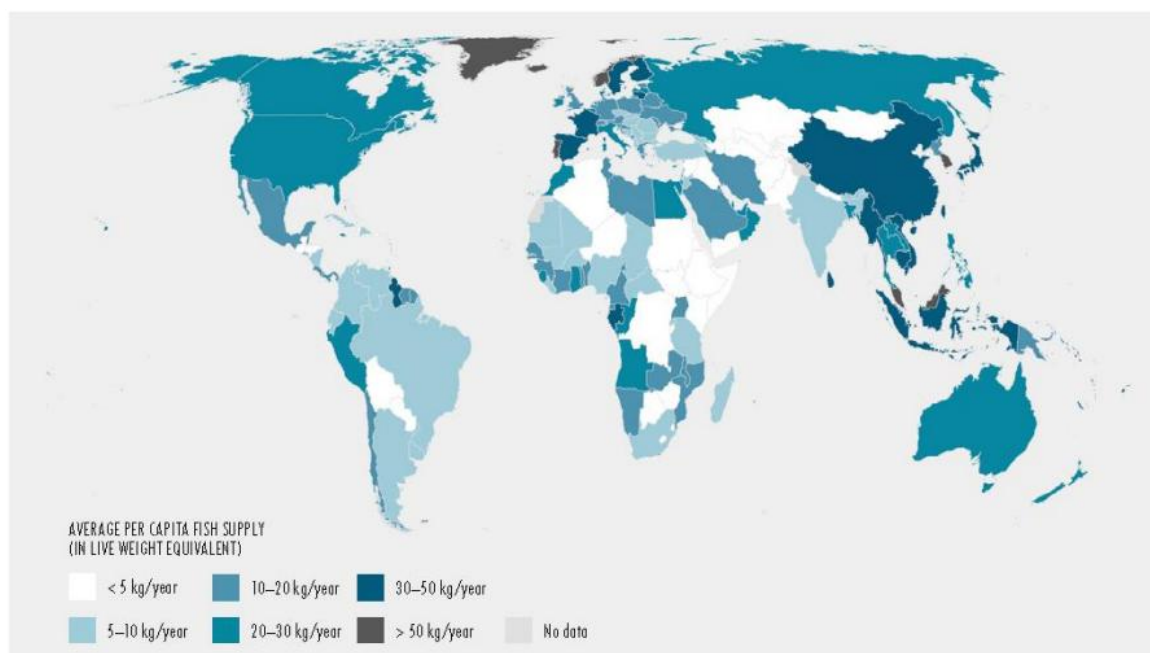


# ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΩΝ ΕΠΙΜΟΛΥΝΤΩΝ ΣΕ ΘΑΛΑΣΣΙΟΥΣ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΥ

Ονοματεπώνυμο φοιτήτριας: Σαρημανώλη Δήμητρα

Επιβλέπων καθηγητής: Τσιαφούλης Κωνσταντίνος



Ιούνιος 2026

## Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζει βιβλιογραφικά την ύπαρξη, τη συμπεριφορά και τον αναλυτικό προσδιορισμό επιμολυντών σε θαλάσσιους οργανισμούς που προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση. Η μελέτη εστιάζει σε τρεις κύριες κατηγορίες ουσιών: τα βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή, με ιδιαίτερη έμφαση στον υδράργυρο, το κάδμιο, τον μόλυβδο και το αρσενικό· τα αντιβιοτικά και τα φαρμακευτικά κατάλοιπα που συνδέονται με την υδατοκαλλιέργεια, τα αστικά λύματα και άλλες ανθρωπογενείς εκροές. Επιπλέον, τα μικροπλαστικά και νανοπλαστικά, τα οποία αποτελούν αναδυόμενους επιμολυντές με σημαντικές μεθοδολογικές και ρυθμιστικές αβεβαιότητες. Η εργασία αναλύει τους μηχανισμούς μέσω των οποίων οι ουσίες αυτές εισέρχονται στο θαλάσσιο περιβάλλον, μεταφέρονται στο τροφικό πλέγμα και συσσωρεύονται στους ιστούς ψαριών, μαλακίων, καρκινοειδών και άλλων οργανισμών. Παράλληλα, παρουσιάζονται και συγκρίνονται οι κυριότερες αναλυτικές τεχνικές προσδιορισμού, όπως η AAS, η ICP-MS, η ICP-OES, η HPLC, η LC-MS/MS, η FTIR, η Raman και η Pyt-GC/MS, με βάση κριτήρια ευαισθησίας, εκλεκτικότητας, κόστους, απαιτήσεων προετοιμασίας δείγματος και καταλληλότητας για ρυθμιστικό έλεγχο. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται επίσης στο ευρωπαϊκό και διεθνές νομοθετικό πλαίσιο για την ασφάλεια των θαλάσσιων τροφίμων, καθώς και στη σχέση μεταξύ αναλυτικών δεδομένων, αξιολόγησης κινδύνου και προστασίας της δημόσιας υγείας. Συνολικά, η εργασία αναδεικνύει ότι η ασφάλεια των θαλάσσιων οργανισμών ως τροφίμων δεν μπορεί να διαχωριστεί από την ποιότητα του θαλάσσιου περιβάλλοντος, την αξιοπιστία των εργαστηριακών μεθόδων και την προσαρμοστικότητα της νομοθεσίας σε νέους και σύνθετους κινδύνους.

## Abstract

This dissertation provides a literature-based examination of the occurrence, behaviour and analytical determination of contaminants in marine organisms intended for human consumption. The study focuses on three main groups of contaminants: heavy metals and metalloids, with particular emphasis on mercury, cadmium, lead and arsenic; antibiotics and pharmaceutical residues associated with aquaculture, municipal wastewater and other anthropogenic inputs; and microplastics and nanoplastics, which represent emerging contaminants characterized by significant methodological and regulatory uncertainties. The dissertation analyses the pathways through which these substances enter the marine environment, are transferred through food webs and accumulate in the tissues of fish, molluscs, crustaceans and other marine organisms. It also presents and compares the principal analytical techniques used for their detection and quantification, including AAS, ICP-MS, ICP-OES, HPLC, LC-MS/MS, FTIR, Raman spectroscopy and Pyr-GC/MS, on the basis of sensitivity, selectivity, cost, sample preparation requirements and suitability for regulatory monitoring. Particular attention is also given to the European and international legal framework governing the safety of marine foods, as well as to the relationship between analytical evidence, risk assessment and public health protection. Overall, the dissertation highlights that the safety of marine organisms as food cannot be separated from the quality of the marine environment, the reliability of validated laboratory methods and the capacity of legislation to respond to emerging and complex risks.



## Περιεχόμενα

|                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Εισαγωγή .....                                                          | 7  |
| 1.1 Εισαγωγική τοποθέτηση του θέματος .....                                | 7  |
| 1.2 Θαλάσσιο περιβάλλον, ρύπανση και ασφάλεια τροφίμων .....               | 8  |
| 1.3 Επιλεγμένοι επιμολυντές που εξετάζει η εργασία .....                   | 9  |
| 1.4 Αναγκαιότητα προσδιορισμού επιμολυντών σε θαλάσσιους οργανισμούς ..... | 10 |
| 1.5 Σκοπός της εργασίας .....                                              | 12 |
| 1.6 Ερευνητικά ερωτήματα .....                                             | 12 |
| 1.7 Μεθοδολογική προσέγγιση της βιβλιογραφικής εργασίας .....              | 13 |
| 1.8 Δομή της εργασίας .....                                                | 14 |
| 2. Θαλάσσιοι Οργανισμοί και οφέλη για τον άνθρωπο .....                    | 15 |
| 2.1 Κατηγορίες θαλάσσιων οργανισμών .....                                  | 15 |
| 2.2 Διατροφική αξία.....                                                   | 18 |
| 2.3 Σημασία για τον άνθρωπο.....                                           | 19 |
| 3. Επιμολυντές στο θαλάσσιο περιβάλλον .....                               | 22 |
| 3.1 Κατηγορίες επιμολυντών .....                                           | 22 |
| 3.1.1 Βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή .....                                  | 23 |
| 3.1.2 Οργανικοί επιμολυντές: αντιβιοτικά και φαρμακευτικά κατάλοιπα .....  | 24 |
| 3.1.3 Μικροπλαστικά και νανοπλαστικά .....                                 | 25 |
| 3.2 Πηγές ρύπανσης.....                                                    | 27 |
| 4. Μεταφορά ρύπων και συσσώρευση.....                                      | 30 |
| 4.1 Μηχανισμοί μεταφοράς επιμολυντών στο θαλάσσιο περιβάλλον.....          | 30 |
| 4.2 Βιοδιαθεσιμότητα και πρόσληψη από θαλάσσιους οργανισμούς.....          | 32 |
| 4.3 Βιοσυσσώρευση και βιομεγέθυνση .....                                   | 33 |
| 4.4 Ρόλος τροφικής αλυσίδας και οικολογικών χαρακτηριστικών.....           | 34 |
| 4.5 Ιδιαίτερες συμπεριφορές ανά κατηγορία επιμολυντών .....                | 35 |
| 5. Μέθοδοι Προσδιορισμού Επιμολυντών.....                                  | 38 |

|                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.1 Γενικές αρχές αναλυτικού προσδιορισμού σε θαλάσσιους βιολογικούς ιστούς ..... | 38 |
| 5.2 Μέθοδοι προσδιορισμού βαρέων μετάλλων και μεταλλοειδών .....                  | 39 |
| 5.3 Μέθοδοι προσδιορισμού αντιβιοτικών και φαρμακευτικών καταλοίπων .....         | 41 |
| 5.4 Μέθοδοι προσδιορισμού μικροπλαστικών .....                                    | 43 |
| 5.5 Διασφάλιση ποιότητας και επικύρωση μεθόδων .....                              | 45 |
| 6. Σύγκριση Μεθόδων.....                                                          | 48 |
| 6.1 Κριτήρια συγκριτικής αξιολόγησης.....                                         | 48 |
| 6.2 Σύγκριση μεθόδων για βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή .....                      | 49 |
| 6.3 Σύγκριση μεθόδων για αντιβιοτικά και φαρμακευτικά κατάλοιπα .....             | 51 |
| 6.4 Σύγκριση μεθόδων για μικροπλαστικά και νανοπλαστικά .....                     | 53 |
| 6.5 Επίδραση της μήτρας και της προετοιμασίας δείγματος .....                     | 54 |
| 6.6 Καταλληλότητα για ρυθμιστικό έλεγχο και ερευνητική χρήση .....                | 55 |
| 6.7 Συνολική σύνθεση και επιλογή μεθόδου .....                                    | 55 |
| 7. Νομοθεσία.....                                                                 | 57 |
| 7.1 Γενικό ευρωπαϊκό πλαίσιο ασφάλειας τροφίμων .....                             | 57 |
| 7.2 Ανώτατα επιτρεπτά όρια για βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή .....                | 58 |
| 7.3 Κατάλοιπα αντιβιοτικών και φαρμακευτικών ουσιών.....                          | 59 |
| 7.4 Μικροπλαστικά και νανοπλαστικά: ρυθμιστικό κενό και αναδυόμενη νομοθεσία..... | 61 |
| 7.5 Διεθνές πλαίσιο και Codex Alimentarius .....                                  | 62 |
| 7.6 Σύνδεση νομοθεσίας, αναλυτικών μεθόδων και αξιολόγησης κινδύνου.....          | 63 |
| 8. Συμπεράσματα και Συζήτηση .....                                                | 65 |
| 8.1 Συνολική σύνθεση των ευρημάτων .....                                          | 65 |
| 8.2 Συζήτηση για την καταλληλότητα των αναλυτικών μεθόδων.....                    | 66 |
| 8.3 Αξιολόγηση των ευρημάτων σε σχέση με τη δημόσια υγεία .....                   | 68 |
| 8.4 Νομοθετικές και εργαστηριακές προεκτάσεις .....                               | 69 |
| 8.5 Περιορισμοί της παρούσας εργασίας.....                                        | 69 |
| 8.6 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα .....                                         | 70 |



|                             |    |
|-----------------------------|----|
| 8.7 Τελικό συμπέρασμα ..... | 71 |
| 9. Βιβλιογραφία .....       | 73 |

## 1. Εισαγωγή

### 1.1 Εισαγωγική τοποθέτηση του θέματος

Οι θαλάσσιοι οργανισμοί αποτελούν έναν από τους σημαντικότερους πόρους για τη διατροφή της ανθρωπότητας, παρέχοντας πρωτεΐνες υψηλής βιολογικής αξίας,  $\omega$ -3 πολυακόρεστα λιπαρά οξέα, βιταμίνες και ιχνοστοιχεία, ενώ αποτελούν ταυτόχρονα βασικό πυλώνα διαβίωσης και εισοδήματος για εκατομμύρια ανθρώπους παγκοσμίως. Σύμφωνα με την τελευταία έκθεση της Οργάνωσης Τροφίμων και Γεωργίας των Ηνωμένων Εθνών, η παγκόσμια παραγωγή αλιείας και υδατοκαλλιέργειας ανήλθε σε 223,2 εκατομμύρια τόνους το 2022, με την υδατοκαλλιέργεια να υπερβαίνει για πρώτη φορά τη θαλάσσια αλιεία (FAO, 2024). Η κατά κεφαλήν κατανάλωση υδρόβιων τροφίμων ανήλθε σε 20,7 κιλά ετησίως το 2021, έναντι 9,1 κιλών το 1961, γεγονός που αντικατοπτρίζει την αυξανόμενη εξάρτηση των πληθυσμών από το θαλάσσιο περιβάλλον ως αναντικατάστατη πηγή διατροφής (FAO, 2024). Τα ψάρια, τα οστρακοειδή, τα μαλάκια και τα θαλασσινά γενικότερα κατέχουν κεντρική θέση στα διαιτολόγια πολλών λαών, ιδίως στις παράκτιες χώρες της Μεσογείου και της Νοτιοανατολικής Ασίας, και έχουν συσχετιστεί με χαμηλότερο καρδιαγγειακό κίνδυνο, υποστήριξη της νευρολογικής ανάπτυξης και συνολικά ευνοϊκές επιδράσεις στην υγεία, υπό την προϋπόθεση ότι τηρούνται οι αναγκαίες συστάσεις ασφάλειας τροφίμων (FAO/WHO, 2011· EFSA Scientific Committee, 2014· Mozaffarian & Rimm, 2006· Calder, 2017).

Ωστόσο, η αδιαμφισβήτητη διατροφική αξία των θαλάσσιων τροφίμων βρίσκεται σε έντονη αντιδιαστολή με την αυξανόμενη ανησυχία για την ποιότητα και την ασφάλειά τους. Η επιβάρυνση του θαλάσσιου περιβάλλοντος από ανθρωπογενείς δραστηριότητες έχει μετατρέψει πολλούς θαλάσσιους οργανισμούς σε δυνητικούς φορείς χημικών επιμολυντών, οι οποίοι, όταν εισέρχονται στην τροφική αλυσίδα, μπορούν να αποτελέσουν κίνδυνο για τη δημόσια υγεία (EEA, 2019· Tornero & Hanke, 2016· UNEP, 2021). Η παρούσα εργασία επιχειρεί να εξετάσει βιβλιογραφικά αυτή την αμφίσημη διάσταση των θαλάσσιων τροφίμων: αφενός ως πηγών απαραίτητων θρεπτικών συστατικών, αφετέρου ως πιθανών οδών διαιτητικής έκθεσης του ανθρώπου σε επικίνδυνες χημικές ουσίες, εστιάζοντας ειδικότερα στις επιστημονικές μεθόδους προσδιορισμού, ποσοτικοποίησης και αξιολόγησης των εν λόγω επιμολυντών (European Commission, 2023aa· Magnusson & Örnemark, 2014).

## 1.2 Θαλάσσιο περιβάλλον, ρύπανση και ασφάλεια τροφίμων

Το θαλάσσιο οικοσύστημα δέχεται σήμερα πίεση από ένα ευρύ φάσμα ανθρωπογενών δραστηριοτήτων που εισάγουν ρύπους από ποικίλες πηγές, συχνά με σωρευτικές και συνεργιστικές επιδράσεις. Η βιομηχανική δραστηριότητα, η εντατική γεωργία, τα αστικά λύματα, η ναυτιλία, οι λιμενικές αντιρρυπαντικές επιστροφές και τα υφαλοχρώματα, οι υδατοκαλλιέργειες και η ανεξέλεγκτη απόρριψη πλαστικών συνιστούν βασικές πηγές θαλάσσιας ρύπανσης (Tornero & Hanke, 2016· Mezzelani et al., 2018· UNEP, 2021· Wijesinghe et al., 2026). Βαρέα μέταλλα από βιομηχανικές απορρίψεις, κατάλοιπα φαρμακευτικών ουσιών και αντιβιοτικών από υδατοκαλλιέργειες και αστικά λύματα, καθώς και πλαστικά απόβλητα διαφόρων προελεύσεων εισέρχονται συνεχώς στην υδάτινη στήλη και στα ιζήματα, δημιουργώντας ένα σύνθετο περιβάλλον ρύπανσης που μπορεί να επηρεάσει τα θαλάσσια τρόφιμα ήδη από τα χαμηλότερα επίπεδα της τροφικής αλυσίδας.

