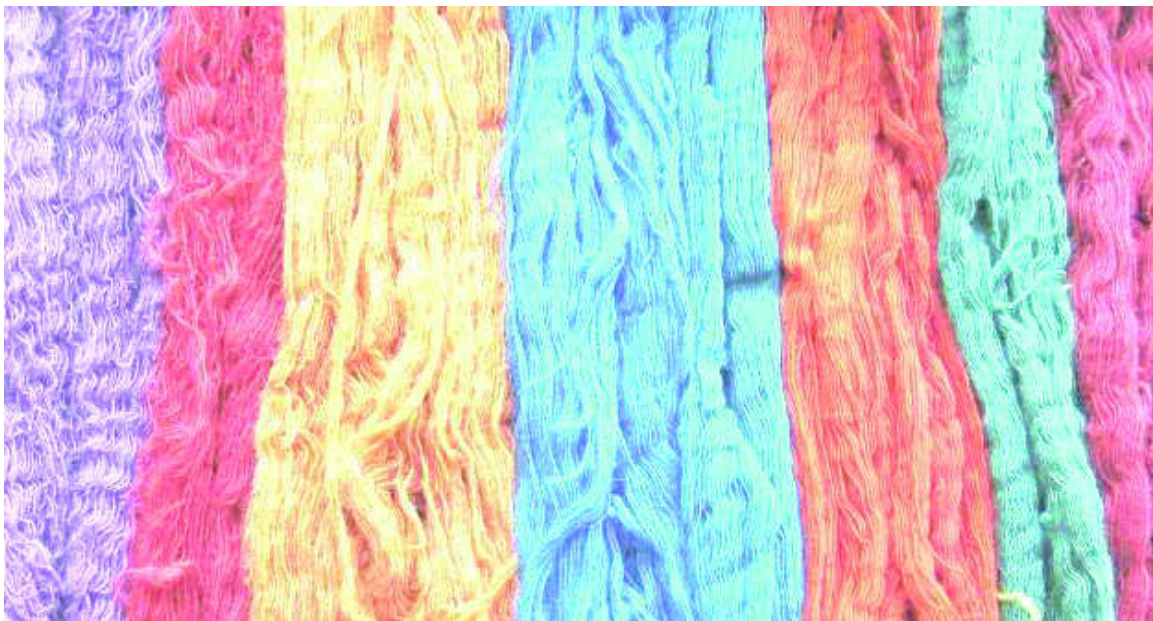




ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Β.Σ.Π.
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΕΙΑΣ, ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΚΛΩΣΤΟΨΑΝΤΟΥΡΓΙΑΣ

ΧΡΗΣΗ ΚΛΩΣΤΟΨΑΝΤΟΥΡΓΙΚΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΣΤΑ ΤΡΟΦΙΜΑ



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΤΗΣ
Δ. Δ. ΑΡΜΠΕΡΙ

ΑΘΗΝΑ 2020

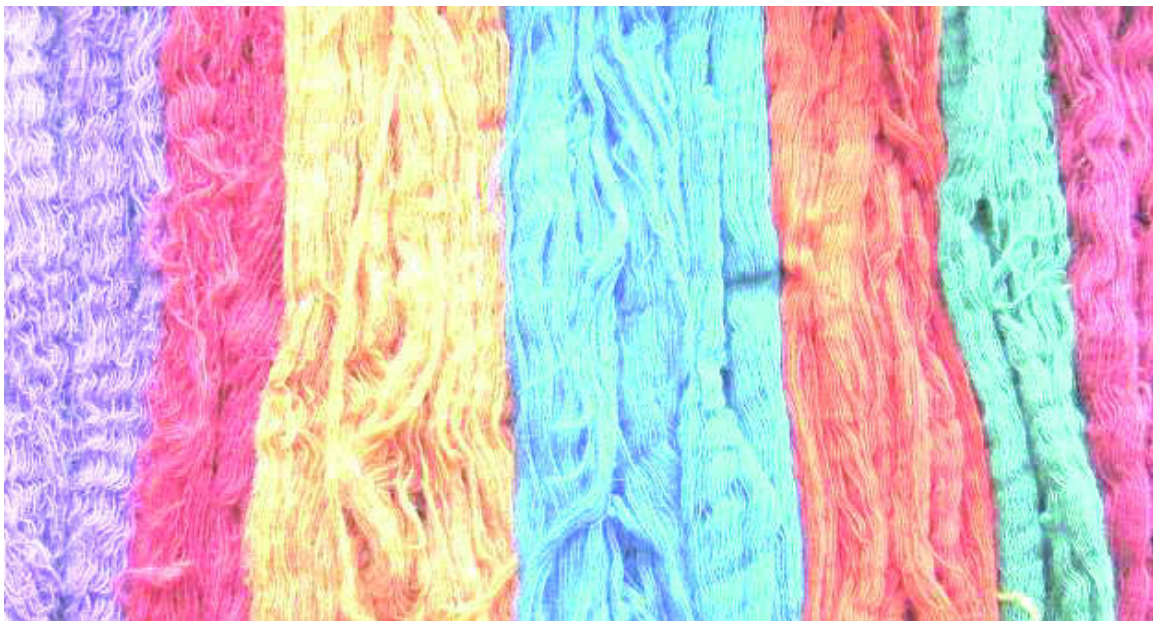


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Β.Σ.Π.
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΕΙΑΣ, ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΚΛΩΣΤΟΪΦΑΝΤΟΥΡΓΙΑΣ

Υποβληθείσα στο Τμήμα για την απόκτηση του Πτυχίου
Κλωστοϋφαντουργού Μηχανικού Τεχνολογικής Εκπαίδευσης

ΧΡΗΣΗ ΚΛΩΣΤΟΪΦΑΝΤΟΥΡΓΙΚΩΝ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΣΤΑ ΤΡΟΦΙΜΑ

USE OF TEXTILE DYES IN FOOD



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΤΗΣ
Δ. Δ. ΑΡΜΠΕΡΙ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ
Π. Γ. ΦΡΑΓΚΟΥΛΗ

ΑΘΗΝΑ, Ιούνιος 2020



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Β.Σ.Π.

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η κάτωθι υπογεγραμμένη **Δάφνη Αρμπέρι**, του Δημήτερ, φοιτήτρια του Τμήματος Μηχανικών Βιομηχανικής Σχεδίασης και Παραγωγής του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής, πριν αναλάβω την εκπόνηση της Πτυχιακής Εργασίας μου, δηλώνω ότι ενημερώθηκα για τα παρακάτω:

«Η Πτυχιακή Εργασία (Π.Ε) αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο του συγγραφέα, όσο και του Ιδρύματος και θα πρέπει να έχει μοναδικό χαρακτήρα και πρωτότυπο περιεχόμενο.

Απαγορεύεται αυστηρά οποιοδήποτε κομμάτι κειμένου της να εμφανίζεται αυτούσιο ή μεταφρασμένο από κάποια άλλη δημοσιευμένη πηγή. Κάθε τέτοια πράξη αποτελεί προϊόν λογοκλοπής και εγείρει θέμα Ηθικής Τάξης για τα πνευματικά δικαιώματα του άλλου συγγραφέα. Αποκλειστικός υπεύθυνος είναι ο συγγραφέας της Π.Ε, ο οποίος φέρει και την ευθύνη των συνεπειών, ποινικών και άλλων, αυτής της πράξης.

Πέραν των όποιων ποινικών ευθυνών του συγγραφέα, σε περίπτωση που το Ίδρυμα του έχει απονεμίσει Πτυχίο, αυτό ανακαλείται με απόφαση της Συνέλευσης του Τμήματος. Η Συνέλευση του Τμήματος με νέα απόφασή της, μετά από αίτηση του ενδιαφερόμενου, του αναθέτει εκ νέου την εκπόνηση Π.Ε με άλλο θέμα και διαφορετικό επιβλέποντα καθηγητή. Η εκπόνηση της εν λόγω Π.Ε πρέπει να ολοκληρωθεί εντός τουλάχιστον ενός ημερολογιακού 6μήνου από την ημερομηνία ανάθεσής της.

Η Δηλούσα

Ημερομηνία

Δ. Δ. Αρμπέρι

01 Ιουνίου 2020

Ευχαριστίες

Ευχαριστώ την επιβλέπουσα της πτυχιακής μου εργασίας, Επίκουρο Καθηγήτρια κ. Π. Γ. Φραγκούλη, για την πολύτιμη υποστήριξή της.

Επίσης, ευχαριστώ τον Καθηγητή του Τμήματος κ. Α. Α. Βασιλειάδη για υποδείξεις και διορθώσεις κατά τη διαμόρφωση του τελικού κειμένου.

Περίληψη

Αυτή η διπλωματική εργασία επιδιώκει μια διεξοδική ανάλυση των χρωστικών που χρησιμοποιούνται τόσο στην κλωστοϋφαντουργική βιομηχανία όσο και στη βιομηχανία τροφίμων. Το πρώτο μέρος της εργασίας αναφέρεται στην ταξινόμηση, τις ιδιότητες και τις εφαρμογές των χρωστικών στην κλωστοϋφαντουργία, στους τρόπους παραγωγής και διάσπασης αυτών, καθώς και τις βελτιώσεις των συνθετικών μεθόδων για μια πιο οικολογική βιομηχανία. Το δεύτερο μέρος εστιάζεται στη βιομηχανία τροφίμων, πραγματοποιείται διάκριση μεταξύ φυσικών και συνθετικών χρωστικών και συζητούνται τα είδη τροφίμων, στα οποία αυτές εφαρμόζονται.

Λέξεις-Κλειδιά: κλωστοϋφαντουργικά χρώματα, χρωστικές τροφίμων, χρώματα επιστρώσεως, μέσα χρωματισμού τροφίμων

Synopsis

This dissertation thesis attempts an in-depth analysis of the dyes used both in the textile and food industry. In the first part of the work a reference to the classification, properties and applications of dyestuffs in textiles, the ways of their synthesis and decomposition is made, as well as the improvements of the production methods for a greener industry. The second part is focused to the food industry, a distinction between natural and synthetic colorants is made, and the food classes where they are applied to are discussed.

Keywords: Textile dyestuffs, food dyes, pigments, food coloring agents

Κατάλογος Συντομογραφιών

| ΣΥΝΤΜΗΣΗ | ΑΓΓΛΙΚΗ ΟΡΟΛΟΓΙΑ | ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΟΡΟΛΟΓΙΑ |
|---------------|--|---|
| | Acid Dyes | Όξινα Χρώματα |
| | Additive Primaries | Κύρια Χρώματα |
| | Additive Secondaries | Δευτερεύοντα Χρώματα |
| ADI | Acceptable Daily Intake | Τιμές Ημερήσιας Πρόσληψης |
| BOD | Biochemical Oxygen Demand | Βιοχημικά και Μικροβιολογικά Απαιτούμενο Οξυγόνο |
| COD | Chemical Oxygen Demand | Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο |
| | Direct Dyes | Χρώματα Απευθείας Βάφοντα |
| | Disperse Dyes | Χρώματα Διασποράς |
| DMT | Dimethyl terephthalate | Τερεφθαλικός διμεθυλεστέρας |
| DO | Dissolved Oxygen | Διαλυμένο Οξυγόνο |
| | Dye ή Dyestuff | Χρώμα ή Χρωστική |
| EG | Ethylene Glycol | Αιθυλενογλυκόλη |
| EFSA | European Food Safety Authority | Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων |
| F.A.O. | Food and Agriculture Organization | Παγκόσμιος Οργανισμός Τροφίμων και Γεωργίας |
| FDA | Food and Drug Administration | Υπηρεσία Τροφίμων και Φαρμάκων |
| HOMO | Highest Occupied Molecular Orbital | Υψηλότερο Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό |
| LUMO | Lowest Unoccupied Molecular Orbital | Χαμηλότερο Μη-Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό |
| PBT | Polybutylene terephthalate | Πολυ(τερεφθαλικός βουτυλεστέρας) |
| PET | Polyethylene terephthalate | Πολυ(τερεφθαλικός αιθυλεστέρας) |
| | Pigment | Χρώμα Επίστρωσης |
| | Reactive Dyes | Χρώματα Αντιδράσεως |
| | Sulphur Dyes | Χρώματα Θείου |
| TPA | Terephthalic Acid | Τερεφθαλικό Οξύ |
| | Vat Dyes | Χρώματα Αναγωγής |
| WHO | World Health Organization | Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας |

Κατάλογος Σχημάτων

| Σχήμα | | Σελίδα |
|-------|--|--------|
| 1.1. | Φυτό Indigofera, το μόνο επιτυχημένο κυανό του περασμένου αιώνα | 5 |
| 1.2. | Ο κύκλος των χρωμάτων με τα μήκη κύματος που αντιστοιχούν στις μονοχρωματικές ακτινοβολίες του ορατού φάσματος ακτινοβολίας | 6 |
| 1.3. | Κυριότερες επιτρεπτές ηλεκτρονικές διεγέρσεις στις οργανικές ενώσεις | 8 |
| 2.1. | Μόριο β-καροτενίου ($C_{40}H_{56}$). Αποτελείται από δύο μικρούς δακτυλίους έξι ανθράκων που συνδέονται μεταξύ τους με μια μακρά αλυσίδα ατόμων άνθρακα | 28 |
| 2.2. | Μόριο της χρωστικής μπιξίνη | 28 |
| 2.3. | Μόριο της χλωροφύλλης. Στο κέντρο του δακτυλίου υπάρχει ένα ιόν μαγνησίου. Ο δακτύλιος χλωρίου συνδέεται με διάφορες πλευρικές αλυσίδες, συνήθως μια μακρά αλυσίδα φυτόλης | 29 |
| 2.4. | Χημική δομή μιας ανθοκυανίνης. Τα R_1 και R_2 είναι δραστικές ομάδες και το R_3 είναι μόριο σακχάρου | 30 |
| 2.5. | Χημική δομή της καψανθίνης | 30 |
| 2.6. | Χημική δομή της λουτεΐνης | 31 |
| 2.7. | Χημική δομή του καρμινικού οξέος | 32 |
| 2.8. | Χημική δομή του μορίου της λιθορουμπίνης BK | 35 |

Κατάλογος Πινάκων

| Πίνακας | Σελίδα |
|--|--------|
| 1.1. Αντιστοίχιση μήκους κύματος ακτινοβολίας και χρωμάτων | 6 |
| 1.2. Ταξινόμηση κλωστοϋφαντουργικών βαφών | 11 |
| 1.3. Βασικές υπάρχουσες και αναδυόμενες διεργασίες για την αφαίρεση των χρωστικών από τα βιομηχανικά απόβλητα | 18 |
| 1.4. Ορισμένες από τις μεθόδους χημικής οξείδωσης για την απομάκρυνση χρωστικών από υδατικά διαλύματα | 22 |
| 1.5. Ορισμένοι από τους μύκητες/μικροοργανισμούς/ένζυμα που χρησιμοποιούνται για τη βιολογική επεξεργασία των χρωστικών (βιο-προσρόφηση) | 23 |
| 2.1. Φυσικές χρωστικές και κοινά τρόφιμα στα οποία χρησιμοποιούνται | 33 |

Περιεχόμενα

| | |
|---|-----------|
| Εισαγωγή | 2 |
| Κεφάλαιο 1 | 3 |
| Ταξινόμηση, ιδιότητες και εφαρμογές των χρωστικών στην κλωστοϋφαντουργία | 3 |
| 1.1. Εισαγωγικά | 3 |
| 1.2. Περί χρωμάτων | 6 |
| 1.3. Ταξινόμηση των χρωστικών | 9 |
| 1.4. Παραδοσιακές μέθοδοι βαφής στην κλωστοϋφαντουργία | 13 |
| 1.5. Περιβαλλοντική επίπτωση των κλωστοϋφαντουργιών | 16 |
| 1.6. Διάσπαση χρωστικών | 17 |
| 1.6.1. Τεχνικές διάσπασης χρωστικών | 18 |
| (i) Φυσικές μέθοδοι | 20 |
| (ii) Χημικές μέθοδοι | 21 |
| (iii) Βιολογικές μέθοδοι | 24 |
| 1.7. Βελτιστοποίηση των διαδικασιών βαφής για τη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων της κλωστοϋφαντουργίας | 25 |
| Κεφάλαιο 2 | 27 |
| Η χρήση των χρωστικών στη βιομηχανία τροφίμων | 27 |
| 2.1. Εισαγωγικά | 27 |
| 2.2. Νομικές διατάξεις για τις χρωστικές των τροφίμων | 28 |
| 2.3. Ταξινόμηση των χρωστικών | 29 |
| 2.3.1. Φυσικός χρωματισμός τροφίμων | 29 |
| 2.3.2. Συνθετικός χρωματισμός τροφίμων | 35 |
| 2.3.2.1. Υδατοδιαλυτά συνθετικά χρώματα | 36 |
| 2.3.2.2. Λιποδιαλυτά συνθετικά χρώματα | 36 |
| 2.3.2.3. Χρώματα λίμνης | 37 |
| 2.4. Οι χρωστικές από πλευράς υγείας | 37 |
| Συμπεράσματα | 39 |
| Βιβλιογραφία | 40 |

Εισαγωγή

Το χρώμα δίνει ζωή στα αντικείμενα και το χώρο. Κάθε φορά που μια απόχρωση αναδεικνύει κάτι που ξεθωριάζει ή ανανεώνει κάτι συνηθισμένο, αυτομάτως το μετατρέπει σε ελκυστικό και «ζωντανό». Υπάρχουν διαφορετικές χρωματικές αποχρώσεις, όπως υπάρχουν και διαφορετικοί χρωματικοί συνδυασμοί. Εάν κάποιος ψάχνει ακριβώς το σωστό χρώμα για να συμπληρώσει την ημέρα του, θα διαπιστώσει ότι οι δυνατότητες είναι ατελείωτες. Ίσως αναρωτηθεί τότε πώς οι κατασκευαστές ενδυμάτων καταλήγουν στα χρωματιστά αυτά υφάσματα που χρησιμοποιούνται για να δημιουργήσουν το αγαπημένο tricot ή το ξεθωριασμένο jean. Τα διαφορετικά χρώματα ενσωματώνονται στο νήμα ή στο ύφασμα σύμφωνα με το σχέδιο που καθορίζεται από το χρήστη. Για να ενσωματωθούν αυτές οι αποχρώσεις, τα υφάσματα και τα νήματα βάφονται με συγκεκριμένες πρότυπες και τυποποιημένες διαδικασίες, είτε με φυσικά είτε με συνθετικά χρώματα.

Στα τρόφιμα το χρώμα παίζει πολύ σημαντικό ρόλο, αφού επηρεάζει την αντίληψη του καταναλωτή για το προϊόν και επηρεάζει τη διαδικασία λήψης αποφάσεων. Θα έπινε κάποιος μαύρο νερό ή διάφανη Pepsi; Η σύνδεση μεταξύ χρώματος και γεύσης είναι λογική. Όλοι οι καταναλωτές προτιμούν το χρώμα των τροφίμων να ταιριάζει με τη γεύση του. Δεδομένου ότι τα πορτοκάλια έχουν πορτοκαλί απόχρωση, αναμένεται τα πορτοκαλί ποτά να περιέχουν πορτοκάλια. Υψηλό ποσοστό του συνόλου των τροφίμων που καταναλώνονται παγκοσμίως παράγεται από επεξεργασμένες πρώτες ύλες. Αυτά τα τρόφιμα τροποποιούνται σε σχέση με τη φυσική τους κατάσταση, ώστε να είναι ασφαλή για την υγεία των καταναλωτών (με αφαίρεση των επιβλαβών βακτηρίων) ή να μετατρέπονται σε πιο ελκυστικά στην όψη ή να παρατείνεται η διάρκεια ζωής τους.

Κεφάλαιο 1

Ταξινόμηση, ιδιότητες και εφαρμογές των χρωστικών στην κλωστοϋφαντουργία

1.1. Εισαγωγικά

Ως χρωστικές, ορίζονται οι ουσίες οι οποίες όταν εφαρμοστούν σε ένα υπόστρωμα, δημιουργούν χρωματική εντύπωση [1]. Τέτοιες ουσίες με σημαντική χρωστική ικανότητα χρησιμοποιούνται ευρέως στη φαρμακευτική βιομηχανία καθώς και στις βιομηχανίες τροφίμων, καλλυντικών, πλαστικών, φωτογραφιών και χαρτιού ενώ η κλωστοϋφαντουργία είναι ο μεγαλύτερος καταναλωτής χρωστικών[2,3]. Όσον αφορά την ελληνική βιβλιογραφία, συνήθως, δεν γίνεται διάκριση (κακώς) μεταξύ των όρων χρωστική και απόχρωση κατά τη χρήση του όρου χρώμα. Αντιθέτως, στην αγγλική βιβλιογραφία υπάρχει σαφής διάκριση μεταξύ των όρων *colour* (το χρώμα ως φυσικό μέγεθος, η αίσθηση του χρώματος) και *dye* (το χρώμα ως υλικό).

