών που αντιστοιχούν στους μεθυλεστέρες C16 και C18 είναι το άθροισμα των ποσοστών των τεσσάρων προς προσδιορισμό συστατικών (δύο του ηλιελαίου και δύο του δείγματος), Άρα  $A\%+B\%+\alpha\%+\beta\%=100\%$ . Με βάση την υπόθεση αυτή και χρησιμοποιώντας τα δεδομένα της ανάλυσης των εκλούμενων από το υλικό συσκευασίας ουσιών, και τις πληροφορίες που λήφθηκαν από τα χρωματογραφήματα του ηλιελαίου και του δείγματος πριν από τον εμβολιασμό, προκύπτει το παρακάτω σύστημα γραμμικών εξισώσεων:

$$C18/C16 \text{ στο ηλιέλαιο} = B/A = 14,2 \quad (3)$$

$$C18/C16 \text{ στο δείγμα} = \beta/\alpha = 0,47 \quad (4)$$

$$C18/C16 \text{ στο δείγμα μετά τη μετανάστευση} = (B+\beta)/(A+\alpha) = x \quad (5)$$

$$\text{Άθροισμα ποσοστών επιφανειών των C16 και C18 στο δείγμα μετά τη μετανάστευση} = A\% + B\% + \alpha\% + \beta\% = 100\% \quad (6)$$

Η επίλυση του παραπάνω συστήματος επιτρέπει τον προσδιορισμό της ακριβούς επιφάνειας που αντιστοιχεί στους μεθυλεστέρες του ηλιελαίου:

$$\text{Area (C16:0)}_{real} = A\% \times \text{Area (C16:0)}$$

$$\text{Area (C18)}_{real} = B\% \times \text{Area (C18)}$$

Αυτές οι διορθωμένες τιμές επιφανειών επιτρέπουν τον σωστό προσδιορισμό της ποσότητας του ηλιελαίου που εμβολιάστηκε στο δείγμα. Στην περίπτωση προσδιορισμού ολικής μετανάστευσης από υλικό συσκευασίας σε ηλιέλαιο η ποσότητα του ηλιελαίου που υπολογίζεται με τη βοήθεια των παραπάνω εξισώσεων είναι η μάζα του προσροφούμενου ηλιελαίου  $m_{oil}$  της εξίσωσης (2).

### 3, ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ ΤΗΣ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΟΡΘΩΣΗΣ

Η μαθηματική διόρθωση που αναπτύχθηκε για τον προσδιορισμό του  $m_{oil}$  της εξίσωσης (2), επικυρώθηκε υπό συνθήκες ενδοεργαστηριακής αναπαραγωγιμότητας, όσον αφορά στην πιστότητα (precision) και την ορθότητα (trueness) του συστήματος. Η διαδικασία περιελάμβανε τον εμβολιασμό ηλιελαίου σε δείγμα από μεμβράνη PVC επιφάνειας ενός τετραγωνικού δεκατόμετρου. Η προσθήκη του ηλιελαίου έγινε σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις, 10, 15 και 20 mg και για κάθε συγκέντρωση η δοκιμή έγινε πέντε φορές. Μετά από κάθε εμβολιασμό η μεμβράνη διαλυτοποιήθηκε και το ηλιέλαιο μετεστεροποιήθηκε προς υδρόλυση των τριγλυκεριδίων του. Η επιλογή των επιπέδων εμβολιασμού έγινε με βάση την εμπειρία όσον αφορά στα επίπεδα που προσροφούνται πραγματικά στα υπό εξέταση δοκίμια. Τα λιπαρά οξέα που ελευθερώθηκαν προσδιορίστηκαν αεριοχρωματογραφικά. Στη μέθοδο χρησιμοποιείται ως εσωτερικό πρότυπο διάλυμα τριμαργαρίνης (τριγλυκερίδιο με δεκαεπτανοϊκό οξύ),

