

**Μελέτη της μετανάστευσης μονομερούς στυρενίου
από υλικά που προορίζονται για τρόφιμα, για τον έλεγχο
της έκθεσης των καταναλωτών σε τοξικούς και
καρκινογόνους παράγοντες**

ΕΡΓΟ 20Ε.2.16

**Β' ΧΗΜΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΑΘΗΝΩΝ
ΓΕΝΙΚΗ ΔΙΕΥΘΥΝΣΗ ΓΕΝΙΚΟΥ ΧΗΜΕΙΟΥ ΤΟΥ ΚΡΑΤΟΥΣ**



ΑΑΔΕ

Ανεξάρτητη Αρχή
Δημοσίων Εσόδων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το στυρένιο είναι μονομερές από το οποίο παράγονται το πολυστυρένιο και τα συμπολυμερή του στυρενίου που χρησιμοποιούνται ευρέως στον τομέα των υλικών και αντικειμένων σε επαφή με τρόφιμα (ΥΑΕΤ). Ο Διεθνής Οργανισμός Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC) σε μονογραφία που δημοσιεύτηκε το 2019 ταξινόμησε το στυρένιο ως καρκινογόνο κατηγορίας 2Α (πιθανώς καρκινογόνο για τον άνθρωπο), με βάση στοιχεία από την ανθρώπινη έκθεση δια της εισπνοής σε επαγγελματικούς χώρους. Λόγω της σημασίας των νέων επιστημονικών δεδομένων, η Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων (EFSA) πρόκειται να προβεί στην αξιολόγηση του κινδύνου που σχετίζεται με τη χρήση στυρενίου σε ΥΑΕΤ. Επί του παρόντος, ωστόσο, η ενωσιακή νομοθεσία για τα πλαστικά ΥΑΕΤ δεν προβλέπει για το στυρένιο όριο ειδικής μετανάστευσης στα τρόφιμα.

Σε αυτό το πλαίσιο, αντικείμενο της παρούσας μελέτης είναι ο έλεγχος των επιπέδων μετανάστευσης του στυρενίου από ΥΑΕΤ που κυκλοφορούν στην ελληνική αγορά, με στόχο την εκτίμηση της έκθεσης των καταναλωτών. Σε πρώτο στάδιο, αναπτύχθηκε μέθοδος για την ταυτοποίηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό του στυρενίου σε τρόφιμα. Η μέθοδος συνδυάζει την τεχνική της μικροεκχύλισης στερεής φάσης από την υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος με τη χρήση συστήματος συζευγμένης αέριας χρωματογραφίας διαδοχικής φασματομετρίας μάζας (SPME/GC-MS-MS). Τα στοιχεία επικύρωσης της μεθόδου σε διαφορετικά τρόφιμα έδειξαν ότι η μέθοδος διαθέτει υψηλή ακρίβεια και ευαισθησία και συνεπώς είναι κατάλληλη για τη σκοπούμενη χρήση, αλλά και για την εφαρμογή της σε αναλύσεις που διενεργούνται στο πλαίσιο του επισήμου ελέγχου υλικών σε επαφή με τρόφιμα (η μέση ανάκτηση της μεθόδου κυμάνθηκε από 90 έως 116 % με σχετική τυπική απόκλιση ≤ 11 %).

Στο επόμενο στάδιο, προσδιορίστηκαν τα επίπεδα στυρενίου σε 23 δείγματα τροφίμων συσκευασμένων σε πολυστυρένιο (γαλακτοκομικά προϊόντα, επιδόρπια ψυγείου, λαχανικά και προϊόντα λαχανικών, καθώς και προϊόντα κρέατος). Επίσης, εκτιμήθηκαν τα επίπεδα μετανάστευσης του στυρενίου από 14, συνολικά, δείγματα από επιτραπέζια είδη ή είδη κουζίνας από πολυστυρένιο, σε διάφορα τρόφιμα (νερό, γάλα, τυρί ή κρέμα), μέσω της διενέργειας δοκιμών μετανάστευσης. Η συγκέντρωση του στυρενίου στα εξετασθέντα δείγματα τροφίμων και στα τρόφιμα που ήρθαν σε επαφή με αντικείμενα από πολυστυρένιο μέσω δοκιμών μετανάστευσης, κυμάνθηκε από 0,4 έως 160 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Η υψηλότερη συγκέντρωση στυρενίου στα εξετασθέντα τρόφιμα εντοπίστηκε σε παρασκεύασμα κρέατος συσκευασμένο σε δίσκο από αφρώδες PS. Τα γαλακτοκομικά προϊόντα και επιδόρπια που συσκευάζονται σε κύπελλα από πολυστυρένιο, συμβάλλουν σημαντικά στην έκθεση των καταναλωτών σε στυρένιο μέσω της διατροφής, καθώς το 56 % των προϊόντων της κατηγορίας αυτής βρέθηκε να έχει συγκέντρωση στυρενίου μεγαλύτερη από 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$, ενώ υψηλά επίπεδα στυρενίου βρέθηκαν και σε γαλακτοκομικά προϊόντα για παιδιά. Σημαντική συμβολή στην έκθεση των καταναλωτών σε στυρένιο φαίνεται να έχει επίσης η χρήση επιτραπέζιων ειδών μιας χρήσης από πολυστυρένιο σε εφαρμογές που συνδυάζουν επαφή εν θερμώ με υγρά τρόφιμα, ιδίως τρόφιμα που είναι σε μορφή γαλακτώματος. Το υψηλότερο επίπεδο μετανάστευσης, 89 $\mu\text{g}/\text{kg}$, από επιτραπέζια είδη και είδη κουζίνας παρατηρήθηκε κατά την πλήρωση ποτηριών μιας χρήσης από αφρώδες PS με γάλα στους 70°C επί 2 ώρες.

Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης υποδεικνύουν ότι σε εφαρμογή της αρχής της προφύλαξης θα πρέπει να περιοριστεί η έκθεση των καταναλωτών και ιδιαίτερα των παιδιών σε στυρένιο μέσω της διατροφής.

ABSTRACT

Styrene is the monomer used for the manufacture of the homopolymer polystyrene and styrenic copolymers which are widely used in the field of food contact materials and articles (FCMs). The International Agency for Research on Cancer (IARC) in a monograph published in 2019 classified styrene as a category 2A carcinogen (possibly carcinogenic to humans), based on data from human exposure in workplaces via inhalation. Due to the importance of the new scientific data, the European Food Safety Authority (EFSA) will carry out an assessment of the risk associated with the use of styrene in FCMs. At present, EU legislation on plastic FCMs does not provide for a specific migration limit for styrene.

In this context, the object of the present study is to evaluate the migration levels of styrene from FCMs collected from the Greek market, with the aim of assessing consumer exposure. In the first stage, a method was developed for the identification and quantification of styrene in foodstuffs. The method uses the technique of solid phase microextraction from the headspace of the sample in combination with tandem mass spectrometry (SPME/GC-MS-MS). The validation data obtained in different food substrates showed that the method is accurate and sensitive and thus suitable for its intended use, and also for its application for the official control of FCMs (mean recovery ranged from 90 to 116 % with a relative standard deviation of $\leq 11\%$).

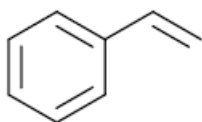
At the next stage, 23 food samples packaged in polystyrene were analysed for styrene (dairy products, desserts, vegetables and vegetable products, as well as meat products). The levels of styrene migrating from 14, in total, samples of tableware or kitchenware articles made of polystyrene, into various foods (water, milk, cheese or cream), were also estimated through the conduct of the migration tests. Overall, styrene concentrations in the packaged foods tested and in the foods that came into contact with polystyrene FCMs during the migration tests, ranged from 0,4 to 160 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The highest concentration of styrene in the foods tested was found in a meat product in a foam PS tray. Dairy products and desserts packaged in polystyrene cups may contribute significantly to consumer dietary exposure to styrene, as 56% of these products were found to have a styrene concentration greater than 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$, while high levels of styrene were also found in dairy products for children. The use of disposable polystyrene tableware in applications that combine hot contact with liquid foods, especially in emulsion, also seems to make a significant contribution to consumer exposure to styrene. The highest level of migration, 89,2 $\mu\text{g} / \text{kg}$, from tableware and kitchen utensils was observed when disposable cups made from foam PS were filled with milk at 70 °C for 2 hours.

The data of the present study indicate that consumers', and particularly children's, exposure to styrene should be minimised on a precautionary basis.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το στυρένιο είναι ένα από τα πιο σημαντικά μονομερή για την παραγωγή πλαστικών που χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Η παγκόσμια αγορά στυρενίου εκτιμάται ότι έφτασε τα 43,3 δισ. δολάρια το 2019¹ με περισσότερες από 15.000 βιομηχανικές μονάδες σε πολλές χώρες να παράγουν ή να χρησιμοποιούν στυρένιο για την κατασκευή πολυμερών προϊόντων. Σύμφωνα με τα επίσημα δεδομένα του European Chemicals Agency (ECHA), το στυρένιο παράγεται ή / και εισάγεται στον Ευρωπαϊκό Οικονομικό Χώρο (ΕΟΧ) με ρυθμό > 1 εκατομμυρίου τόνων ετησίως².

Το ομοπολυμερές πολυστυρένιο (PS) είναι ένα άχρωμο, σκληρό πλαστικό χωρίς μεγάλη ευελιξία. Η παραγωγή αντικειμένων από PS γίνεται με τη διεργασία της θερμοδιαμόρφωσης, ή μέσω της έγχυσης τηγμένου πολυμερούς σε καλούπια ώστε να πάρει το σχήμα του επιθυμητού αντικειμένου. Με τη διασπορά αερίου, όπως το CO₂, στη μάζα του πολυμερούς παράγεται το αφρώδες PS που έχει θερμομονωτικές ιδιότητες. Συμπολυμερισμός στυρενίου με άλλα μονομερή προσδίδει στο τελικό υλικό ιδιαίτερες ιδιότητες όπως αντοχή και ελαστικότητα. Παραδείγματα συμπολυμερών είναι οι ρητίνες ακρυλονιτριλίου-βουταδιενίου-στυρενίου (ABS) και στυρενίου-ακρυλονιτριλίου (SAN), το λατέξ ή καουτσούκ στυρενίου-βουταδιενίου (SBR) και οι ακόρεστες πολυεστερικές ρητίνες.