Τα χρώματα μπορούν να προσκολληθούν σε συμβατικές επιφάνειες υπό μορφή διαλύματος, σχηματίζοντας ομοιοπολικό δεσμό ή σύμπλοκα με άλατα ή μέταλλα, με φυσική προσρόφηση ή με μηχανική κατακράτηση [4]. Υπάρχουν περισσότερες από 100.000 εμπορικά διαθέσιμες βαφές με πάνω από 7×10^5 τόνους χρωστικής να παράγονται ετησίως παγκοσμίως [5]. Τα χρώματα μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με την προέλευσή τους, τις χημικές ή φυσικές ιδιότητες ή τα χαρακτηριστικά που σχετίζονται με τη διαδικασία εφαρμογής. Μια άλλη κατηγοριοποίηση βασίζεται στον τομέα των εφαρμογών, όπως μελάνια, χρωστικές διασποράς ή επιστρώσεως. Αποτελούνται από μια ομάδα ατόμων, γνωστή ως χρωμοφόρα, τα οποία είναι υπεύθυνα για το χρώμα. Τα κέντρα που περιέχουν χρωμοφόρα βασίζονται σε διάφορες λειτουργικές ομάδες όπως άζω-, ανθρακινόνη, μεθίνη, νίτρο-, καρβονύλιο και άλλα. Η συστηματική ταξινόμηση χρωστικών σύμφωνα με τη χημική δομή είναι ο δείκτης χρώματος, δηλαδή νίτρο-, πολυαζω-, ενώ οι συνθετικές χρωστικές ταξινομούνται επίσης σύμφωνα με τις πλέον επικρατούσες χημικές δομές τους, δηλαδή πολυένιο, πολυμεθίνη, ανθρακινόνη και άλλα [6,7]. Επιπλέον, οι υποκαταστάτες που έλκουν ή απωθούν ηλεκτρόνια δημιουργούν ή ενισχύουν την απόχρωση των χρωμοφόρων ομάδων και εκφράζονται ως αυξόχρωμα. Οι πιο κοινές αυξόχρωμες ομάδες είναι οι αμίνες, τα καρβοξύλια, τα σουλφονικά και οι υδροξυλικές ομάδες.

Τα κλωστοϋφαντουργικά υλικά μπορούν να βαφούν με συνεχείς ή ημι-συνεχείς διαδικασίες. Το είδος της χρησιμοποιούμενης διαδικασίας εξαρτάται από πολλούς

παράγοντες, όπως από τον τύπο του υλικού, ίνες, νήματα, κατασκευή υφασμάτων, ένδυμα, καθώς και από τον γενικό τύπο των ινών, το μέγεθος των παρτίδων βαφής και τις απαιτήσεις ποιότητας στο βαμμένο ύφασμα. Μεταξύ αυτών των διεργασιών, η διαδικασία παρτίδας είναι η πιο κοινή μέθοδος που χρησιμοποιείται για τη βαφή υφανσίμων [8].

Οι βιομηχανίες κλωστοϋφαντουργίας χρησιμοποιούν κατά κύριο λόγο συνθετικές οργανικές χρωστικές, όπως χρώματα απευθείας βάφοντα ή αναπτυσσόμενα. Η μεγάλη ποικιλία χρωμάτων και χημικών ουσιών που χρησιμοποιούνται σε μια προσπάθεια να δημιουργήσουν πιο ελκυστικές, πιο αναγνωρίσιμες και πιο δημοφιλείς αποχρώσεις υφασμάτων για μια ανταγωνιστική αγορά, τις καθιστά πολύ περίπλοκες. Κατά την τελευταία δεκαετία, τα περιβαλλοντικά ζητήματα που συνδέονται με την παραγωγή και την εφαρμογή χρωστικών έχουν αυξηθεί σημαντικά και είναι αναμφισβήτητα μεταξύ των κυριότερων κινητήριων δυνάμεων που επηρεάζουν σήμερα τη βιομηχανία βαφής υφασμάτων [9].

Η λέξη «φυσική χρωστική» καλύπτει όλες τις χρωστικές που προέρχονται από φυσικές πηγές όπως φυτά, ζώα και ορυκτά. Οι φυσικές χρωστικές είναι ως επί το πλείστον μη ουσιαστικές και πρέπει να εφαρμόζονται σε κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα με τη βοήθεια ιχνοστοιχείων, συνήθως μεταλλικού άλατος, που έχουν συγγένεια τόσο για την χρωστική όσο και για την ίνα [10]. Οι συνθετικές χρωστικές χρησιμοποιούνται ευρέως σε ένα μεγάλο φάσμα βιομηχανιών, μεταξύ των οποίων οι σημαντικότεροι καταναλωτές είναι οι βιομηχανίες μεταποίησης κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων [11]. Η πρώτη συνθετική χρωστική που παρασκευάστηκε από τον Perkin [7], ονομάζεται μωβεΐνη και βρήκε άμεση εφαρμογή στους βιομηχανικούς κύκλους της Αγγλίας και της Γαλλίας, λόγω της αυξημένης προόδου που είχε σημειώσει η κλωστοϋφαντουργία εκείνη την εποχή, καθώς και στους ακαδημαϊκούς χώρους, όπου η έρευνα στην οργανική χημεία σημειώνει μεγάλα βήματα ανάπτυξης. Η πρώτη συνθετική οργανική χρωστική παράχθηκε το 1871 όταν η Woulfe παρασκεύασε πικρικό οξύ με επεξεργασία της φυσικής χρωστικής, indigo (ινδικό) με νιτρικό οξύ. Έκτοτε, πολλές νέες χημικές βαφές έχουν προστεθεί στον συνεχώς αυξανόμενο κατάλογο βαφών [8].

Οι πιο γνωστές φυσικές χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν παραδοσιακά από τον άνθρωπο είναι:

- φυτικές: κρόκος (κιτρινοερυθρή), αλιζαρίνη (ριζάρι, ερυθρή), ινδικό (γαλανό), χέννα (καστανοκίτρινη), κουρκουμάς - κουρκουμίνη (κίτρινο) κ.λπ.
- ζωικές: κέρμη, κοχενίλη (ερυθρές)
- ανόργανες: κίτρινο του χρωμίου, πράσινο του ψευδαργύρου, οξειδία του μαγγανίου (καστανό) και του σιδήρου (ερυθρά) [12].

Οι φυσικές χρωστικές χρησιμοποιήθηκαν κατά κόρων μέχρι τα τέλη του 19^{ου} αιώνα, οπότε και ξεκίνησε η παραγωγή των συνθετικών χρωστικών, οι οποίες δεν άργησαν να αντικαταστήσουν πλήρως τις φυσικές. Η ανωτερότητα των συνθετικών χρωστικών έναντι των φυσικών, οφείλεται στην ομοιομορφία καθώς και στη σταθερότητα της

βαφής, ενώ πλέον, η παραγωγή τους σε ευρεία κλίμακα δεν παρουσιάζει καμία δυσκολία. Ωστόσο, η προσπάθεια παραγωγής των συνθετικών χρωστικών που σήμερα μοιάζει αυτονόητη, κόστισε πολύ χρόνο και σημαντικές επενδύσεις. Το παραπάνω ίσχυε, κυρίως, για την παραγωγή της συνθετικής χρωστικής ινδικό, η οποία αποδείχθηκε τόσο πολύπλοκη, καθώς χρειάστηκαν τριάντα χρόνια συνεχών ερευνών για να καταλήξει το ινδικό σε εμπορικό προϊόν. Μόνο επιχειρήσεις με πρόσβαση στην ευρύτερη αγορά και κατά συνέπεια μεγάλα κέρδη κατάφεραν να πάρουν μέρος στον αγώνα για το ινδικό. Οι οικονομικές επενδύσεις ήταν τόσο υψηλές ώστε η πιθανότητα αποτυχίας ταυτιζόταν με οικονομική καταστροφή της εταιρείας. Ο Adolph von Baeyer, η BASF (1897), οι Heumann-Pfleger και η Hoechst (1904), είναι οι πρωταγωνιστές της αγοράς: το 1910 δεν κυκλοφορεί πια φυσικό ινδικό στις ευρωπαϊκές αγορές.



Σχήμα 1.1. Φυτό *Indigofera*, το μόνο επιτυχημένο κυανό του περασμένου αιώνα

Όμως, η σημαντική ανάπτυξη της έρευνας και της παραγωγής συνθετικών χρωμάτων, άρχισε σταδιακά να δημιουργεί επιφυλάξεις ως προς τις βλαβερές συνέπειες των χρωστικών, των πρόδρομων υλών παραγωγής τους και των υπόλοιπων συστατικών των χρωμάτων, τόσο στην υγεία όσο και στο περιβάλλον. Οι εργαζόμενοι των βιομηχανιών παραγωγής χρωμάτων, οι καταναλωτές καθώς και όλοι οι ζωντανοί οργανισμοί που υπάρχουν στους υγρούς αποδέκτες των χρωστικών, έρχονται σε άμεση επαφή με τις χημικές αυτές ενώσεις. Κατά συνέπεια, ενώ οι δύο πρώτοι σταθμοί στην ιστορία των χρωμάτων λειτούργησαν ως καταλύτες για περισσότερη έρευνα και εξέλιξη στον τομέα της βιομηχανίας των χρωμάτων, η ανάπτυξη αυτή αποτέλεσε ανασταλτικό παράγοντα στην, μέχρι τότε, ταχύτατη και ανεξέλεγκτη βιομηχανική παραγωγή. Μέχρι και τις μέρες μας, η εξέλιξη αυτή αποτελεί πρόκληση για παραγωγή χρωστικών με όσο το δυνατόν βέλτιστες ιδιότητες, χωρίς να

παρουσιάζουν τοξικές ή άλλες περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Σε αυτό το πλαίσιο, απαγορεύθηκε η υπερβολική χρήση αζωχρωμάτων, τα οποία δίνουν ως προϊόντα μεταβολισμού ή διάσπασης καρκινογόνες αμίνες, ενώ θεσπίστηκαν και εντάθηκαν προκαθορισμένοι έλεγχοι για την ανίχνευση φορμαλδεΐδης, βαρέων μετάλλων, φυτοφαρμάκων και χλωριωμένων ενώσεων, τα οποία χρησιμοποιούνται στα χρώματα ως βοηθητικά βαφής ή μέσα εξευγενισμού στα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα [13,14].

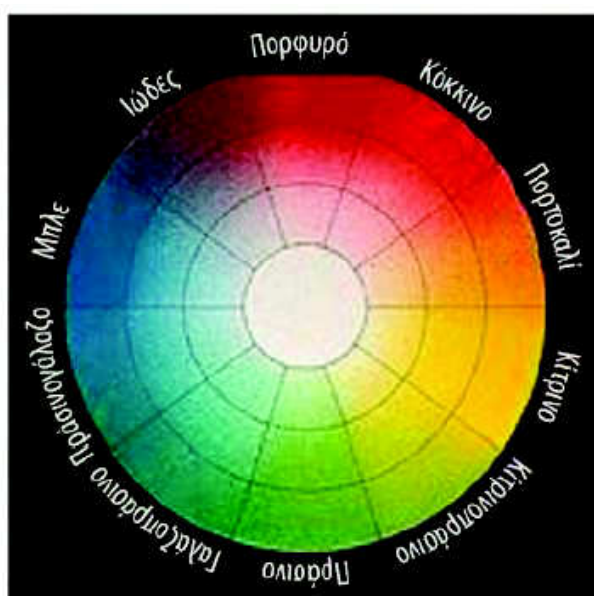
1.2. Περί χρωμάτων

Οι χρωστικές χαρακτηρίζονται από την ιδιότητά τους να απορροφούν μέρος του ορατού φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (400–700 nm) και για αυτό το λόγο είναι έγχρωμες. Στον Πίνακα 1.1 αναφέρονται τα εννέα (9) χρώματα που εντοπίζονται στην περιοχή του ορατού φάσματος ακτινοβολίας μαζί με το μήκος κύματος του καθενός. Αυτό το μήκος κύματος διαιρείται σε εννέα (9) διακριτούς τομείς οι οποίοι μπορούν να απεικονισθούν με τη μορφή του χρωματικού κύκλου (Σχήμα 2). Όπως φαίνεται στον χρωματικό κύκλο, κάθε τομέας έχει τον αντιδιαμετρικό του. Έτσι, για παράδειγμα ο αντιδιαμετρικός τομέας του κυανού (435–480 nm) είναι ο κίτρινος (580–595 nm). Τα δύο αυτά χρώματα ονομάζονται συμπληρωματικά. Η ανά δύο μίξη των συμπληρωματικών ακτινοβολιών δίνει λευκό φως. Επίσης, όταν μια ένωση απορροφά σε συγκεκριμένα nm, τότε θα εμφανίζεται με το χρώμα της ακτινοβολίας που διήλθε από αυτήν. Η διερχόμενη ακτινοβολία ονομάζεται συμπληρωματική άρα και το αντίστοιχο χρώμα ονομάζεται, ξανά, συμπληρωματικό. Συνεπώς, κάθε ένωση γίνεται αντιληπτή με το συμπληρωματικό χρώμα αυτού που απορροφά. Στον Πίνακα 1.1, συμπεριλαμβάνονται επίσης και τα συμπληρωματικά χρώματα [15].

Πίνακας 1.1. Αντιστοίχιση μήκους κύματος, ακτινοβολίας και χρωμάτων

| Απορροφούμενη ακτινοβολία λ (nm) | Χρώμα | Συμπληρωματικό χρώμα |
|-------------------------------------|----------------|----------------------|
| 400–435 | Ιώδες | Πρασινοκίτρινο |
| 435–480 | Κυανό | Κίτρινο |
| 480–490 | Πρασινογάλανο | Πορτοκαλί |
| 490–500 | Γαλανοπράσινο | Ερυθρό |
| 500–560 | Πράσινο | Ερυθροιώδες |
| 560–580 | Κιτρινοπράσινο | Ιώδες |
| 580–595 | Κίτρινο | Κυανό |
| 595–605 | Πορτοκαλί | Πρασινογάλανο |
| 605–700 | Ερυθρό | Γαλανοπράσινο |

Επιπλέον, στον χρωματικό κύκλο φαίνεται πως το πορφυρό (purple) δεν αποτελεί χρώμα του ορατού φάσματος, αλλά δημιουργείται από την μίξη των δύο ακραίων περιοχών του φάσματος, δηλαδή της κόκκινης και της ιώδους ακτινοβολίας. Αυτή η μίξη των μονοχρωματικών ακτινοβολιών ονομάζεται προσθετική (σύνθεση δια προσθέσεως). Το χρώμα κάθε τομέα του κύκλου προκύπτει έπειτα από μίξη των ακτινοβολιών των δύο πλευρικών τομέων. Ένα μεγάλο εύρος χρωμάτων μπορεί να παραχθεί με την προσθετική μίξη ερυθρού, κυανού και πράσινου, τα λεγόμενα κύρια χρώματα (additive primaries). Τα τρία αυτά χρώματα επιλέχθηκαν ως πρωτεύοντα επειδή η ανάμειξή τους δίνει τη μεγαλύτερη δυνατή ποικιλία αποχρώσεων από οποιοδήποτε άλλο σύστημα τριών χρωμάτων. Η ανά δύο μίξη των πρωτευόντων χρωμάτων δίνει τα λεγόμενα δευτερεύοντα (secondaries) χρώματα, δηλαδή ματζέντα (ερυθρό και κυανό), κίτρινο (ερυθρό και πράσινο), γαλανοπράσινο (κυανό και πράσινο) ενώ η μίξη των τριών πρωτευόντων πρόσθεσης δίνει το λευκό.



Σχήμα 1.2. Ο κύκλος των χρωμάτων με τα μήκη κύματος που αντιστοιχούν στις μονοχρωματικές ακτινοβολίες του ορατού φάσματος ακτινοβολίας [16]

Η περιοχή του φάσματος στην οποία θα απορροφήσει κάθε υλικό εξαρτάται από τη δομή του. Μια ένωση ανάλογα με την δομή της μπορεί να απορροφήσει σε οποιαδήποτε περιοχή του φάσματος από την υπεριώδη μέχρι και την υπέρυθη. Ήδη από τα τέλη του 19^{ου} αιώνα, οι επιστήμονες είχαν αντιληφθεί τη σχέση μεταξύ ακόρεστου δεσμού και χρώματος παρατηρώντας τον αποχρωματισμό των έγχρωμων ενώσεων μέσω της αναγωγής. Είναι γνωστό πως η ύπαρξη χρώματος σε ένα μόριο παρουσιάζει εξάρτηση από την αλληλεπίδραση χρωμοφόρων και αυξόχρωμων ομάδων που υπάρχουν στο μόριο καθώς και από την πιθανή ύπαρξη συζυγίας αλλά μόνο μέσω της κατανόησης του φαινομένου της απορρόφησης ενέργειας από ένα μόριο (Θεωρία Μοριακών Τροχιακών) γίνεται πλήρως αντιληπτή η σχέση της δομής με την ύπαρξη ή όχι χρώματος [17].

Σύμφωνα με τη θεωρία των μοριακών τροχιακών η απορρόφηση ακτινοβολίας, συγκεκριμένα η απορρόφηση ενός κβάντου φωτός (φωτόνιο) αντιστοιχεί σε ανύψωση ενός ηλεκτρονίου από τη δεσμική κατάσταση σε μια διεγερμένη, αντιδεσμική κατάσταση. Η διαφορά των ενεργειών μεταξύ βασικής και διεγερμένης κατάστασης του μορίου είναι αντιστρόφως ανάλογη με το μήκος κύματος (λ) της ακτινοβολίας που απορροφάται και υπολογίζεται από τη συνθήκη του Planck:

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

όπου, $h = 6.62 \times 10^{-27}$ erg.sec, σταθερά του Planck,

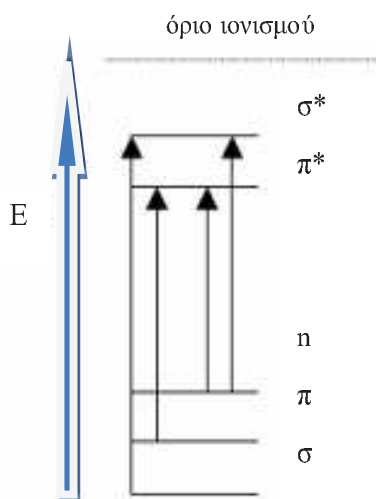
$c = 3 \times 10^8$ m \cdot sec $^{-1}$, η ταχύτητα του φωτός,

λ : το μήκος κύματος της απορροφούμενης ακτινοβολίας και

ν : η συχνότητα της απορροφούμενης ακτινοβολίας

Από ενεργειακή πλευρά, η αλληλεπίδραση των δύο τροχιακών συντελεί στο σχηματισμό μιας νέας, πιο σταθερής κατάστασης, η οποία ονομάζεται δεσμική και αντιστοιχεί στο χημικό δεσμό.

Στις οργανικές ενώσεις η απορρόφηση του φωτός στην υπεριώδη και ορατή περιοχή του φάσματος οφείλεται σε μεταβάσεις σ και π δεσμικών καθώς και n μη-δεσμικών ηλεκτρονίων στην αντιδεσμική σ^* και π^* κατάσταση. Οι επιτρεπτές τις διεγέρσεις, που φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 1.3.), ορίζονται από τους κανόνες επιλογής των φασμάτων υπεριώδους-ορατού.



Σχήμα 1.3. Κυριότερες επιτρεπτές ηλεκτρονικές διεγέρσεις στις οργανικές ενώσεις

Σύμφωνα με την εξίσωση του Planck, όσο μεγαλύτερο είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που απορροφάται, τόσο μεγαλύτερη είναι η συχνότητα της ακτινοβολίας που απορροφάται και επομένως η ενέργεια του φωτονίου που απορροφάται. Για παράδειγμα, διεγέρσεις τύπου $\sigma \rightarrow \sigma^*$ συναντώνται σε κορεσμένους υδρογονάνθρακες και απαιτούν υψηλότερο ποσό ενέργειας από τις αντίστοιχες τύπου $\pi \rightarrow \pi^*$ που συναντώνται σε ακόρεστους υδρογονάνθρακες. Όσο

αυξάνεται ο αριθμός των διπλών δεσμών ενός συστήματος, δηλαδή η συζυγία του, η μετάβαση $\pi \rightarrow \pi^*$ αντιστοιχεί στη διέγερση ηλεκτρονίου από το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) στο χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO). Η διαφορά στην ενέργεια τους είναι μικρότερη από την αντίστοιχη ενεργειακή διαφορά δεσμικής-αντιδεσμικής κατάστασης στο αιθυλένιο. Συνεπώς, το μέγιστο της απορρόφησης μετατοπίζεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται βαθυχρωμία.