Η κλασική εκτίμηση για την είσοδο πλαστικών αποβλήτων στους ωκεανούς ανέρχεται σε 4,8 έως 12,7 εκατομμύρια τόνους ετησίως, σύμφωνα με υπολογισμούς που βασίζονται σε δεδομένα αστικής διαχείρισης αποβλήτων (Jambeck et al., 2015). Νεότερες συνθετικές αξιολογήσεις επιβεβαιώνουν ότι, χωρίς ουσιαστική μείωση των πλαστικών αποβλήτων και βελτίωση της διαχείρισής τους, το φορτίο πλαστικής ρύπανσης αναμένεται να συνεχίσει να αυξάνεται σημαντικά (Borrelle et al., 2020· UNEP, 2021). Σε παγκόσμιο επίπεδο, η θαλάσσια ρύπανση από πλαστικά και μικροπλαστικά έχει αναγνωριστεί πλέον ως μία από τις σημαντικότερες περιβαλλοντικές απειλές για τη βιοποικιλότητα και τη δημόσια υγεία, με ευρύτατη γεωγραφική κατανομή που εκτείνεται από τις τροπικές ακτές έως τις πολικές περιοχές (UNEP, 2021). Η ρύπανση αυτή δεν αφορά μόνο τα ορατά πλαστικά, αλλά και δυσδιάκριτα σωματίδια μικροπλαστικών και νανοπλαστικών που μπορούν να προσληφθούν από θαλάσσιους οργανισμούς, να ενσωματωθούν σε ιστούς ή στο γαστρεντερικό τους σύστημα και να συμβάλουν στη διαιτητική έκθεση του ανθρώπου, ιδίως όταν καταναλώνονται ολόκληροι οργανισμοί όπως τα δίθυμα μαλάκια (Van Cauwenberghe & Janssen, 2014· GESAMP, 2019).

Η σύνδεση μεταξύ θαλάσσιας ρύπανσης και ασφάλειας τροφίμων δεν είναι απλή αιτιώδης σχέση, αλλά μια πολύπλοκη αλυσίδα μεταφοράς, βιοδιαθεσιμότητας, βιοσυσώρευσης και, σε ορισμένες περιπτώσεις, βιομεγέθυνσης επιμολυντών στους

θαλάσσιους οργανισμούς. Είδη υψηλής τροφικής στάθμης, όπως τα μεγάλα αρπακτικά ψάρια, τείνουν να εμφανίζουν αυξημένα φορτία μεθυλδραργύρου λόγω βιομεγέθυνσης, ενώ δίθυρα μαλάκια και άλλοι διηθηματοφάγοι οργανισμοί συγκεντρώνουν αποτελεσματικά μέταλλα, μικροπλαστικά και άλλους ρύπους από την υδάτινη στήλη (Luoma & Rainbow, 2005· Lavoie et al., 2013· Kasiotis et al., 2024). Η κατανάλωση αυτών των οργανισμών από τον άνθρωπο μπορεί να συνεπάγεται χρόνια διαιτητική έκθεση, με πιθανές αθροιστικές και βιοσυσσωρευτικές επιδράσεις που δεν ανιχνεύονται πάντοτε εγκαίρως μέσω των συμβατικών κλινικών πρωτοκόλλων (EFSA Scientific Committee, 2014· FAO/WHO, 2011).

### **1.3 Επιλεγμένοι επιμολυντές που εξετάζει η εργασία**

Η παρούσα εργασία εστιάζει σε τρεις θεματικές κατηγορίες επιμολυντών, οι οποίες έχουν αναδειχθεί ως επιστημονικά και υγειονομικά σημαντικές στο πεδίο της ασφάλειας των θαλάσσιων τροφίμων κατά την τελευταία δεκαετία: τα βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή, τα αντιβιοτικά και ευρύτερα φαρμακευτικά κατάλοιπα, καθώς και τα μικροπλαστικά/νανοπλαστικά (EFSA CONTAM Panel, 2012· Mezzelani et al., 2018· Gómez-Regalado et al., 2022· EFSA CONTAM Panel, 2016).

Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει τα βαρέα μέταλλα και τα μεταλλοειδή, με κύριους εκπροσώπους τον υδράργυρο, ιδίως ως μεθυλδραργύρο, το κάδμιο, τον μόλυβδο και το αρσενικό. Πρόκειται για στοιχεία με εγγενείς νευροτοξικές, νεφροτοξικές και καρκινογόνες ιδιότητες, τα οποία μπορούν να συσσωρεύονται βαθμιαία στους βιολογικούς ιστούς μέσω μηχανισμών βιοσυσσώρευσης και βιομεγέθυνσης. Η Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων έχει χαρακτηρίσει τον μεθυλδραργύρο ως έναν από τους σημαντικότερους χημικούς κινδύνους που συνδέονται με την κατανάλωση ψαριών, ιδίως για ευάλωτες ομάδες πληθυσμού όπως οι έγκυες και τα παιδιά (EFSA CONTAM Panel, 2012· WHO, 2023).

Η δεύτερη κατηγορία αφορά τους οργανικούς επιμολυντές, με έμφαση στα αντιβιοτικά και στα κατάλοιπα φαρμακευτικών ουσιών. Η εντατικοποίηση των υδατοκαλλιεργειών και η ευρεία χρήση αντιβιοτικών για την πρόληψη και τη θεραπεία ζωικών λοιμώξεων έχει αναδείξει το ζήτημα της παρουσίας καταλοίπων σε θαλάσσιους οργανισμούς που προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση. Παράλληλα, φαρμακευτικές

ουσίες όπως αντικαταθλιπτικά, αντιφλεγμονώδη και ορμονικές ενώσεις εισέρχονται στο θαλάσσιο περιβάλλον μέσω αστικών λυμάτων και έχουν ανιχνευθεί σε ψάρια και μαλάκια, σε συγκεντρώσεις που καθιστούν αναγκαία τη συστηματική παρακολούθηση και την αξιολόγηση κινδύνου (Mezzelani et al., 2018· Gómez-Regalado et al., 2022).

Η τρίτη κατηγορία αφορά τα μικροπλαστικά και τα νανοπλαστικά, ως αναδυόμενους αλλά ήδη πανταχού παρόντες επιμολυντές του θαλάσσιου περιβάλλοντος. Τα μικροπλαστικά ορίζονται συνήθως ως συνθετικά πολυμερή σωματίδια μεγέθους κάτω των 5 mm, τα οποία προκύπτουν τόσο από αρχική παραγωγή τους σε μικρή κλίμακα, π.χ. σε καλλυντικά ή βιομηχανικά σφαιρίδια, όσο και από τη διάσπαση μεγαλύτερων πλαστικών αντικειμένων (GESAMP, 2019· EFSA CONTAM Panel, 2016). Παρουσία μικροπλαστικών έχει τεκμηριωθεί σε δίθυρα μαλάκια που καλλιεργούνται για ανθρώπινη κατανάλωση, θέτοντας ζητήματα σχετικά με την άμεση έκθεση του ανθρώπου (Van Cauwenberghe & Janssen, 2014). Η EFSA έχει υπογραμμίσει ότι παραμένουν σημαντικές αβεβαιότητες ως προς τις πιθανές επιπτώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό, ιδίως για τα νανοπλαστικά, και έχει επισημάνει την ανάγκη ανάπτυξης τυποποιημένων μεθόδων ανάλυσης και ποσοτικοποίησης (EFSA CONTAM Panel, 2016).

#### **1.4 Αναγκαιότητα προσδιορισμού επιμολυντών σε θαλάσσιους οργανισμούς**

Η ύπαρξη αξιόπιστων, ευαίσθητων και επιστημονικά επικυρωμένων αναλυτικών μεθόδων για τον εντοπισμό και την ποσοτικοποίηση επιμολυντών σε θαλάσσιους οργανισμούς αποτελεί αναγκαία προϋπόθεση τόσο για την προστασία της δημόσιας υγείας όσο και για την εφαρμογή των υφιστάμενων ρυθμιστικών πλαισίων. Ο Κανονισμός (ΕΕ) 2023/915 της Ευρωπαϊκής Επιτροπής καθορίζει τα ανώτατα επιτρεπτά όρια για σειρά επιμολυντών σε τρόφιμα, συμπεριλαμβανομένων των θαλάσσιων προϊόντων, αλλά η εφαρμογή του προϋποθέτει αναλυτικές μεθόδους που τεκμηριώνονται μέσω διαδικασιών επικύρωσης, ανάκτησης, ελέγχου ποιότητας και εκτίμησης της αβεβαιότητας μέτρησης (European Commission, 2007, 2021, 2023· Magnusson & Örnemark, 2014).

Στον τομέα προσδιορισμού βαρέων μετάλλων, τεχνικές όπως η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS), η φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) και η φασματοσκοπία οπτικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα

(ICP-OES) έχουν καθιερωθεί ως αξιόπιστες τεχνικές για ανίχνευση σε επίπεδα  $\mu\text{g/kg}$  ή και  $\text{ng/kg}$ , ανάλογα με το στοιχείο, το υπόστρωμα και το πρωτόκολλο προετοιμασίας δείγματος. Για τον προσδιορισμό οργανικών επιμολυντών, όπως αντιβιοτικά και φαρμακευτικά κατάλοιπα, η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) σε σύζευξη με κατάλληλους ανιχνευτές και κυρίως η υγρή χρωματογραφία με διαδοχική φασματομετρία μάζας (LC-MS/MS) συνιστούν σήμερα βασικά μεθοδολογικά πρότυπα, λόγω υψηλής εκλεκτικότητας, ευαισθησίας και δυνατότητας πολυ-υπολειμματικής ανάλυσης (European Commission, 2021· Gómez-Regalado et al., 2022· Kasiotis et al., 2024). Αντίστοιχα, για τα μικροπλαστικά, τεχνικές όπως η μικροσκοπία FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), η φασματοσκοπία Raman και η πυρόλυση σε σύζευξη με χρωματογραφία αερίου και φασματομετρία μάζας (Pyr-GC/MS) έχουν αναδειχθεί ως κατάλληλα εργαλεία, με διαφορετικά πλεονεκτήματα και περιορισμούς ως προς το κατώτερο ανιχνεύσιμο μέγεθος σωματιδίων, την ταυτοποίηση πολυμερών, την ποσοτικοποίηση και τον χρόνο ανάλυσης (Hidalgo-Ruz et al., 2012· Kämpfer et al., 2016· Primpke et al., 2020· EFSA CONTAM Panel, 2016).

Ιδιαίτερα κρίσιμη είναι η αναγκαιότητα προτυποποίησης και επικύρωσης των μεθόδων αυτών για διαφορετικούς τύπους βιολογικών μητρών (matrix), όπως μυϊκός ιστός ψαριών, ηπατικός ιστός, πεπτικός αδένας κεφαλοπόδων, σπλάχνα μαλακίων ή ολόκληρα σώματα μαλακίων, καθώς οι φυσικοχημικές ιδιότητες κάθε υποστρώματος επηρεάζουν σημαντικά την ανάκτηση, την εκχύλιση, τα φαινόμενα μήτρας και τη συμπεριφορά των αναλυτών (Pérez-Fernández et al., 2017· European Commission, 2021· Magnusson & Örnemark, 2014). Επιπροσθέτως, η παρουσία πολλαπλών επιμολυντών στον ίδιο οργανισμό επιβάλλει την ανάπτυξη πολυ-υπολειμματικών (multiresidue) μεθοδολογιών που ελαχιστοποιούν τον χρόνο ανάλυσης και μεγιστοποιούν την αναλυτική πληροφορία. Η αντιμετώπιση αυτών των προκλήσεων αποτελεί τον κεντρικό άξονα της αναλυτικής χημείας τροφίμων στο πεδίο των θαλάσσιων επιμολυντών.

## 1.5 Σκοπός της εργασίας

Ο βασικός σκοπός της παρούσας βιβλιογραφικής διπλωματικής εργασίας είναι η κριτική και οργανωμένη διερεύνηση των βασικών κατηγοριών επιμολυντών που ανιχνεύονται σε θαλάσσιους οργανισμούς — βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή, αντιβιοτικά και φαρμακευτικά κατάλοιπα, καθώς και μικροπλαστικά — και η αξιολόγηση των κυριότερων αναλυτικών μεθόδων που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό τους. Πιο συγκεκριμένα, η εργασία επιδιώκει να αξιολογήσει την καταλληλότητα, τα πλεονεκτήματα, τους περιορισμούς και τη συνολική συμβολή κάθε αναλυτικής τεχνικής στη διασφάλιση της ποιότητας των θαλάσσιων τροφίμων και στην προστασία της δημόσιας υγείας. Παράλληλα, στόχος αποτελεί η παρουσίαση του νομοθετικού πλαισίου που διέπει τα ανώτατα επιτρεπτά όρια επιμολυντών στα θαλάσσια προϊόντα, καθώς και η σύνδεση των επιστημονικών ευρημάτων με τις σύγχρονες αρχές ασφάλειας τροφίμων. Με αυτόν τον τρόπο, η εργασία φιλοδοξεί να αποτελέσει μια εμπειριστατωμένη βιβλιογραφική αναφορά για τον επιστημονικό διάλογο στο πεδίο των θαλάσσιων επιμολυντών, συνδυάζοντας την αναλυτική χημεία με τις επιστήμες ασφάλειας τροφίμων και περιβαλλοντικής υγείας.

## 1.6 Ερευνητικά ερωτήματα

Με βάση τον σκοπό που προδιαγράφεται ανωτέρω, η παρούσα εργασία επιχειρεί να απαντήσει στα εξής ερευνητικά ερωτήματα:

1. Ποιες είναι οι κυριότερες κατηγορίες επιμολυντών που ανιχνεύονται σε θαλάσσιους οργανισμούς προοριζόμενους για ανθρώπινη κατανάλωση, ποια είναι η προέλευσή τους και ποιοι θεωρούνται οι σημαντικότεροι κίνδυνοι για τη δημόσια υγεία;
2. Ποιοι είναι οι μηχανισμοί μεταφοράς, βιοσυσώρευσης και βιομεγέθυνσης των επιμολυντών στα θαλάσσια οικοσυστήματα, και με ποιον τρόπο η θέση κάθε οργανισμού στην τροφική αλυσίδα επηρεάζει τα επίπεδα έκθεσης;

3. Ποιες είναι οι κυριότερες αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται σήμερα για τον προσδιορισμό βαρέων μετάλλων, αντιβιοτικών και μικροπλαστικών σε θαλάσσιους οργανισμούς, και ποιες οι αρχές λειτουργίας τους;
4. Ποια είναι τα συγκριτικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα κάθε αναλυτικής μεθόδου ως προς την ευαισθησία, την εκλεκτικότητα, το κόστος, τις απαιτήσεις προεπεξεργασίας δείγματος και την εφαρμοσιμότητα σε ποικίλους τύπους θαλάσσιων βιολογικών υποστρωμάτων;
5. Ποιο είναι το ισχύον ευρωπαϊκό και διεθνές νομοθετικό πλαίσιο που ρυθμίζει τα ανώτατα επιτρεπτά επίπεδα επιμολυντών στα θαλάσσια προϊόντα, και σε ποιο βαθμό αυτό βασίζεται στα αναλυτικά δεδομένα που παρέχουν οι σύγχρονες τεχνικές;
6. Πώς συνδέονται τα αναλυτικά ευρήματα για τους επιμολυντές σε θαλάσσιους οργανισμούς με την αξιολόγηση κινδύνου για τον άνθρωπο και με την έννοια της ασφαλούς αλυσίδας τροφίμων «από τη θάλασσα στο πιάτο»;

## 1.7 Μεθοδολογική προσέγγιση της βιβλιογραφικής εργασίας

Η παρούσα εργασία έχει εξ ολοκλήρου βιβλιογραφικό χαρακτήρα και δεν περιλαμβάνει πρωτογενή πειραματική έρευνα. Η μεθοδολογική προσέγγιση που υιοθετείται είναι αυτή της αφηγηματικής και κριτικής βιβλιογραφικής ανασκόπησης (narrative and critical literature review), η οποία επιτρέπει τη σύνθεση γνώσης από ποικίλες επιστημονικές πηγές, την αξιολόγηση της ποιότητάς τους και την αναγωγή τους σε συνεκτικές θεματικές ενότητες. Η προσέγγιση αυτή διακρίνεται από τη συστηματική ανασκόπηση τύπου PRISMA, καθώς δεν εφαρμόζει πλήρες πρωτόκολλο συστηματικής αναζήτησης, διάγραμμα ροής και προκαθορισμένα κριτήρια αποκλεισμού/συμπερίληψης όπως προβλέπει η δήλωση PRISMA 2020 (Page et al., 2021). Ωστόσο, για λόγους διαφάνειας, η επιλογή των πηγών βασίστηκε στη συνάφεια με τα ερευνητικά ερωτήματα, στην επιστημονική αξιοπιστία, στην επικαιρότητα και στην κανονιστική σημασία κάθε τεκμηρίου.