Σχήμα 1. Δομή στυρενίου (CAS No : 100-42-5, Αρ. FCM: 193)

Στον τομέα των υλικών σε επαφή με τρόφιμα, τα ομοπολυμερή PS και τα στυρενικά συμπολυμερή χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μιας ποικιλίας υλικών και αντικειμένων που προορίζονται είτε για μία χρήση (π.χ. συσκευασία τροφίμων) είτε για επαναλαμβανόμενη χρήση (π.χ. διαφανή άθραυστα δοχεία). Αυτά τα υλικά και αντικείμενα χρησιμοποιούνται με τη σειρά τους σε επαφή με πολλές διαφορετικές κατηγορίες τροφίμων. Παραδείγματα είναι:

- είδη συσκευασίας, όπως κύπελλα για τη συσκευασία γαλακτοκομικών προϊόντων, δισκάκια για μπισκότα, καλαθάκια για φρούτα και λαχανικά
- φύλλα και μεμβράνες για επιτραπέζια είδη, όπως ποτήρια μιας χρήσης
- επαναχρησιμοποιήσιμα είδη κουζίνας όπως περιέκτες αποθήκευσης τροφίμων
- είδη μίας χρήσης κατασκευασμένα από αφρώδες PS για ζεστά ροφήματα, όπως καφές ή τσάι, ή για τη διάθεση τροφίμων σε πακέτο (take away),
- δίσκοι από διογκωμένο αφρώδες PS για τη συσκευασία κρέατος, πουλερικών, τυριών, φρούτων και λαχανικών
- φορητά ψυγεία για τρόφιμα ή ποτά, κατασκευασμένα από αφρώδες PS.

¹ <https://www.thebusinessresearchcompany.com/report/styrene-global-market-report>

² ECHA. Styrene. Helsinki, Finland: European Chemicals Agency. Available from: <https://echa.europa.eu/el/substance-information/-/substanceinfo/100.002.592>.

- συσκευές κουζίνας και μέρη μηχανών κατασκευασμένα από συμπολυμερή PS με βουταδιένιο.

Ο Κανονισμός (ΕΕ) αρ. 10/2011 για τα πλαστικά που προορίζονται να έρθουν σε επαφή με τρόφιμα, δεν προβλέπει όριο ειδικής μετανάστευσης για το στυρένιο, το οποίο περιλαμβάνεται στη λίστα των εγκεκριμένων μονομερών με αρ. FCM: 193 (Σχήμα 1). Επί του παρόντος, ο μόνος περιορισμός που υφίσταται στη νομοθεσία, όσον αφορά τη μετανάστευση του στυρενίου στα τρόφιμα, είναι έμμεσος και συνδέεται με την αρνητική επίπτωση που έχει η παρουσία του στυρενίου στις οργανοληπτικές ιδιότητες των τροφίμων, καθώς τα αναφερόμενα όρια οσμής και γεύσης του κυμαίνονται από 4 έως 6.000 µg/kg, ανάλογα με είδος του τροφίμου. Σύμφωνα με το άρθρο 3 του Κανονισμού (ΕΚ) 1935/2004 που αποτελεί τον Κανονισμό-πλαίσιο και θέτει τις γενικές απαιτήσεις για όλα τα υλικά και αντικείμενα σε επαφή με τρόφιμα, η μετανάστευση συστατικών από υλικά και αντικείμενα σε επαφή με τρόφιμα δεν πρέπει να προκαλεί επιδείνωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του τροφίμου.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το στυρένιο ήταν μεταξύ των 451 ουσιών του Κανονισμού (ΕΕ) αρ. 10/2011 που καλύπτονταν από το γενικευμένο όριο ειδικής μετανάστευσης (Generic SML) των 60 mg/kg τροφίμου. Το όριο αυτό ίσχυε έως το 2016, οπότε απαλείφθηκε διότι δεν είχε βασιστεί σε τοξικολογικά κριτήρια, με την τροποποίηση που επήλθε με τον Κανονισμό (ΕΕ) 2016/1416. Η επιστημονική ομάδα της Ευρωπαϊκής Αρχής για την Ασφάλεια των Τροφίμων (EFSA) για τα υλικά σε επαφή με τρόφιμα, τα ένζυμα και τα βοηθήματα επεξεργασίας (CEP) που κλήθηκε να επανεξετάσει τις ουσίες αυτές κατέταξε το στυρένιο μεταξύ των 3 ουσιών των οποίων η επανεξέταση είναι υψηλής προτεραιότητας, βάσει των διαθέσιμων τοξικολογικών δεδομένων³.

Ο Διεθνής Οργανισμός Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC) σε πρόσφατη μονογραφία του⁴ ταξινόμησε το στυρένιο ως «πιθανώς καρκινογόνο για τον άνθρωπο» (κατηγορία 2A), καθώς έκρινε ότι υπάρχουν «περιορισμένες αποδείξεις» ανάπτυξης καρκίνου στον άνθρωπο από τα δεδομένα ανθρώπινης έκθεσης και «επαρκείς αποδείξεις» από μελέτες που έγιναν σε πειραματόζωα. Για τον χαρακτηρισμό του κινδύνου (hazard identification) που σχετίζεται με το στυρένιο, ο IARC βασίστηκε σε μελέτες για την ανθρώπινη έκθεση σε υψηλές δόσεις μέσω της εισπνοής (επαγγελματική έκθεση) καθώς και σε μελέτες που έγιναν σε πειραματόζωα, που αφορούν επίσης κυρίως την έκθεσή τους μέσω της εισπνοής.

³ EFSA CEP Panel (EFSA Panel on Food Contact Materials, Enzymes and Processing Aids), Silano V, Barat Baviera JM, Bolognesi C, Chesson A, Cocconcelli PS, Crebelli R, Gott DM, Grob K, Lambre C, Lampi E, Mengelers M, Mortensen A, Steffensen I-L, Tlustos C, Van Loveren H, Vernis L, Zorn H, Benfenati E, Castle L, Di Consiglio E, Franz R, Hellwig N, Milana MR, Pfaff K, Civitella C, Lioupis A, Pizzo F and Riviere G, 2020. Scientific Opinion on the review and priority setting for substances that are listed without a specific migration limit in Table 1 of Annex 1 of Regulation 10/2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food. EFSA Journal 2020;18(6):6124, 104 pp. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2020.6124>

⁴ IARC (International Agency for Research on Cancer), 2019. Styrene, styrene-7,8-oxide, and quinoline. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 121, 83–341, Lyon, France.

Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή ζήτησε από την EFSA να αξιολογήσει τα συμπεράσματα της ταξινόμησης αυτής σε σχέση με την ασφάλεια του στυρενίου για χρήση σε πλαστικά υλικά για επαφή με τρόφιμα. Η ομάδα CEP της EFSA στη σχετική αξιολόγησή της που δημοσιεύτηκε το 2020 επεσήμανε⁵ ότι τα συμπεράσματα του IARC δεν μπορούν να εφαρμοστούν άμεσα για την αξιολόγηση του κινδύνου όσον αφορά την έκθεση των καταναλωτών σε στυρένιο μέσω της διατροφής, αλλά ταυτόχρονα δεν μπορεί να αποκλειστεί κάθε ανησυχία για τη γονιδοτοξικότητα του στυρενίου μέσω και αυτής της οδού έκθεσης, με βάση τα στοιχεία που παρέχονται στη μονογραφία του IARC και τα δεδομένα που υποβλήθηκαν από τη βιομηχανία.

Η μετανάστευση του στυρενίου σε τρόφιμα συσκευασμένα σε πολυστυρενικά πλαστικά, σύμφωνα με τα διαθέσιμα στην EFSA δεδομένα, είναι συνήθως χαμηλότερη από 10 µg/kg για την πλειονότητα των τροφίμων, αλλά έχουν αναφερθεί τιμές μετανάστευσης έως 230 µg/kg². Η μετανάστευση τείνει να είναι υψηλή σε λιπαρά τρόφιμα ή/και σε υψηλές αναλογίες επιφάνειας του υλικού συσκευασίας προς τον όγκο του τροφίμου. Η διατροφική έκθεση των καταναλωτών σε στυρένιο που μεταναστεύει από πλαστικά που το περιέχουν, εκτιμήθηκε από την EFSA να είναι της τάξης των 0,1 µg/kg σωματικού βάρους (bw) ανά ημέρα, ανάλογη με την εκτιμώμενη έκθεση λόγω της φυσικής παρουσίας του στυρενίου στα τρόφιμα. Η συνολική διατροφική έκθεση του γενικού πληθυσμού σε στυρένιο που προέρχεται από τα συστατικά του τροφίμου και σε αυτό που μεταναστεύει από πλαστικά είναι παρόμοια ή χαμηλότερη από την έκθεση μέσω της εισπνοής. Λαμβάνοντας υπόψη τα δεδομένα ανθρώπινης έκθεσης, η επιστημονική ομάδα της EFSA κατέληξε στο συμπέρασμα ότι για την αξιολόγηση της ασφάλειας της χρήσης στυρενίου σε υλικά και αντικείμενα σε επαφή με τρόφιμα απαιτείται συστηματική ανασκόπηση των δεδομένων γονιδοτοξικότητας και των μηχανιστικών και συγκριτικών τοξικοκινητικών μελετών, καθώς και ανάλυση των διαφορών μεταξύ των ειδών (ανθρώπου και πειραματόζωων). Η γνωμοδότηση αυτή της EFSA αναμένεται να οδηγήσει την Ευρωπαϊκή Επιτροπή να αναζητήσει περισσότερα δεδομένα για την έκθεση του ευρωπαϊκού πληθυσμού στο στυρένιο από τη διατροφή, τις δυνατότητες ελέγχου της μετανάστευσης στυρενίου από τα εργαστήρια επισήμου ελέγχου, καθώς και για τις επιπτώσεις από την υιοθέτηση νέων μέτρων (όπως η θέσπιση χαμηλού ορίου μετανάστευσης για το στυρένιο) στην αγορά.