Οι χρωμοφόρες ομάδες περιέχουν ακόρεστα συστήματα (ηλεκτρόνια σε π και n τροχιακά) όπως $>C=C<$, $>C=O$, $C=N-$ (ιμίνη), $-NO_2$, $-N=O$ (νιτρωδο), $-N=N-$ (αζω) και αρωματικούς δακτυλίους. Οι αυξόχρωμες ομάδες είναι κορεσμένες ομάδες με μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων τα οποία σε συζυγιακή θέση με χρωμοφόρα προκαλούν αύξηση της έντασης της απορρόφησης. Εκτός από χρωμοφόρες και αυξόχρωμες ομάδες, το μόριο ενός χρώματος περιέχει και άλλες ομάδες που του προσδίδουν ορισμένες επιθυμητές ιδιότητες. Έτσι, για παράδειγμα οι ομάδες $-SO_3Na$, $-OSO_3Na$, $-COONa$, $-OH$ (ανιοντικά χρώματα), $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$, $-NHR_3$ κ.λπ. (κατιοντικά χρώματα) αυξάνουν την υδατοδιαλυτότητα, ενώ οι αλκυλοομάδες με πολλά άτομα άνθρακα την ελαττώνουν. Την υδατοδιαλυτότητα, επίσης, επηρεάζει και το μέγεθος του μορίου του χρώματος. Όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος, ελαττώνεται η διαλυτότητα [18].

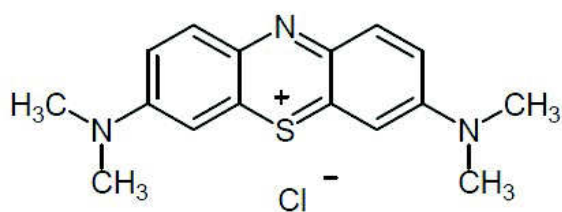
1.3. Ταξινόμηση των χρωστικών

Έχει ήδη γίνει αναφορά σε δύο μεγάλες ομάδες χρωστικών, στις οργανικές και στις ανόργανες οι οποίες αμφοτέρως, με τη σειρά τους, περιλαμβάνουν φυσικές και συνθετικές ενώσεις. Μια ακόμη ενδιαφέρουσα διάκριση των χρωμάτων μπορεί να γίνει σε χρώματα (dyes) και σε χρώματα επίστρωσης (pigments). Τα χρώματα συγκρατούνται στο υπόστρωμα (όπως ύφασμα, χαρτί) μέσω φυσικής προσρόφησης ή μέσω του σχηματισμού ομοιοπολικού χημικού δεσμού και χάνουν την κρυσταλλική τους δομή κατά την εφαρμογή τους με διάλυση ή εξάτμιση. Από την άλλη, τα χρώματα επίστρωσης διατηρούν την κρυσταλλική τους δομή καθ' όλη τη διάρκεια της εφαρμογής τους. Ωστόσο, στη βιβλιογραφία και στην καθημερινή χρήση, οι δύο όροι τείνουν να χρησιμοποιούνται μάλλον χαλαρά και να αντικαθίστανται συχνά ο ένας με τον άλλο, αλλά τα χρώματα συχνά χρησιμοποιούνται για χρωστικές ύλες κλωστοϋφαντουργίας και τροφίμων ενώ τα χρώματα επίστρωσης για μελάνια και καλλυντικά. Στη βάση τους, διακρίνονται με βάση τα χαρακτηριστικά διαλυτότητάς τους: ουσιαστικά τα χρώματα είναι υδατοδιαλυτά, ενώ τα επίστρωσης αδιάλυτα [19].

Οι χρωστικές, όμως, μπορούν να κατηγοριοποιηθούν επίσης ανάλογα με τη χημική τους σύσταση ή με τον τρόπο εφαρμογής τους στο προς βαφή υλικό. Με βάση την χημική σύσταση των χρωμάτων, αυτά διακρίνονται σε αζωχρώματα, νιτρο-, νιτρωδο-,

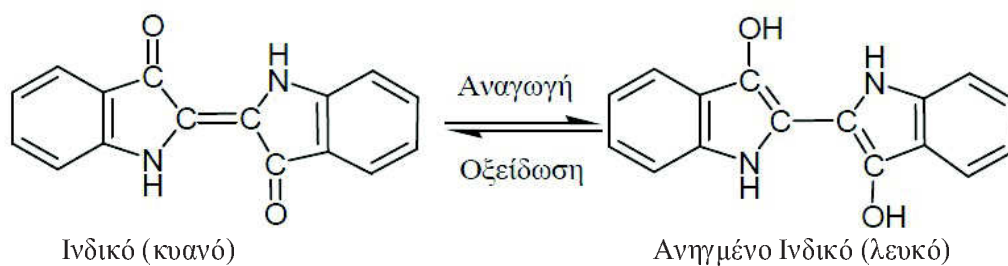
όπως θα αναφερθεί πιο αναλυτικά παρακάτω. Ανάλογα όμως με τον τρόπο εφαρμογής τους στην πρώτη ύλη κατηγοριοποιούνται ως εξής:

- **Direct (Απευθείας Βάφοντα Χρώματα):** Εφαρμόζονται χωρίς ιδιαίτερη προεπεξεργασία, πάνω στο προς βαφή υλικό. Παρουσιάζουν εύκολη εφαρμογή, αλλά και μειωμένη σταθερότητα στον ήλιο και στο πλύσιμο. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η βαφή με το κυανό του μεθυλενίου.



Κυανό του μεθυλενίου

- **Reactive (Χρώματα αντιδράσεως):** Η διαδικασία βαφής αυτών των χρωμάτων προβλέπει την απορρόφηση του χρώματος από το προς βαφή υλικό και τη δημιουργία ομοιοπολικού δεσμού με τη χρήση βοηθητικών βαφής. Χρησιμοποιούνται για βαφές υψηλής ποιότητας καθώς παρουσιάζουν υψηλή αντοχή στο ηλιακό φως και στα επανειλημμένα πλυσίματα.
- **Vat (Χρώματα Αναγωγής):** Τα χρώματα αυτά είναι αδιάλυτα στο νερό καθώς πραγματοποιείται ένωση μεταξύ της χρωστικής και της ίνας. Είναι χρώματα ανθεκτικά στο ηλιακό φως, στο στεγνό καθάρισμα και στο πλύσιμο. Κατά τη διάρκεια της βαφής, αναγωγικά χημικά μέσα διαλυτοποιούν το χρώμα και το χρώμα που απορροφά τελικά η ίνα, οξειδώνεται στην αδιάλυτη μορφή του. Ένα από τα πλέον χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι το ινδικό, του οποίου ο φαινολικός τύπος (λευκοένωση), παράγεται σε αλκαλικό περιβάλλον και είναι διαλυτός στο νερό. Αναερόβια βακτήρια χρησιμοποιήθηκαν παλαιότερα ως αναγωγικά μέσα, ενώ σήμερα χρησιμοποιείται το υδροθειώδες νάτριο. Αφού εφαρμοστεί στο προς βαφή υλικό η λευκοένωση, το ύφασμα αφήνεται να εκτεθεί στον ατμοσφαιρικό αέρα για να έλθει σε επαφή με το οξυγόνο, το οποίο θα επανοξειδώσει τη χρωστική στην αρχική της κυανοϊώδη μορφή.



Ινδικό (κυανό)

Ανηγμένο Ινδικό (λευκό)

- **Disperse (Χρώματα Διασποράς):** Οι χρωστικές διασποράς είναι οι μόνες αδιάλυτες στο νερό χρωστικές που βάφουν πολυεστέρες και οξική κυτταρίνη.

Τα μόρια χρωστικής διασποράς είναι τα μικρότερα μόρια χρωστικής μεταξύ όλων των χρωμάτων. Η βαφή γίνεται με προσρόφηση του χρώματος στο προς βαφή υλικό [20].

- **Sulphur (Χρώματα Θείου):** Οργανικά χρώματα που φέρουν θείο ή θειούχο νάτριο και είναι αδιάλυτα στο νερό. Τις περισσότερες φορές χρησιμοποιούνται για βαφή βαμβακερών υφασμάτων σε σκοτεινές αποχρώσεις.
- **Acid (Όξινα Χρώματα):** Αποτελούν ανιοντικά χρώματα με αυξημένη δυνατότητα βαφής σε πρωτεϊνικές και πολυαμιδικές ίνες. Τα όξινα χρώματα περιέχουν αρνητικά φορτισμένες δραστικές ομάδες.

Οι βιομηχανίες κατά τη διαδικασία αναζήτησης και εύρεσης της κατάλληλης χρωστικής λαμβάνουν υπόψη τους παράγοντες όπως, ποιος είναι ο τύπος του υλικού που θα υποστεί τη βαφή, ποια είναι η επιθυμητή ταχύτητα και απόχρωση όπως επίσης την ταχύτητα βαφής και την ομοιομορφία του χρώματος στο τελικό προϊόν. Για παράδειγμα, για τη βαφή ενός βαμβακερού υφάσματος θα χρησιμοποιηθεί ένα χρώμα απευθείας βάφοντα ή χρώματα αντιδράσεως, ενώ για κάποιο πολυεστερικό υλικό θα επιλεγεί κάποιο χρώμα διασποράς.

Για τον σχηματισμό κάθε χρωστικής απαιτείται 10–80% καθαρό χρώμα. Η μέγιστη τιμή αντιστοιχεί στα χρώματα τα οποία προστίθενται σε μορφή πούδρας, ενώ η ελάχιστη σε αυτά που βρίσκονται σε υγρή μορφή. Εκτός του χρώματος, εισάγονται μη βιοαποικοδομήσιμοι παράγοντες διασποράς, όπως προϊόντα συμπύκνωσης φορμαλδεΰδης, παράγοντες σταθεροποίησης και διάφορες άλλες πρώτες ύλες.

Στον Πίνακα 1.2 παρουσιάζεται η ταξινόμηση των κλωστοϋφαντουργικών χρωστικών σύμφωνα με τη χημική ομάδα, δηλαδή τη χρωμοφόρο ομάδα, που περιέχουν.

Πίνακας 1.2. Ταξινόμηση κλωστοϋφαντουργικών χρωστικών

| Είδος βαφής | Χρωμοφόρος ομάδα | Παράδειγμα |
|---|------------------|-----------------------------|
| Αζωχρώματα | | C.I. Acid Red 337 |
| Νίτρο- χρώματα | | C.I. Disperse Yellow 14 |
| Ινδικοειδή χρώματα | | C.I. Vat Blue 35 |
| Χρώματα Ανθρακινόνης | | C.I. Reactive Blue 4 |
| Δι-Αρυλο-Μεθινικά Χρώματα | | Φαινολοφθαλείνη |
| Τρι-Αρυλο-Μεθινικά Χρώματα (Τριφαινυλομεθανικά) | | C.I. Basic Violet 2 |

1.4. Παραδοσιακές μέθοδοι βαφής στην κλωστοϋφαντουργία

Η διαδικασία βαφής είναι ένας από τους βασικούς παράγοντες επιτυχούς εμπορίας κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων. Εκτός από το σχεδιασμό και το όμορφο χρώμα, ο καταναλωτής συνήθως αναζητά ορισμένα βασικά χαρακτηριστικά προϊόντος, όπως καλή σταθερότητα όσον αφορά το φως, τον ιδρώτα και το πλύσιμο, τόσο αρχικά όσο και μετά από παρατεταμένη χρήση. Για να εξασφαλιστούν αυτές οι ιδιότητες, οι ουσίες που δίνουν χρώμα στις ίνες πρέπει να παρουσιάζουν υψηλή συγγένεια, ομοιόμορφο χρώμα, αντοχή στην εξασθένιση και να είναι οικονομικά εφικτές.

Η σύγχρονη τεχνολογία βαφής αποτελείται από διάφορα στάδια που επιλέγονται ανάλογα με τη φύση της ίνας και τις ιδιότητες των χρωστικών για χρήση σε υφάσματα, όπως η χημική δομή, η ταξινόμηση, η εμπορική διαθεσιμότητα και οι ιδιότητες στερέωσης να είναι συμβατές με το υλικό-στόχο που πρόκειται να υποστεί τη βαφή [21].

Οι μέθοδοι βαφής δεν έχουν αλλάξει πολύ με το χρόνο. Βασικά, το νερό χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό, τη βαφή και την εφαρμογή βοηθητικών χημικών ουσιών στα υφάσματα, καθώς και για το ξέπλυμα των επεξεργασμένων ινών ή υφασμάτων [18]. Η διαδικασία βαφής περιλαμβάνει τρία στάδια: *προετοιμασία, βαφή και εξευγενισμό*, ως εξής.

Η *προετοιμασία* είναι το βήμα κατά το οποίο απομακρύνονται ανεπιθύμητες ακαθαρσίες από τα υφάσματα πριν από τη βαφή. Αυτό μπορεί να γίνει με καθαρισμό με υδατικές αλκαλικές ουσίες και απορρυπαντικά ή με την εφαρμογή ενζύμων. Πολλά υφάσματα λευκαίνονται με υπεροξειδίο του υδρογόνου ή ενώσεις που περιέχουν χλώριο για να αφαιρεθεί το φυσικό τους χρώμα και εάν το ύφασμα πρόκειται να πωληθεί λευκό και όχι βαμμένο, προστίθενται οπτικοί λευκαντικοί παράγοντες.

Η *βαφή* είναι η υδατική εφαρμογή του χρώματος στα υποστρώματα υφασμάτων, χρησιμοποιώντας κυρίως συνθετικές οργανικές χρωστικές και συχνά σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις σε μερικά από τα στάδια [18,22]. Είναι σημαντικό να επισημανθεί ότι δεν υπάρχει χρωστική που να βάφει όλες τις υπάρχουσες ίνες και καμία ίνα που να μπορεί να βαφτεί από όλες τις γνωστές χρωστικές [23]. Κατά τη διάρκεια αυτού του βήματος, τα χρώματα και τα χημικά βοηθητικά, όπως οι επιφανειοδραστικές ουσίες, τα οξέα, τα αλκάλια / βάσεις, οι ηλεκτρολύτες, οι φορείς, τα μέσα ισορροπίας, οι χηλικοί παράγοντες, τα γαλακτωματοποιητικά έλαια, τα μαλακωτικά μέσα κ.λπ [21,24] εφαρμόζονται στο κλωστοϋφαντουργικό προϊόν για να αποκτήσουν ομοιόμορφο βάθος χρώματος με τις κατάλληλες ιδιότητες αντοχής χρώματος για την τελική χρήση του υφάσματος [18]. Αυτή η διαδικασία περιλαμβάνει τη διάχυση της χρωστικής ουσίας στην υγρή φάση ακολουθούμενη από προσρόφηση στην εξωτερική επιφάνεια των ινών και τέλος διάχυση και προσρόφηση στην εσωτερική επιφάνεια των ινών [25]. Ανάλογα με την προκαθορισμένη τελική χρήση των υφασμάτων, ενδέχεται να απαιτούνται διαφορετικές ιδιότητες

σταθερότητας. Για παράδειγμα, τα μαγιό δεν πρέπει να «βγάζουν χρώμα» στο νερό και τα υφάσματα της αυτοκινητοβιομηχανίας δεν πρέπει να ξεθωριάζουν μετά από παρατεταμένη έκθεση στον ήλιο. Διαφορετικοί τύποι χρωστικών και χημικών πρόσθετων χρησιμοποιούνται για την απόκτηση αυτών των ιδιοτήτων, οι οποίες πραγματοποιούνται κατά τη διάρκεια του σταδίου τελικής επεξεργασίας. Η βαφή μπορεί επίσης να επιτευχθεί με την εφαρμογή χρωμάτων επίστρωσης (pigments), που όπως ήδη αναφέρθηκε δεν εμφανίζουν χημική ή φυσική συγγένεια με τις ίνες, σε συνδυασμό με διάφορα συνδετικά μέσα (πολυμερή που στερεώνουν τα χρώματα επίστρωσης στις ίνες) [2].

Ο *εξευγενισμός* περιλαμβάνει την κατεργασία των προϊόντων με χρήση χημικών ενώσεων που στοχεύουν στη βελτίωση της ποιότητας του υφάσματος. Μόνιμες επεξεργασίες όπως, υδατοστεγανότητα, μαλάκωμα, αντιστατική προστασία, αντοχή εδάφους, απομάκρυνση λεκέδων και μικροβιακή / μυκητιακή προστασία είναι όλα παραδείγματα επεξεργασιών υφασμάτων που εφαρμόζονται στη διαδικασία του εξευγενισμού [18].

Η βαφή μπορεί να πραγματοποιηθεί ως μια συνεχόμενη διαδικασία ή σε παρτίδες. Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως ο τύπος του υλικού (ίνα, ύφασμα, ένδυμα), το μέγεθος της παρτίδας υπό βαφή καθώς και από ποιοτικούς παράγοντες, ο πιο συνηθισμένος, όμως, τρόπος βαφής στην κλωστοϋφαντουργία είναι μέσω παρτίδας [7]. Στην επεξεργασία κατά παρτίδες, η βαφή μεταφέρεται σταδιακά από το λουτρό βαφής προς το υπό βαφή υλικό για σχετικά μεγάλη χρονική περίοδο και λαμβάνει χώρα παρουσία αραιών χημικών ουσιών σε κλειστό σύστημα. Το ύφασμα παραμένει σε ένα μόνο κομμάτι εξοπλισμού, το οποίο είναι εναλλάξ γεμάτο με νερό και στη συνέχεια στραγγίζεται, σε κάθε στάδιο της διαδικασίας. Κάθε φορά που το ύφασμα εκτίθεται σε ξεχωριστό λουτρό, χρησιμοποιεί πέντε έως δέκα φορές το δικό του βάρος στο νερό.

Ορισμένες μηχανές βαφής παρτίδας λειτουργούν μόνο σε θερμοκρασίες έως 100 °C. Ωστόσο, το σύστημα μπορεί να είναι υπό πίεση, επιτρέποντας τη χρήση θερμοκρασιών άνω των 100 °C. Βαμβάκι, rayon, nylon, μαλλί και μερικές άλλες ίνες βάφονται καλά σε θερμοκρασίες 100 °C ή χαμηλότερες. Ο πολυεστέρας και ορισμένες άλλες συνθετικές ίνες βαφούν ευκολότερα σε θερμοκρασίες άνω των 100 °C [7].

Δεδομένου ότι ο βαθμός σταθεροποίησης των χρωστικών εξαρτάται από τη φύση των ινών, είναι σημαντικό να εξεταστεί και αυτό το θέμα. Οι ίνες που χρησιμοποιούνται στην κλωστοϋφαντουργία μπορούν να χωριστούν σε δύο κύριες ομάδες που ονομάζονται φυσικές ίνες και συνθετικές ίνες [18,20]. Οι φυσικές ίνες παράγονται από το περιβάλλον (φυτά ή ζώα), όπως το μαλλί, το βαμβάκι, το λινάρι, το μετάξι, η γιούτα, η κάνναβη και το σιζάλ, τα περισσότερα από τα οποία βασίζονται στην κυτταρίνη και τις πρωτεΐνες. Από την άλλη πλευρά, οι συνθετικές ίνες είναι οργανικά πολυμερή, που προέρχονται κυρίως από πηγές πετρελαίου, για παράδειγμα πολυεστέρα, πολυαμίδιο, rayon, οξικό και ακρυλικό. Οι δύο σημαντικότερες υφαντικές ίνες είναι το βαμβάκι και οι πολυεστέρες [26].

Το βαμβάκι έχει χρησιμοποιηθεί για πάνω από 7000 χρόνια και αποτελείται κυρίως από κυτταρίνη και φυσικά κεριά. Ο μεγάλος αριθμός υδροξυλομάδων στην κυτταρίνη παρέχει μεγάλη ικανότητα απορρόφησης νερού.

Διάφοροι αρωματικοί πολυεστέρες έχουν συντεθεί και μελετηθεί. Από αυτά, ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλεστέρας) (PET) και ο πολυ(τερεφθαλικός βουτυλεστέρας) (PBT) έχουν παραχθεί εμπορικά για περισσότερο από 50 χρόνια. Μεταξύ άλλων χρήσεων, το PET έχει χρησιμοποιηθεί παγκοσμίως για την παραγωγή συνθετικών ινών λόγω των καλών φυσικών του ιδιοτήτων. Το PET κατασκευάζεται από αιθυλενογλυκόλη (EG) και τερεφθαλικό οξύ (TPA) ή τερεφθαλικό διμεθυλεστέρα (DMT). Ο πολυμερισμός προχωρά σε δύο στάδια: αντιδράσεις εστεροποίησης και συμπύκνωσης [22,27]. Το πολυμερές που παράγεται μετά τη συμπύκνωση στερεοποιείται με πίδακες ψυχρού ύδατος και κόβεται σε κανονικούς κόκκους οι οποίοι συχνά έχουν κυβική μορφή. Στη συνέχεια, το τήγμα του πολυμερούς περιστρέφεται και τα νήματα στερεοποιούνται με ένα ρεύμα ψυχρού αέρα.

Η χρωστική σταθεροποιείται στις ίνες γενικά σε μορφή υδατικού διαλύματος, μέσω διάφορων μηχανισμών και περιλαμβάνει κυρίως τέσσερις τύπους αλληλεπίδρασης: ομοιοπολικούς δεσμούς, δυνάμεις *Van der Waals* και αλληλεπιδράσεις ιοντικές και υδρογόνου [5]. Οι ιοντικές αλληλεπιδράσεις προκύπτουν μεταξύ αντίθετα φορτισμένων ιόντων που υπάρχουν στις χρωστικές και τις ίνες, όπως αυτές μεταξύ του θετικού κέντρου των αμινομάδων και των καρβοξυλομάδων στην ίνα και των ιοντικών φορτίων στο μόριο χρωστικής καθώς επίσης η ιοντική έλξη μεταξύ των κατιόντων του χρώματος και των ανιοντικών ομάδων ($-SO_3^-$ και $-CO_2^-$) που υπάρχουν στα μόρια πολυμερούς ακρυλικών ινών. Τυπικά παραδείγματα αυτού του τύπου αλληλεπίδρασης μπορούν να βρεθούν στη βαφή του μαλλιού, του μεταξιού και του πολυαμιδίου [2,24].