Η αναζήτηση πηγών πραγματοποιήθηκε σε διεθνείς βιβλιογραφικές βάσεις δεδομένων, συμπεριλαμβανομένων των Scopus, PubMed, ScienceDirect, SpringerLink,

Web of Science και Google Scholar. Αξιοποιήθηκαν επίσης επίσημες εκθέσεις, κατευθυντήριες οδηγίες και κανονιστικά κείμενα διεθνών οργανισμών, όπως η Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων (EFSA), ο Οργανισμός Τροφίμων και Γεωργίας των Ηνωμένων Εθνών (FAO), ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (ΠΟΥ / WHO), το Πρόγραμμα Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Εθνών (UNEP), ο Ευρωπαϊκός Οργανισμός Χημικών Ουσιών (ECHA), η Ευρωπαϊκή Επιτροπή και το Codex Alimentarius. Η αναζήτηση επικεντρώθηκε σε συνδυασμούς λέξεων-κλειδιών όπως marine contaminants, seafood safety, heavy metals, methylmercury, cadmium, antibiotics, pharmaceutical residues, microplastics, nanoplastics, bioaccumulation, biomagnification, ICP-MS, LC-MS/MS, FTIR και Raman spectroscopy. Προτεραιότητα δόθηκε σε πηγές της τελευταίας δεκαετίας (2015–2026), χωρίς να αποκλείονται θεμελιώδεις παλαιότερες εργασίες όπου κρίθηκε επιστημονικά αναγκαίο.

## 1.8 Δομή της εργασίας

Η παρούσα διπλωματική εργασία οργανώνεται σε οκτώ κεφάλαια. Το παρόν εισαγωγικό κεφάλαιο θέτει το πλαίσιο της εργασίας, παρουσιάζει τον σκοπό, τα ερευνητικά ερωτήματα και τη μεθοδολογική προσέγγιση που ακολουθείται. Το Κεφάλαιο 2 αφιερώνεται στους θαλάσσιους οργανισμούς ως τρόφιμα, με έμφαση στη διατροφική τους αξία, τη σημασία τους για την επισιτιστική ασφάλεια και την παγκόσμια βιομηχανία των αλιευμάτων και της υδατοκαλλιέργειας. Το Κεφάλαιο 3 αναλύει τους επιμολυντές που εντοπίζονται στο θαλάσσιο περιβάλλον, τις πηγές προέλευσής τους και τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά κάθε κατηγορίας. Το Κεφάλαιο 4 εξετάζει τους μηχανισμούς μεταφοράς, βιοσυσσώρευσης και βιομεγέθυνσης των ρύπων στους θαλάσσιους οργανισμούς. Το Κεφάλαιο 5, που αποτελεί τον κεντρικό αναλυτικό πυρήνα της εργασίας, παρουσιάζει εκτενώς τις κυριότερες αναλυτικές μεθόδους προσδιορισμού επιμολυντών σε θαλάσσιους οργανισμούς. Το Κεφάλαιο 6 επιχειρεί συγκριτική αξιολόγηση των μεθόδων αυτών ως προς καθορισμένα κριτήρια απόδοσης. Το Κεφάλαιο 7 παρουσιάζει το ισχύον ευρωπαϊκό και διεθνές νομοθετικό πλαίσιο και συνδέει τα ευρήματα με την έννοια της ολοκληρωμένης προσέγγισης «από τη θάλασσα στο πιάτο». Τέλος, το Κεφάλαιο 8 συγκεντρώνει τα βασικά συμπεράσματα της εργασίας, αναδεικνύει τα ερευνητικά κενά και διατυπώνει προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

## 2. Θαλάσσιοι Οργανισμοί και οφέλη για τον άνθρωπο

Η σχέση του ανθρώπου με τους θαλάσσιους οργανισμούς αποτελεί έναν από τους αρχαιότερους και πλέον σταθερούς διατροφικούς δεσμούς στην ιστορία του είδους, ενώ ταυτόχρονα διαμορφώνει σήμερα έναν από τους πλέον δυναμικούς και σύνθετους κλάδους της παγκόσμιας οικονομίας τροφίμων. Η αυξανόμενη ζήτηση για θαλάσσια προϊόντα, σε συνδυασμό με τη βαθύτερη επιστημονική κατανόηση των βιοχημικών μηχανισμών μέσω των οποίων αυτά συνεισφέρουν στην ανθρώπινη υγεία, έχει αναδείξει τα τρόφιμα υδρόβιας προέλευσης σε κομβικό αντικείμενο μελέτης τόσο της επιστήμης της διατροφής όσο και της δημόσιας υγείας (FAO, 2024· Hicks et al., 2019). Παράλληλα, η ίδια αυτή κεντρικότητα καθιστά την παρακολούθηση της ασφάλειας των θαλάσσιων τροφίμων ζήτημα ύψιστης σημασίας, καθώς οι ίδιοι οργανισμοί που προσφέρουν πολύτιμα θρεπτικά συστατικά μπορούν, υπό ορισμένες περιβαλλοντικές συνθήκες, να λειτουργήσουν ως ενδιάμεσοι φορείς χημικών ή βιολογικών επιμολυντών (EFSA Scientific Committee, 2014· FAO/WHO, 2011).

### 2.1 Κατηγορίες θαλάσσιων οργανισμών

Οι θαλάσσιοι οργανισμοί που εντάσσονται στην ανθρώπινη διατροφή συγκροτούν ένα έντονα ετερογενές σύνολο, τα μέλη του οποίου εμφανίζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις ως προς τη βιολογία, τη θέση τους στο τροφικό πλέγμα, τις φυσιολογικές οδούς πρόσληψης και αποβολής ξενοβιοτικών ουσιών και, κατά συνέπεια, ως προς τη δυνατότητα συσσώρευσης ρύπων. Η πρώτη και ποσοτικά κυρίαρχη κατηγορία είναι αυτή των τελεόστεων ψαριών, η οποία περιλαμβάνει τόσο μικρά πελαγικά είδη, όπως ο γαύρος, η σαρδέλα, το σκουμπρί και η ρέγγα, όσο και μεγαλύτερα αρπακτικά είδη, όπως ο τόνος, ο ξιφίας και ο γαλέος. Η τροφική θέση κάθε είδους καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τη συγκέντρωση επιμολυντών στους ιστούς του, καθώς τα είδη υψηλότερων τροφικών επιπέδων υπόκεινται σε εντονότερη βιομεγέθυνση μεταλλικών και οργανικών ρύπων, ιδίως μεθυλδραργύρου (Mozaffarian & Rimm, 2006· EFSA Scientific Committee, 2014).

Τα δίθυρα μαλάκια, και ιδίως τα μύδια, τα στρείδια, τα χτένια και οι αχιβάδες, αποτελούν ξεχωριστή κατηγορία ιδιαίτερου ενδιαφέροντος, καθώς διατρέφονται μέσω διήθησης μεγάλων όγκων νερού. Η βιολογία αυτή τα καθιστά ιδιαίτερα χρήσιμους δείκτες

της ποιότητας του θαλάσσιου περιβάλλοντος, αλλά ταυτόχρονα αυξάνει την πιθανότητα συγκέντρωσης τοξικών μεταλλικών ιόντων, θαλάσσιων βιοτοξινών και παθογόνων μικροοργανισμών, όπως βακτήρια του γένους *Vibrio* ή ιοί που συνδέονται με μολυσμένα ύδατα (EFSA Scientific Committee, 2014· FAO/WHO, 2011). Τα κεφαλόποδα, όπως το χταπόδι, το καλαμάρι και η σουπιά, αν και συστηματικώς συγγενεύουν με τα δίθυρα, εμφανίζουν διαφορετικό προφίλ συσσώρευσης, με ιδιαίτερα έντονη συγκράτηση καδμίου στον πεπτικό αδένα. Τα καρκινοειδή, όπως οι γαρίδες, οι αστακοί και τα καβούρια, συνιστούν εξίσου σημαντική ομάδα, με ιδιαίτερη οικονομική βαρύτητα στις παράκτιες οικονομίες, ενώ τα μακροφύκη και τα μικροφύκη, όπως το νόρι, τα λαμινάρια και η σπιρουλίνα, αναδεικνύονται ολοένα περισσότερο σε λειτουργικά τρόφιμα λόγω του πλούσιου περιεχομένου τους σε πρωτεΐνες, ιώδιο και βιοδραστικά συστατικά (Wells et al., 2017).

Καθοριστικής σημασίας είναι, τέλος, η διάκριση μεταξύ προϊόντων άγριας αλιείας και προϊόντων υδατοκαλλιέργειας. Η άγρια αλιεία αποτυπώνει το συνολικό φορτίο επιμολυντών της ευρύτερης θαλάσσιας περιοχής στην οποία ζει ο οργανισμός, καθώς και τη θέση του στο τροφικό πλέγμα. Αντίθετα, η υδατοκαλλιέργεια, η οποία πλέον συνεισφέρει περισσότερο από το ήμισυ της παγκόσμιας παραγωγής τροφίμων υδρόβιας προέλευσης, υπόκειται κατά κανόνα σε συστηματικότερο έλεγχο, χωρίς ωστόσο να εκλείπουν κίνδυνοι που σχετίζονται με τη σύνθεση των ιχθυοτροφών, τη χρήση φαρμακευτικών παραγόντων και τις εκάστοτε υδρολογικές συνθήκες των μονάδων εκτροφής (Naylor et al., 2021· FAO, 2024). Συνεπώς, η αξιολόγηση της θρεπτικής αξίας και του κινδύνου επιμόλυνσης οφείλει να γίνεται κατά κατηγορία, κατά είδος και κατά παραγωγικό σύστημα, και όχι αδιαφοροποίητα για το σύνολο των θαλάσσιων προϊόντων. Στη βάση αυτή, ο Πίνακας 2.1 συνοψίζει τα κύρια διατροφικά χαρακτηριστικά και τους ενδεικτικά συνδεόμενους επιμολυντές ή κινδύνους για κάθε ομάδα οργανισμών.

| Κατηγορία θαλάσσιων οργανισμών                   | Κύρια διατροφικά χαρακτηριστικά                                 | Ενδεικτικά συνδεόμενοι επιμολυντές/κίνδυνοι                      |
|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Μικρά πελαγικά ψάρια (γαύρος, σαρδέλα, σκουμπρί) | Πρωτεΐνες υψηλής βιολογικής αξίας, EPA/DHA, βιταμίνη D, σελήνιο | Διοξίνες και PCBs στο λιπώδες κλάσμα, σχετικά χαμηλός υδράργυρος |

| <b>Κατηγορία<br/>θαλάσσιων<br/>οργανισμών</b>               | <b>Κύρια διατροφικά χαρακτηριστικά</b>                               | <b>Ενδεικτικά συνδεόμενοι<br/>επιμολυντές/κίνδυνοι</b>                        |
|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| Μεγάλα αρπακτικά<br>ψάρια (τόνος, ξιφίας,<br>γαλέος)        | Πρωτεΐνες, ω-3 λιπαρά οξέα, βιταμίνες D<br>και B <sub>12</sub>       | Μεθυλδράργυρος, PCBs                                                          |
| Δίθυρα μαλάκια<br>(μύδια, στρείδια,<br>χτένια)              | Πρωτεΐνες, σίδηρος, ψευδάργυρος,<br>βιταμίνη B <sub>12</sub> , ιώδιο | Βαρέα μέταλλα (Cd, Pb),<br>θαλάσσιες βιοτοξίνες, παθογόνοι<br>μικροοργανισμοί |
| Κεφαλόποδα (χταπόδι,<br>καλαμάρι, σουπιά)                   | Πρωτεΐνες χαμηλού λίπους, σελήνιο,<br>ταυρίνη                        | Κάδμιο, κυρίως στον πεπτικό<br>αδένα, αρσενικό                                |
| Καρκινοειδή (γαρίδες,<br>αστακός, καβούρι)                  | Πρωτεΐνες χαμηλού λίπους, ψευδάργυρος,<br>χαλκός, ασταξανθίνη        | Αρσενικό, κάδμιο, υπολείμματα<br>φαρμάκων υδατοκαλλιέργειας                   |
| Μακροφύκη και<br>μικροφύκη (νόρι,<br>λαμινάρια, σπιρουλίνα) | Διαιτητικές ίνες, ιώδιο, μέταλλα,<br>βιοδραστικές ενώσεις            | Υψηλή πρόσληψη ιωδίου,<br>αρσενικό, βαρέα μέταλλα                             |

**Πίνακας 2.1. Κύριες κατηγορίες θαλάσσιων οργανισμών, διατροφικά χαρακτηριστικά και ενδεικτικά συνδεόμενοι επιμολυντές/κίνδυνοι.** Πηγή: Επεξεργασία βάσει FAO (2024), EFSA Scientific Committee (2014), Naylor et al. (2021), Wells et al. (2017), Hicks et al. (2019) και FAO/WHO (2011).

Όπως αποτυπώνεται στον Πίνακα 2.1, η ίδια η ποικιλομορφία των θαλάσσιων ειδών συνεπάγεται ποικιλία και ως προς τις κρίσιμες αναλυτικές προσεγγίσεις: η εκτίμηση της έκθεσης σε υδράργυρο επικεντρώνεται κυρίως σε μεγάλα αρπακτικά ψάρια, ενώ ο έλεγχος για κάδμιο αφορά πρωτίστως τα δίθυρα μαλάκια και τα κεφαλόποδα. Αντίστοιχα, για τα μακροφύκη και τα μικροφύκη απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή στο ιώδιο και στο αρσενικό, ενώ για τα προϊόντα υδατοκαλλιέργειας κρίσιμη είναι η παρακολούθηση των υπολειμμάτων φαρμακευτικών ουσιών. Η αναγνώριση αυτής της ετερογένειας αποτελεί προϋπόθεση για κάθε ορθολογική στρατηγική παρακολούθησης της ασφάλειας θαλάσσιων τροφίμων.

## 2.2 Διατροφική αξία

Η διατροφική αξία των θαλάσσιων οργανισμών είναι αναγνωρισμένη επιστημονικά τόσο ως προς τη μακροθρεπτική όσο και ως προς τη μικροθρεπτική τους συνεισφορά. Από την άποψη των μακροθρεπτικών συστατικών, τα ψάρια και τα οστρακοειδή αποτελούν πηγή πρωτεϊνών υψηλής βιολογικής αξίας, οι οποίες περιέχουν το σύνολο των απαραίτητων αμινοξέων σε ισορροπημένη αναλογία και χαρακτηρίζονται από υψηλή πεπτικότητα, συχνά μεγαλύτερη από εκείνη πρωτεϊνών χερσαίας ζωικής προέλευσης (FAO, 2024· Hicks et al., 2019). Η περιεκτικότητα σε λίπος ποικίλλει σημαντικά μεταξύ ειδών και εποχών, με τα λεγόμενα «λιπαρά ψάρια», όπως η σαρδέλα, το σκουμπρί, ο σολομός και η ρέγγα, να εμφανίζουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε ω-3 πολυακόρεστα λιπαρά οξέα μακράς αλύσου, και ειδικότερα σε εικοσιπεντανοϊκό οξύ (EPA) και δοκοσαεξανοϊκό οξύ (DHA).

Τα EPA και DHA συγκαταλέγονται στα ευρύτερα μελετημένα διατροφικά συστατικά, καθώς συνδέονται μηχανιστικά με τη ρύθμιση της φλεγμονώδους απόκρισης, με ευνοϊκές μεταβολές στο λιπιδαιμικό προφίλ, με τη μείωση της θρομβογένεσης και με βελτίωση της ενδοθηλιακής λειτουργίας (Calder, 2017· Mozaffarian & Rimm, 2006). Στη βάση αυτή, οι διεθνείς αξιολογήσεις οφέλους–κινδύνου υποστηρίζουν την τακτική κατανάλωση ψαριών, ιδιαίτερα λιπαρών ειδών, ως μέρος μιας ισορροπημένης διατροφής, υπό την προϋπόθεση ότι λαμβάνονται υπόψη οι ειδικές συστάσεις για ομάδες υψηλής ευαλωτότητας (EFSA Scientific Committee, 2014· FAO/WHO, 2011). Η σχέση αυτή είναι εξαιρετικά εμφανής εντός του πλαισίου της μεσογειακής διατροφής, της οποίας η αποτελεσματικότητα στην πρωτογενή πρόληψη καρδιαγγειακών συμβαμάτων έχει επιβεβαιωθεί σε μεγάλης κλίμακας τυχαιοποιημένη παρέμβαση πληθυσμού (Estruch et al., 2018).