Για να ανταποκριθεί άμεσα στα αιτήματα αυτά, το εργαστήριό μας εκπόνησε μελέτη με στόχους:

1. Να αναπτύξει κατάλληλη μέθοδο (αξιόπιστη, επαναλήψιμη και με χαμηλό όριο ανίχνευσης) για τον προσδιορισμό του στυρενίου σε τρόφιμα.

⁵ EFSA Panel on Food Contact Materials, Enzymes and Processing Aids (CEP), Silano V, Barat Baviera JM, Bolognesi C, Chesson A, Cocconcelli PS, Crebelli R, Gott DM, Grob K, Lambre C, Lampi E, Mengelers M, Mortensen A, Steffensen I-L, Tlustos C, Van Loveren H, Vernis L, Zorn H, Castle L, Di Consiglio E, Franz R, Hellwig N, Milana MR, Pfaff K, Carfi M, Van Haver E and Riviere G, 2020. Scientific Opinion on the assessment of the impact of the IARC Monograph Vol. 121 on the safety of the substance styrene (FCM No 193) for its use in plastic food contact materials. EFSA Journal 2020;18(10):6247, 23 pp. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2020.6247>

2. Να εκτιμήσει την κατάσταση της ελληνικής αγοράς και τη σχετική έκθεση του πληθυσμού της χώρας μας στο στυρένιο μέσω της διατροφής.

3. Να αξιολογήσει τον κίνδυνο από τα προϊόντα που βρίσκονται στην ελληνική αγορά ώστε να προτείνει κατάλληλα μέτρα και ελέγχους βασισμένα στην αξιολόγηση αυτή.

Η παρούσα μελέτη εντάσσεται με κωδικό έργου 20Ε.2.16 στον στρατηγικό στόχο 2, Άξονας 2 «Προστασία δημόσιας υγείας και περιβάλλοντος» του επιχειρησιακού σχεδιασμού της ΑΑΔΕ για το 2020.

2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

2.1 Δειγματοληψία

Συνολικά εξετάστηκαν 37 δείγματα, εκ των οποίων 23 δείγματα τροφίμων συσκευασμένων σε PS και 14 επιτραπέζια είδη ή είδη κουζίνας από PS. Η δειγματοληψία των 33 δειγμάτων έγινε από τέσσερα σούπερ μάρκετ της Αττικής που διαθέτουν υποκαταστήματα σε όλη την Ελλάδα (Σκλαβενίτης, ΑΒ, Μέτρο, LIDL). Τέσσερα επιπλέον δείγματα συσκευασμένων γαλακτοκομικών προϊόντων ελήφθησαν από κεντρικό ζαχαροπλαστείο/γαλακτοπωλείο της Αθήνας.

2.2 Προκατεργασία δειγμάτων συσκευασμένων τροφίμων – Δοκιμές μετανάστευσης

Συσκευασμένα τρόφιμα

Τα δείγματα των συσκευασμένων τροφίμων πριν την ημερομηνία λήξης τους και αμέσως μετά το άνοιγμα της συσκευασίας τους, ομογενοποιήθηκαν για την παραλαβή αντιπροσωπευτικού υποδείγματος προς ανάλυση. Για τα προϊόντα κρέατος χρησιμοποιήθηκε ομογενοποιητής ultra turrax. Ορισμένα τρόφιμα που καταναλώνονται μόνο μετά από θερμική επεξεργασία, αναλύθηκαν τόσο πριν όσο και μετά από το μαγείρεμά τους.

Δοκιμές ειδικής μετανάστευσης από αντικείμενα που δεν έχουν έρθει ακόμη σε επαφή με τρόφιμα

Τα δείγματα από επιτραπέζια είδη ή είδη κουζίνας υποβλήθηκαν σε δοκιμές μετανάστευσης με νερό ή/και γαλακτοκομικά προϊόντα (γάλα, τυρί, κρέμα). Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν όπως περιγράφεται σε τυποποιημένη οδηγία που έχει καταρτιστεί από το εργαστήριο (ΟΔΗ 13 02 5.04 03 «Διεξαγωγή Δοκιμής Μετανάστευσης») στο πλαίσιο της διαπίστευσής του στη διενέργεια δοκιμών μετανάστευσης κατά ISO 17025. Για την επιλογή των συνθηκών της δοκιμής, όσον αφορά τη θερμοκρασία και τον χρόνο επαφής έκαστου αντικειμένου με το τρόφιμο, εφαρμόστηκαν οι κανόνες που καθορίζονται στο Παράρτημα V, Κεφάλαιο 2, του Καν. (ΕΕ) 10/2011, όπως έχει τροποποιηθεί και ισχύει.

2.2 Αναλυτική μεθοδολογία

Υλικά και αντιδραστήρια

Στις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε μεθανόλη HPLC grade και υπερκαθαρό νερό (18,2 ΜΩ·cm) από συσκευή καθαρισμού ELGA. Το χλωριούχο νάτριο (NaCl), Suprapur, ήταν από την Merck. Το πρότυπο στυρενίου (CAS No: 100-42-5), καθαρότητας $\geq 99\%$, και το εσωτερικό πρότυπο d8-στυρενίου (CAS No: 19361-62-7), ≥ 98 atom % D, καθαρότητας $\geq 98\%$ ήταν του οίκου Sigma Aldrich. Τα πυκνά και ενδιάμεσα πρότυπα διαλύματα συγκέντρωσης στυρενίου και του d8-στυρενίου (IS) παρασκευάστηκαν σε μεθανόλη.

Προετοιμασία δειγμάτων νερού και τροφίμων

Για τα δείγματα νερού εφαρμόστηκε η εξής διαδικασία : Σε φιαλίδιο headspace των 20 mL στο οποίο έχουν προστεθεί 2g NaCl, εισάγονται 8 mL δείγματος νερού και 10 μ L διαλύματος εσωτερικού προτύπου συγκέντρωσης 1 mg/mL (d8-στυρένιο). Το φιαλίδιο σφραγίζεται άμεσα μετά την εισαγωγή του δείγματος και του εσωτερικού προτύπου, ανακινείται σε συσκευή vortex επί 30 s περίπου, και στη συνέχεια τοποθετείται στο δειγματολήπτη του συστήματος SPME/GC-MS-MS.

Για τα δείγματα τροφίμων εφαρμόστηκε ελαφρώς τροποποιημένη διαδικασία : Σε φιαλίδιο headspace των 20 mL που περιέχει 2g NaCl και 8 mL υπερκάθαρου νερού, ζυγίζονται με ακρίβεια $1,00 \pm 0,05$ g δείγματος τροφίμου και προστίθενται 10 μ L διαλύματος εσωτερικού προτύπου συγκέντρωσης 1 mg/mL (d8-στυρένιο). Ακολούθως, εφαρμόζεται η ίδια διαδικασία που περιγράφεται στην προηγούμενη παράγραφο για τα δείγματα νερού.

Προετοιμασία διαλυμάτων βαθμονόμησης

Τα πρότυπα διαλύματα βαθμονόμησης σε υπερκάθαρο νερό και σε υπόστρωμα μήτρας παρασκευάζονται όπως και τα δείγματα νερού και τροφίμων αντιστοίχως, με τη διαφορά ότι στα φιαλίδια προστίθενται οι κατάλληλες ποσότητες (10 έως 50 μ L) προτύπου διαλύματος στυρενίου συγκέντρωσης 0,05, 0,1, 1 ή 5 mg/L ή ώστε να καλύπτεται το επιθυμητό εύρος συγκεντρώσεων. Η συγκέντρωση του εσωτερικού προτύπου στα διαλύματα βαθμονόμησης και στα δείγματα νερού είναι ίση με 1,25 μ g/L ενώ η συγκέντρωση του εσωτερικού προτύπου στα διαλύματα βαθμονόμησης σε υπόστρωμα μήτρας και στα δείγματα τροφίμων αντιστοιχεί σε 10 μ g/kg τροφίμου.

Προσδιορισμός στυρενίου με σύστημα συζευγμένης αέριας χρωματογραφίας διαδοχικής φασματομετρίας μάζας με την τεχνική της μικροεκχύλισης στερεής φάσης από την υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος (SPME/GC-MS-MS)

Χρησιμοποιήθηκε σύστημα GC/MS-MS με τριπλό τετράπολο του οίκου Shimadzu, μοντέλο TQ 8040, εφοδιασμένο με αυτόματο δειγματολήπτη AOC 6000 (PAL-RTC). Η τριχοειδής στήλη ήταν Mega-17MS διαστάσεων 60 m \times 0,25 μ m και πάχους στιβάδος 0,25 μ m. Σύμφωνα με το θερμοκρασιακό πρόγραμμα του φούρνου, η αρχική θερμοκρασία των 40 °C διατηρείται σταθερή για 2 min, κατόπιν αυξάνεται έως τους 55 °C με ρυθμό 2 °C min⁻¹, και στη συνέχεια αυξάνεται εκ νέου έως τους 300 °C με ρυθμό 20 °C min⁻¹, όπου παραμένει επί 10 min. Η ροή

του φέροντος αερίου (He) στη στήλη ήταν 2 mL min⁻¹. Για την εισαγωγή του δείγματος στη στήλη δεν χρησιμοποιήθηκε διαχωρισμός ροής (splitless mode). Η θερμοκρασία της πηγής ιονισμού ήταν 220 °C και η θερμοκρασία διεπαφής (interface temperature) ήταν 300 °C.

Για την τεχνική SPME χρησιμοποιήθηκε ίνα με επίστρωση από polydimethylsiloxane/divinylbenzene (PDMS/DVB), πάχους 65 μm, της Supelco. Για την εκχύλιση του αναλύτη, η ίνα παρέμενε στην υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος επί 30 min στους 50 °C, ενώ ο χρόνος παραμονής της ίνας στον εισαγωγέα κατά την εκρόφιση ήταν 10 min στους 250 °C.