Οι αλληλεπιδράσεις *Van der Waals* προέρχονται από τη στενή προσέγγιση των π τροχιακών του μορίου της χρωστικής με την ίνα, έτσι ώστε τα μόρια χρωστικής να κρατιούνται σταθερά στην ίνα με μια διαδικασία συγγένειας χωρίς να σχηματίζουν έναν πραγματικό δεσμό. Τυπικά παραδείγματα αυτού του τύπου αλληλεπίδρασης βρίσκονται στη βαφή μαλλιού και πολυεστέρα με χρωστικές που παρουσιάζουν υψηλή συγγένεια με την κυτταρίνη. Οι αλληλεπιδράσεις υδρογόνου σχηματίζονται μεταξύ ατόμων υδρογόνου ομοιοπολικά συνδεδεμένων στα ζεύγη χρωστικών και ελεύθερων ηλεκτρονίων των ατόμων δότη στο κέντρο της ίνας. Αυτή η αλληλεπίδραση μπορεί να βρεθεί στη βαφή μαλλιού, μεταξιού και συνθετικών ινών, όπως η αιθυλοκυτταρίνη. Τέλος, οι ομοιοπολικοί δεσμοί σχηματίζονται μεταξύ μορίων χρωστικής που περιέχουν δραστικές ομάδες (ηλεκτρόφιλες ομάδες) και πυρηνόφιλων ομάδων στην ίνα, όπως για παράδειγμα, ο δεσμός μεταξύ ενός ατόμου άνθρακα του μορίου χρώσης και ενός ατόμου οξυγόνου, αζώτου ή θείου ενός υδροξυλίου, που υπάρχουν στις υφαντικές ίνες. Αυτός ο τύπος δεσμού μπορεί επίσης να βρεθεί στη βαφή ινών βαμβακιού [2,5,24].

1.5. Περιβαλλοντική επίπτωση των κλωστοϋφαντουργιών

Η επεξεργασία κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων είναι χημική και συνεπάγεται τη χρήση πολυάριθμων μη βιοδιασπώμενων χημικών ουσιών από περιβαλλοντικής απόψεως. Επιπρόσθετα, μεγάλες ποσότητες αχρησιμοποίητων χημικών ουσιών αφήνονται μετά το τελικό στάδιο επεξεργασίας μαζί με το νερό επεξεργασίας. Οι τοξικές, μη ανακυκλώσιμες χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στις διάφορες διεργασίες είναι δύσκολο να εξαλειφθούν από τα ύδατα, καθώς απαιτούν τριτογενείς και πρόσθετες θεραπείες για την αντιμετώπιση των διαφόρων ιδιοτήτων τους. Ωστόσο, η παραμέληση της επεξεργασίας των εν λόγω λυμάτων οδηγεί σε περιβαλλοντική υποβάθμιση όταν απελευθερώνονται στο περιβάλλον.

Καθώς η πλειονότητα των κλωστοϋφαντουργικών μονάδων υγρής επεξεργασίας βρίσκεται σε αναπτυσσόμενες ή υποανάπτυκτες χώρες στις οποίες η επεξεργασία πραγματοποιείται από μικρές εγκαταστάσεις που δε διαθέτουν τους οικονομικούς πόρους για την αγορά και τη λειτουργία δαπανηρών μηχανημάτων για τον κατάλληλο χειρισμό των λυμάτων, τα λύματα αυτά απελευθερώνονται στο περιβάλλον χωρίς κατάλληλη επεξεργασία για να τα καταστήσουν ασφαλή. Αυτό έχει προκαλέσει σοβαρές οικολογικές ζημιές κοντά σε πολλές από αυτές τις εγκαταστάσεις [28].

Απαιτείται μια τεράστια ποσότητα γλυκού ύδατος, καθώς χρησιμοποιείται σε πολλαπλές διεργασίες, ως μέσο, ως παράγοντας έκπλυσης, ως διαλύτης για τη διάλυση χημικών ουσιών καθώς και στην παραγωγή ατμού για θέρμανση των λουτρών διεργασίας. Η ακριβής ποσότητα νερού που χρησιμοποιείται βασίζεται στη φύση της επεξεργασμένης ουσίας, στους τύπους των χρωστικών και των μέσων τελικής επεξεργασίας καθώς επίσης στο είδος της τεχνολογίας χειρισμού που ασκείται. Περίπου 50 έως 100 λίτρα νερού είναι υποχρεωτικά για το χειρισμό ενός κιλού υφάσματος. Το νερό απελευθερώνεται σε υγρή επεξεργασία μαζί με τις μη διορθωμένες βαφές, τα χημικά και τα βοηθητικά υλικά με τη μορφή υφασμάτων. Τα υγρά απόβλητα είναι συνδυασμοί οργανικών και ανόργανων χημικών που διαφέρουν σε ποσότητες και χαρακτηριστικά [29].

Τα υγρά απόβλητα έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε BOD (βιοχημικά και μικροβιολογικά απαιτούμενο οξυγόνο), COD (χημικά απαιτούμενο οξυγόνο), συνολικά διαλυμένα στερεά, συνολικές αιωρούμενες στερεές ουσίες και χαμηλές τιμές διαλυμένου οξυγόνου (DO) καθώς και έντονο χρώμα. Το κύριο πρόβλημα με το χρώμα δεν είναι μόνο ο αισθητικός του χαρακτήρας στο σημείο εκφόρτωσης, αλλά και ο τρόπος με τον οποίο επηρεάζει την ορατότητα στα ύδατα υποδοχής, γεγονός που μειώνει την ελαφριά διαθεσιμότητα στα υδρόβια φυτά. Οι ανόργανες μολυσματικές ουσίες είναι κυρίως βασικές και όξινες ενώσεις μαζί με μεταλλικά άλατα. Αυτά τα ανόργανα είδη περνούν από διάφορες βιοχημικές αλληλεπιδράσεις στα υδάτινα σώματα που δέχονται και υποβαθμίζουν την ποιότητα του νερού. Οι υψηλές συγκεντρώσεις αλάτων στα υγρά απόβλητα αποικοδομούν την ποιότητα του εδάφους και την καθιστούν ακατάλληλη για γεωργικούς σκοπούς. Οι οργανικές

χημικές ουσίες είναι ανακυκλώσιμες και μη ανακυκλώσιμες. Τα βιοαποικοδομήσιμα οργανικά συστατικά υποβαθμίζουν την ποιότητα του νερού, καθώς το οξυγόνο χρησιμοποιείται για την αποσύνθεσή τους, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα τη χαμηλή τιμή του διαθέσιμου οξυγόνου που τελικά διαταράσσει την υδρόβια ζωή [30].

Οι τρι-αρυλο-μεθινικές χρωστικές όπως το C.I. Acid Violet 19 ή το πράσινο του μαλαχίτη, οδηγούν σε φυτοτοξικότητα στις αγροτικές καλλιέργειες, κυτταροτοξικότητα στα κύτταρα των θηλαστικών και διεγείρουν την ανάπτυξη όγκων σε διάφορα είδη ψαριών [31]. Τα μέταλλα είναι απαραίτητα για πολλές χρωστικές, καθώς είναι υπεύθυνα για την απόδοση του χρώματος. Ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, το χρώμιο, ο μόλυβδος, το κοβάλτιο, το νικέλιο και το μαγγάνιο είναι κοινά βαρέα μέταλλα που συνδέονται με διαφορετικές χρωστικές. Η απελευθέρωση αυτών των βαρέων μετάλλων στα υδάτινα σώματα και στο έδαφος μπορεί να είναι επικίνδυνη για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον [32]. Η έκθεση των ανθρώπων στις βαφές οδήγησε σε ερεθισμό του δέρματος και των πνευμόνων, πονοκεφάλους, συγγενείς δυσπλασίες και ναυτία. Επιπλέον, η παρουσία μεταλλαξιογόνων παραγόντων αναφέρεται επίσης στις χρωστικές. Η ατελής διάσπαση των χημικών ουσιών μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό αρωματικών αμινών λόγω των άζω- και νίτρο-ομάδων που υπάρχουν στις οργανικές χρωστικές. Οι αρωματικές αμίνες είναι υπεύθυνες για την πρόκληση καρκίνου και όγκων στους ανθρώπους. Οι μη βιοαποικοδομήσιμες οργανικές ενώσεις παραμένουν στο οικοσύστημα και μπορούν να διεισδύσουν και να διαταράξουν τον ιστό των τροφίμων. Καθώς αυτές οι επίμονες ενώσεις διεισδύουν στον ιστό των τροφίμων, εμφανίζεται βιοσυσσωρευση, επηρεάζοντας αρνητικά τη ζωή των ζώων και των ανθρώπων [33].

Με βάση όλα τα προαναφερθέντα προβλήματα σχετικά με την απόρριψη αποβλήτων στο περιβάλλον, είναι προφανές ότι υπάρχει ανάγκη να βρεθούν εναλλακτικές επεξεργασίες που να είναι αποτελεσματικές στην απομάκρυνση χρωμάτων από τα απόβλητα.

1.6. Διάσπαση χρωστικών

Συμβατικές βιολογικές διεργασίες έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία υφαντικών λυμάτων. Αυτό περιλαμβάνει την προσρόφηση χρωστικής ουσίας σε ενεργοποιημένη λάσπη [34] ή τον αποχρωματισμό των αντιδρώντων αζωχρωμάτων με μετασχηματισμό χρησιμοποιώντας *Pseudomonas luteola* [35]. Η αερόβια βιολογική επεξεργασία από μόνη της, δεν μπορεί να αποχρωματιστεί αποτελεσματικά από τα λύματα που περιέχουν υδατοδιαλυτές βαφές. Ως εκ τούτου, η χημική επεξεργασία αποτελεί ένα απαραίτητο πρωτεύον στάδιο. Τα απόβλητα που συλλέχθηκαν από υφαντουργείο υποβλήθηκαν σε χημική επεξεργασία με όξινο θειώδες νάτριο και βοροϋδρίδιο του νατρίου (NaBH_4) ως καταλύτη και αναγωγικό μέσο, αντίστοιχα, ακολουθούμενη από αερόβια βιολογική οξείδωση που οδήγησε σε μείωση του χρώματος κατά 80%, μείωση 98% σε BOD, 80% μείωση σε COD [36].

Τα αζωχρώματα αποτελούν το 30% της συνολικής αγοράς χρωστικών. Λόγω της σταθερότητας και της ξενοβιοτικής τους φύσης, τα αζωχρώματα δεν αποικοδομούνται πλήρως με συμβατικές διαδικασίες επεξεργασίας λυμάτων που περιλαμβάνουν φως, χημικά, ή ενεργοποιημένη ιλύ. Επίσης δε μεταβολίζονται εύκολα υπό αερόβιες συνθήκες. Υπό αναερόβιες συνθήκες, τα βακτήρια μειώνουν τον ηλεκτρόφιλο δεσμό αζώτου στο μόριο της χρωστικής σε άχρωμες αμίνες. Αν και αυτές οι αμίνες είναι ανθεκτικές στην περαιτέρω αναερόβια ανοργανοποίηση, αποτελούν καλά υποστρώματα για αερόβια αποικοδόμηση μέσω μηχανισμών υδροξυλίωσης που περιλαμβάνουν μηχανισμούς ανοίγματος δακτυλίων. Ως εκ τούτου, μια συνδυασμένη αναερόβια επεξεργασία ακολουθούμενη από μια αερόβια μπορεί να είναι πολύ αποτελεσματική. Τα μικροβιακά είδη, συμπεριλαμβανομένων των βακτηρίων, των μυκήτων και των φυκιών, μπορούν να απομακρύνουν το χρώμα της χρωστικής μέσω βιομετασχηματισμού, βιοαποικοδόμησης ή ανοργανοποίησης. Ο αποχρωματισμός των αζωχρωμάτων διεξάγεται με διάσπαση δεσμών αζώτου υπό αναερόβιο περιβάλλον [37].

1.6.1. Τεχνικές διάσπασης χρωστικών

Ο Πίνακας 1.3 δίνει μια συλλογή από τις πιο εκτενώς χρησιμοποιούμενες μεθόδους και τα νεότερα επιτεύγματα στις τεχνολογίες που αναπτύχθηκαν για την απομάκρυνση των συνθετικών χρωστικών από το νερό και τα λύματα, την ταξινόμηση και σύντομη περιγραφή των μεθόδων, την κριτική αξιολόγηση των τεχνολογικών διεργασιών και τη σύγκριση των πλεονεκτημάτων-μειονεκτημάτων τους. Αυτές οι μέθοδοι έχουν χωριστεί σε τρεις κατηγορίες: *χημικές, φυσικές και βιολογικές*. Επί του παρόντος, οι κύριες μέθοδοι επεξεργασίας βαφής κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων είναι με φυσικά και χημικά μέσα, με έρευνα επικεντρωμένη σε φθηνότερες αποτελεσματικές εναλλακτικές λύσεις. Η πλήρης ανοργανοποίηση σε CO_2 , H_2O , NO_3^{-3} , SO_2^{4-} , Cl^- κ.λπ. είναι ο ιδανικός στόχος και μπορεί να επιτευχθεί μόνο μετά από μακρές περιόδους επεξεργασίας και με συνδυασμό αυτών των μεθόδων.

Πίνακας 1.3. Βασικές υπάρχουσες και αναδυόμενες διεργασίες για την αφαίρεση των χρωστικών από τα βιομηχανικά απόβλητα [38,39]

| Μέθοδοι | Τεχνολογία | Πλεονεκτήματα | Μειονεκτήματα |
|-------------------------------------|------------------------------|--|--|
| Συμβατικές διαδικασίες επεξεργασίας | Κροκίδωση | Απλή, Οικονομικά εφικτή | Υψηλή παραγωγή ιλύος, προβλήματα χειρισμού και διάθεσης |
| | Βιοδιάσπαση | Οικονομικά ελκυστική, δημόσια αποδεκτή μέθοδος | Αργή διαδικασία, απαίτηση για δημιουργία ιδανικού περιβάλλοντος, απαιτήσεις συντήρησης. |
| | Προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα | Το πιο αποτελεσματικό απορροφητικό, μεγάλη χωρητικότητα, παράγει υψηλής ποιότητας επεξεργασμένα απόβλητα | Ανεπαρκείς για τις χρωστικές διασποράς και κάδου, η αναγέννηση είναι δαπανηρή και οδηγεί σε απώλεια του απορροφητικού μέσου, μη-καταστροφική μέθοδος |
| Καθιερωμένες διαδικασίες ανάκτησης | Διαχωρισμός Μembrάνης | Αφαιρεί όλους τους τύπους χρωστικών, παράγουν επεξεργασμένα απόβλητα υψηλής ποιότητας | Υψηλή παραγωγή ιλύος και πίεση, ακριβή μέθοδος, ανίκανη στην επεξεργασία μεγάλων όγκων. |
| | Ιοντοεναλλαγή | Μη απώλεια απορροφητικού μέσου. | Οικονομικοί περιορισμοί, όχι αποτελεσματική σε όλα τα είδη χρωστικών |
| Αναδυόμενες διαδικασίες αφαίρεσης | Οξείδωση | Γρήγορη και αποδοτική μέθοδος | Υψηλό ενεργειακό κόστος, απαίτηση χημικών |
| | Αντιδραστήριο Fenton | Αποτελεσματικός αποχρωματισμός διαλυτών και μη-διαλυτών χρωστικών. | Δημιουργία ιλύος |
| | Φωτοχημική | Απουσία ιλύος | Δημιουργία υποπροϊόντων |
| | Οζόνωση | Εφαρμόζεται σε αέρια κατάσταση, δεν μεταβάλλεται ο όγκος | Μικρός χρόνος ημιζωής (20') |
| | Ηλεκτροχημική κατεργασία | Οι διασπώμενες ενώσεις (CO ₂ , H ₂ O) είναι ακίνδυνες. | Υψηλό κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας |
| | Ακτινοβολία | Αποτελεσματική οξείδωση σε εργαστηριακό επίπεδο | Απαιτεί μεγάλη ποσότητα διαλυμένο O ₂ |
| | Βιομάζα | Χαμηλό κόστος λειτουργίας, υψηλή εκλεκτικότητα και αποδοτικότητα | Αργή διαδικασία, η απόδοση της εξαρτάται από εξωτερικούς παράγοντες όπως το pH. |

(i) Φυσικές μέθοδοι

(α) Προσρόφηση

Οι τεχνικές προσρόφησης έχουν κερδίσει πρόσφατα έδαφος έναντι των συμβατικών μεθόδων χάρη στην αποτελεσματικότητά τους στην απομάκρυνση πολύ σταθερών ρύπων. Η προσρόφηση παράγει ένα προϊόν υψηλής ποιότητας και, σε ορισμένες περιπτώσεις, η διαδικασία είναι οικονομικά εφικτή. Ο αποχρωματισμός με αυτή τη διαδικασία είναι αποτέλεσμα δύο μηχανισμών: προσρόφησης και ανταλλαγής ιόντων και επηρεάζεται από πολλούς φυσικοχημικούς παράγοντες, όπως αλληλεπίδραση χρωστικής/προσροφητικού, προσροφητική επιφάνεια, μέγεθος σωματιδίων, θερμοκρασία, pH και χρόνος επαφής [40]. Συνήθη προσροφητικά μέσα είναι αργιλοπυριτικά προσροφητικά, πηλοί (μοντμοριλλονίτης, μπεντονίτης), περλίτες, φυσικοί και συνθετικοί ζεόλιθοι, βιολογική ιλύς.

(β) Ενεργός άνθρακας

Αυτή είναι η συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη μέθοδος απομάκρυνσης χρωστικών με προσρόφηση και είναι πολύ αποτελεσματική για την προσρόφηση κατιοντικών και όξιων χρωστικών και σε ελαφρώς μικρότερη έκταση χρωστικών διασποράς και αναγωγής. Η απόδοση εξαρτάται από τον τύπο του χρησιμοποιούμενου άνθρακα και τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων. Ο ενεργός άνθρακας είναι ακριβός και ο φορτισμένος άνθρακας πρέπει να ενεργοποιηθεί εκ νέου ο οποίος συνήθως έχει ως αποτέλεσμα απώλεια 10-15% του προσροφητικού. Επίσης, υπάρχει αισθητή μείωση της ικανότητας απορρόφησης. Η αναγέννηση ενεργού άνθρακα με τη χρήση διαλυμάτων παράγει ένα μικρό πρόσθετο απόβλητο το οποίο πρέπει να υποστεί επεξεργασία πριν από την τελική διάθεσή του [39, 41].

(γ) Τύρφη

Η τύρφη είναι ένα πορώδες και μάλλον πολύπλοκο εδαφικό υλικό με οργανική ύλη σε διάφορα στάδια αποσύνθεσης. Η κυτταρική δομή της τύρφης το καθιστά ιδανική επιλογή ως προσροφητικό μέσο. Έχει την ικανότητα να απορροφά πολικές οργανικές ενώσεις από εκροές που περιέχουν βαφές. Η τύρφη δεν απαιτεί ενεργοποίηση, σε αντίθεση με τον ενεργό άνθρακα, και κοστίζει πολύ λιγότερο. Λόγω της κονιορτοποιημένης φύσης του ενεργού άνθρακα, έχει πολύ μεγαλύτερη επιφάνεια και συνεπώς έχει καλύτερη ικανότητα προσρόφησης. Η χρησιμοποιημένη τύρφη μπορεί να καεί και να χρησιμοποιηθεί για την αύξηση του ατμού ή, ενδεχομένως, ως υπόστρωμα σε ζύμωση στερεάς κατάστασης (SSF), για τον εμπλουτισμό των πρωτεϊνών [39,40].

(δ) Διηθητική μεμβράνη

Αυτή η μέθοδος έχει τη δυνατότητα να καθαρίσει, να συγκεντρώσει και, κυρίως, να διαχωρίσει τη χρωστική συνεχώς από τα απόβλητα. Έχει κάποιες ιδιαίτερες δυνατότητες που δεν μπορούν να ικανοποιηθούν από άλλες μεθόδους. την αντίσταση

στη θερμοκρασία, ένα δυσμενές χημικό περιβάλλον και τη μικροβιακή επίθεση. Το συμπυκνωμένο υπόλειμμα που απομένει μετά το διαχωρισμό δημιουργεί προβλήματα διάθεσης, το υψηλό κόστος κεφαλαίου και η πιθανότητα απόφραξης και αντικατάστασης μεμβράνης είναι τα μειονεκτήματά του. Αυτή η μέθοδος φιλτραρίσματος είναι κατάλληλη για ανακύκλωση ύδατος εντός του βαφείου μιας κλωστοϋφαντουργικής μονάδος, εάν η εκροή περιέχει χαμηλή συγκέντρωση χρωστικών, αλλά δεν είναι σε θέση να μειώσει τη διαλυτή στερεή περιεκτικότητα, η οποία καθιστά την επαναχρησιμοποίηση νερού δύσκολη εργασία. Διαδικασίες απόσταξης με μεμβράνη κενού χρησιμοποιήθηκαν για την επεξεργασία βαμμένων διαλυμάτων που περιείχαν κυανό του μεθυλενίου ως μοντέλο [42].