#### 3,1 Έλεγχος Ορθότητας

Ο έλεγχος της ορθότητας της διόρθωσης εκτιμήθηκε από τις ανακτήσεις των εμβολιασμένων υπο-δειγμάτων των πλαστικών μεμβρανών. Επίσης συγκρίθηκε με τις αντίστοιχες ανακτήσεις που λήφθηκαν χωρίς να εφαρμοσθούν οι διορθώσεις. Οι εμβολιασμοί έγιναν σε διαφορετικά επίπεδα συγκέντρωσης, ξεκινώντας από τα 10 mg/dm<sup>2</sup>, στη συνέχεια επιλέχθηκε και επίπεδο εμβολιασμού στα 20 mg/dm<sup>2</sup>, ώστε να εξετασθεί η ανάγκη εφαρμογής της διόρθωσης και σε μεγαλύτερα επίπεδα συγκέντρωσης προσροφούμενου λαδιού στη μεμβράνη. Στους δύο πίνακες που ακολουθούν δίνονται τα αναλυτικά αποτελέσματα και οι συγκρίσεις των ανακτήσεων,

Στον πίνακα 3 καταγράφονται τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τα εμβολιασμένα δείγματα με και χωρίς χρήση των εξισώσεων διόρθωσης 3-6. Οι μάζες  $m_{oil}$  του εμβολιασμένου στη μεμβράνη ηλιελαίου υπολογίστηκαν με τη βοήθεια πρότυπης καμπύλης μετεστεροποιημένου ηλιελαίου σε επτάνιο,

**Πίνακας 3 :** 1dm<sup>2</sup> PVC εμβολιάζεται με ηλιέλαιο και διαλύεται σε 1,5ml THF και 8,5ml κανονικού επτανίου, Προστίθενται 10ml δ/τος τριμαργαρίνης (εσωτερικό πρότυπο), και το όλο προσδιορίζεται αεριοχρωματογραφικά μετά από μετεστεροποίηση των τριγλυκεριδίων του λαδιού με δ/μα KOH σε MeOH & δ/μα BF<sub>3</sub> σε MeOH,

A/a	x	Area (A+B+α+β)	%C16 (=%A)	%C18 (=%B)	(C16+C18) /C17	Oil Spiked (mg)	Oil 1 (mg)	Oil 2 (mg)
1	5,04	744256	5,47	78,24	0,47	9,8	10,4	12,4
2	4,92	733151	5,44	77,74	0,47	9,6	10,5	12,6
3	5,09	697309	5,48	78,43	0,48	8,7	10,5	12,5
4	5,52	813813	5,60	80,09	0,52	10,1	11,5	13,4
5	5,13	749743	5,50	78,60	0,45	10,2	10,0	11,9
6	5,69	432983,1	5,64	80,68	0,72	15,0	15,8	18,3
7	5,63	465181,4	5,63	80,48	0,67	14,6	14,8	17,2
8	5,65	546135,8	5,63	80,55	0,70	15,1	15,4	17,9
9	5,74	546406,7	5,65	80,85	0,70	15,0	15,4	17,8
10	5,79	500779,6	5,66	81,00	0,69	14,6	15,1	17,4
11	7,12	2047137	5,92	84,68	0,78	19,2	17,2	19,0
12	7,28	1729390	5,95	85,04	0,87	20,0	19,1	21,0
13	7,44	962716	5,97	85,39	0,87	20,6	19,2	21,0
14	7,32	1040885	5,95	85,13	0,92	20,6	20,2	22,1
15	7,51	1093198	5,98	85,54	0,89	21,3	19,5	21,3

$$x = (B + \beta) / (A + \alpha)$$

Oil Spiked= λάδι που εμβολιάστηκε στη μεμβράνη,

Oil 1= λάδι που υπολογίστηκε από τα χρωματογραφήματα με επίλυση του συστήματος,

Oil 2= λάδι που υπολογίστηκε από τα χρωματογραφήματα χωρίς χρήση των εξισώσεων 3-6,