Η σημασία των θαλάσσιων τροφίμων εκτείνεται και πέραν των λιπαρών οξέων. Τα προϊόντα της θάλασσας αποτελούν εξαιρετικές διαιτητικές πηγές βιταμίνης D, ιδίως μέσω της κατανάλωσης λιπαρών ψαριών και ιχθυελαίων, καθώς και βιταμίνης B<sub>12</sub>, της οποίας οι θαλάσσιοι οργανισμοί συγκαταλέγονται στις πλουσιότερες φυσικές πηγές. Επιπλέον, συνεισφέρουν κρίσιμα για τη δημόσια υγεία ιχνοστοιχεία, και πρωτίστως ιώδιο, με τα ψάρια, τα μακροφύκη και ορισμένα μικροφύκη να αναγνωρίζονται διεθνώς ως βασικοί διατροφικοί φορείς για τον περιορισμό των διαταραχών έλλειψης ιωδίου (Zimmermann, 2009). Η συνεισφορά σε σελήνιο, στοιχείο που εντάσσεται στις σελινοπρωτεΐνες με

αντιοξειδωτική και ορμονορυθμιστική δράση, είναι επίσης σημαντική και έχει επιπρόσθετα συσχετιστεί ερευνητικά με τη μετρίαση της τοξικότητας του υδραργύρου (Rayman, 2012). Ο ψευδάργυρος, ο σίδηρος και άλλα ιχνοστοιχεία συμπληρώνουν το προφίλ μικροθρεπτικών συστατικών, καθιστώντας τα θαλάσσια τρόφιμα ιδιαίτερα πολύτιμα στις φάσεις κύησης, παιδικής και εφηβικής ηλικίας, όπου οι ανάγκες σε νευροαναπτυξιακούς παράγοντες είναι αυξημένες (Hicks et al., 2019· Middleton et al., 2018).

Παρά την αδιαμφισβήτητη θρεπτική αξία τους, τα ίδια αυτά τρόφιμα συνιστούν συγχρόνως μία από τις σημαντικότερες οδούς ανθρώπινης έκθεσης σε επιλεγμένους περιβαλλοντικούς επιμολυντές, και ιδίως σε μεθυλιωμένες ενώσεις υδραργύρου, σε διοξίνες και πολυχλωριωμένα διφαινύλια, καθώς και σε βαρέα μέταλλα όπως ο μόλυβδος και το κάδμιο (EFSA Scientific Committee, 2014· Mozaffarian & Rimm, 2006). Η αναλυτική προσέγγιση οφέλους–κινδύνου, η οποία αποτελεί κεντρικό μεθοδολογικό εργαλείο των αρμόδιων ευρωπαϊκών και διεθνών οργανισμών, συγκλίνει στο συμπέρασμα ότι, για τον γενικό πληθυσμό, τα οφέλη της τακτικής κατανάλωσης ψαριών υπερτερούν σαφώς των κινδύνων. Εντούτοις, η ισορροπία αυτή απαιτεί στοχευμένες συστάσεις για ευάλωτες υποομάδες, όπως οι έγκυες, οι θηλάζουσες και τα μικρά παιδιά, στις οποίες προτείνεται προτίμηση ειδών χαμηλής τροφικής στάθμης και αποφυγή των μεγαλύτερων αρπακτικών (FAO/WHO, 2011· EFSA Scientific Committee, 2014).

### **2.3 Σημασία για τον άνθρωπο**

Πέραν της αυστηρά διατροφικής διάστασης, οι θαλάσσιοι οργανισμοί ασκούν καθοριστική επίδραση σε ένα ευρύ φάσμα κοινωνικοοικονομικών παραμέτρων, με αποτέλεσμα η σημασία τους να συναρθρώνεται άμεσα με ζητήματα επισιτιστικής ασφάλειας, βιωσιμότητας και αναπτυξιακής πολιτικής. Σύμφωνα με την πιο πρόσφατη παγκόσμια αξιολόγηση του Οργανισμού Τροφίμων και Γεωργίας των Ηνωμένων Εθνών, η συνολική παραγωγή αλιείας και υδατοκαλλιέργειας έχει υπερβεί τους 220 εκατομμύρια τόνους ετησίως, με την κατά κεφαλήν κατανάλωση τροφίμων υδρόβιας προέλευσης να έχει υπερδιπλασιαστεί σε σχέση με τα μέσα του 20ού αιώνα και να υπερβαίνει σήμερα τα 20 kg ανά άτομο σε παγκόσμιο μέσο όρο (FAO, 2024).

Στο πλαίσιο αυτό, τα θαλάσσια τρόφιμα διαδραματίζουν κεντρικό ρόλο στην επισιτιστική ασφάλεια εκατοντάδων εκατομμυρίων ανθρώπων, ιδίως σε χώρες χαμηλού

και μεσαίου εισοδήματος, όπου αποτελούν την κύρια ζωική πρωτεΐνη της διατροφής (Belton et al., 2018). Η συμβολή τους στην κάλυψη ελλείψεων μικροθρεπτικών συστατικών έχει ποσοτικοποιηθεί ερευνητικά σε επίπεδο γεωγραφικής κατανομής, με τη δυναμική της θαλάσσιας αλιείας να εμφανίζει ιδιαίτερα μεγάλη σημασία σε παράκτιες κοινότητες της Δυτικής Αφρικής, της Νοτιοανατολικής Ασίας και της Ωκεανίας, όπου η τοπική κατανάλωση μπορεί να καλύψει σε μεγάλο ποσοστό τις ανάγκες του πληθυσμού σε ασβέστιο, σίδηρο, ψευδάργυρο, βιταμίνη Α και ω-3 λιπαρά οξέα (Hicks et al., 2019).

Ο αλιευτικός και υδατοκαλλιεργητικός τομέας στηρίζει την άμεση απασχόληση περισσότερων από εξήντα εκατομμυρίων ανθρώπων διεθνώς, ενώ έμμεσα συντηρεί τη διαβίωση εκατοντάδων εκατομμυρίων στις παράκτιες κοινότητες, ιδίως μέσω του τομέα της οικογενειακής αλιείας μικρής κλίμακας (FAO, 2024). Στο εσωτερικό της Ευρωπαϊκής Ένωσης, ο κλάδος έχει συγκεκριμένη οικονομική σημασία τόσο μέσω της εγχώριας παραγωγής όσο και μέσω εμπορικών ροών, με την Ελλάδα να συγκαταλέγεται στους κορυφαίους ευρωπαϊκούς παραγωγούς υδατοκαλλιεργειών μεσογειακών ειδών, και ιδίως τσιπούρας και λαβρακίου (FAO, 2022).

Η υδατοκαλλιέργεια αποτελεί έναν από τους πλέον ταχέως αναπτυσσόμενους τομείς παραγωγής τροφίμων παγκοσμίως, με μέσους ετήσιους ρυθμούς ανάπτυξης που διαχρονικά υπερβαίνουν εκείνους άλλων τομέων ζωικής παραγωγής. Από βιολογική και περιβαλλοντική σκοπιά, ο τομέας έχει υποστεί σημαντικό μετασχηματισμό κατά τις τελευταίες δύο δεκαετίες, με βελτιώσεις στη σύνθεση των ιχθυοτροφών, μείωση της εξάρτησης από ιχθυάλευρα άγριας αλιείας και ολοκληρωμένη διαχείριση μονάδων (Naylor et al., 2021). Παράλληλα, οι μελλοντικές προβολές της παγκόσμιας ζήτησης για τρόφιμα υδρόβιας προέλευσης υποδεικνύουν ότι η βιώσιμη επέκταση τόσο της αλιείας όσο και ιδίως της υδατοκαλλιέργειας μπορεί να καλύψει σημαντικό μέρος των πρωτεϊνικών αναγκών ενός πληθυσμού που προβλέπεται να υπερβεί τα δέκα δισεκατομμύρια έως το 2050 (Costello et al., 2020).

Η αυξανόμενη όμως κεντρικότητα των θαλάσσιων οργανισμών στη διατροφή του ανθρώπου εντείνει αναπόφευκτα και τη σημασία της παρακολούθησης της ασφάλειάς τους ως τροφίμων. Όσο μεγαλύτερη είναι η συμβολή των θαλάσσιων προϊόντων στη συνολική διαιτητική πρόσληψη, τόσο πιο κρίσιμη καθίσταται η αξιολόγηση των επιμολυντών που ενδέχεται να ενσωματώνονται στους ιστούς τους — βαρέα μέταλλα, επίμονοι οργανικοί ρύποι, υπολειπόμενες φαρμακευτικές ουσίες και αναδυόμενοι ρύποι όπως τα



μικροπλαστικά και ορισμένες περ- και πολυφθοροαλκυλιωμένες ουσίες (PFAS) (EFSA Scientific Committee, 2014· FAO, 2024). Στην παγκόσμια πραγματικότητα της εντεινόμενης ανθρωπογενούς πίεσης στα θαλάσσια οικοσυστήματα, ο έλεγχος αυτός παύει να συνιστά συμπληρωματική επιστημονική δραστηριότητα και αναγνωρίζεται ως αναπόσπαστο συστατικό της ίδιας της διατροφικής αξίας των θαλάσσιων τροφίμων.

Στη βάση αυτή, το επόμενο κεφάλαιο επικεντρώνεται στη φύση και την τυπολογία των επιμολυντών που εντοπίζονται στο θαλάσσιο περιβάλλον, στους μηχανισμούς εισόδου τους στο τροφικό πλέγμα και στις βασικές κατηγορίες ουσιών που αποτελούν στόχο των σύγχρονων αναλυτικών μεθόδων προσδιορισμού.

### 3. Επιμολυντές στο θαλάσσιο περιβάλλον

Η μελέτη της παρουσίας ξеноβιοτικών ουσιών στο θαλάσσιο περιβάλλον προϋποθέτει σαφή ορολογική διάκριση εννοιών οι οποίες, στη δημοσιογραφική και ενίοτε ακόμη και στην επιστημονική γραφή, χρησιμοποιούνται ως απόλυτα συνώνυμα. Με τον όρο ρύπος (pollutant) χαρακτηρίζεται μια ουσία ή μορφή ενέργειας που εισάγεται στο περιβάλλον σε συγκεντρώσεις ικανές να προκαλέσουν δυσμενείς επιδράσεις, ενώ ο όρος επιμολυντής (contaminant) είναι ευρύτερος και αναφέρεται σε κάθε ουσία που απαντάται σε ανεπιθύμητη μήτρα, ανεξάρτητα από το αν έχει ήδη τεκμηριωθεί η επιβλαβής δράση της. Ο όρος υπόλειμμα (residue) χρησιμοποιείται με ιδιαίτερη συχνότητα στο πλαίσιο της ασφάλειας τροφίμων και αναφέρεται σε ίχνη ουσιών —όπως φάρμακα, φυτοφάρμακα ή αντιβιοτικά— που παραμένουν στους ιστούς οργανισμών μετά την επιτρεπόμενη ή μη χρήση τους. Με τον όρο βιοσυσσωρευση (bioaccumulation) περιγράφεται η συνολική αύξηση της συγκέντρωσης μιας ουσίας σε έναν οργανισμό κατά τη διάρκεια της ζωής του, από όλες τις οδούς έκθεσης, ενώ με τον όρο βιομεγέθυνση (biomagnification) περιγράφεται η αύξηση της συγκέντρωσης κατά τη μετάβαση από ένα τροφικό επίπεδο σε ανώτερο, φαινόμενο που αφορά κυρίως ουσίες με υψηλή περιβαλλοντική εμμονή και σημαντική ικανότητα διατροφικής μεταφοράς (Arnot & Gobas, 2006· Borgå et al., 2012). Η διατήρηση των διακρίσεων αυτών είναι ουσιαστική, διότι επιτρέπει να αποφεύγεται η σύγχυση ανάμεσα στην απλή παρουσία μιας ουσίας, στην αποδεδειγμένη περιβαλλοντική της επίδραση και στον πραγματικό διατροφικό κίνδυνο για τον άνθρωπο.

#### 3.1 Κατηγορίες επιμολυντών

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας εξετάζονται τρεις κατηγορίες επιμολυντών οι οποίες θεωρούνται κρίσιμες για την ασφάλεια θαλάσσιων τροφίμων και για τη δημόσια υγεία: τα βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή, οι οργανικοί επιμολυντές με έμφαση στα αντιβιοτικά και τα φαρμακευτικά κατάλοιπα, και τέλος τα μικροπλαστικά και τα νανοπλαστικά. Η επιλογή αυτή δεν εξαντλεί το σύνολο των δυνητικών θαλάσσιων κινδύνων, όπως οι θαλάσσιες βιοτοξίνες ή οι παθογόνοι μικροοργανισμοί, αλλά εστιάζει στις χημικές και σωματιδιακές κατηγορίες που συνδέονται άμεσα με το αντικείμενο της παρούσας βιβλιογραφικής ανάλυσης. Καθεμία από τις τρεις κατηγορίες παρουσιάζει διακριτή φυσικοχημική

συμπεριφορά, διαφορετικό προφίλ βιοδιαθεσιμότητας και ξεχωριστές αναλυτικές προκλήσεις παρακολούθησης.

### 3.1.1 Βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή

Ο όρος «βαρέα μέταλλα» χρησιμοποιείται ευρέως στην περιβαλλοντική τοξικολογία και στην ασφάλεια τροφίμων, αν και δεν αποτελεί απολύτως ενιαία χημική ή τοξικολογική κατηγορία. Συμβατικά παραπέμπει σε μεταλλικά στοιχεία με υψηλή σχετική ατομική μάζα ή/και πυκνότητα, ενώ στην πράξη χρησιμοποιείται λειτουργικά για στοιχεία που εμφανίζουν τοξικότητα, περιβαλλοντική εμμονή και δυνατότητα συσσώρευσης σε βιολογικούς ιστούς (Duffus, 2002· Tchounwou et al., 2012). Ο όρος μεταλλοειδή αναφέρεται σε στοιχεία με ενδιάμεση μεταλλική και αμεταλλική χημική συμπεριφορά, με χαρακτηριστικό παράδειγμα το αρσενικό. Στο θαλάσσιο περιβάλλον, τα τέσσερα στοιχεία στα οποία επικεντρώνεται διαχρονικά το νομοθετικό και ερευνητικό ενδιαφέρον είναι ο υδράργυρος, το κάδμιο, ο μόλυβδος και το αρσενικό, επειδή περιλαμβάνονται στους κανονιστικούς πίνακες ανώτατων επιτρεπτών ορίων για τα τρόφιμα και έχουν συσχετιστεί με νευροτοξικές, νεφροτοξικές ή καρκινογόνες επιδράσεις στον άνθρωπο (Bosch et al., 2016· Briffa et al., 2020).

Ο υδράργυρος εμφανίζεται στις φυσικές και ανθρωπογενείς εκπομπές του κυρίως ως στοιχειακός Hg(0) στην ατμόσφαιρα και ως δισθενής Hg(II) σε υδάτινες μήτρες. Η μορφή με την κρίσιμότερη υγειονομική σημασία είναι ο μεθυλϋδράργυρος (CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>), ο οποίος παράγεται κυρίως από αναερόβιους θειο-αναγωγικούς μικροοργανισμούς σε ανοξικές ζώνες και χαρακτηρίζεται από ισχυρή συγγένεια προς θειούχες ομάδες πρωτεϊνών, γεγονός που ευνοεί τη διατροφική του μεταφορά και τη βιομεγέθυνση (Driscoll et al., 2013). Το κάδμιο εμφανίζεται κυρίως ως δισθενές ιόν Cd<sup>2+</sup> ή σε σύμπλοκα με χλωριόντα και διαλυτή οργανική ύλη, με ιδιαίτερη τάση συσσώρευσης στους νεφρούς και στο ήπαρ θαλάσσιων οργανισμών. Ο μόλυβδος απαντά κυρίως ως Pb<sup>2+</sup> και σε ανόργανα σύμπλοκα ή σωματιδιακές μορφές, με μειούμενες συγκεντρώσεις στις θάλασσες μετά την κατάργηση των μολυβδούχων καυσίμων, αλλά με εμμένονσα παρουσία σε ιζηματογενείς ζώνες παράκτιων αστικών και βιομηχανικών περιοχών (Bosch et al., 2016). Το αρσενικό, τέλος, βρίσκεται στο θαλάσσιο περιβάλλον τόσο σε ανόργανες μορφές, όπως αρσενικά και αρσενώδη ιόντα, όσο και σε οργανικές μορφές. Στους ιστούς των ψαριών κυριαρχεί συχνά

η αρσеноβεταΐνη, η οποία θεωρείται χαμηλής τοξικότητας, ενώ τα ανόργανα είδη του αρσενικού είναι εκείνα που φέρουν την κύρια τοξικολογική σημασία (Storelli, 2008).

Η χημική ειδίκευση των στοιχείων αυτών έχει ιδιαίτερη σημασία για την αξιολόγηση κινδύνου, διότι η ίδια συνολική συγκέντρωση δεν συνεπάγεται πάντοτε την ίδια τοξικολογική βαρύτητα. Ενδεικτικά, ο ολικός υδράργυρος μπορεί να περιλαμβάνει στοιχειακό  $\text{Hg}(0)$ , ανόργανο  $\text{Hg}^{2+}$  και οργανικές μορφές όπως ο μεθυλϋδράργυρος  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , ενώ το αρσενικό διακρίνεται σε αρσενώδεις μορφές  $\text{As}(\text{III})$ , αρσενικές μορφές  $\text{As}(\text{V})$ , όπως  $\text{AsO}_4^{3-}$ , και οργανικές ενώσεις χαμηλότερης τοξικότητας, όπως η αρσеноβεταΐνη  $[(\text{CH}_3)_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{COO}^-]$ . Κατά συνέπεια, οι μέθοδοι ειδίκευσης δεν λειτουργούν απλώς ως συμπλήρωμα της ποσοτικοποίησης, αλλά ως απαραίτητο εργαλείο διάκρισης μεταξύ συνολικού φορτίου και πραγματικά βιοδραστικού κινδύνου (Storelli, 2008· Sloth et al., 2005· Leermakers et al., 2005).