(ε) Ακτινοβολία

Απαιτούνται επαρκείς ποσότητες διαλυμένου οξυγόνου για την αποτελεσματική διάσπαση των οργανικών ουσιών με ακτινοβολία. Το διαλυμένο οξυγόνο καταναλώνεται πολύ γρήγορα και έτσι απαιτείται σταθερή και επαρκής παροχή. Αυτό έχει επίπτωση στο κόστος. Οι εκροές που περιέχουν βαφές μπορούν να υποβληθούν σε επεξεργασία σε αντιδραστήρα με φυσαλίδες διπλού σωλήνα. Αυτή η μέθοδος έδειξε ότι ορισμένες χρωστικές και φαινολικά μόρια θα μπορούσαν να οξειδωθούν αποτελεσματικά μόνο σε εργαστηριακή κλίμακα [39].

(στ) Ραδιολυτική αποικοδόμηση

Διεξήχθησαν πειράματα ραδιόλυσης σε σταθερή κατάσταση για να ερευνηθούν οι μηχανισμοί της ραδιολυτικής αποικοδόμησης του C.I. Acid Orange 7 (A07) σε υδατικά διαλύματα, τα οποία θα μπορούσαν να είναι χρήσιμα για την εφαρμογή ιονίζουσας ακτινοβολίας για την αποκατάσταση των λυμάτων που περιέχουν αζωχρώματα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι υπό αναγωγικές συνθήκες το A07 αποσυντέθηκε μέσω διάσπασης N = N με σχηματισμό ανιλίνης, σουλφανιλαμιδίου του νατρίου, 1-αμινο-2-ναφθόλης, ναφθαλιδίνης, 1,2,3,4-τετραϋδρο-2-ναφθόλης και ναφθόλης. Ενώ κάτω από οξειδωτικές συνθήκες τόσο οι σχισμές N = N όσο και C-N μπορεί να είναι τα αρχικά στάδια στην ραδιολυτική αποικοδόμηση του A07 [43].

(ii) Χημικές μέθοδοι

(α) Οξειδωτικές διεργασίες

Η οξείδωση αποτελεί την πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδο αποχρωματισμού με χημικά μέσα και το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στην απλότητα εφαρμογής της μεθόδου. Ο κύριος παράγοντας οξειδώσεως είναι συνήθως το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂). Ο παράγοντας αυτός πρέπει να ενεργοποιηθεί με κάποια μέσα, για παράδειγμα, το υπεριώδες φως. Οι μέθοδοι χημικού αποχρωματισμού ποικίλλουν ανάλογα με τον τρόπο με τον οποίο ενεργοποιείται το H₂O₂. Η χημική οξείδωση

αφαιρεί τη χρωστική από την εκροή που περιέχει χρωστικές με οξείδωση με αποτέλεσμα την αποκοπή αρωματικού δακτυλίου των μορίων χρωστικής [39].

(β) Αντιδραστήριο Fenton (H_2O_2 - $Fe(II)$)

Η οξείδωση με αντιδραστήριο Fenton που βασίζεται σε ιόντα σιδήρου και υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι μια αποδεδειγμένη και αποτελεσματική τεχνολογία για την καταστροφή μεγάλου αριθμού επικίνδυνων και οργανικών ρύπων. Σε τιμές pH μικρότερες από 4.0, ιόντα σιδήρου αποσυνθέτουν το H_2O_2 καταλυτικά αποδίδοντας ρίζες υδροξυλίου πιο άμεσα. Ωστόσο, σε τιμές pH υψηλότερες από 4.0, τα ιόντα σιδήρου έχουν την τάση να παράγουν υδροξικά σύμπλοκα σιδήρου. Το H_2O_2 είναι αρκετά ασταθές και αποσυντίθεται εύκολα σε αλκαλικό pH. Ένα σημαντικό μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η δημιουργία ιλύος μέσω της κροκίδωσης των ιόντων των αλάτων και των μορίων χρωστικής. Η ιλύς, η οποία περιέχει τις συγκεντρωμένες καθαρότητες, εξακολουθεί να απαιτεί απόρριψη. Συγχρόνως έχει αποτεφρωθεί για να παράγει ενέργεια, αλλά μια τέτοια διάθεση θεωρείται από ορισμένους ότι απέχει πολύ από το να θεωρηθεί φιλική προς το περιβάλλον [44].

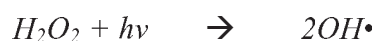
(γ) Οζόνωση

Η οζόνωση, ως αποτελεσματική διαδικασία οξείδωσης, έχει βρει εφαρμογή στην αποικοδόμηση μιας ευρείας ποικιλίας χρωμάτων σε υδατικά διαλύματα καθώς δείχνει μια προτίμηση για διπλά συνδεδεμένα μόρια χρωστικής. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα είναι ότι το όζον μπορεί να εφαρμοστεί στην αερίά του κατάσταση και ως εκ τούτου δεν αυξάνει τον όγκο των λυμάτων, δεν σχηματίζει υπολείμματα ή ιλύς και έχει επίσης το πλεονέκτημα ότι δεν παράγει ανόργανα ιόντα. Ένα μειονέκτημα της οζόνωσης είναι ο βραχύς χρόνος ημίσειας ζωής της, συνήθως 20 λεπτά. Αυτός ο χρόνος μπορεί να μειωθεί περαιτέρω εάν υπάρχουν χρωστικές, των οποίων η σταθερότητα επηρεάζεται από την παρουσία αλάτων, pH και θερμοκρασίας. Σε αλκαλικές συνθήκες, η αποσύνθεση του όζοντος επιταχύνεται και έτσι απαιτείται προσεκτική παρακολούθηση του pH του υγρού που σχηματίζεται. Ένα από τα σημαντικότερα μειονεκτήματα με την οζόνωση είναι το κόστος επειδή απαιτείται συνεχής οζόνωση λόγω του μικρού χρόνου ημίσειας ζωής του [39].

(δ) Φωτοχημική διάσπαση

Αυτή η μέθοδος αποικοδομεί τα μόρια χρώματος σε CO_2 και H_2O με επεξεργασία με υπεριώδη ακτινοβολία παρουσία H_2O_2 . Η αποικοδόμηση προκαλείται από την παραγωγή υψηλών συγκεντρώσεων ριζών υδροξυλίου. Για την ενεργοποίηση χημικών ουσιών, όπως το H_2O_2 , μπορεί να χρησιμοποιηθεί υπεριώδης ακτινοβολία η ένταση της οποίας επηρεάζει το ρυθμό απομάκρυνσης της χρωστικής. Ο ρυθμός διάσπασης της χρωστικής εξαρτάται επίσης από το pH, τη δομή της χρωστικής και τη σύνθεση του χρώματος. Ανάλογα με τα αρχικά υλικά και την έκταση της επεξεργασίας αποχρωματισμού, μπορούν να παραχθούν επιπρόσθετα υποπροϊόντα, όπως αλογονίδια, μέταλλα, ανόργανα οξέα, οργανικές αλδεΐδες και οργανικά οξέα. Έχει αποδειχθεί ότι η παρουσία καταλυτών, όπως το TiO_2 , ενισχύει το ρυθμό της φωτοσύνθεσης. Υπάρχουν πλεονεκτήματα της φωτοχημικής επεξεργασίας των

εκροών που περιέχουν χρωστικές, όπως η μη παραγωγή λάσπης και η σημαντική μείωση των οσμών. Το υπεριώδες φως ενεργοποιεί την καταστροφή του H₂O₂ σε δύο ρίζες υδροξυλίου:



Έτσι πραγματοποιείται η χημική οξείδωση του οργανικού υλικού. Η φωτοχημική αποικοδόμηση σε υδατικό διάλυμα, η οποία μπορεί να συμβεί σε λίμνες και ποτάμια, είναι πιθανό να προχωρήσει πολύ αργά, δεδομένου ότι οι συνθετικές χρωστικές είναι καταρχήν σχεδιασμένες να έχουν υψηλή σταθερότητα στο φως. Ο Πίνακας 1.4 δείχνει μερικές από τις μεθόδους χημικής οξείδωσης που χρησιμοποιούνται στη βιβλιογραφία για συγκεκριμένες χρωστικές.

Πίνακας 1.4. Ορισμένες από τις μεθόδους χημικής οξείδωσης για την απομάκρυνση χρωστικών από υδατικά διαλύματα

| Μέθοδοι κατεργασίας | Χρωστική | Βιβλιογραφία |
|--|--|--------------|
| TiO ₂ , εμβολιασμένο με ιωδιούχα ιόντα βαναδίου (V-TiO ₂) | Κυανό του μεθυλενίου | [45] |
| Αποικοδόμηση από Ηλιακή ακτινοβολία | Λαμπρό κυανό FCF (E 133) Βαθύ κίτρινο FCF (E 110) | [46] |
| UV/TiO ₂ | Αμαράνθη (E 123) | [47] |
| Αντιδραστήριο Fenton | Κυανό του μεθυλενίου | [43] |

(ε) Ηλεκτροκροκίδωση

Αποτελεί μια οικονομικά εφικτή μέθοδος απομάκρυνσης χρωστικών. Περιλαμβάνει την προσθήκη θεικού σιδήρου και χλωριούχου σιδήρου, επιτρέποντας την άριστη απομάκρυνση των άμεσων χρωμάτων από τα λύματα. Δυστυχώς, τα μειονεκτικά αποτελέσματα των χρωστικών οξέος, σε συνδυασμό με το υψηλό κόστος του θεικού σιδήρου και του χλωριούχου σιδήρου, δηλώνουν ότι δεν είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος. Η βέλτιστη συγκέντρωση πηκτωμάτων εξαρτάται από το στατικό φορτίο της χρωστικής σε διάλυμα και η δυσκολία στην απομάκρυνση της ιλύος που σχηματίζεται ως μέρος της πήξης είναι ένα πρόβλημα. Παρατηρείται μεγάλη ποσότητα ιλύος και αυτό έχει ως αποτέλεσμα το υψηλό κόστος διάθεσης αυτής.

(στ) Ηλεκτροχημική διάσπαση

Η ηλεκτρο-οξείδωση αποτελεί μια ισχυρή τεχνική για τον καθαρισμό πολλών ειδών αποβλήτων και έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την απομάκρυνση του χρώματος από τα υδατικά διαλύματα [48]. Στην παρούσα μέθοδο, οι ρύποι καταστρέφονται με άμεση ανοδική οξείδωση ή μέσω έμμεσης οξειδώσεως, μετατρέποντας όλα τα άτομα άνθρακα και υδρογόνου της χρωστικής σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Αυτό

καθιστά αυτές τις μεθόδους ευρέως χρησιμοποιούμενες σε πολλές εφαρμογές, όπως η ηλεκτροδιάλυση, η απομάκρυνση και ανάκτηση ιόντων μετάλλων και η καταστροφή τοξικών και μη αποικοδομήσιμων οργανικών, με άμεση ή έμμεση οξείδωση [49]. Η ηλεκτροχημική επεξεργασία των λυμάτων προσφέρει υψηλή απόδοση απομάκρυνσης και λειτουργεί σε χαμηλότερη θερμοκρασία από τη μη ηλεκτροχημική. Επιπλέον, η μέθοδος θα μπορούσε να αποτρέψει την παραγωγή ανεπιθύμητων παραπροϊόντων ελέγχοντας τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης, την ύπαρξη μικρής ή καθόλου κατανάλωσης χημικών ουσιών και τη μη δημιουργία ιλύος. Οι σχετικά υψηλοί ρυθμοί ροής προκαλούν άμεση μείωση της απομάκρυνσης χρωμάτων και το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας που χρησιμοποιείται είναι παρόμοιο με την τιμή των χημικών [50].

(iii) Βιολογικές μέθοδοι

Τα τελευταία χρόνια, αρκετές μελέτες έχουν επικεντρωθεί σε ορισμένους μικροοργανισμούς οι οποίοι είναι σε θέση να βιοαποικοδομούν χρωστικές στα λύματα. Μια ευρεία ποικιλία μικροοργανισμών ικανών να αποχρωματίζουν ένα ευρύ φάσμα περιλαμβάνουν βακτηρίδια, μύκητες και άλγη. Η βιοαποικοδόμηση για την πλήρη ανοργανοποίηση θα ήταν μια ιδανική μέθοδος για τον αποχρωματισμό των χρωματισμένων εκροών. Δυστυχώς, οι συνθετικές χρωστικές είναι, με ελάχιστες εξαιρέσεις, ξενοβιοτικές. Τα φυσικά συστήματα μικροοργανισμών σε ποτάμια και λίμνες δεν περιέχουν ένζυμα τα οποία έχουν σχεδιαστεί από τη φύση για να αποικοδομούν τέτοιες ενώσεις υπό αερόβιες συνθήκες. Ωστόσο, υπό αναερόβιες συνθήκες, όπως στην πέψη της ιλύος καθαρισμού λυμάτων, η αποικοδόμηση της χρωστικής ακτινοβολείται αργά. Η βιολογική δραστηριότητα, σε ζυμώσεις υγρής κατάστασης, δεν είναι ικανή να απομακρύνει χρωστικές από εκροές σε συνεχή βάση. Αυτό οφείλεται στο χρονικό διάστημα των λίγων ημερών που απαιτείται για τις διεργασίες ζύμωσης αποχρωματισμού. Προκειμένου αυτή να είναι μια βιώσιμη επιλογή για τη βιομηχανία, τα χρώματα που περιέχονται στα απόβλητα πρέπει να διατηρούνται σε μεγάλες δεξαμενές γεγονός που παρουσιάζει προβλήματα εξαιτίας του απαιτούμενου όγκου και περιορίζεται από την ευαισθησία προς την ημερήσια διακύμανση καθώς και την τοξικότητα ορισμένων χημικών ουσιών και την λιγότερη ευελιξία στο σχεδιασμό και τη λειτουργία. Ο Πίνακας 1.5 δείχνει μερικούς από τους μικροοργανισμούς που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία των χρωστικών στη βιβλιογραφία.

Πίνακας 1.5. Ορισμένοι από τους μύκητες/μικροοργανισμούς/ένζυμα που χρησιμοποιούνται για τη βιολογική επεξεργασία των χρωστικών (βιο-προσρόφηση)

| Μικροοργανισμοί | Χρωστική | Βιβλιογραφία |
|---|--|--------------|
| Υπεροξειδάση αγριοραπανίδας | Κυανό του μεθυλενίου | [51] |
| Μικτή καλλιέργεια (αερόβια / αναερόβια) | Πονσώ 4R (E 124) Καρμοϊζίνη Αζωρουμπίνη (E 122) | [52] |
| Arthobacter globiformis | Πορτοκαλί ακριδίνης | [53] |
| Phanerochaete chrysosporium | Αμαράνθη (E 123) Βαθύ κίτρινο FCF (E 110) | [54] |

1.7. Βελτιστοποίηση των διαδικασιών βαφής για τη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων της κλωστοϋφαντουργίας

Η αναζήτηση και η ανάπτυξη νέων μεθόδων για την προώθηση της επεξεργασίας των αποβλήτων από την κλωστοϋφαντουργία με μέγιστη αποτελεσματικότητα της διαδικασίας αποχρωματισμού ή / και αφαίρεσης αυτών των ενώσεων που υπάρχουν στο μέσο και μπορούν να προκαλέσουν περαιτέρω βλάβη στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον, είναι θεμελιώδης. Η κατανόηση της σύνθεσης των παραγόμενων αποβλήτων είναι εξαιρετικά σημαντική για την ανάπτυξη αυτών των μεθόδων επεξεργασίας λόγω της πολυπλοκότητας που προκύπτει από τον τεράστιο αριθμό ενώσεων που προστίθενται σε διαφορετικά στάδια της βαφής των υφασμάτων.

Τα περιβαλλοντικά προβλήματα με τα χρησιμοποιημένα λουτρά βαφής σχετίζονται με την ευρεία ποικιλία των διαφόρων συστατικών που προστίθενται στο λουτρό βαφής, συχνά σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις. Στο μέλλον, πολλά κλωστοϋφαντουργικά εργοστάσια θα αντιμετωπίσουν την απαίτηση επαναχρησιμοποίησης σημαντικού μέρους όλων των εισερχόμενων γλυκών υδάτων, επειδή οι παραδοσιακά χρησιμοποιούμενες μέθοδοι είναι ανεπαρκείς για την επίτευξη της απαιτούμενης ποιότητας νερού. Ωστόσο, λόγω της συρρίκνωσης της προσφοράς και της αυξανόμενης ζήτησης νερού στις κλωστοϋφαντουργικές βιομηχανίες, μια καλύτερη εναλλακτική λύση είναι η προσπάθεια περαιτέρω αύξησης της ποιότητας του νερού των λυμάτων από μια δευτερεύουσα μονάδα επεξεργασίας λυμάτων σε ένα υψηλότερο πρότυπο για επαναχρησιμοποίηση. Μέχρι στιγμής έχει δοθεί ελάχιστη προσοχή σε αυτήν την πτυχή [55].

Συνεπώς, η επένδυση στην αναζήτηση μεθοδολογιών για την αποτελεσματικότερη επεξεργασία αυτών των αποβλήτων μπορεί να είναι πολύ μικρότερη από την επένδυση στην τριτοβάθμια επεξεργασία για την απομάκρυνση αυτών των προϊόντων σε χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων και παρουσία πολλών άλλων παρεμβολών. Αυτό απαιτεί την επανεξέταση του κόστους / οφέλους και την ανάπτυξη νέων τεχνικών επεξεργασίας λυμάτων, ικανών να απομακρύνουν αποτελεσματικά αυτές τις χρωστικές και να καθίστανται οικονομικά βιώσιμες [56].

Κεφάλαιο 2

Η χρήση των χρωστικών στη βιομηχανία τροφίμων

2.1. Εισαγωγικά

Ξεκινώντας στα τέλη του 19^{ου} αιώνα, οι κατασκευαστές τροφίμων αφιέρωσαν τεράστιους πόρους για να προσδιορίσουν και να δημιουργήσουν το «σωστό» χρώμα των τροφίμων, το οποίο πολλοί καταναλωτές θα αναγνώριζαν και θα θεωρούσαν δεδομένο. Το χρώμα ήταν ευκολότερο να ελεγχθεί, να αναπαραχθεί και να εμπορευματοποιηθεί σε σύγκριση με άλλους αισθητικούς παράγοντες. Η μυρωδιά των τροφίμων, για παράδειγμα, ήταν δύσκολο να μεταδοθεί σε έντυπα ή άλλα μέσα. Αντίθετα, το χρώμα χρησίμευσε ως ισχυρό εργαλείο επικοινωνίας. Οι κατασκευαστές τροφίμων άρχισαν να χρησιμοποιούν το χρώμα ως σήμα σταθερής ποιότητας που θα ήταν ελκυστικό για τους καταναλωτές στην αγορά. Ως αποτέλεσμα, το τυποποιημένο χρώμα έγινε βασικό στοιχείο στην άνοδο της μαζικής παραγωγής και του μαζικού εμπορίου στη βιομηχανία των τροφίμων.

Η επέκταση του τυποποιημένου χρωματισμού πραγματοποιήθηκε μέσα σε ένα ευρύτερο πλαίσιο πολύ γνωστό στους επιχειρηματικούς ιστορικούς. Στη δεκαετία του 1870 και του 1880, η ανάπτυξη της υποδομής μεταφορών και επικοινωνιών, η άνοδος της επιχειρηματικής διαχείρισης και οι καινοτομίες στον τομέα των μηχανημάτων και των διαδικασιών παραγωγής, μείωσαν το κόστος των τυποποιημένων προϊόντων μαζικής παραγωγής και μαζικής εμπορίας [57]. Μέσα σε αυτή την αναδυόμενη εποχή της παραγωγής και του εμπορίου ευρείας κλίμακας, που χαρακτηρίζονται από χαμηλές προκαταβολές ως εγγυήσεις για δάνεια, χαμηλές τιμές και εθνική μαζική κατανομή, το τυποποιημένο χρώμα των τροφίμων κατέστη ανταγωνιστικό πλεονέκτημα για τις πρωτοπόρες επιχειρήσεις που χρησιμοποιούν συνθετικές βαφές, ιδιαίτερα τις βιομηχανίες γαλακτοκομικών και ζαχαροπλαστικής.