Στον πίνακα 4 συνοψίζονται τα αποτελέσματα του πίνακα 3 δίνοντας τη σύγκριση των ανακτήσεων στα τρία διαφορετικά επίπεδα συγκέντρωσης με και χωρίς διόρθωση,

**Πίνακας 4 :** Μελέτη της ορθότητας (trueness) της μεθόδου,

A/a	Επίπεδο συγκέντρωσης (mg)	Oil Spiked (mg)	Oil 1 (mg)	ΑΝΑΚΤΗΣΗ 1 %	Oil 2 (mg)	ΑΝΑΚΤΗΣΗ 2 %
1	10	9,7	10,6	109,6	12,6	118,8
2	15	14,9	15,3	103,0	17,7	116,0
3	20	20,3	19,0	93,6	10,9	109,8

Spiked Oil = Μέση τιμή των ποσοτήτων του λαδιού που εμβολιάστηκαν στις μεμβράνες,

Oil 1= Μέση τιμή των ποσοτήτων του λαδιού που υπολογίστηκε από τα χρωματογραφήματα με επίλυση του συστήματος,

Oil 2= Μέση τιμή των ποσοτήτων του λαδιού που υπολογίστηκε από τα χρωματογραφήματα χωρίς χρήση των εξισώσεων 3-6,

Παρατηρείται ότι σε επίπεδο συγκέντρωσης ηλιελαίου 10 και 15 χιλιοστόγραμμα ανά τετραγωνικό δεκατόμετρο υποστρώματος, ο τρόπος υπολογισμού του  $m_{oil}$  που προσεγγίζει καλύτερα την ποσότητα ηλιελαίου που εμβολιάστηκε στο δείγμα είναι αυτός που χρησιμοποιεί τις εξισώσεις 3-6. Σε υψηλότερα όμως επίπεδα συγκέντρωσης, ουσιαστικά δεν παρατηρείται σημαντική βελτίωση στην ορθότητα της μεθόδου,

### 3,2 Έλεγχος Πιστότητας

Κατά των έλεγχου της πιστότητας εκτιμήθηκε η διασπορά των τιμών συγκριτικά μεταξύ των δύο περιπτώσεων διόρθωσης και μη και σε σύγκριση με τη διασπορά των τιμών των ποσοτήτων του λαδιού που εμβολιάστηκαν στις μεμβράνες. Τα αποτελέσματα δίνονται στον πίνακα 5,

**Πίνακας 5 :** Μελέτη της πιστότητας (trueness) της μεθόδου,

A/α	Επίπεδο συγκέντρωσης (mg)	Oil Spiked (mg)	RSD Spiked %	Oil 1 (mg)	RSD 1 %	Oil 2 (mg)	RSD 2 %
1	10	9,7	6,17	10,6	5,24	12,6	4,31
2	15	14,9	1,62	15,3	2,45	17,7	2,44
3	20	20,3	3,86	19,0	5,86	10,9	5,48

Spiked Oil = Μέση τιμή των ποσοτήτων του λαδιού που εμβολιάστηκαν στις μεμβράνες,  
 Oil 1 = Μέση τιμή των ποσοτήτων του λαδιού που υπολογίστηκε από τα χρωματογραφήματα με επίλυση του συστήματος,  
 Oil 2 = Μέση τιμή των ποσοτήτων του λαδιού που υπολογίστηκε από τα χρωματογραφήματα χωρίς χρήση των εξισώσεων 3-6.

Η στατιστική σύγκριση των ανωτέρω διακυμάνσεων δείχνει ότι οι μέθοδοι είναι ισοδύναμες σε συνθήκες ενδοεργαστηριακής αναπαραγωγιμότητας και εξάλλου και στις τρεις περιπτώσεις καλύπτεται η νομοθετημένη αναλυτική ανοχή (διευρυμένη αβεβαιότητα) των  $3\text{mg/dm}^2$  για το επίπεδο των  $10\text{mg/dm}^2$  που αντιστοιχεί στο νομοθετικό όριο. (Η σύγκριση των διακυμάνσεων των μεθόδων γίνεται με δοκιμασία F και 4 βαθμούς ελευθερίας και για τους δύο πληθυσμούς σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%).