Η υγειονομική βαρύτητα των βαρέων μετάλλων και μεταλλοειδών προκύπτει τόσο από την οξεία τους τοξικότητα όσο, κυρίως, από την ικανότητά τους να προκαλούν χρόνια έκθεση μέσω επαναλαμβανόμενης κατανάλωσης επιβαρυνμένων τροφίμων. Ο μεθυλϋδράργυρος συνδέεται με νευροτοξικότητα, ιδίως κατά την εμβρυϊκή και τη βρεφική ζωή, το κάδμιο με νεφροτοξικότητα και οστική απομετάλλωση, ο μόλυβδος με νευροαναπτυξιακές και αιματολογικές επιπτώσεις, ενώ το ανόργανο αρσενικό κατατάσσεται μεταξύ των αναγνωρισμένων ανθρώπινων καρκινογόνων (Tchounwou et al., 2012· Briffa et al., 2020· Bosch et al., 2016).

### 3.1.2 Οργανικοί επιμολυντές: αντιβιοτικά και φαρμακευτικά κατάλοιπα

Στους οργανικούς επιμολυντές συγκαταλέγεται μεγάλη ποικιλία ξеноβιοτικών ενώσεων, από τους κλασικούς λιπόφιλους επίμονους οργανικούς ρύπους, όπως τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), οι διοξίνες και τα φουράνια, έως σύγχρονες αναδυόμενες ουσίες, όπως ορισμένα φαρμακευτικά κατάλοιπα, προϊόντα προσωπικής φροντίδας και περ- και πολυφθοροαλκυλιωμένες ουσίες (PFAS). Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στα αντιβιοτικά και στα φαρμακευτικά κατάλοιπα, μια κατηγορία που έχει αναδειχθεί τα τελευταία χρόνια ως πεδίο αυξημένου ερευνητικού και ρυθμιστικού ενδιαφέροντος. Πρόκειται για βιοδραστικές μοριακές ενώσεις σχεδιασμένες να ασκούν βιολογικό αποτέλεσμα σε χαμηλές συγκεντρώσεις, οι οποίες εισέρχονται στο θαλάσσιο περιβάλλον μέσω ανθρώπινης απέκκρισης και αστικών λυμάτων, κτηνιατρικής χρήσης,

πρακτικών υδατοκαλλιέργειας και βιομηχανικών εκροών (Gaw et al., 2014· Mezzelani et al., 2018· Patel et al., 2019).

Τα αντιβιοτικά εμφανίζουν ιδιαίτερη υγειονομική σημασία όχι μόνο λόγω πιθανών υπολειμμάτων σε τρόφιμα, αλλά κυρίως λόγω της ικανότητάς τους να ασκούν επιλεκτική πίεση στο μικροβίωμα του περιβάλλοντος υδατοκαλλιεργειών και να συμβάλλουν στη διάδοση γονιδίων ανθεκτικότητας, δηλαδή στο φαινόμενο της αντιμικροβιακής αντοχής (antimicrobial resistance). Η διάσταση αυτή καθιστά τα αντιβιοτικά ρύπους με σημασία που υπερβαίνει το τοπικό οικοσύστημα και συνδέεται με ευρύτερα ζητήματα δημόσιας υγείας (Cabello et al., 2013· Lulijwa et al., 2020). Άλλα φαρμακευτικά κατάλοιπα, όπως μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη, αντικαταθλιπτικά και β-αναστολείς, έχουν ταυτοποιηθεί σε υδρόβιους οργανισμούς, με την πιθανότητα συσσώρευσης να εξαρτάται από τη λιποφιλικότητα, τη σταθερότητα και τον μεταβολισμό κάθε ουσίας. Σε ευρωπαϊκό επίπεδο, η Οδηγία-Πλαίσιο για τα Ύδατα και οι μηχανισμοί παρακολούθησης ουσιών προτεραιότητας έχουν ενισχύσει την ανάγκη συστηματικής επιτήρησης επιλεγμένων φαρμακευτικών ουσιών στα υδάτινα οικοσυστήματα (Mezzelani et al., 2018· EEA, 2019).

Σε επίπεδο συγκεκριμένων ενώσεων, ιδιαίτερο αναλυτικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν αντιβιοτικά που έχουν χρησιμοποιηθεί ή μελετηθεί συστηματικά στο πλαίσιο της υδατοκαλλιέργειας και των υδάτινων οικοσυστημάτων, όπως η οξυτετρακυκλίνη ( $C_{22}H_{24}N_2O_9$ ), η σουλφαμεθοξαζόλη ( $C_{10}H_{11}N_3O_3S$ ), η τριμεθοπρίμη ( $C_{14}H_{18}N_4O_3$ ), η φλορφαινικόλη ( $C_{12}H_{14}Cl_2FNO_4S$ ), η ενοροφλοξασίνη ( $C_{19}H_{22}FN_3O_3$ ) και ο μεταβολίτης της, η σιπροφλοξασίνη ( $C_{17}H_{18}FN_3O_3$ ). Στα μη αντιβιοτικά φαρμακευτικά κατάλοιπα περιλαμβάνονται, μεταξύ άλλων, αντιφλεγμονώδεις και ψυχοδραστικές ενώσεις όπως η δικλοφενάκη ( $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$ ), η ιβουπροφαίνη ( $C_{13}H_{18}O_2$ ), η καρβαμαζεπίνη ( $C_{15}H_{12}N_2O$ ) και η φλουοξετίνη ( $C_{17}H_{18}F_3NO$ ). Η αναφορά σε συγκεκριμένους μοριακούς τύπους είναι χρήσιμη, επειδή αναδεικνύει τη μεγάλη δομική ετερογένεια των ενώσεων που καλούνται να καλύψουν οι πολυ-υπολειμματικές μέθοδοι LC-MS/MS (Mezzelani et al., 2018· Patel et al., 2019· Chen et al., 2019).

### 3.1.3 Μικροπλαστικά και νανοπλαστικά

Τα μικροπλαστικά αποτελούν πρόσφατη αλλά ταχέως αναγνωριζόμενη κατηγορία επιμολυντών στο θαλάσσιο περιβάλλον. Συμβατικά ορίζονται ως συνθετικά πολυμερή

σωματίδια διαμέτρου μικρότερης των 5 mm, ενώ τα νανοπλαστικά αναφέρονται σε ακόμη μικρότερα σωματίδια, συνήθως κάτω του 1  $\mu\text{m}$ , με την ακριβή οριοθέτηση να διαφοροποιείται ανάλογα με το ρυθμιστικό ή αναλυτικό πλαίσιο (EFSA CONTAM Panel, 2016· GESAMP, 2019). Διακρίνονται σε πρωτογενή, τα οποία παράγονται απευθείας σε μικρές διαστάσεις για βιομηχανική ή κοσμητική χρήση, και σε δευτερογενή, τα οποία προκύπτουν από την κατάτμηση μεγαλύτερων πλαστικών αντικειμένων μέσω υπερϊώδους ακτινοβολίας, μηχανικής φθοράς, θερμικής γήρανσης και βιοαποικοδόμησης (Andrady, 2011· Cole et al., 2011).

Τα κυριότερα πολυμερή που ταυτοποιούνται στην υδάτινη φάση (water column) και στα ιζήματα είναι το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυπροπυλένιο (PP), το πολυστυρένιο (PS), το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) και ο πολυτερεφθαλικός αιθυλεστέρας (PET), καθένα με διαφορετικά χαρακτηριστικά πυκνότητας, υδροφοβικότητας και ανθεκτικότητας. Η Μεσόγειος αποτελεί μία από τις περιοχές με υψηλές συγκεντρώσεις πλαστικών απορριμμάτων και μικροπλαστικών, με το πρόβλημα να ενισχύεται από τον ημίκλειστο χαρακτήρα της λεκάνης, την έντονη ναυτιλία, την τουριστική πίεση και τις ποτάμιες εισροές (Cózar et al., 2015· Suaria et al., 2016· Fossi et al., 2018). Η υγειονομική σημασία τους είναι διπλή: αφενός συνδέεται με τη φυσική παρουσία σωματιδίων στον γαστρεντερικό σωλήνα θαλάσσιων οργανισμών και αφετέρου με την πιθανή μεταφορά προσροφημένων υδρόφοβων ρύπων ή προσθέτων του ίδιου του πολυμερούς. Ωστόσο, η ποσοτική σπουδαιότητα της δεύτερης οδού παραμένει αντικείμενο ενεργής επιστημονικής συζήτησης, διότι σε πολλές περιπτώσεις η διατροφική πρόσληψη των ίδιων των χημικών ουσιών από άλλες πηγές μπορεί να είναι σημαντικότερη από τη μεταφορά μέσω μικροπλαστικών (Koelmans et al., 2016).

Από χημική άποψη, η ταυτοποίηση μικροπλαστικών βασίζεται συχνά στην αναγνώριση της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας κάθε πολυμερούς. Ενδεικτικά, το πολυαιθυλένιο αντιστοιχεί σε  $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$ , το πολυπροπυλένιο σε  $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-]_n$ , το πολυστυρένιο σε  $(\text{C}_8\text{H}_8)_n$ , το πολυβινυλοχλωρίδιο σε  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})_n$  και ο πολυτερεφθαλικός αιθυλεστέρας σε  $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4)_n$ . Η πληροφορία αυτή συνδέεται άμεσα με την επιλογή αναλυτικής τεχνικής, καθώς οι φασματοσκοπικές μέθοδοι FTIR και Raman αναγνωρίζουν χαρακτηριστικούς δεσμούς και δονητικές ζώνες, ενώ οι θερμοαναλυτικές μέθοδοι, όπως η Py-GC/MS, αξιοποιούν προϊόντα πυρόλυσης που είναι διαγνωστικά για κάθε πολυμερές (Hidalgo-Ruz et al., 2012· K  ppler et al., 2016· Primpke et al., 2020).

### 3.2 Πηγές ρύπανσης

Οι πηγές εισαγωγής επιμολυντών στο θαλάσσιο περιβάλλον αποτυπώνουν την πολυμορφία της ανθρωπογενούς δραστηριότητας στις παράκτιες ζώνες και στις λεκάνες απορροής. Οι βιομηχανικές απορρίψεις, ιδιαίτερα από κλάδους όπως η μεταλλουργία, η βιομηχανία παραγωγής χλωρίου και αλκαλίων, η παραγωγή ενέργειας από ορυκτά καύσιμα και η χημική παραγωγή, αποτελούν διαχρονικά σημαντικές πηγές βαρέων μετάλλων και επίμονων οργανικών ρύπων. Η συνεισφορά τους έχει μειωθεί σε αρκετές ευρωπαϊκές περιοχές μετά την εφαρμογή αυστηρότερης περιβαλλοντικής νομοθεσίας, χωρίς όμως να έχει εξαλειφθεί, ιδίως σε ημίκλειστες θάλασσες και παράκτιες ζώνες με ιστορικά φορτία ρύπανσης στα ιζήματα (EEA, 2019· UNEP/MAP, 2017).

Τα αστικά λύματα, ακόμη και μετά από δευτεροβάθμια ή τριτοβάθμια βιολογική επεξεργασία, παραμένουν κρίσιμη πηγή εισαγωγής φαρμακευτικών καταλοίπων, αντιβιοτικών, προϊόντων προσωπικής φροντίδας, μικροπλαστικών ινών από συνθετικά υφάσματα και άλλων αναδυόμενων ρύπων (Mezzelani et al., 2018· Patel et al., 2019). Η γεωργική απορροή συνεισφέρει φυτοφάρμακα, λιπάσματα και θρεπτικά συστατικά που πυροδοτούν φαινόμενα ευτροφισμού, καθώς και βαρέα μέταλλα και κτηνιατρικά αντιβιοτικά μέσω της κτηνοτροφικής δραστηριότητας. Η ναυτιλία και οι λιμενικές δραστηριότητες συνεισφέρουν υδρογονάνθρακες, μεταλλικά υπολείμματα από αντιρρυπαντικές και αντιδιαβρωτικές επιστρώσεις, καθώς και μικροπλαστικά σωματίδια από ρητίνες, φθορά χρωμάτων, σχοινιά, δίχτυα και άλλα αλιευτικά εργαλεία (Tornero & Hanke, 2016).

Οι μονάδες υδατοκαλλιέργειας μπορούν να αποτελέσουν τοπικά εστιακή πηγή θρεπτικών φορτίων, μη καταναλωθείσας ιχθυοτροφής, μεταβολικών εκκρίσεων, χαλκού και ψευδαργύρου από προστατευτικές επιστρώσεις κλωβών ή δίχτυων, υπολειμμάτων αντιπαρασιτικών και, σε ορισμένα συστήματα παραγωγής, αντιβιοτικών. Η συνεισφορά τους εξαρτάται έντονα από το είδος εκτροφής, την πυκνότητα των μονάδων, το υδροδυναμικό καθεστώς της περιοχής, το κανονιστικό πλαίσιο και τις πρακτικές διαχείρισης κάθε χώρας (Cabello et al., 2013· Lulijwa et al., 2020). Τα πλαστικά απόβλητα εισέρχονται στο θαλάσσιο περιβάλλον τόσο μέσω άμεσης απόρριψης από τη ναυτιλία και τις παράκτιες δραστηριότητες όσο, κυρίως, μέσω ποτάμιων εισροών, με τα ποτάμια να εκτιμάται ότι μεταφέρουν ετησίως από εκατοντάδες χιλιάδες έως αρκετά εκατομμύρια

τόνους πλαστικών παγκοσμίως (Lebreton et al., 2017). Στη Μεσόγειο, η συμβολή τόσο των ηπειρωτικών εκβολών όσο και των τουριστικών παράκτιων δραστηριοτήτων αποτυπώνεται σε ιδιαίτερα υψηλές τιμές πυκνότητας πλαστικών στην επιφάνεια της θάλασσας (Cózar et al., 2015· Suaria et al., 2016).

Η ατμοσφαιρική εναπόθεση συνιστά κρίσιμη οδό για ρύπους με μεγάλη ικανότητα μεταφοράς σε αέρια ή σωματιδιακή φάση, ιδίως για τον στοιχειακό υδράργυρο που εκπέμπεται από την καύση άνθρακα και από πυρομεταλλουργικές διεργασίες (Driscoll et al., 2013· AMAP, 2021). Παράλληλα, οι ποτάμιες εισροές αποτελούν κύρια οδό μεταφοράς ηπειρωτικών ρύπων προς τα παράκτια οικοσυστήματα. Στην ελληνική θαλάσσια ζώνη, μελέτες στον Σαρωνικό Κόλπο και στα παράκτια ιζήματα της ευρύτερης περιοχής της Αττικής έχουν τεκμηριώσει τη συνδυασμένη επίδραση αστικών, λιμενικών και βιομηχανικών δραστηριοτήτων στις συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και άλλων ρύπων (Geraga et al., 2024), ενώ η παρουσία μικροπλαστικών έχει καταγραφεί τόσο στα επιφανειακά ύδατα του Ιονίου και του Αιγαίου όσο και σε θαλάσσιους οργανισμούς της περιοχής (Adamopoulou et al., 2021· Bordbar et al., 2023)

| Κατηγορία επιμολυντή                         | Ενδεικτικές ουσίες/σωματίδια                                                                                                                                                                    | Κύριες πηγές                                                                            | Οργανισμοί/μήτρες αυξημένης παρακολούθησης                           | Υγειονομική σημασία                                                                            |
|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή                | Hg <sup>2+</sup> , CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , αρσеноβεταΐνη                                                       | Βιομηχανικές εκροές, καύση καυσίμων, ατμοσφαιρική εναπόθεση, ποτάμια, λιμένες           | Μεγάλα αρπακτικά ψάρια (Hg), δίθυρα (Cd, Pb), κεφαλόποδα (Cd)        | Νευροτοξικότητα (MeHg, Pb), νεφροτοξικότητα (Cd), καρκινογένεση (ανόργανο As)                  |
| Αντιβιοτικά και λοιπά φαρμακευτικά κατάλοιπα | Οξυτετρακυκλίνη (C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> ), σουλφαμεθοξαζόλη (C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S), τριμεθοπρίμη, δικλοφενάκη | Αστικά/νοσοκομειακά λύματα, υδατοκαλλέργειες, κτηνοτροφικές απορροές, παραγωγή φαρμάκων | Είδη υδατοκαλλέργειας, παράκτια δίθυρα, ψάρια εκβολών/αστικών κόλπων | Αντιμικροβιακή αντοχή, χρόνια οικοτοξικότητα, πιθανές ενδοκρινικές ή συμπεριφορικές επιδράσεις |
| Μικροπλαστικά και νανοπλαστικά               | PE [-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -] <sub>n</sub> , PP [-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-] <sub>n</sub> , PS, PVC, PET, MPs < 5 mm, NPs < 1 μm                                        | Πλαστικά απόβλητα, ποτάμια, αστικά λύματα, ναυτιλία, αλιευτικά εργαλεία, τουρισμός      | Διθηθητικοί οργανισμοί, ζωοπλαγκτόν, μικροπλαγκτοφάγα ψάρια          | Φυσική παρουσία στον πεπτικό σωλήνα, πιθανή μεταφορά προσθέτων ή προσροφημένων ρύπων           |

**Πίνακας 3.1. Κύριες κατηγορίες επιμολυντών, πηγές προέλευσης, ενδεικτικοί οργανισμοί αυξημένης παρακολούθησης και υγειονομική σημασία.** Πηγή: Επεξεργασία βάσει Tchounwou et al. (2012), Bosch et al. (2016), Briffa et al. (2020), Mezzelani et al. (2018), Cabello et al. (2013), Lulijwa et al. (2020), Andrady (2011), Cole et al. (2011), Cózar et al. (2015), EFSA CONTAM Panel (2016), GESAMP (2019), Tornero και Hanke (2016) και UNEP/MAP (2017).