Μέχρι τη δεκαετία του 1930, με την ανάπτυξη της βιομηχανίας χρωστικών τροφίμων, οι παραγωγοί τροφίμων είχαν χρωματίσει διάφορα προϊόντα, όπως το βούτυρο, τη μαργαρίνη, το τυρί, τα λουκάνικα, τα ζυμαρικά, τα κονσερβοποιημένα τρόφιμα, το παγωτό, τα προϊόντα ζελατίνης και τις καραμέλες. Ο ομοιόμορφος χρωματισμός έγινε έτσι ένας κανόνας στη βιομηχανία τροφίμων. Καθώς η χρήση χρωστικών τροφίμων επεκτάθηκε, οι καταναλωτές είχαν τα τυποποιημένα χρώματά τους, αλλά συγχρόνως ήρθαν πραγματικοί ή αντιληπτοί κίνδυνοι για την υγεία. Ως αποτέλεσμα, η ασφάλεια των χρωστικών, καθώς και η ομοιομορφία, αποτέλεσαν πηγή πλεονεκτημάτων για τους κατασκευαστές τροφίμων. Αν και η πρακτική χρωματισμού τροφίμων ήταν ευρέως διαδεδομένη, οι Ηνωμένες Πολιτείες έγιναν ηγέτιδα χώρα στην επιχείρηση χρωματισμού τροφίμων με την άνοδο του μαζικού εμπορίου [58]. Στα τέλη της δεκαετίας του 1970, η χώρα είχε γίνει ο μεγαλύτερος καταναλωτής βαφών τροφίμων: το 1977, η αμερικανική κατανάλωση συνθετικών χρωστικών τροφίμων ανήλθε σε 2.300 τόνους, ακολουθούμενη από ολόκληρη την περιοχή της Δυτικής Ευρώπης όπου

καταναλώθηκαν 1.050 τόνοι [59]. Μέχρι το 2015, η παγκόσμια αγορά χρωστικών τροφίμων είχε αυξηθεί σε περίπου 1,5 δισεκατομμύρια δολάρια [60].

Λαμβάνοντας υπόψη τις σημερινές τεχνολογίες παραγωγής, τα τρόφιμα ξεθωριάζουν ή αποχρωματίζονται σε διάφορα στάδια επεξεργασίας, αποθήκευσης και πώλησης λόγω φυσικών και χημικών συνθηκών, όπως θερμότητα, φως, pH και οξυγόνο. Οι χρωστικές χρησιμοποιούνται για να ανακτήσουν αυτές τις απώλειες χρωμάτων, να ενισχύσουν τα αδύναμα χρώματα, να δώσουν χρώμα στο φαγητό που είναι πραγματικά άχρωμο και να κερδίσουν πίσω την εύνοια των πελατών, κρύβοντας χαμηλή ποιότητα. Επιπλέον, βρίσκουν εφαρμογή στην παραγωγή αναψυκτικών, γλυκών, προϊόντων αρτοποιίας, κονσερβοποιημένων και φυτικών προϊόντων, γαλακτοκομικών προϊόντων και προϊόντων κρέατος και ψαριών.

Συνήθως οι ιδιότητες των τροφίμων όπως τα σχήματα, τα χρώματα, οι γεύσεις, οι μυρωδιές και οι υφές βελτιώνονται για να ικανοποιήσουν τις προσδοκίες των καταναλωτών. Το χρώμα είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που επηρεάζει άμεσα την επιλογή των τροφίμων και τις επιθυμίες των καταναλωτών. Ως πρόσθετο χρώματος μπορεί να θεωρηθεί οποιαδήποτε χρωστική ή χρωστική επίστρωση, η οποία μπορεί να χρωματίσει (είτε μόνη της είτε αντιδρώντας με άλλες ουσίες) όταν προστεθεί σε τρόφιμα, φάρμακα, καλλυντικά ή όταν εφαρμοστεί στο ανθρώπινο σώμα [61]. Σήμερα, λόγω της ανάπτυξης της βιομηχανίας τροφίμων, η ανάγκη για χρώματα στα τρόφιμα έχει αυξηθεί για πολλούς και διάφορους λόγους. Η Επιτροπή του Κώδικα Τροφίμων (CAC) ορίζει τις χρωστικές ως ουσίες που προστίθενται για να χρωματίσουν το φαγητό, για να αποκαταστήσουν το φυσικό χρώμα που χάθηκε κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας και της αποθήκευσης του φαγητού, για να ενισχύσουν το υπάρχον χρώμα και να χρωματίσουν το πραγματικά άχρωμο φαγητό ώστε να κερδίσει καταναλωτές κρύβοντας την χαμηλή του ποιότητα [62].

2.2. Νομικές διατάξεις για τις χρωστικές των τροφίμων

Η νόμιμη χρήση των πρόσθετων και των χρωστικών στα τρόφιμα ρυθμίζεται από τις κοινές προσπάθειες του Παγκόσμιας Οργάνωσης Υγείας (WHO) και του Παγκόσμιου Οργανισμού Τροφίμων και Γεωργίας (FAO). Η Επιτροπή του Κώδικα Τροφίμων ιδρύθηκε το 1963 για να ρυθμίσει την τυποποίηση των πρακτικών που σχετίζονται με τα τρόφιμα σε όλο τον κόσμο όσον αφορά την υγεία και την τεχνολογία. Τα έγγραφα που εκπονήθηκαν από την παραπάνω επιτροπή για το σκοπό αυτό γίνονται αποδεκτά ως αναφορά για την ασφαλή παραγωγή τροφίμων σε όλες τις χώρες του κόσμου. Οι επιτροπές αυτής της μορφής διερευνούν όλα τα επιστημονικά δεδομένα των προσθέτων και των χρωστικών τροφίμων στις ημερήσιες διατάξεις τους, πραγματοποιούν αξιολογήσεις και προσδιορίζουν τις αποδεκτές τιμές ημερήσιας πρόσληψης (ADI) με διάφορα μέσα. Η τιμή αυτή για τον άνθρωπο υπολογίζεται ως εξής: καθορίζεται πρώτα ένα mg ανά κιλό σωματικού βάρους και ο αριθμός αυτός διαιρείται με 100, ο οποίος είναι αποδεκτός ως συντελεστής ασφαλείας από την επιτροπή, προκειμένου να αποφασιστεί η αποδεκτή ημερήσια πρόσληψη. Οι τιμές ADI δεν διαφέρουν από χώρα σε χώρα καθώς δηλώνονται ως διεθνή πρότυπα και δεν

σημειώνονται στις ετικέτες των τροφίμων. Αυτές οι τιμές αναφέρονται στη σχετική νομοθεσία και πρέπει να είναι γνωστές από τους παραγωγούς τροφίμων [63].

Αριθμός E: Κάθε πρόσθετο τροφίμων που επιτρέπεται να χρησιμοποιηθεί στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης φέρει έναν κωδικό «E». Ο «κωδικός E» που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των προσθέτων τροφίμων, την ενημέρωση των καταναλωτών και την πρόληψη οποιασδήποτε σύγχυσης, αποτελείται από το γράμμα E της Ευρωπαϊκής Ένωσης (EC) και τους τριψήφιους αριθμούς. Όλα τα χημικά που ορίζονται ως πρόσθετα και χρησιμοποιούνται σε τρόφιμα, φυσικά ή συνθετικά, βρίσκονται μέσα σε αυτό το σύστημα κωδικοποίησης [64,65]. Η Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων (EFSA) και η Υπηρεσία Τροφίμων και Φαρμάκων (FDA) είναι οι σημαντικότεροι ρυθμιστικοί φορείς που έχουν εξουσιοδοτηθεί να προστατεύουν και να βελτιώνουν την ανθρώπινη υγεία, καθώς και να εξασφαλίζουν την ποιότητα και την ασφάλεια των τροφίμων. Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει πιστοποιήσει 43 χρώματα και κάθε ένα από αυτά φέρει τον αντίστοιχο κωδικό E. Από αυτές, 17 είναι συνθετικές χρωστικές και 26 είναι φυσικές χρωστικές [66].

2.3. Ταξινόμηση χρωστικών ουσιών

Οι οδηγίες για τις χρωστικές εξετάζονται σε 3 ομάδες. Αυτές είναι οι εξής:

- Οι χρωστικές των οποίων οι τιμές ADI καθορίζονται και επιτρέπονται για χρήση.
- Οι χρωστικές που επιτρέπεται να χρησιμοποιούνται μόνο για ειδικούς σκοπούς, όπως για φινίρισμα επιφανειών (CaCO₃, αργίλιο, άργυρος, χρυσός).
- Χρώματα που επιτρέπεται να χρησιμοποιούνται μόνο σε ορισμένα τρόφιμα (διοξείδιο του τιτανίου, άνθρακας λαχανικών, κόκκινο τεύτλο).

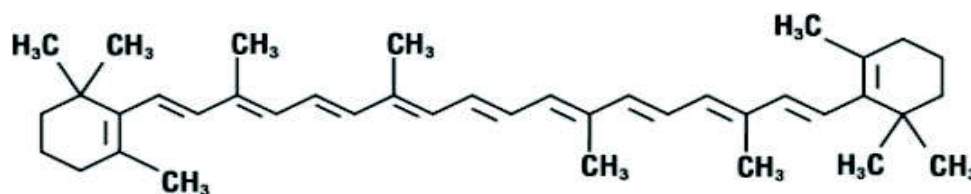
Η χρήση χρωστικών ουσιών εκτός αυτής της ταξινόμησης απαγορεύεται. Επιπλέον, παρά την απαγόρευση προσθήκης χρωστικών σε προϊόντα όπως μεταλλικά νερά, γάλα, αλεύρι και πάστα ντομάτας, εφαρμόζονται διαφορετικές εφαρμογές στην εθνική νομοθεσία. Οι χρωστικές διαφέρουν μεταξύ τους από διάφορες ιδιότητες όπως η χημική δομή, οι πηγές και ο σκοπός χρήσης. Καθώς είναι δύσκολο να ταξινομηθούν οι χρωστικές σύμφωνα με αυτές τις ιδιότητες, διαιρούνται σε δύο ομάδες με βάση τις πηγές τους, ως φυσικές και συνθετικές χρωστικές.

2.3.1. Φυσικός χρωματισμός τροφίμων [67]

Πολλοί καταναλωτές δέχονται θετικά φυσικά φαγητά και ποτά με υψηλή ποιότητα, ενώ σκέφτονται το αντίστροφο όταν πρόκειται για ξεθωριασμένα και τεχνητά λαμπερά προϊόντα. Επιπλέον, η παραγωγή χρωστικών ουσιών από γνωστές πηγές, όπως τα παντζάρια, τα σταφύλια, το λάχανο και η πάπρικα, καθιστά τον καταναλωτή πιο ασφαλή και διευκολύνει την εξοικείωση και αποδοχή του προϊόντος. Τα φυσικά χρώματα είναι λιγότερο σταθερά στη θερμότητα, το φως ή το pH και η παραγωγή τους είναι ανεπαρκής για να καλύψει τη βιομηχανική ζήτηση. Εξουδετερώνονται

γρήγορα όταν εκτίθενται στο φως και παρουσιάζουν χαμηλή αντίσταση στην οξύτητα και την υψηλή θερμοκρασία. Για παράδειγμα, το Annatto γίνεται ροδί από κίτρινο σε χαμηλό pH και η χλωροφύλλη μετατρέπεται σε καστανό από πράσινο. Αυτό καθιστά τις χρωστικές φυσικής προέλευσης ακριβότερες. Τα φυσικά χρώματα ερυθρού και κίτρινου χρώματος μπορεί να κοστίζουν 100 φορές περισσότερο από τα συνθετικά προϊόντα με το ίδιο αποτέλεσμα. Για να αποφευχθεί η μεγάλη ποσότητα επεξεργασμένου φαγητού, ορισμένοι υποστήριξαν τη χρήση φυσικών χρωστικών, όποτε αυτό είναι δυνατόν. Οι φυσικές χρωστικές έχουν χρησιμοποιηθεί για αιώνες για να χρωματίσουν τα τρόφιμα. Μερικές από τις πιο κοινές χρωστικές είναι τα καροτενοειδή, η χλωροφύλλη, η ανθοκυανίνη και η κουρκουμίνη.

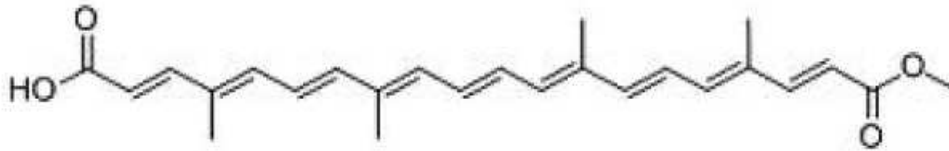
Τα καροτενοειδή έχουν βαθύ ερυθρό, κίτρινο ή πορτοκαλί χρώμα. Καθώς προστίθενται σε τρόφιμα με υψηλή περιεκτικότητα σε λιπαρά οξέα, τα καροτενοειδή προτιμώνται σε μια πλειοψηφία τροφίμων. Πιθανώς το πιο κοινό καροτενοειδές είναι το **β-καροτένιο** (E 160a), το οποίο είναι υπεύθυνο για το λαμπερό πορτοκαλί χρώμα των γλυκοπατατών και των κολοκυθιών. Δεδομένου ότι το β-καροτένιο είναι διαλυτό στο λίπος, αποτελεί μια εξαιρετική επιλογή για το χρωματισμό των γαλακτοκομικών προϊόντων, τα οποία συνήθως έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε λιπαρά. Έτσι, το β-καροτένιο (Σχήμα 2.1), προστίθεται συχνά σε μαργαρίνη και τυρί. Και, φυσικά, αν κάποιος τρώει πάρα πολλά τρόφιμα που περιέχουν β-καροτίνη, το δέρμα του μπορεί να γίνει πορτοκαλί. Ευτυχώς, η κατάσταση αυτή είναι ακίνδυνη.



Σχήμα 2.1. Μόριο β-καροτενίου ($C_{40}H_{56}$).

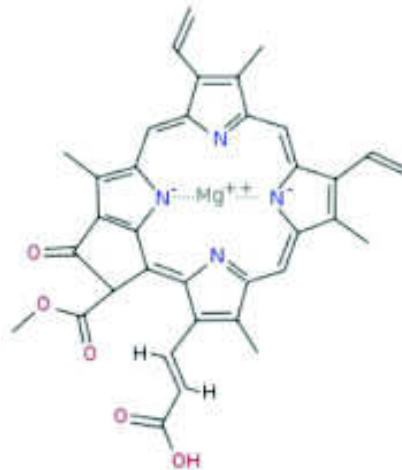
Αποτελείται από δύο μικρούς δακτυλίους έξι ανθράκων που συνδέονται μεταξύ τους με μια μακρά αλυσίδα ατόμων άνθρακα

Οι σπόροι **Annatto** χρησιμοποιούνται για τον χρωματισμό του τυριού Gloucester από τον 16^ο αιώνα, και ακολούθησαν τα τυριά Cheshire, Red Leicester και το cheddar που έγιναν στη Σκωτία. Στα ισπανικά ονομάζεται τοπικό σαφράν. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση δόθηκε ο αριθμός E 160b, ενώ στις Ηνωμένες Πολιτείες το εκχύλισμα annatto αναφέρεται ως πρόσθετο χρώματος «απαλλαγμένο από την πιστοποίηση» το οποίο θεωρείται ανεπίσημα ως φυσικός χρωματισμός. Το κίτρινο έως πορτοκαλί χρώμα οφείλεται στις χημικές ενώσεις μιξίνη και νορβιξίνη, οι οποίες υπάγονται στα καροτενοειδή. Το υδατοδιαλυτό χρώμα στο ακατέργαστο εκχύλισμα ονομάζεται μιξίνη, το οποίο στη συνέχεια μπορεί να σαπωνοποιηθεί σε διαλυτή νορβιξίνη [68].



Σχήμα 2.2. Μόριο της χρωστικής μιξίνη [67]

Η **χλωροφύλλη** (E 140) είναι μια άλλη φυσική χρωστική που βρίσκεται σε όλα τα πράσινα φυτά. Αυτό το μόριο απορροφά το ηλιακό φως και χρησιμοποιεί την ενέργειά του για να συνθέσει υδατάνθρακες από διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Η παραπάνω διαδικασία είναι γνωστή ως φωτοσύνθεση και είναι η βάση της ζωής στη Γη. Υπάρχουν διάφορες μορφές χλωροφύλλης, με την πιο διαδεδομένη μορφή στα χερσαία φυτά να είναι η χλωροφύλλη α. Οι χλωροφύλλες, μια ομάδα λιποδιαλυτών φυσικών χρωστικών, λαμβάνονται με εκχύλιση διαλύματος που περιέχουν χορτάρι και τσουκνίδα. Οι κύριες χρωστικές είναι οι φαιοφυτίνες και οι χλωροφύλλες μαγνησίου, οι οποίες είναι εξαιρετικά ασταθείς στο φως. Τρόφιμα όπως οι καραμέλες και το παγωτό, μερικές φορές χρωματίζονται χρησιμοποιώντας χλωροφύλλη όπως και διάφορα αρτοσκευάσματα, γαλακτοκομικά προϊόντα, δημητριακά, μαρμελάδες και ζελέ για να δώσει πράσινο χρώμα. Η χλωροφύλλη χρησιμοποιείται επίσης ως συμπληρωματικό χρώμα όταν χρειάζεται να μειωθεί το χρώμα του κιτρινωπού τυριού γάλακτος [69]. Η τεχνολογική πρόοδος στη χρωστική χλωροφύλλης είναι ότι το άτομο μαγνησίου στη δομή αντικαθίσταται από ψευδάργυρο ή χαλκό, το οποίο βελτιώνει τη σταθερότητά του στο φως [70].



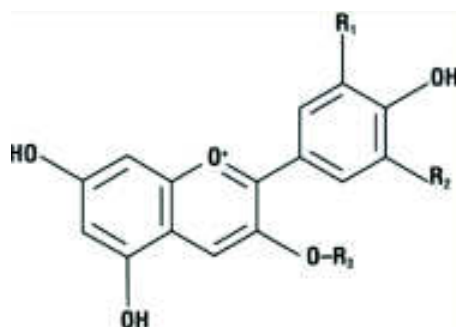
Σχήμα 2.3. Μόριο της χλωροφύλλης [71].

Στο κέντρο του δακτυλίου υπάρχει ένα ιόν μαγνησίου. Ο δακτύλιος χλωρίου συνδέεται με διάφορες πλευρικές αλυσίδες, συνήθως μια μακρά αλυσίδα φυτόλης

Η καλύτερη φυσική πηγή για βαθύ ιώδες και κυανό χρώμα είναι η **ανθοκυανίνη** (E 163). Τα σταφύλια και τα μούρα οφείλουν το πλούσιο χρώμα τους σε αυτήν την οργανική ένωση. Σε αντίθεση με το β-καροτένιο, οι ανθοκυανίνες, οι οποίες είναι φυσικές ομάδες πολυφαινολικών χρωστικών ουσιών και όχι μια χημική ένωση, είναι διαλυτές στο νερό, έτσι ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το χρωματισμό

των προϊόντων με βάση το νερό. Τα μπλε τσιπς καλαμποκιού, τα λαμπερά αναψυκτικά και το ζελέ είναι συχνά βαμμένα με ανθοκυανίνες.

Περισσότερες από 500 διαφορετικές ανθοκυανίνες έχουν απομονωθεί από τα φυτά, όλες όμως βασίζονται σε μία βασική δομή του 2-φαινυλο-βενζοπυρένιου. (φλαβύλιο) (Σχήμα 2.4). Το μόριο αυτό περιέχει τρεις δακτυλίους καθώς και πολλές υδροξυλικές ομάδες (-OH) οι οποίες το καθιστούν πολικό (έχει εν μέρει αρνητικά και θετικά φορτία) και είναι υδατοδιαλυτό.

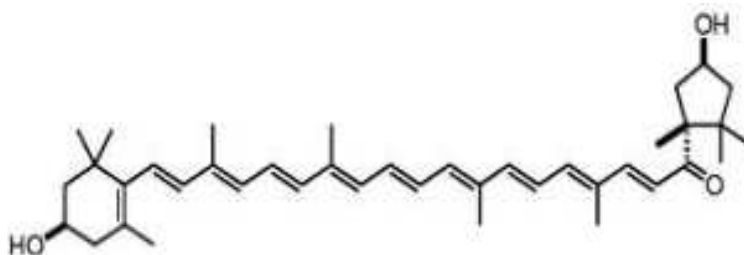


Σχήμα 2.4. Χημική δομή μιας ανθοκυανίνης.

Τα R_1 και R_2 είναι δραστικές ομάδες και το R_3 είναι μόριο σακχάρου

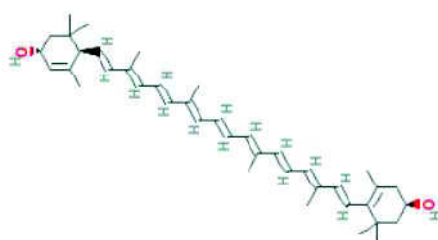
Ένα άλλο φυσικό πρόσθετο τροφίμων που ο άνθρωπος πιθανώς καταναλώνει είναι η **κουρκουμίνη** (E 100), η οποία προστίθεται στη μουστάρδα για να δώσει ένα βαθύ κίτρινο χρώμα. Η κουρκουμίνη προέρχεται από τον υπόγειο κορμό ενός φυτού που αναπτύσσεται στην Ινδία και χρησιμοποιείται συνήθως ως μπαχαρικό. Πολλές εταιρείες τροφίμων χρησιμοποιούν κουρκουμίνη και άλλα φυσικά μπαχαρικά για να χρωματίζουν τα προϊόντα τους. Η κουρκουμίνη είναι επίσης ένας δείκτης οξέος / βάσης. Εάν προστεθεί μια βασική ουσία στη μουστάρδα, τότε θα γίνει κόκκινη. Τέλος, χρησιμοποιείται κυρίως σε γαλακτοκομικά προϊόντα, ποτά, δημητριακά, μουστάρδα, συμπυκνώματα τροφίμων, τουρσιά, λουκάνικα, είδη ζαχαροπλαστικής, παγωτά και αρτοσκευάσματα [72].