Ταυτοποίηση πλαστικών με φασματοσκοπία ATR-FTIR

Για την ταυτοποίηση των πλαστικών υλικών συσκευασίας με την τεχνική ATR (Attenuated Total Reflection) χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο FTIR Perkin Elmer Spectrum 2000.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 Ανάπτυξη και επικύρωση μεθόδου SPME/GC-MS-MS

Ανάπτυξη μεθόδου

Ο ποσοτικός προσδιορισμός και η ταυτοποίηση του στυρενίου πραγματοποιήθηκε με τη χρήση συστήματος SPME/GC-MS-MS. Στο στάδιο ανάπτυξης της μεθόδου έγινε η επιλογή των μητρικών και θυγατρικών ιόντων (m/z) του στυρενίου και του IS που θα παρακολουθούνται μέσω της εφαρμογής της λειτουργίας παρακολούθησης πολλαπλών μεταπτώσεων (MRM-Multiple Reaction Monitoring), ώστε να επιτευχθεί η βέλτιστη ευαισθησία και εκλεκτικότητα (Πίνακας 1).

Πίνακας 1 Ο χρόνος κατακράτησης του στυρενίου και του IS στη χρωματογραφική στήλη, τα μητρικά και θυγατρικά ιόντα (m/z) καθώς και η αντίστοιχη βέλτιστη ενέργεια θραυσματοποίησης (V) των επιλεχθέντων μεταπτώσεων.

Ένωση	Χρόνος κατακράτησης (min)	MRM 1	MRM2 , MRM3
Στυρένιο	12,6	104>78 (15V)	103>77(18V), 104>103(15 V)
d8- στυρένιο (IS)	12,7	112>84 (15V)	

Στο προκαταρκτικό στάδιο έγινε και η βελτιστοποίηση των παραμέτρων SPME, η οποία περιλάμβανε κυρίως την επιλογή της κατάλληλης ίνας, των συνθηκών θερμοκρασίας και χρόνου για την εκχύλιση του αναλύτη από την υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος και των αντίστοιχων συνθηκών για την εκρόφισή του από την ίνα στον εισαγωγέα του συστήματος GC-MS-MS. Η ίνα από polydimethylsiloxane/divinylbenzene (PDMS/DVB) η οποία επιλέχθηκε για την επικύρωση της μεθόδου είχε πολύ καλύτερη ευαισθησία από την ίνα από polydimethylsiloxane (PDMS), που έχει χρησιμοποιηθεί στη βιβλιογραφία ευρέως για τον προσδιορισμό πτητικών οργανικών ουσιών (VOCs), συμπεριλαμβανομένου του στυρενίου, και αντίστοιχη με αυτή που επιτεύχθηκε με ίνα από polydimethylsiloxane/carboxen/divinylbenzene (PDMS/CAR/DVB).

Επικύρωση μεθόδου

Αρχικά ελέγχθηκε η γραμμικότητα του συστήματος SPME/GC-MS-MS και στη συνέχεια εκτιμήθηκε η ανάκτηση, η ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγικότητα, καθώς και τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικού προσδιορισμού της μεθόδου σε νερό, γαλακτοκομικά προϊόντα (γιαούρτι, γάλα) και κρέας (κιμάς).

Για τον έλεγχο της γραμμικότητας του συστήματος SPME/GC-MS-MS παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα στυρενίου σε νερό και σε υπόστρωμα μήτρας σε 5 έως 6 επίπεδα συγκέντρωσης και κατασκευάστηκαν οι αντίστοιχες καμπύλες βαθμονόμησης με βάση την απόκριση της ουσίας προς την απόκριση του εσωτερικού προτύπου (d8-στυρένιο). Οι συντελεστές συσχέτισης για όλους τους αναλύτες ήταν $R^2 \geq 0,998$ (Πίνακας 2).

Πίνακας 2 Καμπύλες βαθμονόμησης στυρενίου σε διάφορα υποστρώματα

Υπόστρωμα	Εύρος	$Y = \alpha * X + B$	R ²
Νερό	0,1 έως 30 µg/L	$Y = 1,0419 * X + 0,2300$	0,9995
Γιαούρτι	1 έως 50 µg/ kg	$Y = 0,1044 * X + 0,2242$	0,998
Γάλα	1 έως 200 µg/kg	$Y = 0,1323 * X + 0,0490$	0,9993
Κρέας (κιμάς)	1 έως 200 µg/kg	$Y = 0,1257 * X + 0,0587$	0,9999

Η χρήση του ισοτοπικά επισημασμένου στυρενίου ως εσωτερικό πρότυπο αντισταθμίζει αρκετά αποτελεσματικά την επίδραση του υποστρώματος στην απόκριση του ανιχνευτή. Παρά το γεγονός αυτό, για να επιτευχθεί μεγαλύτερη ακρίβεια, ιδιαίτερα όταν οι μετρούμενες συγκεντρώσεις ήταν υψηλότερες από 10 µg/kg, χρησιμοποιήθηκαν για κάθε κατηγορία τροφίμου οι αντίστοιχες καμπύλες βαθμονόμησης σε υπόστρωμα (matrix-matched calibration).

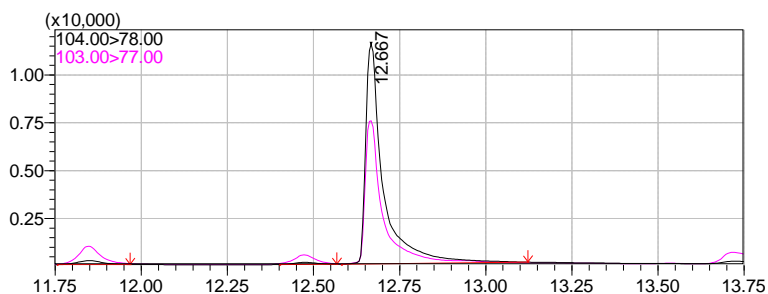
Ο προσδιορισμός της ανάκτησης και της ενδοεργαστηριακής αναπαραγωγικότητας της μεθόδου, βασίστηκε στην ανάλυση εμβολιασμένων δειγμάτων (n=5-9) σε διαφορετικά επίπεδα συγκέντρωσης από 0,1 µg/kg για το νερό έως 200 µg/kg για τα τρόφιμα. Η μέση ανάκτηση της μεθόδου κυμάνθηκε από 98,7 έως 116,2 % με σχετική τυπική απόκλιση ≤ 20 % (Πίνακας 3).

Πίνακας 3 Ανάκτηση και ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγικότητα της μεθόδου (n= 5-9)

Υπόστρωμα	Επίπεδο εμβολιασμού (µg/kg)	Ανάκτηση (%)	RSD (%)	Επίπεδο εμβολιασμού (µg/kg)	Ανάκτηση (%)	RSD (%)
Νερό	0,1	98,7	10,5	1,2	90,3	6,2
Γάλα / Γιαούρτι	1	90,5	10,5	50	102,2	6,6
Προϊόντα κρέατος (κιμάς)	1	106,5	3,1	200	103,9	0,7

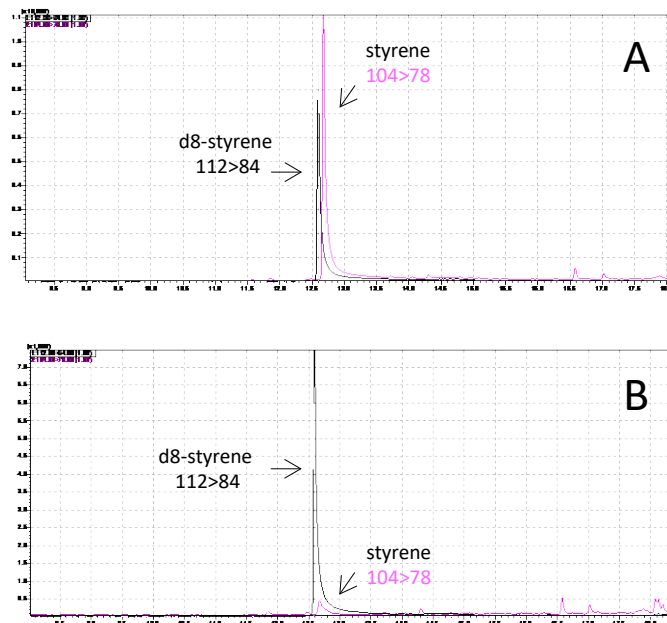
Το όριο ανίχνευσης (LOD) του στυρενίου στο νερό ήταν 0,02 µg/kg και 0,1 µg/kg στα τρόφιμα, αντιστοιχεί δε στη συγκέντρωση στην οποία οι τιμές του λόγου S/N ήταν τουλάχιστον 3:1 και για τις δύο μεταπτώσεις. Το όριο ποσοτικοποίησης (LOQ) της μεθόδου στο νερό, οριζόμενο ως το χαμηλότερο επίπεδο εμβολιασμού των δειγμάτων, στο οποίο αποδείχθηκε ότι η

ορθότητα και αναπαραγωγιμότητα της μεθόδου είναι αποδεκτή, είναι το 0,1 µg/kg (Σχήμα 2). Το κατώτατο επίπεδο στο οποίο ελέγχθηκε η ορθότητα και αναπαραγωγιμότητα της μεθόδου στα τρόφιμα ήταν 1 µg/kg. Δεν παρατηρήθηκαν παρεμποδίσεις από το υπόστρωμα των τροφίμων στον χρόνο έκλουσης του στυρενίου (Σχήμα 3).



Σχήμα 2 GC/MS-MS χρωματογράφημα δείγματος υπερκάθαρου νερού εμβολιασμένου με στυρένιο σε επίπεδο συγκέντρωσης 0,1 µg/kg στο οποίο απεικονίζονται οι μεταπτώσεις MRM1 για τον ποσοτικό προσδιορισμό και MRM2 για την ταυτοποίηση του στυρενίου.

Από τα στοιχεία επικύρωσης προκύπτει ότι η μέθοδος είναι κατάλληλη για τη σκοπούμενη χρήση. Ο προσδιορισμός του στυρενίου σε τρόφιμα με την τεχνική SPME/GC-MS έχει αναφερθεί από τους Cao et al. (2018). Η προτεινόμενη μετάβαση σε σύστημα GC-MS-MS, η επιλογή διαφορετικής ίνας (PDMS/DVB) με παράλληλη προσαρμογή και βελτιστοποίηση των συνθηκών SPME, θεωρούμε ότι επιτρέπει τον προσδιορισμό του στυρενίου σε τρόφιμα με μεγαλύτερη εκλεκτικότητα, ακρίβεια και ευαισθησία.