Η συγκριτική θεώρηση των τριών κατηγοριών στον Πίνακα 3.1 αναδεικνύει ότι οι πηγές δεν αντιστοιχούν αμφιμονοσήμαντα σε κατηγορίες επιμολυντών. Η ίδια πηγή, για παράδειγμα τα αστικά λύματα, μπορεί να εκλύει ταυτόχρονα φαρμακευτικά κατάλοιπα, μικροπλαστικές ίνες, βαρέα μέταλλα και άλλες αναδυόμενες ουσίες. Αντίστοιχα, η ίδια κατηγορία επιμολυντών μπορεί να προέρχεται από διαφορετικές πηγές, όπως συμβαίνει με τα βαρέα μέταλλα που συνδέονται τόσο με βιομηχανικές απορρίψεις όσο και με ατμοσφαιρική εναπόθεση ή λιμενικές δραστηριότητες. Συνεπώς, η αναλυτική προσέγγιση και η περιβαλλοντική παρακολούθηση πρέπει να σχεδιάζονται με διπλό κριτήριο: αφενός την κατηγορία της ουσίας και αφετέρου το τοπικό προφίλ πίεσης κάθε παράκτιας ή θαλάσσιας περιοχής.

Η αναγνώριση των κατηγοριών επιμολυντών και των πηγών τους, παρά τη σημασία της, δεν είναι από μόνη της επαρκής για την εκτίμηση του κινδύνου που μεταφέρεται στον άνθρωπο μέσω της κατανάλωσης θαλάσσιων τροφίμων. Η παρουσία ενός επιμολυντή στη στήλη νερού ή στα ιζήματα δεν συνεπάγεται αυτομάτως ισοδύναμη ανθρώπινη έκθεση, καθώς μεσολαβούν διεργασίες μεταφοράς, βιοδιαθεσιμότητας, πρόσληψης από τους θαλάσσιους οργανισμούς και διαφοροποιημένης συσσώρευσης ή βιομεγέθυνσης κατά μήκος του τροφικού πλέγματος. Στο επόμενο κεφάλαιο εξετάζονται αναλυτικά οι μηχανισμοί αυτοί, με στόχο τη συγκρότηση μιας ολοκληρωμένης εικόνας της οδού από τη θαλάσσια πηγή στον τελικό καταναλωτή.

## 4. Μεταφορά ρύπων και συσσώρευση

Η ενσωμάτωση επιμολυντών στους ιστούς θαλάσσιων οργανισμών δεν αποτελεί απλή συνέπεια της παρουσίας τους στη στήλη ύδατος, αλλά πολυσταδιακή διεργασία που εξαρτάται από τη φυσικοχημική μορφή κάθε ουσίας, την ταυτότητα και τη φυσιολογία του οργανισμού-δέκτη και τη δομή του τοπικού οικοσυστήματος. Η πληρέστερη κατανόηση των μηχανισμών αυτών συνιστά απαραίτητη προϋπόθεση τόσο για τον ορθό σχεδιασμό αναλυτικών μεθόδων προσδιορισμού όσο και για τη σωστή ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων στο πλαίσιο της εκτίμησης της ασφάλειας τροφίμων και της προστασίας της δημόσιας υγείας. Στο παρόν κεφάλαιο εξετάζονται διαδοχικά οι οδοί εισόδου των επιμολυντών στο θαλάσσιο σύστημα, οι μηχανισμοί πρόσληψης από τους οργανισμούς, οι έννοιες της βιοσυσσώρευσης και της βιομεγέθυνσης, ο ρόλος των οικολογικών χαρακτηριστικών των ειδών και, τέλος, οι ιδιαίτερες συμπεριφορές των βαρέων μετάλλων, των φαρμακευτικών καταλοίπων και των μικροπλαστικών.

### 4.1 Μηχανισμοί μεταφοράς επιμολυντών στο θαλάσσιο περιβάλλον

Οι επιμολυντές εισέρχονται στο θαλάσσιο περιβάλλον μέσω ευρέος φάσματος οδών, καθεμία από τις οποίες αποτυπώνει διαφορετική κατηγορία ανθρωπογενούς πίεσης. Η ηπειρωτική απορροή μέσω ποτάμιων εκβολών συνιστά ποσοτικά κρίσιμη οδό για πολλούς ρύπους, ιδίως για βαρέα μέταλλα γεωργικής και βιομηχανικής προέλευσης, θεραπευτικά συστατικά που προωθούν φαινόμενα ευτροφισμού, φυτοφάρμακα και το αυξανόμενο φορτίο πλαστικών απορριμμάτων. Η ετήσια εισροή πλαστικών στους ωκεανούς μέσω ποτάμιων συστημάτων έχει εκτιμηθεί ότι κυμαίνεται από εκατοντάδες χιλιάδες έως αρκετά εκατομμύρια τόνους, γεγονός που αναδεικνύει τη σημασία των λεκανών απορροής ως βασικού διαδρόμου μεταφοράς προς τις θάλασσες (Lebreton et al., 2017). Παράλληλα, η ατμοσφαιρική εναπόθεση εξακολουθεί να αποτελεί δομικό μηχανισμό μεταφοράς για τον στοιχειακό υδράργυρο, ο οποίος μπορεί να διανύει μεγάλες αποστάσεις προτού εναποτεθεί και, υπό κατάλληλες ανοξικές συνθήκες, να μετατραπεί σε μεθυλϋδράργυρο στα θαλάσσια ιζήματα και στη στήλη ύδατος (Driscoll et al., 2013· AMAP, 2021).

Στις οδούς θαλάσσιας προέλευσης, η ναυτιλία συνεισφέρει υδρογονάνθρακες, μεταλλικά κατάλοιπα από αντιρρυπαντικές και αντιδιαβρωτικές βαφές, μικροπλαστικά

σωματίδια από τη φθορά επιστρώσεων και αλιευτικών εργαλείων, καθώς και απορροή πετρελαϊκών καταλοίπων. Οι οργανοκασσιτερικές ενώσεις, όπως ο τριβουτυλοκασσίτερος (TBT), είχαν ιδιαίτερη σημασία στο παρελθόν ως αντιρρυπαντικά συστατικά, ενώ η σημερινή σχετική συζήτηση εστιάζει περισσότερο σε εναλλακτικές μεταλλικές και οργανικές ουσίες των επιστρώσεων πλοίων και λιμενικών εγκαταστάσεων (Tornero & Hanke, 2016). Οι μονάδες υδατοκαλλιέργειας μπορούν να αποτελέσουν τοπικά εστιακή πηγή θρεπτικών φορτίων, μη μεταβολισθέντων υπολειμμάτων ιχθυοτροφών και, ανάλογα με τις πρακτικές διαχείρισης, πιθανών υπολειμμάτων φαρμακευτικών ή αντιπαρασιτικών ουσιών (Cabello et al., 2013). Τα αστικά λύματα, ακόμη και μετά από προχωρημένη επεξεργασία, εξακολουθούν να εκλύουν στο θαλάσσιο περιβάλλον φαρμακευτικά κατάλοιπα, προϊόντα προσωπικής φροντίδας, μικροπλαστικές ίνες και αναδυόμενους ρύπους, όπως οι περ- και πολυφθοροαλκυλιωμένες ουσίες, στοιχείο που έχει τεκμηριωθεί τόσο σε ευρωπαϊκό όσο και σε διεθνές επίπεδο (Tornero & Hanke, 2016· Gaw et al., 2014).

Τα ιζήματα του πυθμένα λειτουργούν ως δευτερογενείς δεξαμενές ρύπων. Επιμολυντές που έχουν αποτεθεί στο παρελθόν μπορούν να επανακινητοποιηθούν μέσω βιοτουρβισμού, δηλαδή βιολογικής αναμόχλευσης από βενθικούς οργανισμούς, μέσω αναδιατάραξης από αλιευτικά εργαλεία ή μέσω μεταβολών των φυσικοχημικών παραμέτρων στη διεπιφάνεια ιζήματος-νερού, λειτουργώντας ως μακροπρόθεσμη δευτερογενής πηγή προς τη θαλάσσια στήλη (Eggleton & Thomas, 2004). Οι παράμετροι του υδάτινου σώματος καθορίζουν αποφασιστικά την τύχη και τη βιοδιαθεσιμότητα των ουσιών αυτών: το pH επηρεάζει τη διαλυτότητα και την ιοντική κατάσταση των μετάλλων, η αλατότητα τροποποιεί τη συμπλοκοποίηση με χλωριόντα και τη συμπεριφορά οργανικών ρύπων, η θερμοκρασία μεταβάλλει τόσο τις σταθερές κατανομής όσο και τους ρυθμούς πρόσληψης από τους οργανισμούς, η οργανική ύλη και τα αιωρούμενα σωματίδια λειτουργούν ως φορείς υδρόφοβων ρύπων, ενώ οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες ελέγχουν κρίσιμες μετατροπές ειδίκευσης, όπως τη μεθυλίωση του υδραργύρου σε ανοξικές ζώνες (Driscoll et al., 2013· Sokolova & Lannig, 2008).

## 4.2 Βιοδιαθεσιμότητα και πρόσληψη από θαλάσσιους οργανισμούς

Η ολική συγκέντρωση ενός επιμολυντή σε δείγμα νερού ή ιζήματος δεν αντιστοιχεί κατ' ανάγκη στην ποσότητα που μπορεί πραγματικά να προσληφθεί από τους θαλάσσιους οργανισμούς. Η βιοδιαθεσιμότητα δηλώνει το τμήμα της συνολικής ποσότητας που βρίσκεται σε μορφή κατάλληλη για να περάσει από βιολογικές μεμβράνες και να ενσωματωθεί στους ιστούς, σε αντίθεση με κλάσματα που είναι ισχυρά συμπλοκοποιημένα, δεσμευμένα σε σωματίδια ή ακινητοποιημένα στο ίζημα (Luoma & Rainbow, 2005). Στην περίπτωση των βαρέων μετάλλων, η συμπλοκοποίηση με διαλυτή οργανική ύλη μειώνει σημαντικά τη βιοδιαθεσιμότητα του ελεύθερου ιόντος, ενώ η δέσμευση σε σωματίδια ή σε ιζηματογενείς θειούχες φάσεις μπορεί να μειώσει ακόμη περισσότερο τη μεταφορά των μετάλλων προς τους οργανισμούς. Η έννοια της βιοδιαθεσιμότητας αποτελεί, συνεπώς, ενοποιητικό εργαλείο για την ερμηνεία της μεγάλης μεταβλητότητας των μετρούμενων συγκεντρώσεων μεταξύ ειδών, ιστών και θαλάσσιων περιβαλλόντων (Rainbow, 2007).

Στο επίπεδο του οργανισμού, η πρόσληψη πραγματοποιείται μέσω πολλαπλών οδών, η σχετική σημασία των οποίων μεταβάλλεται ανάλογα με την κατηγορία του επιμολυντή και το είδος του οργανισμού. Στα ψάρια, τα βράγχια αποτελούν βασική οδό πρόσληψης διαλυτών ουσιών από το υδάτινο περιβάλλον, ενώ ο πεπτικός σωλήνας αναλαμβάνει την πρόσληψη από μολυσμένη τροφή. Για πολλούς επιμολυντές, και ιδιαίτερα για τον μεθυλδράργυρο, η διαιτητική οδός είναι ποσοτικά σημαντικότερη από τη βραγχιακή πρόσληψη (Lavoie et al., 2013). Στα δίθυρα μαλάκια, η διηθητική διατροφή τα καθιστά ιδιαίτερα εκτεθειμένα: μεγάλοι όγκοι νερού, αιωρούμενα σωματίδια και πλαγκτονικοί οργανισμοί διέρχονται από τα βραγχιακά τους νηματίδια, με αποτέλεσμα την ταυτόχρονη πρόσληψη διαλυτών μετάλλων, σωματιδιακών μορφών και βιοτοξινών. Η ιδιότητα αυτή εξηγεί την ευρεία χρήση τους ως βιοδεικτών παράκτιας ποιότητας υδάτων (Bonsignore et al., 2018). Στα κεφαλόποδα, ο πεπτικός αδένας αποτελεί κύρια θέση συγκράτησης καδμίου, ενώ στα καρκινοειδή ο εξωσκελετός και ο ηπατοπάγκρεας αποτελούν βασικά σημεία συσσώρευσης και ομοιοστατικής ρύθμισης των μετάλλων (Storelli, 2008).

Ιδιαίτερη οδός πρόσληψης αποτελεί η κατάποση μικροπλαστικών σωματιδίων, η οποία αφορά κυρίως διηθητικούς οργανισμούς, μικροπλαγκτοφάγα είδη και ζωοπλαγκτονικούς οργανισμούς που λειτουργούν ως κρίσιμοι κρίκοι του τροφικού

πλέγματος (Botterell et al., 2019· Galloway et al., 2017). Η σημασία της οδού αυτής για τη συνολική έκθεση σε χημικές ουσίες απαιτεί προσεκτική ερμηνεία. Παρά τις αρχικές ανησυχίες ότι τα μικροπλαστικά θα μπορούσαν να αποτελέσουν σημαντικούς φορείς υδρόφοβων ρύπων, η επανεκτίμηση των διαθέσιμων βιβλιογραφικών δεδομένων με τη χρήση μοντέλων δείχνει ότι, στις περισσότερες περιπτώσεις, η φυσιολογική τροφή και το νερό συμβάλλουν περισσότερο στο χημικό φορτίο του οργανισμού από ό,τι η επιφάνεια των πλαστικών σωματιδίων (Koelmans et al., 2016).

#### 4.3 Βιοσυσώρευση και βιομεγέθυνση

Η συσώρευση επιμολυντών στους ιστούς θαλάσσιων οργανισμών εκφράζεται ποσοτικά μέσω τριών διακριτών εννοιών. Ως βιοσυγκέντρωση (bioconcentration) ορίζεται η αύξηση της συγκέντρωσης του επιμολυντή στον οργανισμό σε σχέση με το νερό, μέσω παθητικής διάχυσης από το διαλυτό κλάσμα και χωρίς συμμετοχή τροφικής οδού· εκφράζεται με τον δείκτη BCF (Bioconcentration Factor), ο οποίος υπολογίζεται κυρίως σε ελεγχόμενες εργαστηριακές συνθήκες. Ως βιοσυσώρευση (bioaccumulation) ορίζεται η συνολική αύξηση της συγκέντρωσης σε έναν οργανισμό υπό φυσικές ή ημιφυσικές συνθήκες, λαμβάνοντας υπόψη τόσο την υδάτινη όσο και τη διαιτητική πρόσληψη· εκφράζεται με τον δείκτη BAF (Bioaccumulation Factor). Τέλος, ως βιομεγέθυνση (biomagnification) ορίζεται η αύξηση της συγκέντρωσης του επιμολυντή κατά τη μετάβαση από ένα τροφικό επίπεδο σε ανώτερο, εκφραζόμενη με τον BMF (Biomagnification Factor) ή, σε επίπεδο ολόκληρου τροφικού πλέγματος, με τον TMF (Trophic Magnification Factor) (Arnot & Gobas, 2006· Borgå et al., 2012).

Διαφορετικές κατηγορίες επιμολυντών εμφανίζουν θεμελιωδώς διαφορετική συμπεριφορά. Ο μεθυλδράργυρος αποτελεί το πλέον χαρακτηριστικό παράδειγμα έντονης βιομεγέθυνσης σε θαλάσσια τροφικά πλέγματα, με τιμές TMF συστηματικά ανώτερες της μονάδας σε δεκάδες οικοσυστήματα παγκοσμίως. Η συμπεριφορά αυτή συνδέεται με την ισχυρή πρόσδεσή του σε σουλφυδρυλομάδες πρωτεϊνών, τη χαμηλή ταχύτητα αποβολής και τη σταθερή μεταφορά από θήραμα σε θηρευτή (Lavoie et al., 2013). Αντιθέτως, η ανόργανη μορφή του υδραργύρου εμφανίζει ασθενέστερη βιομεγέθυνση και ταχύτερη αποβολή. Ορισμένοι λιπόφιλοι οργανικοί ρύποι, παρότι εμφανίζουν υψηλούς συντελεστές κατανομής Kow, μπορούν να μετασχηματίζονται μερικώς ή πλήρως σε σπονδυλωτά μέσω μονοοξυγονασών του κυτοχρώματος P450 και

άλλων ενζυμικών συστημάτων, με αποτέλεσμα η συσσώρευσή τους να μην ακολουθεί πάντοτε την προβλεπόμενη παθητική κατανομή (Arnot & Gobas, 2006). Στην περίπτωση ορισμένων μετάλλων, όπως ο μόλυβδος, η σχετικά αποτελεσματική αποβολή και η μη αναλογική κατανομή στους ιστούς οδηγούν σε χαμηλό βαθμό βιομεγέθυνσης, παρά την ευρεία περιβαλλοντική παρουσία τους (Rainbow, 2007). Συνεπώς, απαιτείται αποφυγή γενικευτικών διατυπώσεων του τύπου «όλοι οι ρύποι βιομεγεθύνονται». Ορισμένες ουσίες πράγματι βιομεγεθύνονται, άλλες απλώς βιοσυσσωρεύονται σε επίπεδο ατόμου, ενώ άλλες αποβάλλονται ή μεταβολίζονται με ταχύτητα που μετριάζει αποφασιστικά τη μακροπρόθεσμη επικινδυνότητα.