Εκχύλισμα πάπρικας (E 160γ): Οι σημαντικές χρωστικές που υπάρχουν στην κόκκινη πιπεριά είναι ένα μείγμα καψανθίνης και καψορουβίνης. Και τα δύο είναι καροτενοειδή υπεύθυνα για το ερυθρό χρώμα το οποίο χρησιμοποιείται στα καλλυντικά και στην ιατρική.



Σχήμα 2.5. Χημική δομή της καψανθίνης [73]

Η **Λουτεΐνη** (E 161β) από τον Ταγέτη τον ορθοφυή, ή αλλιώς Μεξικανική καλέντουλα (Mexican marigold) αποτελεί ένα καθαρισμένο εκχύλισμα που λαμβάνεται από ελαιορητήνη μαργάρου. Η λουτεΐνη εξάγεται από τα πέταλα λουλουδιών καλέντουλας με οργανικούς διαλύτες που προσδίδουν κίτρινο έως πορτοκαλί χρώμα. Χρησιμοποιείται ως μέσο χρωματισμού τροφίμων και συμπλήρωμα θρεπτικών ουσιών (πρόσθετο τροφίμων) σε ένα ευρύ φάσμα ψημένων προϊόντων, ποτών, δημητριακών για πρωινό, τσίχλες, γαλακτοκομικών προϊόντων, προϊόντων αυγών, λιπών και ελαίων, σαλτσών, βρεφικών και παιδικών τροφών, σε επίπεδα που κυμαίνονται από 2 έως 330 mg·kg⁻¹. Χρησιμοποιείται επίσης ως αντισηπτικό.



Σχήμα 2.6. Χημική δομή της λουτεΐνης [74]

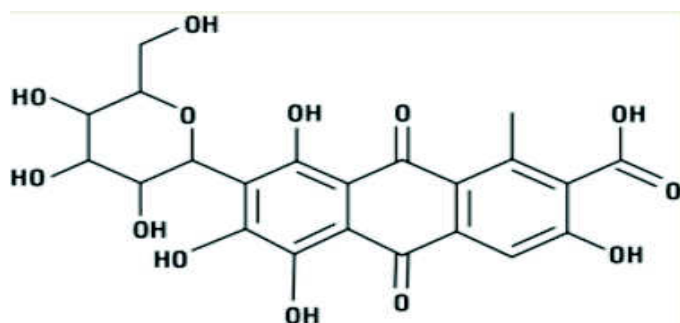
Crocus sativus ή αλλιώς **σαφράν**: Το αιθέριο έλαιο του σαφράν περιέχει διάφορα τερπένια και ενώσεις καρβονυλίου. Τα πιο άφθονα συστατικά του είναι σαφρανικά (2,6,6 - τριμεθυλο - 1,3 κυκλοεξαδιενο - 1 - καρβοξαλδεϋδη) και χρωστικές καροτενοειδούς τύπου. Αν και ο κρόκος περιέχει ορισμένα συμβατικά καροτενοειδή (α- και β-καροτένιο, λυκοπένιο και ζεαξανθίνη), η έντονη ικανότητα βαφής προκαλείται κυρίως από εστέρες **κροκετίνης**. η κροκετίνη είναι ένα δικαρβοξυλικό οξύ με ένα σκελετό C18 τύπου καροτενοειδούς που σχηματίζεται από πρόδρομες ουσίες καροτενοειδών. Το σαφράν βρίσκει επίσης χρήση στην ιατρική, ως καρύκευμα και στη βιομηχανία ως κλωστοϋφαντουργική χρωστική αλλά και στην αρωματοποίηση.

Καραμελόχρωμα (E 150): Οι καραμέλες αποτελούν περισσότερο από το 80% όλων των χρωστικών τροφίμων και ταξινομούνται σύμφωνα με τις μεθόδους παραγωγής τους. Η ξεχωριστή γεύση, οσμή και το πορτοκαλί χρώμα που προκύπτει όταν θερμαίνεται ονομάζεται καραμέλα. Αν και δεν λαμβάνεται από φυτά ή ζώα, η καραμέλα που παράγεται με τη θέρμανση των σακχάρων χρησιμοποιείται σε διάφορα τρόφιμα. Πρέπει να παρέχονται επαρκείς συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της διαδικασίας παραγωγής καραμελοχρώματος. Υπάρχουν κυρίως τέσσερις διαφορετικές χρωστικές που βασίζονται στην καραμέλα, το απλό καραμελόχρωμα (E 150α), το καυστικό θειώδες καραμελόχρωμα (E 150β), το εναμμώνιο καραμελόχρωμα (E 150γ) και το εναμμώνιο θειώδες καραμελόχρωμα (E 150δ) [75].

Ο **φυτικός άνθρακας** (E 153) είναι μια μορφή λεπτώς διαμερισμένου άνθρακα που παράγεται ύστερα από ενεργοποίηση με ατμό ανθρακούχων πρώτων υλών φυτικής προέλευσης και είναι εγκεκριμένη ως πρόσθετο τροφίμων στην Ε.Ε. Ο φυτικός άνθρακας είναι μια μαύρη σκόνη που είναι άοσμη και άγευστη. Είναι αδιάλυτος στο νερό και σε οργανικούς διαλύτες. Οι έρευνες με ακτίνες X δείχνουν ότι όλοι οι ενεργοποιημένοι άνθρακες, συμπεριλαμβανομένου του άνθρακα του λαχανικού, είναι κυρίως υπό τη μορφή πολύ μικρών κρυσταλλιτών με δομή τύπου γραφίτη. Ο φυτικός άνθρακας παράγεται με την αποξήρανση φυτικών υλικών, όπως ξύλο, υπολείμματα κυτταρίνης, τύρφη, καρύδα και άλλα κελύφη. Η πρώτη ύλη ανθρακοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες. Μπορεί να περιέχει μικρές ποσότητες αζώτου, υδρογόνου και οξυγόνου. Κάποια υγρασία μπορεί να απορροφηθεί από το προϊόν μετά την παρασκευή του. Χρησιμοποιείται σε μη-αλκοολούχα ποτά, επιδόρπια συμπεριλαμβανομένων των αρωματισμένων γαλακτοκομικών προϊόντων, μαργαρίνη, ηδύποτα και αλλού [76].

Εκτός από τις οργανικές φυσικές χρωστικές που έχουν ήδη αναφερθεί, υπάρχουν και αρκετές ανόργανες φυσικές χρωστικές. Η σκόνη αλουμινίου και το ασήμι για ασημί-γκρι χρώμα, ο χρυσός για πραγματικό χρυσό χρώμα, τα οξείδια σιδήρου για κίτρινο, ερυθρό, καστανό ή μαύρο χρώμα, το διοξείδιο του τιτανίου για λευκό χρώμα και το ανθρακικό ασβέστιο για αδιαφανή εμφάνιση αποτελούν σημαντικά ανόργανα φυσικά χρωστικά. Αυτά τα χρωστικά χρησιμοποιούνται στην ζαχαροπλαστική, στα ηδύποτα, στις σοκολάτες και το ψωμί [63].

Ακόμη μπορούν να εξαχθούν φυσικές χρωστικές από ζωντανούς οργανισμούς. Για παράδειγμα, ένα εκχύλισμα από ένα είδος εντόμου, γνωστό ως **κοχενίλη** (E 120), προστίθεται σκόπιμα από τον παρασκευαστή. Για αιώνες, οι Αζτέκοι, χρησιμοποιούσαν αυτά τα έντομα για τη βαφή υφασμάτων με βαθύ ερυθρό χρώμα. Εάν συνθλιφτούν 70.000 από αυτά τα έντομα, μπορεί να εξαχθεί μισό κίλο βαθυερυθρού χρώματος, που ονομάζεται **καρμινικό οξύ** (C₂₂H₂₀O₁₃).



Σχήμα 2.7. Χημική δομή του καρμινικού οξέος

Η συγκεκριμένη χρωστική είναι ασφαλής για κατάποση, έτσι βρήκε γρήγορα το δρόμο της για εφαρμογή σε μια ποικιλία τροφίμων και καλλυντικών προϊόντων που απαιτούσαν ένα ερυθρό χρώμα. Ωστόσο, η σκέψη της κατανάλωσης εντόμων είναι αδιανόητη για μερικούς ανθρώπους. Η εταιρία Starbucks χρησιμοποίησε στο παρελθόν την κοχενίλη στα προϊόντα με φράουλα που παρήγαγε και διακινούσε,

αλλά πλέον έχει αφαιρέσει αυτήν την χρωστική σε απάντηση στις καταγγελίες των πελατών [77].

Άλλο παράδειγμα αποτελούν οι σουπιές (*Sepia officinalis*) οι οποίες διαθέτουν πλούσια συμπυκνώματα πορτοκαλί-κόκκινου χρώματος στους βοηθητικούς βασικούς αδένες. Η χρωστική που διαθέτουν είναι γνωστή ως **ξανθίνη** ή σέπια-ξανθίνη, το μελάνι τους ονομάζεται και σέπια μελάνι και χρησιμοποιείται πολύ στην μαγειρική, συνήθως στην Ισπανία και την Πορτογαλία.

Το ***Monascus purpureus*** είναι μύκητας. Οι ερυθρές χρωστικές που παράγονται από αυτόν τον μύκητα χρησιμοποιούνται παραδοσιακά στις ανατολικές χώρες, ως πρόσθετα τροφίμων. Η χρήση αυτής της χρωστικής δεν έχει ακόμη ρυθμιστεί στην Ευρωπαϊκή Ένωση, τις Ηνωμένες Πολιτείες και τη Βραζιλία, τις Φιλιππίνες και την Ταϊβάν μεταξύ άλλων περιοχών. Ανατολικές χώρες όπως η Ιαπωνία, κάνουν εκτεταμένη χρήση αυτών των χρωστικών από δεκαετίες (υδατοδιαλυτές χρωστικές σε καραμέλες ή ερυθρή χρωστική για ερυθρό κρασί από ρύζι). Χρησιμοποιείται επίσης ως παράγοντας χαμηλής χοληστερόλης [78].

Πίνακας 2.1. Φυσικές χρωστικές και κοινά τρόφιμα στα οποία χρησιμοποιούνται [72]

| Χρώμα | Χρωμοφόρος ομάδα | Φυτά | Θρεπτικές ουσίες |
|-------------------|-------------------------|--|---|
| Κυανό-Ίώδες | Ανθοκυανίνη | Μελιτζάνα, βατόμουρο, μωβ λάχανο, δαμάσκηνο, σταφίδες | Λουτεΐνη, βιταμίνη C, φλαβύλιο |
| Πράσινο | Χλωροφύλλη | Αβοκάντο, αγγούρι, σπανάκι, καλαμπόκι, μπρόκολο, μπιζέλι, κολοκύθι, αγκινάρα, μαρούλι, ακτινίδιο | Λουτεΐνη, ζεαξανθίνη, βιταμίνη C, ασβέστιο, φολικό οξύ, β-καροτένιο |
| Λευκό-Μαύρο | Ανθοξανθίνη | Κουνουπίδι, μανιτάρια, πατάτα, τζίντζερ, κρεμμύδια, μπανάνα, σκόρδο, | Κάλιο, σελήνιο |
| Κίτρινο-Πορτοκαλί | Καροτενοειδή | Παπάγια, ανανά, βερίκοκο, κολοκύθα, ροδάκινο, καρότο, πορτοκάλι, καλαμπόκι | Φλαβύλιο, βιταμίνη C, κάλιο, β-καροτένιο |
| Ερυθρό | Λυκοπένιο ή ανθοκυανίνη | Cranberry, τεύτλα, καρπούζι, ντομάτα, φράουλα, ρόδι | Ελαγικό οξύ |

2.3.2. Συνθετικός χρωματισμός τροφίμων

Οι ουσίες που δεν απαντώνται στη φύση και που λαμβάνονται με χημική σύνθεση είναι γνωστές ως συνθετικές χρωστικές. Παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα έναντι των φυσικών χρωστικών και ιδιαίτερα στη βιομηχανία τροφίμων ξεπερνούν τα φυσικά χρώματα λόγω της υψηλής χρωστικής τους ικανότητας, του διαφορετικού χρωματικού τόνου, της ομοιογενούς διανομής χρωμάτων, της φωτεινότητας, της σταθερότητας και της ευκολίας εφαρμογής. Με υψηλές ιδιότητες διάλυσης νερού και λαδιού, η διάρκεια ζωής των συνθετικών χρωστικών είναι αρκετά μεγάλη. Η χημική διαλυτότητα επηρεάζει την ταξινόμηση. Τα συνθετικά χρώματα χωρίζονται σε τρεις ομάδες ανάλογα με τη διαλυτότητά τους:

- Υδατοδιαλυτά συνθετικά χρώματα
- Λιποδιαλυτά συνθετικά χρώματα
- Χρώματα λίμνης (pond dyes)

2.3.2.1. Υδατοδιαλυτά συνθετικά χρώματα

Ερυθρό Allura Red AC (E 129): Το συγκεκριμένο συνθετικό χρώμα, που γενικά είναι γνωστό ότι προέρχεται από έντομα, παράγεται στην πραγματικότητα από ανθρακόπισσα. Το Allura Red AC χρησιμοποιείται στην παραγωγή τροφίμων όπως ανθρακούχα ποτά, τσίχλες, σνακ, σάλτσες, σουπές, κρασί και κυρίως κρασί μήλου. Ενώ η Ευρωπαϊκή Ένωση επιβεβαιώνει τη χρήση της, η Δανία, το Βέλγιο, η Γαλλία, η Ελβετία, η Αυστρία, η Νορβηγία και η Σουηδία την απαγόρευσαν [79].

Αμαράνθη (E 123): Δίνει ερυθρό-καστανό χρώμα και είναι υδατοδιαλυτή. Είναι ικανή να προκαλέσει δυσανεξία, σε άτομα που είναι δυσανεκτικά σε άλατα του σαλικυλικού οξέος. Σε αρκετές χώρες η χρήση της έχει περιοριστεί ενώ το ανώτατο όριο καθημερινής λήψης εντοπίζεται στα $0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ σωματικού βάρους [80].

Λαμπρό κυανό FCF ή κυανό 2 (E 133): Εντοπίζεται στα παγωτά καθώς και σε άλλα τρόφιμα, αλλά κυρίως βρίσκει εφαρμογή στη βιομηχανία καλλυντικών. Στις επιτρεπτές συγκεντρώσεις που χρησιμοποιείται δεν παρουσιάζει παρενέργειες [79].

Ταρτραζίνη (E 102): Χρησιμοποιείται για την παραγωγή λεμονιού κίτρινου χρώματος και προστίθεται σε προϊόντα διατροφής όπως ψωμί, ποτά, δημητριακά, φιστίκια, σε είδη ζαχαροπλαστικής, κρέμα, παγωτό καθώς επίσης κονσερβοποιημένα τρόφιμα, ενώ από χημική άποψη ανήκει στα αζωχρώματα [81]. Το ανώτατο όριο καθημερινής λήψης είναι μέχρι $7.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ σωματικού βάρους.

Ερυθροσίνη (E 127): Ερυθρού χρώματος χρωστική, η οποία περιέχει ιώδιο και χρησιμοποιείται σε διάφορα τρόφιμα όπως καραμέλες, ποτά, τσίχλες. Παρουσιάζει ελάχιστες παρενέργειες στις συγκεντρώσεις που βρίσκεται στα τρόφιμα [79].

Κίτρινο της κινολίνης (E 104): Χρησιμοποιείται σε αναψυκτικά, μαρμελάδες και κονσερβοποιημένα τρόφιμα, βρώσιμο πάγο, γλυκά, καραμέλες, τουρσιά, σάλτσες και μπαχαρικά. Ενδείκνυται μέχρι $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ σωματικού βάρους [63].

Άλλα υδατοδιαλυτά συνθετικά χρώματα είναι το πράσινο S (E 142), η ινδικοτίνη (E 132), το κυανό πατεντέ V (E 131), το ερυθρό 2G (E 128), το πονσώ 4R (E 124) και η αζωρουμπίνη (E 122).

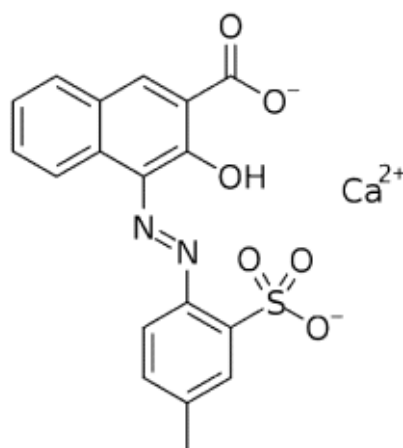
2.3.2.2. Λιποδιαλυτά συνθετικά χρώματα

Οι λιποδιαλυτές συνθετικές χρωστικές είναι διαλυτές σε έλαια ή οργανικούς διαλύτες και κατ' επέκταση αδιάλυτες στο νερό καθώς δεν περιέχουν ομάδες ικανές να σχηματίσουν άλατα, όπως συμβαίνει στις υδατοδιαλυτές χρωστικές. Η συγκεκριμένη ομάδα χρωστικών απαγορεύεται να χρησιμοποιείται για χρωματισμό τροφίμων λόγω

των τοξικών τους ιδιοτήτων. Για παράδειγμα, η χρήση της χρωστικής Penso SX που είναι διαλυτή σε έλαια και είχε χρησιμοποιηθεί για το χρωματισμό βουτύρου και μαργαρίνης απαγορεύτηκε ήδη από το 1976 [72].

2.3.2.3. Χρώματα λίμνης

Τα χρώματα λίμνης είναι μία κατηγορία χρωστικών κατάλληλη για το χρωματισμό κολυμβητικών δεξαμενών και περιλαμβάνει αρκετές χρωστικές που προσδίδουν κυανή απόχρωση στο νερό. Τα χρώματα αυτά είναι οργανικά και παράγονται με την κατακρήμνιση μιας χρωστικής σε ένα αδρανές συνδετικό υλικό ή με ένα «μέσο πήξης», συνήθως ένα μεταλλικό άλας. Αρκετά από αυτά τα χρώματα είναι αζωχρώματα. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι έχουν σουλφονικούς και μερικές φορές καρβοξυλικούς υποκαταστάτες, οι οποίοι προσδίδουν αρνητικό φορτίο στη χρωμοφόρο. Ένα παράδειγμα των χρωστικών τέτοιου τύπου είναι η **Λιθορουμπίνη BK (E 180)** που περιέχει ιόντα αργιλίου και ασβεστίου, παράγει ερυθρό χρώμα και χρησιμοποιείται ως επιφανειακό περιβλήμα σε τυριά του εμπορίου.



Σχήμα 2.8. Χημική δομή του μορίου της λιθορουμπίνης BK [82]

2.4. Οι χρωστικές από πλευράς υγείας

Διαφορετικές απόψεις προκύπτουν όταν τα πρόσθετα τροφίμων αξιολογούνται από την άποψη του κινδύνου για την υγεία. Οι περισσότεροι πιστεύουν ότι ο κανονισμός για την ασφάλεια των τροφίμων είναι ανεπαρκής για την προστασία των καταναλωτών. Οι καταναλωτές βλέπουν τη φυσικότητα ως σημαντική ιδιοκτησία και τα φυσικά τρόφιμα θεωρούνται ασφαλέστερα και ακόμη πιο υγιεινά από τα τεχνητά τρόφιμα [83]. Είναι γνωστό ότι τα παιδιά ενδιαφέρονται πάντα για τρόφιμα και ποτά με ζωντανά χρώματα. Για το λόγο αυτό, η προσθήκη ελκυστικών χρωμάτων στο φαγητό θεωρείται ότι αυξάνει τις γευστικές και ορεκτικές ιδιότητες των τροφίμων και ποτών για τους καταναλωτές. Ωστόσο, έχει υποστηριχθεί επί μακρόν ότι τα συνθετικά χρώματα τροφίμων και άλλα πρόσθετα τροφίμων έχουν αρνητικές επιπτώσεις στη

συμπεριφορά των παιδιών. Οι επιδράσεις αυτών των ουσιών μπορεί να εκδηλωθούν ως διαταραχές της συμπεριφοράς, υπερκινητικότητα και έλλειψη προσοχής που παρουσιάζουν σημαντικές ατομικές διαφορές στα παιδιά [84].