## 4, ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΣΥΝΟΨΙΣΗ

Σύμφωνα με τον πίνακα 4, όσον αφορά στην προσέγγιση της αληθούς τιμής, σε επίπεδο συγκεντρώσεων 10 και 15 mg τα αποτελέσματα που λαμβάνονται με τη βοήθεια της προσέγγισης διόρθωσης είναι πλέον ικανοποιητικά και πλησιέστερα στην αληθή τιμή ενώ σε επίπεδο συγκέντρωσης ηλιελαίου 20 mg, τόσο η μία όσο και η άλλη μέθοδος προσδιορισμού του  $m_{oil}$  παρέχουν ικανοποιητικά αποτελέσματα. Αυτό βέβαια δεν είναι κάτι παράδοξο αφού προφανώς όταν η ποσότητα του προσροφημένου από το δείγμα προσομοιωτή βαίνει αυξανόμενη οι παρεμβάσεις από το υπόστρωμα τείνουν να γίνουν αμελητέες,

Συνεπώς, συνοψίζοντας, καθίσταται προφανές ότι όταν το επίπεδο συγκέντρωσης προσομοιωτή στο δείγμα δεν είναι αρκετό ώστε να εκμηδενίσει την παρουσία αλληλεπιδράσεων από το υπόστρωμα που επηρεάζουν αρνητικά τον αεριοχρωματογραφικό του προσδιορισμό, τότε η χρήση του μαθηματικού μοντέλου γίνεται απαραίτητη,



Η επιτυχία επέκτασης του πεδίου εφαρμογής μίας αξιόπιστης μεθόδου προσδιορισμού της ολικής μετανάστευσης σε λιπαρούς προσομοιωτές μέσω της ανάπτυξης και επικύρωσης κατάλληλου μαθηματικού μοντέλου δίνει τα παρακάτω πλεονεκτήματα:

- Δυνατότητα εφαρμογής της μεθόδου σε όλα τα υλικά και αντικείμενα που προορίζονται να έρθουν σε επαφή με τρόφιμα, ακόμα και σε εκείνα που περιέχουν ουσίες που παρεμβάλλονται και εμποδίζουν την ανάλυση,
- Δεν απαιτεί προσθήκη επιπλέον πειραματικής διαδικασίας και άρα η χρήση της είναι ανέξοδη, μη χρονοβόρα και δεν συμβάλλει στην αβεβαιότητα της μέτρησης,
- Συνεισφέρει σημαντικά στη μείωση της αβεβαιότητας του τελικού αποτελέσματος,

## 6, ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. M, Anastassiadou, E, Lampi, A, Lioupis, N, Vlahos, I, Ierapetritis, T, Tongkalidou, The Development and Validation of a Mathematical Model for the Estimation of Overall Migration from Food Contact Materials and Articles into Sunflower Oil, *Paper in preparation*,
2. Πρότυπο ΕΛΟΤ EN 1186-2/2002,
3. Πρότυπο ΕΛΟΤ EN 1186-1/2002,
4. Ευρωπαϊκές Οδηγίες 89/109/EEC, 90/128/EEC και οι τροποποιήσεις τους,
5. Ευρωπαϊκή Οδηγία 97/48/EC,
6. EURACHEM / CITAC Guide, Traceability in Chemical Analysis, June 2002,
7. ISO 5725, “Accuracy (Trueness and Precision) of Measurement Methods and Results”, First edition, 1994-12-15,
8. CITAC / EURACHEM GUIDE, “Guide to Quality in Analytical Chemistry”, Edition 2002,