Σχήμα 3 GC/MS-MS χρωματογράφηματα (A) δείγματος γάλακτος εμβολιασμένου με στυρένιο σε επίπεδο συγκέντρωσης 10 µg/kg και (B) “τυφλού” δείγματος γάλακτος

Εσωτερικός έλεγχος ποιότητας

Ο εσωτερικός έλεγχος ποιότητας της μεθόδου βασίστηκε στην ανάλυση, με κάθε σειρά δειγμάτων τυφλών δειγμάτων (matrix blank) ή/και τυφλού αντιδραστηρίων (reagent blank) και εμβολιασμένων δειγμάτων ελέγχου για τον έλεγχο της ανάκτησης της μεθόδου.

Τα τυφλά δείγματα ήταν τρόφιμα της ίδιας κατηγορίας με τα εξετασθέντα, τα οποία όμως δεν είχαν συσκευαστεί σε πλαστικά από PS, με στόχο να εκτιμηθούν αφενός τα επίπεδα τυχόν επιμόλυνσης από άλλες πηγές, όπως η γενική περιβαλλοντική επιμόλυνση, και, αφετέρου, τα επίπεδα στυρενίου που προκύπτουν από την αποικοδόμηση συστατικών του τροφίμου. Τα επίπεδα στυρενίου στα «τυφλά» δείγματα τροφίμων που εξετάστηκαν ήταν γενικά χαμηλότερα από 1,5 µg/kg, με εξαίρεση ένα δείγμα από μπισκότα, το οποίο διαπιστώθηκε ότι περιείχε κανέλλα. Η κανέλλα αποτελεί χαρακτηριστική περίπτωση φυτικού προϊόντος με υψηλά επίπεδα στυρενίου, το οποίο παράγεται κατά την αποικοδόμηση της cinnamaldehyde.

Όλα τα δείγματα αναλύθηκαν εις διπλούν. Επιπλέον, για την αξιόπιστη ταυτοποίηση του στυρενίου στο χρωματογράφημα του δείγματος τα κριτήρια που εφαρμόστηκαν ήταν: (α) ο χρόνος κατακράτησης της χρωματογραφικής κορυφής στο δείγμα να είναι ίσος με τον χρόνο κατακράτησης του προτύπου με ανοχή $\pm 0,05$ min και (β) ο λόγος των κορυφών που αντιστοιχούν στις μεταπτώσεις 104>78 και 103>77 στο MS/MS φάσμα της άγνωστης κορυφής να είναι ίσος με τον αντίστοιχο λόγο των φασμάτων του προτύπου με μέγιστη σχετική ανοχή ± 20 %.

3.2 Επίπεδα στυρενίου σε δείγματα τροφίμων συσκευασμένων σε PS

Από την επισκόπηση της ελληνικής αγοράς διαπιστώθηκε ότι οι βασικές κατηγορίες τροφίμων συσκευασμένων σε PS είναι:

- γαλακτοκομικά προϊόντα και επιδόρπια ψυγείου, τα οποία συσκευάζονται σε κύπελλα PS (ή σε κύπελλα PP με καπάκι από PS)
- προϊόντα ζωικά καθώς και νωπά φρούτα και λαχανικά, τα οποία συσκευάζονται σε δίσκους από αφρώδες PS

Αντιπροσωπευτικά δείγματα από τις προαναφερόμενες κατηγορίες τροφίμων συλλέχθηκαν από την ελληνική αγορά το β' εξάμηνο του 2020 και αναλύθηκαν για τον προσδιορισμό των επιπέδων στυρενίου. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των 23 συνολικά δειγμάτων τροφίμων σε συσκευασίες PS, παρουσιάζονται αναλυτικά στον **Πίνακα 4**.

Ο μεγαλύτερος αριθμός δειγμάτων τροφίμων που εξετάστηκαν, 16 από τα 23, ανήκουν στην κατηγορία των γαλακτοκομικών προϊόντων και επιδόρπιων, καθώς καταναλώνονται σε μεγαλύτερες ποσότητες από τα παιδιά που αποτελούν την πιο ευάλωτη πληθυσμιακή ομάδα, ενώ αρκετά προϊόντα προορίζονται αποκλειστικά για μικρά παιδιά. Τα εξετασθέντα δείγματα παράγονται από 8 διαφορετικές βιομηχανίες τροφίμων, οι περισσότερες εκ των οποίων ανήκουν σε ομίλους που διαθέτουν τα προϊόντα τους σε πολλά κράτη. Επίσης, εξετάστηκαν τέσσερα γαλακτοκομικά προϊόντα που παράγονται από γαλακτοπωλείο/ζαχαροπλαστείο σε

μικρή κλίμακα. Τα επίπεδα στυρενίου στα δείγματα αυτά κυμαίνονται από <1 µg/kg έως 134,7 µg/kg. Η μέση και διάμεση τιμή συγκέντρωσης στα δείγματα που ήταν συσκευασμένα σε κύπελλα από PS είναι 22,5 µg/kg και 11,5 µg/kg, αντιστοίχως. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση στυρενίου εντοπίστηκε σε δείγμα ατομικής μερίδας γάλακτος. Η συσκευασία αυτή είχε την υψηλότερη τιμή S/F (ο λόγος της επιφάνειας του PS προς την ποσότητα του τροφίμου), ίση με 15 dm²/kg, έναντι τιμών S/F ≤ 11 dm²/kg για τα υπόλοιπα δείγματα. Ειδικότερα στην υποκατηγορία των προϊόντων που προορίζονται αποκλειστικά για μικρά παιδιά, τα επίπεδα στυρενίου κυμάνθηκαν από <1 µg/kg έως 45,6 µg/kg. Συνολικά, το 56 % των προϊόντων της κατηγορίας αυτής βρέθηκε να έχει συγκέντρωση στυρενίου μεγαλύτερη από 10 µg/kg.

Η διάρκεια ζωής των γαλακτοκομικών και συναφών προϊόντων ψυγείου κυμαίνεται τυπικά από 10 ημέρες έως 4 περίπου μήνες. Για να εκτιμηθεί η επίδραση του χρόνου αποθήκευσης στα επίπεδα στυρενίου των προϊόντων αυτών, εξετάστηκαν σε διαφορετικούς χρόνους, είτε διαφορετικά τεμάχια της ίδιας συσκευασίας, προκειμένου για προϊόντα που διατίθενται σε πολλαπλές συσκευασίες και καταναλώνονται άμεσα, είτε υποδείγματα από τη συσκευασία προϊόντος που είχε ήδη ανοιχτεί, εφόσον το προϊόν αυτό δεν καταναλώνεται άμεσα (όπως το τυρί). Στα τρία από τα 6 συσκευασμένα προϊόντα που μελετήθηκαν, παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση των επιπέδων στυρενίου κατά την αποθήκευσή τους σε συνθήκες ψύξης. Στις μερίδες γάλακτος η μέση αύξηση της συγκέντρωσης του στυρενίου ανά μήνα ήταν περίπου 33%. Σε δείγματα από μαλακό τυρί και από επιδόρπιο καρύδας, η αρχική συγκέντρωση στυρενίου ήταν <2 µg/kg και αυξήθηκε σε 12 και 16 µg/kg, αντιστοίχως, μετά την πάροδο 2 μηνών. Αντίθετα, τα επίπεδα στυρενίου σε δείγμα από επιδόρπιο γιαουρτιού για παιδιά παρέμειναν ≤ 1 µg/kg μετά από 2 μήνες αποθήκευσης, ενώ σε δείγμα από επιδόρπιο με βάση τον καρπό αμυγδάλου παρατηρήθηκε μείωση της συγκέντρωσης στυρενίου από 36 σε 22 µg/kg, γεγονός που χρήζει περαιτέρω διερεύνησης.

Όσον αφορά στα δείγματα συσκευασμένων λαχανικών, η υψηλότερη συγκέντρωση στυρενίου που βρέθηκε ήταν 6,0 µg/kg σε δείγμα μανιταριών συσκευασμένο σε αφρώδες PS.

Υψηλά επίπεδα στυρενίου, 67,1 και 160,1 µg/kg, βρέθηκε να έχουν δύο από τα τρία εξετασθέντα δείγματα προϊόντων κρέατος - διαφορετικών επιχειρήσεων τροφίμων - που είχαν συσκευαστεί σε αφρώδες PS. Πρόκειται για δείγματα από μπιφτέκια από κοτόπουλο, προψημένα, τα οποία απαιτούν μόνο ζέσταμα πριν την κατανάλωσή τους. Η ανάλυση υποδειγμάτων που ελήφθησαν από τρεις διαφορετικές εγκάρσιες στρώσεις του δείγματος με την υψηλότερη συγκέντρωση στυρενίου, έδειξαν προοδευτική μείωση των επιπέδων στυρενίου από την στρώση σε άμεση επαφή με το αφρώδες PS προς την ανώτερη στρώση του δείγματος, από 803 σε 126 µg/kg. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει ότι η πηγή προέλευσης του στυρενίου στο δείγμα είναι η συσκευασία του.

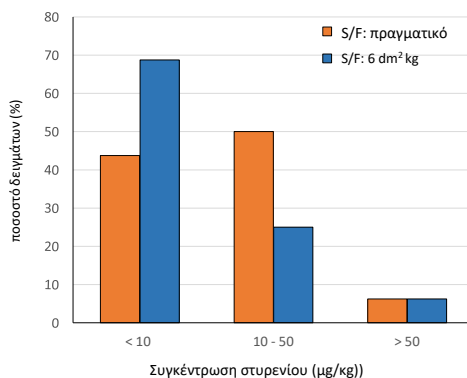
Δεδομένου ότι τα προϊόντα κρέατος αλλά και ορισμένα λαχανικά καταναλώνονται μετά από θερμική κατεργασία, όπως μαγείρεμα ή ψήσιμο, κρίθηκε αναγκαίο να εκτιμηθεί η επίδραση της θερμικής κατεργασίας στα επίπεδα του στυρενίου. Για τον λόγο αυτό, δείγμα μανιταριών και δείγμα νωπού προϊόντος κρέατος (κεμπάμπι) αναλύθηκαν μετά από την υποβολή τους σε θερμική κατεργασία σε συνθήκες που προσομοιάζουν συνήθεις οικιακές πρακτικές (ψήσιμο επί 10 min περίπου). Η αρχική συγκέντρωση του στυρενίου μειώθηκε σημαντικά μετά τη

Θερμική κατεργασία, κατά 3 και 6 φορές, στο δείγμα μανιταριών και προϊόντος κρέατος, αντιστοίχως.