Πέντε από τις συνηθέστερες συνθετικές χρωστικές που αναφέρθηκαν ότι έχουν αρνητικές επιπτώσεις, όπως ελλειμματική προσοχή και υπερδραστηριότητα, είναι η ταρτραζίνη, το κίτρινο της κινολίνης, το ερυθρό Allura AC, το πονσώ 4R και η αζωρουμπίνη / καρμοϊζίνη. Οι ουσίες αυτές περιέχονται ιδιαίτερα σε ζαχαρούχα προϊόντα και ποτά [85]. Ειδικά το ερυθρό Allura AC μπορεί να προκαλέσει καρκίνο, χρωμοσωμική εκτροπή, αναπτυξιακή τοξικότητα, βλάβη του DNA, γονιδιοτοξικότητα, υπερκινητική συμπεριφορά στα παιδιά, νευροτοξικότητα, ψυχοτοξικότητα, αναπαραγωγική τοξικότητα [86]. Τα τελευταία χρόνια παρατηρήθηκε αύξηση στον αριθμό των αλλεργιών και του άσθματος και αυτή η αύξηση έχει συσχετιστεί με τα πρόσθετα τροφίμων, ειδικά με τις χρωστικές [87]. Σε άλλη έρευνα έχει αποδειχθεί ότι τα συνθετικά πρόσθετα τροφίμων αυξάνουν την κνίδωση και το άσθμα σε ορισμένα άτομα [88].

Εκτός από τις αρνητικές επιπτώσεις των συνθετικών χρωστικών στην υγεία, υπάρχουν επίσης χρωστικές που επηρεάζουν την υγεία με θετικό τρόπο. Η θετική σχέση μεταξύ υγείας και καροτενοειδών έχει βρεθεί με την ανακάλυψη του β-καροτένιου, σημαντική χρωστική για την προστασία του δέρματος και την κυτταρική ανάπτυξη. Το λυκοπένιο, μια φυσική χρωστική που βρίσκεται στις ντομάτες, είναι αποτελεσματική στη μείωση όλων των τύπων καρκίνου, ιδιαίτερα του κινδύνου του καρκίνου του μαστού, του προστάτη και του τραχήλου της μήτρας [65]. Έχει διαπιστωθεί ότι η κουρκουμίνη είναι ένα ισχυρό αντιοξειδωτικό, προστατεύει από την οξειδωτική βλάβη των κυτταρικών συστατικών και είναι αποτελεσματική στη θεραπεία τραυμάτων και εγκαυμάτων. Η κουρκουμίνη έχει βρεθεί ότι εμποδίζει το σχηματισμό και την εξέλιξη του καρκίνου, αυξάνει τη δραστηριότητα ορισμένων ενζύμων που ευθύνονται για την πέψη, προάγει την αποτοξίνωση του ήπατος που δρα ως αντιβακτηριακός παράγοντας και έχει ακόμη και ιδιότητες κατά του HIV [89]. Τέλος, η αντιοξειδωτική δράση των καροτενοειδών, όπως της προβιταμίνης A, προστατεύει από την οξειδωτική βλάβη και αξιολογείται θετικά για την υγεία.

Συμπεράσματα

Η κλωστοϋφαντουργία διαδραματίζει ξεχωριστό ρόλο ως πλήρως ολοκληρωμένη βιομηχανία, από τη διαχείριση ακατέργαστων πόρων έως τη διανομή τελικών προϊόντων, με σημαντική προστιθέμενη αξία που ενσωματώνεται σε κάθε φάση λειτουργίας. Όμως κάθε ενέργεια αυτής της βιομηχανίας έχει κάποιες αρνητικές περιβαλλοντικές συνέπειες. Οι υγρές επεξεργασίες απαιτούν μεγάλες ποσότητες γλυκού ύδατος. Χρησιμοποιούνται περίπου 50 έως 100 L νερού για να κατασκευαστεί 1 kg κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων και μετά το τέλος αυτής της διαδικασίας παραμένουν τεράστιες ποσότητες αποβλήτων. Η παραγωγή πολύ τοξικών χλωριωμένων οργανικών παραπροϊόντων είναι το κύριο πρόβλημα της λεύκανσης με υποχλωριώδη και χλωριώδη άλατα. Τα ζητήματα βιωσιμότητας που επηρεάζουν άμεσα τον τομέα είναι πολυάριθμα και, αντιθέτως, οι στρατηγικές για την υπέρβαση των προβλημάτων είναι σπάνιες. Ενώ όλα τα απόβλητα και οι πολυάριθμες πτητικές ενώσεις που απαντώνται στα υγρά λύματα αποτελούν απειλή για όλα τα οικοσυστήματα, η εξεύρεση βιώσιμων λύσεων που υποστηρίζουν αποδεκτές διαδικασίες στην κλωστοϋφαντουργία είναι μια τεράστια πρόκληση.

Η τεχνολογία βαφής αντιμετωπίζει ιδιαίτερα προβλήματα όταν διερευνά τις πιθανές, εφικτές και αποτελεσματικές στρατηγικές βιωσιμότητας. Η βιομηχανία χρωμάτων αποτελεί ένα βασικό στοιχείο του κόσμου της κλωστοϋφαντουργίας και της ένδυσης, ένας από τους πιο ισχυρούς και καθιερωμένους τομείς του πλανήτη και, φυσικά, απρόθυμη για αλλαγές. Οι βέλτιστες εναλλακτικές βαφικές λύσεις περιλαμβάνουν βαθύτερες γνώσεις σχετικά με τους φυσικούς πόρους, τις τεχνικές εξόρυξης, παραγωγής και εφαρμογής, τις δυνατότητες βαφής καθώς και με εκλεπτυσμένες πράσινες τεχνολογίες για την παραγωγή φυσικών χρωστικών.

Σήμερα, παράγοντες όπως η αύξηση της ποικιλίας παραγωγής τροφίμων, η ποικιλομορφία των τεχνολογικών εξελίξεων και οι αλλαγές στις συνήθειες διατροφής των καταναλωτών έχουν αυξήσει τον αριθμό των επεξεργασμένων τροφίμων. Σε πολλές χώρες, η χρήση προσθέτων στα τρόφιμα είναι υποχρεωτική για τη διασφάλιση των ποιοτικών χαρακτηριστικών των μεταποιημένων τροφίμων και την παράταση της διάρκειας ζωής τους. Τα πρόσθετα χρωματισμού που χρησιμοποιούνται στα τρόφιμα παίζουν σημαντικό ρόλο στις προτιμήσεις των καταναλωτών και προστίθενται για να προσδώσουν χρώμα στα τρόφιμα και να κερδίσουν το χρήστη. Οι χρωστικές χρησιμοποιούνται σε πολλές βιομηχανίες τροφίμων, για την παραγωγή αναψυκτικών, προϊόντων ζαχαροπλαστικής και αρτοποιίας, συντηρημένων, φυτικών και γαλακτοκομικών προϊόντων και προϊόντων κρέατος και αλιευμάτων. Η χρήση προσθέτων ουσιών αξιολογείται από την άποψη προστασίας της υγείας των καταναλωτών με βάση την περιεκτικότητά τους εντός των επιτρεπομένων ορίων και την εκπλήρωση μιας συγκεκριμένης λειτουργίας εντός του υφισταμένου νομικού πλαισίου.

Βιβλιογραφία

- 1 Bafana A, Devi S.S, Chakrabarti T. Azo dyes: past, present and the future. *Environmental Reviews* 2011, 19 350–370.
- 2 Zollinger, H. Synthesis, Properties of Organic Dyes and Pigments in Color Chemistry, *VCH Publishers*; 1987, 92–102.
- 3 Carneiro P.A, Nogueira, R.F.P., Zanoni, M.V.B. Homogeneous photodegradation of C.I. Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation, *Dyes and Pigments*, 74, 2007, 127–132.
- 4 Βασιλειάδης Α.Α., «Σημειώσεις Τεχνολογίας Βαφικής και Φινιρίσματος», 4^η έκδοση, Αθήνα, 1993.
- 5 Silveira, E., Marques, P.P., Silva, S.S., Lima-Filho, J.L., Porto, A., Tambourgi, E. Selection of Pseudomonas for Industrial Textile Dyes Decolourization, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63, 2, 2009, 230–235.
- 6 Christie R., Colour Chemistry, Cambridge, United Kingdom: The Royal Society of Chemistry, 2001.
- 7 Dos Santos A.B., Cervantes F.J., van Lier J.B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology* 2007, 98 (12) 2369–2385.
- 8 Perkins W.S. A Review of Textile Dyeing Processes. *American Association of Textile Chemists and Colorists*, 1991, 23, 8, 23–27.
- 9 Mathur, N., Bhatnagar, P., Bakre, P. Assessing mutagenicity of textile dyes from Pali (Rajasthan) using Ames bioassay, *Applied Ecology and Environmental Research* 4, 2006, 111–118.
- 10 Samanta, A.K., Agarwal, P. Application of natural dyes on textiles, *Indian Journal of Fiber & Textile Research*, 34, 2009, 384–399.
- 11 Keharia, H. Madamwar, D. Bioremediation concepts for treatment of dye containing wastewater: a review, *Indian journal of experimental biology* 41, 9, 2003, 1068–75.
- 12 Peters A.T., H.S. Freeman, Colour Chemistry, London, New York: Elsevier Applied Science; 1991.
- 13 Forgacs E., Cserháti T., Oros G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International*, 30, 7, 2004, 953–971.
- 14 Przystaś W., Zabłocka - Godlewska E., Grabińska - Sota E. Biological Removal of Azo and Triphenylmethane Dyes and Toxicity of Process By-Products, *Water, Air, & Soil Pollution*, 223,4, 2012, 1581–1592.

15 Griffiths J., *Colour and Constitution of Organic Molecules*, London: Academic Press; 1976.

16 https://en.wikipedia.org/wiki/Color_wheel

17 Billmeyer F.W., Saltzman J.M., *Principles of Colour Technology*. New York: Wiley, 1981.

18 Βάρβογλης, Α., *Χημεία Οργανικών Ενώσεων*, Εκδόσεις Παρατηρητής, Θεσσαλονίκη, 1991.

19 Moore S.B., Ausley L.W. Systems thinking and green chemistry in the textile industry: concepts, technologies and benefits. *Journal of Cleaner Production*, 12, 2004, 585–601.

20 <http://www.pburch.net/dyeing/dispersedyes.shtml>

21 Guaratini C.C.I., Zanoni M.V.B. Textile dyes, *Química Nova*, 23, 1, 2001, 71–78.

22 Reddy S.S., Kotaiah B., Reddy N.S.P. Color pollution control in textile dyeing industry effluents using tannery sludge derived activated carbon, *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 22, 3, 2008, 369–378.

23 Alcantara M.R., Daltin D.A. Química do processamento têxtil, *Química Nova*, 19, 3, 1996, 320–330.

24 Hubbe M.A., Beck K.R., O'Neal W.G., Sharma Y.C. Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems: A review. 2. Dyes, *BioResources*, 7, 2, 2012, 2592–2687.

25 Vassileva V., Valcheva E., Zheleva Z. The kinetic model of reactive dye fixation on cotton fibers. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 43, 3, 2008, 323–326.

26 Candlin J., *Polymers. Dyestuffs in the Chemical Industry*. London: Chapman & Hall; 1994.

27 Pang K., Kotek R., Tonelli A. Review of conventional and novel polymerization processes for polyesters. *Progress in Polymer Science*, 31, 11, 2006, 1009–1037.

28 Saxena, S., Raja, A.S.M., Arputharaj, A. Challenges in sustainable wet processing of textiles. In S. Muthu (Ed.), *Textiles and clothing sustainability* (43–79). Singapore: Springer, 2017.

29 Uqaili, M.A., Harijan, K. *Energy, environment and sustainable development*. Springer Science and Business Media, 2011.

30 Mansour, H. B., Corroler, D., Barillier, D., Ghedira, K., Chekir, L., Mosrati, R. Evaluation of genotoxicity and pro-oxidant effect of the azo dyes: Acids yellow 17,

violet 7 and orange 52, and of their degradation products by *Pseudomonas putida* mt-2. *Food and Chemical Toxicology*, 45, 9, 2007, 1670–1677.

31 Khataee, A.R., Zarei, M., Pourhassan, M. Bioremediation of malachite green from contaminated water by three microalgae: Neural network modeling. *Clean–Soil, Air, Water*, 38, 1, 2010, 96–103.

32 Pang, Y. L., & Abdullah, A. Z. Current status of textile industry wastewater management and research progress in Malaysia: A review. *Clean–Soil, Air, Water*, 41, 8, 2013, 751–764.

33 Mathur, N., Bhatnagar, P., Sharma, P. Review of the mutagenicity of textile dye products. *Universal Journal of Environmental Research & Technology*, 2, 2, 2012, 1–18.

34 Hu, T.L., Ko, W.L. Adsorption of reactive dyes by biomass, in: Proceedings of the 17th Conference on Wastewater Treatment Technology, China, 1992.

35 Hu, T.L. Decolorization of reactive azo dyes by transformation of *Pseudomonas luteola*, *Bioresource Technology* 49, 1994, 47–51.

36 Ghoreishi, S.M., Haghghi, R. Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent. *Chem. Eng. J.* 95, 2003, 163–169.

37 Doble M., Kumar A., Biotreatment of industrial effluents, Elsevier Butterworth–Heinemann, Elsevier Inc, 2005.

38 Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology*, 77,3, 2001, 247–255.

39 Crini, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, *Bioresource Technology*, 97, 9, 2006, 1061–1085.

40 Forgacs, E., Cserhdti, T., Oros, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International*, 30, 2004, 953–971.

41 Nidheesh, P.V., Zhou, M., Oturan, M.A. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes, *Chemosphere*, 197, 2018, 210–227.

42 Banat F., Qiblawey H. Membrane desalination driven by solar energy. In: Solar desalination for the 21st century, 2007, 271–291.

43 Zhang, S.J., Yu, H.Q., Li, Q.R. Radiolytic degradation of Acid Orange 7: a mechanistic study, *Chemosphere*, 61, 7, 2005, 1003–1011.

-
- 44** Dutta, K., Mukhopadhyay, S., Bhattacharjee, S., Chaudhuri, B. Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction, *Journal of Hazardous Materials*, 1184, 2001, 57–71.
- 45** Mohamed, M.M., Al-E-saimi, M.M. Characterization, adsorption and photocatalytic activity of vanadium-doped TiO₂ and sulfated TiO₂ (rutile) catalysts: Degradation of methylene blue dye, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 255, 2006, 53–61.
- 46** Gosetti, F., Gianotti, V., Mazzucco, E., Polati, S., Gennaro, M.C. Sunlight induced degradation of E133 in a commercial beverage, *Dyes and Pigments*, 74, 2007, 424–432.
- 47** Karkmaz, M., Puzenat, E., Guillard, C., Herrmann, J.M. Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth, *Applied Catalysis B, Environmental*, 51, 2004, 183–194.
- 48** Rajkumar, D., Song, B.J., Kim, J.G. Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds, *Dyes and Pigments* 72, 1, 2007, 1–7.
- 49** Camecselle, C., Pazos, M., Sanroman, M.A. Selection of an electrolyte to enhance the electrochemical decolourisation of indigo. Optimisation and scale-up, *Chemosphere*, 60, 2005, 1080–1086.
- 50** Matsumoto, H., Nakamura, Y., Iida, H., Ito, K., Ohguro, H. Comparative assessment of distribution of blackcurrant anthocyanins in rabbit and rat ocular tissues, *Experimental Eye Research*, 83, 2006, 348–356.
- 51** Ferreira-Leitão, V.S., da Silva, J.G., Bon, E.P.S. Methylene blue and azure B oxidation by horseradish peroxidase: a comparative evaluation of class II and class III peroxidases, *Applied Catalysis B, Environmental*, 42, 2003, 213–221.
- 52** FitzGerald, S.W., Bishop, P. L. Two stage anaerobic/aerobic treatment of sulfonated azo dyes, *Journal of Environmental Science and Health . Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology*, 30, 1995, 1251–1276.
- 53** Itoh, K., Kitade, Y., Kobayashi, S., Nakanishi, M., Yatome, C. Demethylation of Acridine Orange by *Arthrobacter globiformis*, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 60, 5, 1998, 781–785.
- 54** Chao, W. L., Lee, S. L. Decoloration of azo dyes by three whiterot fungi: influence of carbon source, *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 10, 5, 1994, 556–559.
- 55** Lin, S.H., Chen, M.L. Purification of textile wastewater effluents by a combined Fenton process and the ion exchange. *Desalination*, 109, 1, 1997, 121–130.

56 Mozia, S. Photocatalytic membrane reactor (PMRs) in water and wastewater treatment. A review. *Separation and Purification Technology*, 73, 2, 2010, 71–91.

57 Geoffrey J., Morgan N.J., eds., *Adding Value: Brands and Marketing in Food and Drink*, New York, 1994.

58 Burrows, A. Palette of Our Palates: A Brief History of Food Coloring and Its Regulation, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 8, 4, 2009, 394–408.

59 Walford J., Historical Development of Food Coloration, in Walford, J. *Developments in Food Colours*, Applied Science, London, 1980.

60 Hisano, A. The Rise of Synthetic Colors in the American Food Industry, 1870–1940, *Business History Review*, 90, 3, 2016, 483–504.

61 FDA. Food and Drug Administration, & US Department of Health and Human Services. Food ingredients and colors. International Food Information Council (IFIC) and US Food and Drug Administration. 2010.

62 Codex Alimentarius, https://en.wikipedia.org/wiki/Codex_Alimentarius

63 Food and Agricultural Organization (FAO). Guidelines for the Simple Evaluation of Dietary Exposure to Food Additives CaC/GL 3-1989. Adopted 1989. Revision 2014 (formerly Guidelines for the Simple Evaluation of Food Additive Intake). Codex Alimentarius International Food Standards, 2014.

64 Emerton V., Choi E., *Essential guide to food additives*. 4th ed. Cambridge UK, Leatherhead Publishing, 2008.

65 Chaudhary, N.K. Food additives, *BIBECHANA*, 6, 2010, 22–26.

66 Downham, A., Collins, P. Colouring our foods in the last and next millennium. *International Journal of Food Science and Technology*, 35, 2000, 5–22.

67 Rohrig, B. The Chemistry of Food Colorings, *ChemMatters, ACS*, 7, 2015.

68 MacDonald M., Project Profile on Natural Food Colors Marigold, Annatto, iNDEXTb, 2000.

69 Nielsen S.R., Holst S., Developments in natural colorings, in MacDougall D.B., *Colour in food improving quality*. Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC. Cambridge England, 2002.

70 Chengaiah B., Mallikarjuna R. K., Kumar, K.M., Alagusundaram, M., Madhusudhana, C.C. Medicinal importance of natural dyes – a review, *International Journal of PharmTech Research*, 2, 1, 2010, 144.

-
- 71 <https://en.wikipedia.org/wiki/Chlorophyll>
- 72 Lakshmi, G.C. Food coloring: the Natural way. *Research Journal of Chemical Sciences*.4, 2, 2014, 87–96.
- 73 Sowbhagya, H. B., Chitra, V. N. Extraction of flavorings and colorants from plant materials, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 50, 2, 2010, 146.
- 74 PubChem, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Lutein>
- 75 Downham, A., Collins, P. Coloring of our foods in last and next millennium, *International Journal of Food Science & Technology*, 35, 1, 2001.
- 76 EFSA Panel on Food Additives and Nutrient Sources added to Food, Scientific Opinion on the re-evaluation of vegetable carbon (E 153) as a food additive, *EFSA Journal*, 10, 4, 2012, 2592.
- 77 <https://money.cnn.com/2012/04/19/news/companies/starbucks-bugs/index.htm>
- 78 Erdogrul, O., Azirak, S. Review on the studies of red yeast rice (*Monascus purpurius*). *Turkish Electronic Journal of Biotechnology*, 2, 37, 2004.
- 79 Pandey, R.M., Upadhyay, S.K. Food additive. www.intechopen.com. 5, 2012, 1–31.
- 80 <http://www.food-info.net/gr>
- 81 Αργυράκος Γ., Τα πρόσθετα των τροφίμων, Εκδόσεις Ελίκρανον, Αθήνα; 2011.
- 82 https://en.wikipedia.org/wiki/Lithol_Rubine_BK
- 83 Bearth, A., Cousin, M.E., Siegrist, M. The consumer's perception of artificial food additives: influences on acceptance, risk and benefit perceptions. *Food Quality and Preference*, 38, 14, 2014, 14–23.
- 84 Larsen, J.C. Legal and illegal colors. *Trends in Food Science & Technology*, 19, 1, 2008, S64-S69.
- 85 Martins, N., Roriz, C.L., Morales, P., Barros, L., Ferreira I.C.F.R. Food colorants: challenges, opportunities and current desires of agro-industries to ensure consumer expectations and regulatory practices. *Trends in Food Science & Technology*, 52, 2016, 1–15.
- 86 Sabnis R.W., Pfizer I., Madison N.J., Biological dyes and stains, synthesis and industrial applications. Wiley Publication. Canada, 2010.
- 87 Amchova, P., Kotolova, H., Ruda-Kucerova, J. Health safety issues of synthetic food colorants. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 73, 3, 2015, 914–922.

88 Pollock, I., Warner, J.O. Effect of artificial food colors on childhood behavior archives of disease in childhood, *Archives of Disease in Childhood*, 65, 1, 1990,65–74.

89 Beaglehole, R., Bonita, R., Maqunsson, R. Global cancer prevention: an important pathway to global health and development. *Sydney Law School Legal Studies Research Paper*, 11, 77, 2011, 1–29.