#### **4.4 Ρόλος τροφικής αλυσίδας και οικολογικών χαρακτηριστικών**

Η συμπεριφορά κάθε επιμολυντή τροποποιείται περαιτέρω από τα οικολογικά χαρακτηριστικά του εκάστοτε είδους. Η τροφική θέση καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την έκθεση: μεγάλα μακρόβια αρπακτικά όπως ο τόνος και ο ξιφίας συσσωρεύουν σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις μεθυλδραργύρου σε σχέση με μικρά πελαγικά είδη, με αποτέλεσμα να αποτελούν βασική διαιτητική οδό έκθεσης του ανθρώπου σε αυτή την ένωση (Lavoie et al., 2013· Storelli, 2008). Το μέγεθος και η ηλικία ασκούν παρόμοιες επιδράσεις, καθώς η μακρά διάρκεια ζωής επιτρέπει συσσωρευτική παρακράτηση επιμολυντών χαμηλής αποβολής, ενώ η αύξηση του σωματικού όγκου τροποποιεί τις σχέσεις πρόσληψης και αποβολής μέσω φυσιολογικών μεταβολών που σχετίζονται με την ανάπτυξη του οργανισμού.

Η λιποπεριεκτικότητα του οργανισμού επηρεάζει αποφασιστικά τη συσσώρευση λιπόφιλων ενώσεων, με τα λιπαρά ψάρια να εμφανίζουν συχνά υψηλότερες συγκεντρώσεις PCBs και διοξινών στους εδωδιμους ιστούς τους από όσο τα μη λιπαρά είδη (Storelli, 2008). Η μεταβολική ικανότητα ποικίλλει σημαντικά μεταξύ ταξινομικών ομάδων: τα ψάρια διαθέτουν συγκριτικά αναπτυγμένο σύστημα κυτοχρωμικής μονοοξυγονάσης, ικανό να βιομετασχηματίζει πολλούς οργανικούς ρύπους, ενώ τα ασπόνδυλα, όπως τα δίθυρα και τα κεφαλόποδα, εμφανίζουν περιορισμένη ικανότητα μετασχηματισμού. Το στοιχείο αυτό εξηγεί τη συστηματική χρήση τους ως βιοδεικτών περιβαλλοντικής παρακολούθησης (Bonsignore et al., 2018· Luoma & Rainbow, 2005). Τέλος, το ενδιαίτημα έχει καθοριστική επίδραση: οι βενθικοί οργανισμοί που ζουν σε στενή επαφή με το ίζημα είναι ιδιαίτερα εκτεθειμένοι σε ρύπους που έχουν εναποτεθεί διαχρονικά στον πυθμένα, ενώ οι πελαγικοί

οργανισμοί επηρεάζονται κυρίως από τις συγκεντρώσεις ουσιών στο υδάτινο περιβάλλον. Στην υδατοκαλλιέργεια, ο έλεγχος του ενδιαιτήματος και της τροφής μπορεί θεωρητικά να μειώσει το φορτίο επιμολυντών, αλλά οι τοπικές υδρολογικές συνθήκες, η σύνθεση των ιχθυοτροφών και ενδεχόμενες πρακτικές χορήγησης φαρμακευτικών ουσιών δημιουργούν διακριτές προκλήσεις (Cabello et al., 2013· Lulijwa et al., 2020).

#### 4.5 Ιδιαίτερες συμπεριφορές ανά κατηγορία επιμολυντών

Στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων, η συμπεριφορά εξαρτάται κρίσιμα από τη χημική ειδίκευση, δηλαδή από τη συγκεκριμένη μορφή με την οποία βρίσκεται το στοιχείο στο περιβάλλον ή στους ιστούς. Ο υδράργυρος μπορεί να μετατραπεί σε μεθυλδράργυρο από αναερόβιους μικροοργανισμούς σε ανοξικές ζώνες ιζήματος. Η μεθυλιωμένη μορφή εμφανίζει διαφορετική κινητική από τον ανόργανο υδράργυρο: δεσμεύεται ευκολότερα στον μυϊκό ιστό μέσω σουλφυδρυλικών δεσμών, αποβάλλεται αργά και βιομεγεθύνεται κατά μήκος της τροφικής αλυσίδας (Driscoll et al., 2013· Lavoie et al., 2013). Το κάδμιο εμφανίζει ισχυρή τάση συσσώρευσης σε δίθυρα και στον πεπτικό αδένα κεφαλόποδων, ενώ ο μόλυβδος, παρά την περιβαλλοντική παρουσία του, βιομεγεθύνεται σε χαμηλότερο βαθμό λόγω αποτελεσματικότερης αποβολής. Το αρσενικό αξίζει ιδιαίτερης μνείας: στα ψάρια απαντάται κυρίως ως αρσеноβεταΐνη, οργανική μορφή χαμηλής τοξικότητας, ενώ τα ανόργανα είδη του, που είναι τοξικολογικώς κρίσιμα, υπάρχουν σε μικρότερα ποσοστά (Storelli, 2008· Bonsignore et al., 2018). Η διαφοροποίηση αυτή επιβάλλει τα αναλυτικά πρωτόκολλα να μην περιορίζονται πάντοτε στην ολική συγκέντρωση, αλλά να επιτρέπουν διάκριση ειδών όπου αυτό είναι κρίσιμο.

Η διάκριση αυτή μπορεί να αποδοθεί χημικά με χαρακτηριστικά παραδείγματα: ο  $\text{Hg}(0)$  είναι πτητικότερος και συνδέεται με ατμοσφαιρική μεταφορά, ο  $\text{Hg}^{2+}$  προσροφάται ευκολότερα σε σωματίδια και οργανική ύλη, ενώ ο  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  παρουσιάζει αυξημένη βιοδιαθεσιμότητα και διέρχεται αποτελεσματικά στο τροφικό πλέγμα. Αντίστοιχα, το  $\text{As(III)}$  και το  $\text{As(V)}$  δεν έχουν την ίδια τοξικολογική σημασία με οργανικές μορφές όπως η αρσеноβεταΐνη, ενώ το  $\text{Cd}^{2+}$  και το  $\text{Pb}^{2+}$  εμφανίζουν ισχυρές αλληλεπιδράσεις με θειολικές ομάδες πρωτεϊνών και μεταλλοθειονίνες. Για τον λόγο αυτό, η συζήτηση της βιοσυσσώρευσης πρέπει να συνδέεται όχι μόνο με το στοιχείο αλλά και με το χημικό του είδος (Rainbow, 2007· Storelli, 2008· Driscoll et al., 2013).

Στην κατηγορία των οργανικών ρύπων, που ανήκουν τα αντιβιοτικά και τα φαρμακευτικά κατάλοιπα, η συμπεριφορά διαφοροποιείται ουσιαστικά από εκείνη των μετάλλων. Η πλειονότητα των αντιβιοτικών εμφανίζει χαμηλή λιποφιλικότητα και σχετικά γρήγορη αποβολή, με αποτέλεσμα η χρόνια συσσώρευσή τους στους ιστούς θαλάσσιων οργανισμών να μην αποτελεί τον πρωτεύοντα κίνδυνο για τη δημόσια υγεία. Κρισιμότερη συνέπεια θεωρείται διεθνώς η επιλογή ανθεκτικών στελεχών μικροοργανισμών στο τοπικό περιβάλλον υδατοκαλλιέργειας και η πιθανή μεταφορά γονιδίων ανθεκτικότητας μέσω της τροφικής αλυσίδας (Cabello et al., 2013· Lulijwa et al., 2020). Παρόλα αυτά, ορισμένες ομάδες, όπως οι τετρακυκλίνες, εμφανίζουν προσρόφηση σε σωματίδια και ιζήματα και μπορούν να ανιχνεύονται για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, ενώ μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη και ψυχοτρόπα φαρμακευτικά μόρια έχουν ταυτοποιηθεί σε ιστούς θαλάσσιων οργανισμών σε επίπεδα που δικαιολογούν συστηματική αναλυτική παρακολούθηση (Gaw et al., 2014).

Τα μικροπλαστικά απαιτούν ιδιαίτερη επιστημονική εγρήγορση και προσοχή στην εξαγωγή υπεραπλουστευμένων συμπερασμάτων. Πρόκειται για σωματιδιακούς επιμολυντές με δύο διακριτές διαστάσεις δράσης. Η πρώτη είναι η άμεση φυσική παρουσία τους στον πεπτικό σωλήνα, η οποία συνδέεται κυρίως με μηχανικές επιδράσεις, μειωμένη πρόσληψη φυσιολογικής τροφής και πιθανές φλεγμονώδεις αποκρίσεις σε επίπεδο ιστού (Galloway et al., 2017· Botterell et al., 2019). Η δεύτερη είναι η πιθανή χημική τους επιβάρυνση: τα μικροπλαστικά μπορούν να προσροφούν υδρόφοβους ρύπους και να μεταφέρουν πρόσθετα ή προσμίξεις του ίδιου του πολυμερούς, όπως φθαλικούς εστέρες, επιβραδυντές φλόγας και αντιοξειδωτικά. Η συστηματική επανεκτίμηση των διαθέσιμων ενδείξεων από τους Koelmans et al. (2016) έδειξε όμως ότι η συνεισφορά τους ως φορέων χημικών ουσιών στους θαλάσσιους οργανισμούς είναι πιθανότατα μικρή σε σύγκριση με τη φυσιολογική τροφή και τη στήλη ύδατος, επειδή οι οργανισμοί εκτίθενται συνήθως σε πολύ μεγαλύτερες ποσότητες χημικών μέσω αυτών των δύο οδών. Σύμφωνα και με τις κατευθυντήριες οδηγίες της GESAMP (2019), το πεδίο βρίσκεται ακόμη σε φάση τυποποίησης μεθόδων μέτρησης και χαρακτηρισμού, με αποτέλεσμα ο ποσοτικός προσδιορισμός των κινδύνων να απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή.

| Κατηγορία επιμολυντή  | Κύρια μορφή στο περιβάλλον                                | Βασική οδός πρόσληψης                    | Οργανισμοί αυξημένης συσσώρευσης                        | Σημασία για τον άνθρωπο                                     |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| Μεθυλδράργυρος (MeHg) | Οργανική μορφή Hg που παράγεται κυρίως σε ανοξικά ιζήματα | Κυρίως διατητική πρόσληψη μέσω θηράματος | Μεγάλα μακρόβια αρπακτικά ψάρια (τόνος, ξιφίας, γαλέος) | Νευροτοξικότητα, ιδίως κατά την εμβρυϊκή και βρεφική ηλικία |

| Κατηγορία επιμολυντή  | Κύρια μορφή στο περιβάλλον                                               | Βασική οδός πρόσληψης            | Οργανισμοί αυξημένης συσσώρευσης                              | Σημασία για τον άνθρωπο                                                                |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| Κάδμιο (Cd)           | Cd <sup>2+</sup> , χλωρο-σύμπλοκα και δεσμευμένες μορφές με οργανική ύλη | Διηθητική και πεπτική πρόσληψη   | Δίθυρα μαλάκια, πεπτικός αδένας κεφαλόποδων                   | Νεφροτοξικότητα και οστική απομετάλλωση                                                |
| Μόλυβδος (Pb)         | Pb <sup>2+</sup> , ανόργανα σύμπλοκα και σωματιδιακές μορφές             | Διατητική και βραγχιακή πρόσληψη | Παράκτια δίθυρα και βενθικά είδη ιζηματογενών περιοχών        | Νευροαναπτυξιακές και αιματολογικές επιπτώσεις                                         |
| Αρσενικό (As)         | Αρσеноβεταΐνη κυρίως στα ψάρια· ανόργανο As σε μικρότερα ποσοστά         | Κυρίως διατητική πρόσληψη        | Ψάρια, οστρακοειδή και μακροφύκη                              | Τοξικότητα εξαρτώμενη από την ειδίκευση, κυρίως ανόργανες μορφές                       |
| PCBs και διοξίνες     | Λιπόφιλες οργανικές ενώσεις σε ιζήματα και λιπώδεις ιστούς               | Κυρίως διατητική πρόσληψη        | Λιπαρά ψάρια και μακρόβια αρπακτικά                           | Καρκινογένεση, ορμονικές διαταραχές και χρόνια τοξικότητα                              |
| Αντιβιοτικά / φάρμακα | Διαλυτές οργανικές μορφές, υπολείμματα και μεταβολίτες                   | Υδάτινη και διατητική πρόσληψη   | Είδη υδατοκαλλιέργειας και παράκτια δίθυρα                    | Αντιμικροβιακή αντοχή και δευτερευόντως άμεση τοξικότητα                               |
| Μικροπλαστικά         | Σωματίδια πολυμερών (PE, PP, PS, PVC, PET) < 5 mm                        | Κατάποση σωματιδίων              | Διηθητικοί οργανισμοί, ζωοπλαγκτόν και μικροπλαγκτοφάγα ψάρια | Φυσική παρουσία στον πεπτικό σωλήνα και πιθανή, συνήθως περιορισμένη, μεταφορά χημικών |

**Πίνακας 4.1. Μηχανισμοί μεταφοράς και συσσώρευσης επιλεγμένων επιμολυντών σε θαλάσσιους οργανισμούς.** Πηγή: Επεξεργασία βάσει Arnot και Gobas (2006), Driscoll et al. (2013), Lavoie et al. (2013), Storelli (2008), Bonsignore et al. (2018), Cabello et al. (2013), Koelmans et al. (2016), Galloway et al. (2017), Botterell et al. (2019) και GESAMP (2019).

Η ανάλυση που προηγήθηκε καθιστά σαφές ότι η ανίχνευση και η ποσοτικοποίηση επιμολυντών σε θαλάσσιους οργανισμούς δεν αποτελεί ομοιογενές αναλυτικό πρόβλημα. Η επιλογή και ο σχεδιασμός των μεθόδων προσδιορισμού οφείλει να αντανακλά τη φύση και την ειδίκευση κάθε ουσίας, τον ιστό-στόχο, τη χαρακτηριστική κινητική κάθε κατηγορίας και τα οικολογικά γνωρίσματα του οργανισμού. Στο επόμενο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι σύγχρονες αναλυτικές προσεγγίσεις, οι απαιτούμενες προετοιμασίες δείγματος και τα όρια ανίχνευσης που απαιτούνται για την αξιόπιστη ποσοτικοποίηση των επιλεγμένων επιμολυντών στους ιστούς θαλάσσιων οργανισμών.

## 5. Μέθοδοι Προσδιορισμού Επιμολυντών

Η μετάβαση από την κατανόηση των μηχανισμών συσσώρευσης στον αξιόπιστο ποσοτικό προσδιορισμό των επιμολυντών σε βιολογικούς ιστούς θαλάσσιων οργανισμών απαιτεί ένα σύνολο προσεκτικά σχεδιασμένων αναλυτικών διαδικασιών. Η επιλογή και η εφαρμογή των μεθόδων αυτών δεν αποτελεί απλώς τεχνική απόφαση, αλλά αντανακλά κρίσιμες παραμέτρους όπως η φύση του αναλύτη, η πολυπλοκότητα της βιολογικής μήτρας, οι απαιτήσεις της κανονιστικής συμμόρφωσης και ο τελικός χρήστης των αποτελεσμάτων (Magnusson & Örnemark, 2014). Στο παρόν κεφάλαιο γίνεται η παρουσίαση των μεθόδων προσδιορισμού, των τριών κατηγοριών επιμολυντών που εξετάζονται στην εργασία βαρέων μετάλλων και μεταλλοειδών, αντιβιοτικών και φαρμακευτικών καταλοίπων, και μικροπλαστικών με ιδιαίτερη έμφαση στην προετοιμασία δείγματος, την αναλυτική απόδοση και τις ειδικές προκλήσεις που χαρακτηρίζουν κάθε μεθοδολογικό πεδίο.