Στην ελληνική αγορά, δεν κυκλοφορούν ευρέως τυποποιημένα προϊόντα αρτοποιίας και ζαχαροπλαστικής συσκευασμένα σε PS. Ενδεικτικά, από τα 10 συνολικά δείγματα της κατηγορίας αυτής που ελήφθησαν από μεγάλα σούπερ μάρκετ της Αθήνας, μόνο ένα δείγμα (μπισκότα) εντοπίστηκε να περιλαμβάνει στη συσκευασία του δίσκο από PS σε συνδυασμό με εξωτερικό φύλλο αλουμινίου. Η συγκέντρωση στυρενίου στο δείγμα αυτό βρέθηκε ίση με 37,9 μg/kg.

Από τη συγκριτική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων που εκτέθηκαν, φαίνεται ότι το δυναμικό απελευθέρωσης στυρενίου από αφρώδες PS σε δείγματα υψηλής περιεκτικότητας σε λιπαρά (> 10 %), ακόμη και σε συνθήκες ψύξης, είναι μεγαλύτερο, σε σύγκριση προς το δυναμικό μετανάστευσης του στυρενίου από άλλους τύπους PS σε τρόφιμα με χαμηλότερο ποσοστό λιπαρών. Το εύρημα αυτό είναι σε συμφωνία με βιβλιογραφικές αναφορές. Οι S. Genualdi et al. (2014), οι οποίοι προσδιόρισαν τους συντελεστές διάχυσης του στυρενίου από διάφορους τύπους PS σε 95 % αιθανόλη στους 40°C, διαπίστωσαν ότι ο συντελεστής διάχυσης του στυρενίου από αφρώδες PS (XPS) ήταν υψηλότερος, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην πορώδη φύση του υλικού αυτού.

Όπως αναφέρθηκε, τα επίπεδα στυρενίου στα δείγματα από γαλακτοκομικά προϊόντα και επιδόρπια που εξετάστηκαν, τα οποία ήταν συσκευασμένα σε κύπελλα από PS, κυμάνθηκαν σε μία ευρεία περιοχή, από <1 μg/kg έως 134,7 μg/kg, αλλά και οι τιμές S/F στις συσκευασίες τους ποικίλλουν από 7 έως 15 dm²/kg. Στο **Σχήμα 4** απεικονίζεται ο μετασχηματισμός των πειραματικών δεδομένων ώστε τα επίπεδα στυρενίου στα δείγματα να αντιστοιχούν σε S/F: 6 (η τιμή του λόγου που εφαρμόζεται για τον έλεγχο των ορίων μετανάστευσης, σύμφωνα με τη νομοθεσία, για είδη σε συσκευασίες < 500 g ή 500 mL, εκτός των προϊόντων για νήπια και μικρά παιδιά). Παρατηρείται ότι για S/F ίσο με 6 το ποσοστό των δειγμάτων με συγκέντρωση στυρενίου υψηλότερη από 10 μg/kg μειώνεται από 57 % σε 31 %. Τα στοιχεία αυτά υποδηλώνουν ότι η έκθεση σε στυρένιο μέσω της κατανάλωσης τυποποιημένων γαλακτοκομικών προϊόντων και επιδόρπιων περιορίζεται με τη χρήση μεγαλύτερων συσκευασιών PS, αλλά ακόμη και με αυτή την προσέγγιση, ένα υψηλό ποσοστό προϊόντων αναμένεται να έχει επίπεδα στυρενίου που υπερβαίνουν τα 10 μg/kg. Προϊόντα με μεγαλύτερη διατηρησιμότητα ή/και κοντά στην ημερομηνία λήξης τους τείνουν να έχουν υψηλότερα επίπεδα στυρενίου.



Σχήμα 4 : Η επίδραση του λόγου S/F (επιφάνεια PS προς την ποσότητα του τροφίμου) (dm^2/kg) στα επίπεδα του στυρενίου ($\mu\text{g}/\text{kg}$) σε συσκευασμένα γαλακτοκομικά προϊόντα και επιδόρπια ψυγείου.

3.3 Ειδική μετανάστευση στυρενίου από επιτραπέζια είδη και είδη κουζίνας από PS

Εξετάστηκαν 11 δείγματα από επιτραπέζια είδη ή είδη κουζίνας από PS, και συγκεκριμένα: 5 ποτήρια, 2 κουτάλια, 2 ποτήρια/μπωλ για γλυκά και 2 τυρίερες. Επίσης εξετάστηκαν 3 ποτήρια χάρτινα μιας χρήσης με καπάκι από PS.

Τα επίπεδα μετανάστευσης του στυρενίου από τα ανωτέρω δείγματα σε νερό, γάλα, τυρί ή κρέμα εκτιμήθηκαν μέσω της διενέργειας δοκιμών μετανάστευσης. Οι συνθήκες χρόνου και θερμοκρασίας που εφαρμόστηκαν στις δοκιμές, προκειμένου για ποτήρια και κουτάλια μιας χρήσης, ήταν 2 ώρες στους 70°C , σύμφωνα με τον Καν. (ΕΕ) 10/2011. Αντίστοιχα, για τα είδη, τα οποία θα μπορούσαν να παραμείνουν σε επαφή με τρόφιμα για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα σε συνθήκες ψύξης ή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, οι συνθήκες που εφαρμόστηκαν ήταν 24 ώρες στους 20 ή 40°C .

Τα αποτελέσματα των δοκιμών μετανάστευσης για τα 14 συνολικά δείγματα που εξετάστηκαν παρουσιάζονται στον **Πίνακα 5**.

Το υψηλότερο επίπεδο μετανάστευσης από επιτραπέζια είδη και είδη κουζίνας, $89,2 \mu\text{g}/\text{kg}$, παρατηρήθηκε κατά την πλήρωση ποτηριών μιας χρήσης από αφρώδες PS με γάλα στους 70°C επί 2 ώρες. Η μετανάστευση του στυρενίου από ποτήρι από αφρώδες PS στο γάλα ήταν διπλάσια της αντίστοιχης στο νερό ($25,3$ και $58,2 \mu\text{g}/\text{kg}$ αντιστοίχως), όπως αποδείχθηκε μέσω της διεξαγωγής παράλληλων δοκιμών υπό τις ίδιες συνθήκες με χρήση νερού και γάλακτος ως προσομοιωτών. Σε ποτήρια μιας χρήσης από PS (μη αφρώδες) η μετανάστευση του στυρενίου σε γάλα ήταν $8 \mu\text{g}/\text{kg}$.

Επιπλέον, η μετανάστευση στυρενίου σε γάλα από δύο διαφορετικά κουτάλια μιας χρήσης από PS, υπό τις ίδιες συνθήκες (βύθιση σε 100 mL γάλακτος στους 70°C επί 2 ώρες), βρέθηκε $15,2$ και $36,0 \mu\text{g}/\text{kg}$, για S/F 3 και 2 αντιστοίχως. Ένας παράγων που επιδρά στην ποσότητα του στυρενίου που μεταναστεύει στα τρόφιμα είναι η ποσότητα του υπολειμματικού στυρενίου που παραμένει στο υλικό μετά τον πολυμερισμό. Οι Linssen et al (1992) βρήκαν γραμμική συσχέτιση μεταξύ της μετανάστευσης του στυρενίου σε φυτικό έλαιο και του υπολειμματικού στυρενίου στο πολυμερές. Έχει επίσης αναφερθεί ότι η μετανάστευση του

στυρενίου εξαρτάται και από τα πρόσθετα και τους τροποποιητές που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή των προϊόντων PS. Τα ανωτέρω πιθανόν να εξηγούν τη διαφορά που παρατηρήθηκε στα επίπεδα μετανάστευσης στυρενίου από τα εξετασθέντα δείγματα κουταλιών, αν και δεν είναι γνωστή η ημερομηνία παραγωγής τους ώστε να συνεκτιμηθεί η παλαιότητα και τυχόν γήρανση έκαστου υλικού.

Σε ποτήρια χάρτινα μιας χρήσης με καπάκι από PS που πληρώθηκαν με νερό ή γάλα στους 70°C επί 2 ώρες, η επιμόλυνση του τροφίμου με στυρένιο ήταν περιορισμένη ($\leq 4 \mu\text{g}/\text{kg}$). Το γεγονός αυτό είναι μεν αναμενόμενο λόγω της χαμηλής τιμής S/F, ίσης με 2, αλλά ταυτόχρονα υποδεικνύει ότι η μετανάστευση του στυρενίου στο τρόφιμο μέσω της αέριας φάσης παραμένει χαμηλή ακόμη και σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Ορισμένα είδη από PS προορίζονται για εφαρμογές ζαχαροπλαστικού που αφορούν τη συντήρηση σε συνθήκες ψύξης για μικρό χρονικό διάστημα προϊόντων ζαχαροπλαστικής, τα οποία χαρακτηρίζονται συνήθως από υψηλό ποσοστό λιπαρών. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η μετανάστευση του στυρενίου αυξάνεται αυξανόμενης της λιποπεριεκτικότητας του τροφίμου ενώ και στην παρούσα μελέτη παρατηρήθηκε υψηλή μετανάστευση στυρενίου σε γάλα. Για τον λόγο αυτό, δύο αντιπροσωπευτικοί περιέκτες από PS για εφαρμογές ζαχαροπλαστικού υποβλήθηκαν σε δοκιμή μετανάστευσης που περιλάμβανε την πλήρωσή τους με κρέμα και την παραμονή τους επί 24 ώρες στους 20°C. Η συγκέντρωση στυρενίου στα δείγματα κρέμας πριν και μετά τις δοκιμές μετανάστευσης, δεν διαφοροποιήθηκε, παρόλο που στη μία από τις δύο δοκιμές η τιμή του λόγου S/FΣ/ ήταν υψηλή, ίση με $17 \text{ dm}^2/\text{kg}$.

Αμελητέα ($\leq 1 \mu\text{g}/\text{kg}$) ήταν και η μετανάστευση στυρενίου σε νερό από ποτήρια PS πολλαπλών χρήσεων στους 40°C επί 24 ώρες. Η συγκέντρωση στυρενίου σε φέτες από κίτρινο σκληρό τυρί μετά την παραμονή τους επί 24 ώρες στους 20°C σε τυριέρες από PS, κυμάνθηκε από 5,8 έως 8,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Οι τιμές αυτές μετρήθηκαν σε λεπτό φύλλο τυριού επιφάνειας 0,8 dm^2 σε άμεση επαφή με το υλικό της τυριέρας.

Από τα δεδομένα αυτά προκύπτει ότι η επαφή επιτραπέζιων ειδών μιας χρήσης από PS με υγρά τρόφιμα εν θερμώ, συνδέεται με αυξημένα επίπεδα μετανάστευσης στυρενίου, ιδίως προκειμένου για τρόφιμα που έχουν μορφή γαλακτώματος όπως το γάλα. Αντίθετα, παραμένει σε χαμηλά επίπεδα η μετανάστευση του στυρενίου από είδη, μίας ή πολλαπλών χρήσεων, προκειμένου για εφαρμογές που συνδυάζουν διάρκεια επαφής $\leq 24\text{h}$ σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος ή χαμηλότερες.

Πίνακας 4 Συγκέντρωση στυρενίου (µg/kg) σε δείγματα τροφίμων συσκευασμένων σε PS. Τα δείγματα αναλύθηκαν εις διπλούν (n=2).

Κωδικός	Περιγραφή δείγματος	S/F (dm ² /kg) *	Ημέρες πριν τη λήξη του προϊόντος	Συγκέντρωση στυρενίου στο τρόφιμο (µg/kg)
<i>Γαλακτοκομικά προϊόντα και επιδόρπια ψυγείου</i>				
36	Επιδόρπιο γιαουρτιού για παιδιά με γεύση αχλάδι-βερίκοκο σε κύπελλο από PS (εταιρεία 1)‡	9	6	11,2
			0	11,2
39	Επιδόρπιο γιαουρτιού για παιδιά με γεύση μήλο-ροδάκινο σε κύπελλο από PS (εταιρεία 2)‡	11	169	0,9
			106	1,0
65α	Επιδόρπιο γιαουρτιού για παιδιά με γεύση μπανάνα σε κίτρινο κύπελλο από PS (εταιρεία 3)#	11	0	15,0
65β	Επιδόρπιο γιαουρτιού για παιδιά με γεύση φράουλα σε κόκκινο κύπελλο από PS (εταιρεία 3)#	11	0	45,6
65γ	Επιδόρπιο γιαουρτιού για παιδιά με γεύση βερίκοκο σε πορτοκαλί κύπελλο από PS (εταιρεία 3)#	11	0	41,4
43	Επιδόρπιο γιαουρτιού με γεύση φρούτων του δάσους σε κύπελλο από PS (εταιρεία 4)	7	18	5,4
37	Επιδόρπιο με βάση χυμό καρύδας σε κύπελλο από PS (εταιρεία 5) ‡	10	30	1,9
			0	16,1
38	Επιδόρπιο με βάση καρπό αμυγδάλου σε κύπελλο από PS (εταιρεία 6)‡	11	14	41,5
			6	23,8
44	Γάλα συμπυκνωμένο ατομική συσκευασία από PS (εταιρεία 4) ‡	15	137	76,4
			112	99,0
			74	134,7
47	Τυρί μαλακό σε κύπελλο από PS (εταιρεία 7)	8	83	1,6
			22	11,9

(Συνέχεια Πίνακα)

Κωδικός	Περιγραφή δείγματος	S/F (dm ² /kg) (*)	Ημέρες πριν τη λήξη του προϊόντος	Συγκέντρωση στυρενίου στο τρόφιμο (μg/kg)
55	Κρέμα σε κύπελλο από PS (εταιρεία 3)	3	10	4,8
56	Κρέμα σε κύπελλο από PS (εταιρεία 8)	3	7	0,2
59	Γιαούρτι πρόβειο σε κύπελλο από PS (γαλακτοπωλείο)	7	6	7,9
60	Γιαούρτι αγελάδος σε κύπελλο από PS (γαλακτοπωλείο)	7	1	5,6
61	Ρυζόγαλο σε κύπελλο από PS (γαλακτοπωλείο)	7	4	0,4
62	Κρέμα σε κύπελλο από PS (γαλακτοπωλείο)	7	4	0,5
<i>Λαχανικά - Σαλάτες</i>				
51	Σαλάτα γεύμα σε δισκο διαφανή από PS / μαρούλι	14	1	1,3
	Σαλάτα γεύμα σε δισκο διαφανή από PS / τομάτα		1	0,5
	Σαλάτα γεύμα σε δισκο διαφανή από PS / τυρί		1	0,6
	Σαλάτα γεύμα σε δισκο διαφανή από PS / κρουτόν		1	3,0
66	Σαλάτα λάχανο πολιτική σε δισκο διαφανή από PS	14	2	4,2
57	Μανιτάρια φρέσκα σε δίσκο από αφρώδες PS πράσινο (ωμά)	9	[6 ημέρες μετά τη συσκευασία τους]	6,0
	Μανιτάρια φρέσκα σε δίσκο από αφρώδες PS πράσινο (ψημένα)			1,1
<i>Κρέατα</i>				
58	Κεμπάμπ σε δίσκο από αφρώδες PS πράσινο (ωμό)	7	[6 ημέρες μετά τη συσκευασία τους]	7,1
	Κεμπάμπ σε δίσκο από αφρώδες PS πράσινο (ψημένο)			2,4
67	Μπιφτέκια από φιλέτο κοτόπουλο προψημένα σε δίσκο από αφρώδες PS μπλε	14	7	67,5

(Συνέχεια Πίνακα)

Κωδικός	Περιγραφή δείγματος	S/F (dm ² /kg) *	Ημέρες πριν τη λήξη του προϊόντος	Συγκέντρωση στυρενίου στο τρόφιμο (μg/kg)
68	Μπιφτέκια από φιλέτο κοτόπουλο προψημένα σε δίσκο από αφρώδες PS κίτρινο (ομογενοποιημένο δείγμα)	9	0	160,1
	Μπιφτέκια από φιλέτο κοτόπουλο προψημένα σε δίσκο από αφρώδες PS κίτρινο (στρώση σε επαφή με το PS)			803,4
	Μπιφτέκια από φιλέτο κοτόπουλο προψημένα σε δίσκο από αφρώδες PS κίτρινο (μεσαία στρώση)			136,7
	Μπιφτέκια από φιλέτο κοτόπουλο προψημένα σε δίσκο από αφρώδες PS κίτρινο (ανώτερη στρώση)			125,9
<i>Προϊόντα δημητριακών</i>				
64	Μπισκότα σε δίσκο από PS	24	114	37,9

* Ο λόγος της επιφάνειας του PS που έρχεται σε επαφή με το τρόφιμο, σε dm², προς την ποσότητα του συσκευασμένου τροφίμου, σε kg

‡ Πολλαπλή συσκευασία ≥ 2 τεμαχίων. Η ανάλυση επαναλήφθηκε μετά από ημέρες σε τεμάχιο της ίδιας συσκευασίας που δεν είχε ανοιχτεί.

¥ Προϊόν μεγαλύτερης διατηρησιμότητας από αντίστοιχα προϊόντα.

Πολλαπλή συσκευασία 6 τεμαχίων, που περιλαμβάνει τρία διαφορετικά ως προς τη σύνθεση προϊόντα (διαφοροποιούνται τα φρούτα που περιέχουν) σε κύπελλα τριών διαφορετικών χρωμάτων.

Πίνακας 5 Ειδική μετανάστευση στυρενίου (μg/kg) από επιτραπέζια είδη και είδη κουζίνας από PS. Για κάθε δοκιμή μετανάστευσης πραγματοποιήθηκαν δύο επαναλήψεις.

Κωδικός	Περιγραφή δείγματος	Τρόφιμο	Συνθήκες δοκιμής	S/F (dm ² /kg) *	Συγκέντρωση στυρενίου στο τρόφιμο (μg/kg)
10	Ποτήρι μιας χρήσης 300 mL από αφρώδες PS λευκό	Νερό‡	70°C/2h	8	25,3
		Γάλα‡	70°C/2h	8	58,2
49	Ποτήρι μιας χρήσης 300 mL από αφρώδες PS λευκό	Γάλα‡	70°C/2h	8	89,2
6	Ποτήρι μιας χρήσης 200 mL από PS πράσινο	Γάλα‡	70°C/2h	7	8,1
9	Ποτήρι/μπωλ μιας χρήσης από PS διαφανές (για εφαρμογή σε ζαχαροπλαστεία)	Κρέμα‡	20°C/24h	6	2,1
45	Ποτήρι/μπωλ μιας χρήσης 20 mL από PS διαφανές (για εφαρμογή σε ζαχαροπλαστεία)	Κρέμα‡	20°C/24h	17	2,9
7	Ποτήρι χάρτινο μιας χρήσης 250 mL με καπάκι από PS μαύρο	Νερό ‡	70°C/2h	2	1,0
		Γάλα ‡	70°C/2h	2	3,6
33	Ποτήρι χάρτινο μιας χρήσης 250 mL με καπάκι από PS κόκκινο	Νερό ‡	70°C/2h	2	1,0
50	Ποτήρι χάρτινο μιας χρήσης 250 mL με καπάκι από PS λευκό	Γάλα ‡	70°C/2h	2	3,4
35	Ποτήρι πολλαπλών χρήσεων από PS διαφανές	Νερό ‡	40°C/24h	7	0,3
34	Ποτήρι πολλαπλών χρήσεων 414 mL από PS μπλέ	Νερό ‡	40°C/24h	8	1,1
11	Κουτάλι φαγητού μιας χρήσης από PS διαφανές	Γάλα ¥	70°C/2h	3	15,2
48	Κουταλάκι μιας χρήσης από PS λευκό	Γάλα ¥	70°C/2h	2	36,0
1	Τυριέρα πολλαπλών χρήσεων από PS πράσινη	Τυρί #	20°C/24h		8,5
2	Τυριέρα πολλαπλών χρήσεων από PS μπλέ	Τυρί #	20°C/24h		5,8

* Ο λόγος της επιφάνειας του PS που έρχεται σε επαφή με το τρόφιμο, σε dm², προς την ποσότητα του τροφίμου, σε kg, κατά τη δοκιμή μετανάστευσης

‡ Για τη δοκιμή μετανάστευσης κάθε ποτήρι πληρώθηκε με το τρόφιμο έως περίπου 5 mm από το χείλος του.

¥ Η συγκέντρωση του στυρενίου αντιστοιχεί σε βύθιση ενός κουταλιού σε 100 mL γάλακτος.

Η συγκέντρωση του στυρενίου σε φέτα κίτρινου τυριού 20 g με επιφάνεια 0,8 dm².

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Αναπτύχθηκε και επικυρώθηκε μέθοδος SPME/GC-MS-MS για την ταυτοποίηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό του στυρενίου σε δείγματα τροφίμων. Η μέθοδος επικυρώθηκε στο εργαστήριο σε διαφορετικά τρόφιμα (νερό, γαλακτοκομικά προϊόντα, προϊόντα κρέατος). Η μέση ανάκτηση της μεθόδου κυμάνθηκε από 90 έως 116% με σχετική τυπική απόκλιση $\leq 11\%$. Η μέθοδος διαθέτει ακρίβεια και ευαισθησία, και ταυτόχρονα, η εφαρμοζόμενη διαδικασία είναι απλή και γρήγορη, γεγονός που την καθιστά κατάλληλη προς εφαρμογή σε αναλύσεις που διενεργούνται στο πλαίσιο του επισήμου ελέγχου υλικών σε επαφή με τρόφιμα.

Με στόχο την εκτίμηση του κινδύνου που συνδέεται με την έκθεση των καταναλωτών σε στυρένιο μέσω της διατροφής, εξετάστηκαν 37, συνολικά, δείγματα τροφίμων συσκευασμένων σε PS και ειδών σερβιρίσματος και κουζίνας από PS, που ελήφθησαν από την ελληνική αγορά.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, μεγαλύτερη συμβολή στην έκθεση των καταναλωτών σε στυρένιο, μέσω της διατροφής, έχουν:

- Η κατανάλωση γαλακτοκομικών προϊόντων και επιδόρπιων συσκευασμένων σε κύπελλα από PS, καθώς το 56 % των προϊόντων της κατηγορίας αυτής βρέθηκε να έχει συγκέντρωση στυρενίου $> 10 \mu\text{g}/\text{kg}$.
- Η κατανάλωση προϊόντων κρέατος συσκευασμένων σε δίσκο από αφρώδες PS, αν και τα επίπεδα αυτά αναμένεται να μετριαστούν μετά από θερμική κατεργασία των προϊόντων.
- Η χρήση ποτηριών μιας χρήσης από αφρώδες PS για την κατανάλωση θερμών ροφημάτων (ιδίως αυτών που αποτελούνται σε μεγάλο ποσοστό ή εξ' ολοκλήρου από γαλάκτωμα).
- Η χρήση εν γένει επιτραπέζιων ειδών μιας χρήσης (ποτηριών, μαχαιροπίρουνων) από PS σε εφαρμογές που συνδυάζουν επαφή εν θερμώ με γαλακτώματα ή με λιπαρά τρόφιμα.

Στην βιβλιογραφία, από όσο γνωρίζουμε, δεν έχουν παρουσιαστεί στοιχεία την τελευταία δεκαετία για τη συγκέντρωση του στυρενίου στα συσκευασμένα τρόφιμα που κυκλοφορούν στην Ελλάδα ή σε άλλες ευρωπαϊκές χώρες. Επιπλέον, μελέτη που πραγματοποιήθηκε το 2014 στον Καναδά (Cao et al., 2018) βασίστηκε στην ανάλυση ομαδοποιημένων ανά κατηγορία τροφίμου δειγμάτων (composite samples) σε συσκευασίες από PS ή μη, ενώ αντίστοιχη μελέτη στις ΗΠΑ (Genualdi et al., 2014) εστιάστηκε στα επίπεδα του υπολειμματικού στυρενίου στις συσκευασίες και λιγότερο στα επίπεδά του στα τρόφιμα.

Ανησυχητικό είναι το γεγονός ότι σε επιδόρπιο γιαουρτιού για παιδιά βρέθηκε συγκέντρωση στυρενίου ίση με $45,6 \mu\text{g}/\text{kg}$. Η ημερήσια κατανάλωση μίας συσκευασίας του προϊόντος αυτού (90 g) αντιστοιχεί σε ημερήσια πρόσληψη στυρενίου ίση με $0,34 \mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{day}$ (για παιδιά με σωματικό βάρος 12 kg). Η καθημερινή κατανάλωση από μικρά παιδιά προϊόντος της ίδιας εταιρείας αποτελεί ένα πιθανό σενάριο, καθώς έχει παρατηρηθεί συχνά το φαινόμενο προσήλωσή τους σε προϊόν συγκεκριμένης μάρκας. Η μέση τιμή συγκέντρωσης στα προϊόντα γαλακτοκομικών και επιδόρπιων που ήταν συσκευασμένα σε κύπελλα από PS βρέθηκε ίση με $22,5 \mu\text{g}/\text{kg}$ και αντιστοιχεί σε ημερήσια πρόσληψη στυρενίου ίση με $0,075$

μg/kg bw /day για ενήλικες που καταναλώνουν καθημερινά μία συσκευασία των 200 g (για ενήλικες με σωματικό βάρος 60 kg).

Όπως έχει αναφερθεί, η EFSA δεν έχει εκδώσει την τελική γνωμοδότησή της για τη γονιδιοτοξικότητα του στυρενίου κατά την πρόσληψή του μέσω της διατροφής. Με βάση, ωστόσο, τα ανωτέρω στοιχεία και λαμβάνοντας υπόψη ότι για τις γονιδιοτοξικές ουσίες το κατωφλι τοξικολογικής ανησυχίας (TTC) είναι 0,0025 μg/kg bw /day, προκύπτει ότι σε εφαρμογή της αρχής της προφύλαξης θα πρέπει να περιοριστεί η έκθεση των καταναλωτών και ιδιαίτερα των παιδιών σε στυρένιο μέσω της διατροφής.

Πρόσθετα προτεινόμενα μέτρα για τον περιορισμό του κινδύνου που σχετίζεται με την έκθεση σε στυρένιο μέσω της διατροφής είναι:

- Η χρήση λειτουργικού φραγμού στις συσκευασίες από αφρώδες PS που χρησιμοποιούνται για προϊόντα, όπως το κρέας και τα προϊόντα κρέατος, με υψηλή περιεκτικότητα σε λιπαρά
- Η σταδιακή αντικατάσταση της χρήσης του πολυστυρενίου στη συσκευασία μη ευαλλοίωτων προϊόντων καθώς η μετανάστευση στυρενίου αυξάνεται σημαντικά κατά την αποθήκευση ακόμη και σε συνθήκες ψύξης. Ενδεικτικά, σε γάλα σε ατομικές συσκευασίες από PS παρατηρήθηκε αύξηση στυρενίου κατά 0,9 μg/kg προϊόντος ανά ημέρα.

Όσον αφορά τα πλαστικά μαχαιροπίρουνα, καθώς και τους περιέκτες ποτών και τα κυπελλάκια από διογκωμένο πολυστυρένιο, περιλαμβάνονται στα πλαστικά μιας χρήσης που καλύπτονται από το άρθρο 5 της Οδηγίας 2019/904 σχετικά με τη μείωση των επιπτώσεων ορισμένων πλαστικών προϊόντων στο περιβάλλον. Τα Κ-Μ, σε συμμόρφωση προς την Οδηγία αυτή, οφείλουν να απαγορεύσουν τη διάθεση στην αγορά των πλαστικών αυτών προϊόντων μετά από τις 3 Ιουλίου 2021 (η Οδηγία ενσωματώθηκε στην εθνική νομοθεσία με το Νόμο 4736/2020 - ΦΕΚ 200/Α/20-10-2020).

Τέλος, σημειώνεται ότι για τον έλεγχο των πλαστικών που δεν έχουν έρθει σε επαφή με τρόφιμα, απαιτείται η διενέργεια δοκιμών μετανάστευσης υπό συνθήκες που αντιστοιχούν στις χειρότερες προβλέψιμες συνθήκες χρήσης του με χρήση των κατάλληλων προσομοιωτών. Από τα ευρήματα της παρούσας μελέτης προκύπτει ότι το γάλα μπορεί να προταθεί ως προσομοιωτής για τη δοκιμή μετανάστευσης που αντιστοιχεί σε συνθήκες πλήρωσης περιεκτών εν θερμώ (2 ώρες στους 70°C), σε περίπτωση που η χρήση του προσομοιωτή Δ1 κριθεί ακατάλληλη, λόγω της ιδιαίτερης αλληλεπίδρασης της αιθανόλης με το πολυστυρένιο που οδηγεί σε υπερεκτίμηση της μετανάστευσης.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Cao X.-L., Sparling M., Pelletier L. & Dabeka R., *Styrene in foods and dietary exposure estimates*, Food Additives and Contaminants - Part A, 35(10), 2018

Genualdi S., Begley T., *Updated residual styrene in polystyrene food packaging and contained foods*, Food Additives and Contaminants - Part A, 31(4), 2014

Linssen J. P. H., Reitsma J. C. E., Roozen J. P., *Polystyrene sheet composition and temperature as parameters for migration of styrene monomer into corn oil*, Packaging Technology & Science, 5(4), 1992

Tawfik M. S. & Huyghebaert A., *Polystyrene cups and containers: Styrene migration*, Food Additives and Contaminants, 15(5), 1998