### 5.1 Γενικές αρχές αναλυτικού προσδιορισμού σε θαλάσσιους βιολογικούς ιστούς

Η αξιοπιστία ενός αναλυτικού αποτελέσματος καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό όχι από το ίδιο το όργανο μέτρησης αλλά από τη συνολική αλυσίδα διαδικασιών που προηγούνται του προσδιορισμού. Η δειγματοληψία αποτελεί το πρώτο και ίσως κρίσιμότερο στάδιο: η αντιπροσωπευτικότητα του δείγματος, η ταυτοποίηση του είδους, του ιστού-στόχου και του αναπτυξιακού σταδίου, καθώς και η αποφυγή επιμόλυνσης με μέταλλα ή πλαστικά κατά τη συλλογή και την αρχική επεξεργασία επηρεάζουν τη μετέπειτα αναλυτική εικόνα. Για ορισμένες κατηγορίες επιμολυντών, και ιδίως για τα μικροπλαστικά, ακόμη και η ίδια η ένδυση του προσωπικού ή τα υλικά συσκευασίας μπορούν να εισαγάγουν συστηματικά σφάλματα, με αποτέλεσμα να απαιτούνται ειδικά πρωτόκολλα αποφυγής επιμόλυνσης (Hermsen et al., 2018· Dehaut et al., 2016).

Η συντήρηση και η ομογενοποίηση του δείγματος, ο διαχωρισμός κατάλληλου εδώδιμου ή ειδικού ερευνητικού ενδιαφέροντος ιστού (μυϊκός ιστός, ήπαρ, πεπτικός αδένας, βραγχιακός ιστός), η κατάψυξη ή η λυοφιλίωση και η άλεση σε ομοιογενές υλικό αποτελούν στάδια που πρέπει να εκτελούνται με υλικά συμβατά με τη συγκεκριμένη αναλυτική προσέγγιση· π.χ. αποφυγή ανοξειδωτών εργαλείων κατά την προετοιμασία για

ανάλυση μετάλλων, χρήση μη πλαστικών δοχείων κατά την προετοιμασία για ανάλυση μικροπλαστικών. Η ίδια η προετοιμασία δείγματος με την χρησιμοποίηση οξεία πέψη, εκχύλιση, καθαρισμός, απομάκρυνση παρεμβολών. Καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την τελική ευαισθησία και ορθότητα της μέτρησης.

Στην επικύρωση κάθε μεθόδου εξετάζονται οι θεμελιώδεις παράμετροι αναλυτικής απόδοσης: το όριο ανίχνευσης (limit of detection, LOD), που εκφράζει τη μικρότερη συγκέντρωση που μπορεί να διακριθεί, και το όριο ποσοτικοποίησης (limit of quantification, LOQ) ως πρακτικό όριο αξιόπιστης μέτρησης· η ορθότητα (accuracy) και η επαναληψιμότητα/αναπαραγωγιμότητα (precision)· η ανάκτηση (recovery) σε εμβολιασμένα δείγματα· η εκλεκτικότητα και η συνεισφορά της μήτρας (matrix effect)· η γραμμικότητα της καμπύλης βαθμονόμησης· καθώς και η αβεβαιότητα μέτρησης (Magnusson & Örnemark, 2014). Η χρήση πιστοποιημένων υλικών αναφοράς (Certified Reference Materials, CRMs), ιδίως υλικών θαλάσσιας βιοτικής μήτρας όπως τα IAEA-407, BCR-477 και DORM-4, αποτελεί τυπική πρακτική για την επιβεβαίωση της ορθότητας. Στο ευρωπαϊκό κανονιστικό πλαίσιο, ο Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 333/2007 και ο πιο πρόσφατος Εκτελεστικός Κανονισμός (ΕΕ) 2021/808 οριοθετούν αντίστοιχα τις απαιτήσεις δειγματοληψίας και αναλυτικής επίδοσης για βαρέα μέταλλα στα τρόφιμα και για κτηνιατρικά κατάλοιπα φαρμακευτικών ουσιών (European Commission, 2007· European Commission, 2021).

## **5.2 Μέθοδοι προσδιορισμού βαρέων μετάλλων και μεταλλοειδών**

Για τον προσδιορισμό των βαρέων μετάλλων και μεταλλοειδών σε θαλάσσιους βιολογικούς ιστούς, οι σύγχρονες αναλυτικές προσεγγίσεις διαφοροποιούνται κυρίως ως προς την ευαισθησία, την ικανότητα ταυτόχρονης ανάλυσης πολλών στοιχείων και τη δυνατότητα ειδίκευσης. Οι κλασικές μέθοδοι ατομικής απορρόφησης φλόγας (Flame AAS) εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται για στοιχεία σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις, αλλά υστερούν σε ευαισθησία για ποσότητες των τάξεων ιχνών, όπως αυτές που συναντώνται για κάδμιο και μόλυβδο σε εδώδιμους θαλάσσιους ιστούς. Η ηλεκτροθερμική φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη (Graphite Furnace AAS, GFAAS) προσφέρει σημαντικά χαμηλότερα όρια ανίχνευσης και έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για τον προσδιορισμό Pb και Cd σε προϊόντα αλιείας.

Για τον υδράργυρο, η αρχέτυπη μέθοδος είναι η ατομική απορρόφηση ψυχρού ατμού (Cold Vapour AAS, CV-AAS), η οποία αξιοποιεί τη μοναδική ικανότητα του υδραργύρου να ανάγεται σε στοιχειακή ατομική μορφή και να μεταφέρεται ως αέριο στον φωτομετρικό ανιχνευτή. Εναλλακτικά εφαρμόζονται η αρχή της φασματομετρίας ατομικού φθορισμού με ψυχρό ατμό (CV-AFS), που προσφέρει χαμηλότερο όριο ανίχνευσης, και η απευθείας θερμική αποσύνθεση με δέσμευση του υδραργύρου σε χρυσό (Direct Mercury Analyzer, DMA), η οποία εξαλείφει την ανάγκη χημικής πέψης και μειώνει σημαντικά τον κίνδυνο απωλειών πτητικών μορφών (Leermakers et al., 2005). Η ποσοτική διάκριση μεταξύ ολικού και μεθυλιωμένου υδραργύρου, η οποία είναι κρίσιμότερη για την εκτίμηση κινδύνου, απαιτεί ειδικευμένες τεχνικές αέριας ή υγρής χρωματογραφίας συζευγμένης με φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (GC-ICP-MS ή HPLC-ICP-MS), συχνά σε συνδυασμό με μεθόδους ισοτοπικής αραίωσης για τη μέγιστη ορθότητα.

Η φασματομετρία ατομικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-OES) και η φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) έχουν εξελιχθεί σε εργαλεία αναφοράς για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό πολλαπλών στοιχείων σε ένα δείγμα. Η ICP-MS ειδικότερα προσφέρει εξαιρετική ευαισθησία (όρια ανίχνευσης της τάξεως  $\text{ng L}^{-1}$ ), δυνατότητα ισοτοπικής ανάλυσης και ευρύ δυναμικό εύρος, και αποτελεί την προτιμώμενη προσέγγιση για ολικές αναλύσεις βαρέων μετάλλων σε θαλάσσιους ιστούς (Olmedo et al., 2013). Στην περίπτωση του αρσενικού, η ειδίκευση μεταξύ τοξικών ανόργανων μορφών και της κυρίαρχης αλλά χαμηλής τοξικότητας αρσеноβεταΐνης πραγματοποιείται κυρίως μέσω HPLC-ICP-MS με προηγούμενη ανταλλαγή ιόντων, με την προσέγγιση να έχει επικυρωθεί έναντι πιστοποιημένων υλικών αναφοράς θαλάσσιας προέλευσης (Sloth et al., 2005).

Στην πράξη, οι μέθοδοι αυτές αποκτούν διαφορετικό ερευνητικό και κανονιστικό νόημα ανάλογα με το αν προσδιορίζουν το ολικό στοιχείο ή συγκεκριμένο χημικό είδος. Για παράδειγμα, η μέτρηση ολικού Hg παρέχει συνολικό δείκτη επιβάρυνσης, ενώ η διάκριση  $\text{CH}_3\text{Hg}^+/\text{Hg}^{2+}$  είναι καθοριστική για την εκτίμηση νευροτοξικού κινδύνου. Αντίστοιχα, για το αρσενικό, η χρήση HPLC-ICP-MS επιτρέπει τον διαχωρισμό μεταξύ As(III), As(V), μονομεθυλαρσονικού οξέος (MMA) και διμεθυλαρσινικού οξέος (DMA), αλλά και μη τοξικότερων οργανικών μορφών όπως η αρσеноβεταΐνη, κάτι που δεν μπορεί να αποδοθεί από μία απλή μέτρηση ολικού As (Leermakers et al., 2005· Sloth et al., 2005).

Πέρα από τις τεχνικές ανίχνευσης, η προετοιμασία δείγματος αποτελεί κρίσιμη παράμετρο για βαρέα μέταλλα. Η όξινη πέψη με νιτρικό οξύ ( $\text{HNO}_3$ ) ή με μίγμα  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  είναι η πλέον διαδεδομένη πρακτική, με την υποβοήθηση μικροκυμάτων (microwave-assisted digestion) σε κλειστά δοχεία PTFE να έχει επικρατήσει λόγω της ελαχιστοποίησης απωλειών πτητικών στοιχείων όπως ο υδράργυρος και της αποφυγής εξωτερικής επιμόλυνσης (Bosch et al., 2016). Σε όλα τα στάδια απαιτείται χρήση αντιδραστηρίων υπερκαθαρότητας, νερού και μη μεταλλικών σκευών για τη μείωση του υποβάθρου, ιδίως για στοιχεία ευρείας παρουσίας στο εργαστηριακό περιβάλλον όπως ο σίδηρος ή ο ψευδάργυρος.

### 5.3 Μέθοδοι προσδιορισμού αντιβιοτικών και φαρμακευτικών καταλοίπων

Η ανάλυση αντιβιοτικών και φαρμακευτικών καταλοίπων σε θαλάσσιους ιστούς αποτελεί από τα πλέον τεχνικά απαιτητικά πεδία της αναλυτικής χημείας, λόγω της ευρείας χημικής ετερογένειας των υπό εξέταση ουσιών, οι οποίες ανήκουν σε διαφορετικές μοριακές κατηγορίες με ποικίλη πολικότητα και θερμική σταθερότητα, των εξαιρετικά χαμηλών συγκεντρώσεων στις οποίες ανιχνεύονται (συνήθως σε επίπεδα  $\mu\text{g kg}^{-1}$  ή και χαμηλότερα), καθώς και της πολυσύνθετης φύσης της βιολογικής μήτρας των θαλάσσιων ιστών. Η σύγχρονη πρακτική στηρίζεται κυρίως στη συζευγμένη υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης με φασματομετρία μάζας (HPLC-MS), και ειδικότερα στις πιο πρόσφατες εκδοχές της: την υπερ υψηλής απόδοσης υγρή χρωματογραφία (UHPLC) και τη φασματομετρία μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας (HRMS), συχνά τύπου Orbitrap ή Q-TOF (Pérez-Fernández et al., 2017· Chen et al., 2019).

Ενδεικτικές ενώσεις-στόχοι σε τέτοια πρωτόκολλα είναι τετρακυκλίνες όπως η οξυτετρακυκλίνη ( $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_9$ ), σουλφοναμίδες όπως η σουλφαμεθοξαζόλη ( $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ ), διαμινοπυριμιδίνες όπως η τριμεθοπρίμη ( $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3$ ), φθοροκινολόνες όπως η ενοροφλοξασίνη ( $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{FN}_3\text{O}_3$ ), καθώς και φαρμακευτικές ενώσεις μη κτηνιατρικής προέλευσης όπως η δικλοφενάκη ( $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}_2$ ), η ιβουπροφαίνη ( $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ ) και η καρβαμαζεπίνη ( $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ ). Οι ενώσεις αυτές επιλέγονται συχνά ως αναλύτες-στόχοι λόγω της εκτεταμένης χρήσης τους στην ανθρώπινη και κτηνιατρική ιατρική και της συχνής ανίχνευσής τους σε υδάτινα περιβάλλοντα.

Επιπροσθέτως, παρουσιάζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις ως προς τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες, όπως η πολικότητα και η ικανότητα ιονισμού, γεγονός που επηρεάζει τόσο τη συμπεριφορά τους κατά την εκχύλιση και τον χρωματογραφικό διαχωρισμό όσο και την απόκρισή τους κατά τη φασματομετρική ανίχνευση. Η ταυτόχρονη ανάλυση ενώσεων με διαφορετικά χαρακτηριστικά αποτελεί σημαντική πρόκληση για τις πολυπολειμματικές μεθόδους, καθώς απαιτεί τη βελτιστοποίηση των συνθηκών εκχύλισης, διαχωρισμού και ανίχνευσης ώστε να εξασφαλίζεται ικανοποιητική απόδοση για το σύνολο των αναλυτών (Pérez-Fernández et al., 2017· Chen et al., 2019).

Η UHPLC-MS/MS με ανιχνευτές τριπλού τετραπόλου (triple quadrupole) και λειτουργία Multiple Reaction Monitoring (MRM) αποτελεί σήμερα την κυρίαρχη προσέγγιση για στοχευμένη υπολειμματική ανάλυση. Η τεχνική αυτή προσφέρει εξαιρετική εκλεκτικότητα και υψηλή ευαισθησία, καθώς παρακολουθεί συγκεκριμένες μεταβάσεις πρόδρομων και θυγατρικών ιόντων για κάθε αναλύτη. Σε πρόσφατη μελέτη εφαρμογής σε μυϊκό ιστό ψαριών, για αντιβιοτικά όπως η σουλφαμεθοξαζόλη, η τριμεθοπρίμη και η ενοροφλοξασίνη επιτεύχθηκαν ποσοστά ανάκτησης εντός των αποδεκτών ορίων επικύρωσης, ενώ τα όρια ποσοτικοποίησης κυμάνθηκαν στην περιοχή μερικών δεκάδων  $\text{ng g}^{-1}$ , καταδεικνύοντας την ικανότητα των σύγχρονων πρωτοκόλλων QuEChERS-UHPLC-MS/MS να ανιχνεύουν υπολείμματα σε ιδιαίτερα χαμηλά επίπεδα συγκέντρωσης (Aissaoui et al., 2024).

Παράλληλα, η φασματομετρία μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας (High-Resolution Mass Spectrometry, HRMS), κυρίως μέσω συστημάτων Orbitrap και Q-TOF, έχει αποκτήσει ολοένα μεγαλύτερη σημασία στην περιβαλλοντική αναλυτική χημεία. Σε αντίθεση με τις στοχευμένες προσεγγίσεις MRM, η HRMS επιτρέπει την καταγραφή πλήρων φασμάτων μάζας με υψηλή ακρίβεια και διακριτική ικανότητα, καθιστώντας δυνατή την ανίχνευση όχι μόνο γνωστών ενώσεων αλλά και μεταβολιτών, προϊόντων μετασχηματισμού και άγνωστων επιμολυντών. Η δυνατότητα εφαρμογής στρατηγικών suspect screening και non-target screening είναι ιδιαίτερα σημαντική για τη διερεύνηση αναδυόμενων φαρμακευτικών ρύπων στο θαλάσσιο περιβάλλον, όπου συχνά δεν είναι γνωστό εκ των προτέρων το πλήρες φάσμα των ενώσεων που ενδέχεται να υπάρχουν στα δείγματα (Manz et al., 2023· Dürig et al., 2023).

Το στάδιο της προετοιμασίας του δείγματος όπου γίνεται η εκχύλιση στερεάς φάσης (Solid-Phase Extraction, SPE) παραμένει το θεμέλιο για τον καθαρισμό εκχυλισμάτων από

βιολογικές μήτρες. Παράλληλα η μέθοδος QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe), η οποία αναπτύχθηκε αρχικά για φυτοφάρμακα από τους Anastassiades et al. (2003), έχει προσαρμοστεί για υπολειμματικές αναλύσεις φαρμακευτικών σε ιστούς ψαριών και άλλων θαλάσσιων οργανισμών. Η χρήση προσροφητικών υλικών όπως PSA, C18 και GCB συμβάλλει στη μείωση των επιδράσεων της μήτρας και στη βελτίωση της αναλυτικής απόδοσης, ιδιαίτερα κατά την ανάλυση πολικών και ιονιζόμενων ενώσεων που χαρακτηρίζουν πολλές κατηγορίες αντιβιοτικών (Berlitz-Barbier et al., 2014).

Ένα ιδιαίτερα κρίσιμο ζήτημα στην αναλυτική προσέγγιση των φαρμακευτικών ουσιών σε θαλάσσιους ιστούς αποτελούν τα φαινόμενα μήτρας, τα οποία συνίστανται κυρίως σε καταστολή ή ενίσχυση του ηλεκτροψεκασμού στην πηγή ιοντισμού και μπορούν να επηρεάσουν δραματικά την ποσοτικοποίηση. Η αντιμετώπιση γίνεται μέσω βαθμονόμησης σε προσαρμοσμένη μήτρα (matrix-matched calibration), προσθήκης δευτερευόντων ανταγωνιστικών παρεμβολέων ή, ιδανικά, χρήσης εσωτερικών προτύπων ισοτοπικής επισήμανσης που υπόκεινται στις ίδιες απώλειες με τον αναλύτη (Pérez-Fernández et al., 2017· Hoff et al., 2016).

## 5.4 Μέθοδοι προσδιορισμού μικροπλαστικών

Η ανάλυση μικροπλαστικών σε θαλάσσιους οργανισμούς διαφέρει θεμελιωδώς από τις προηγούμενες αναλυτικές κατηγορίες, καθώς δεν αφορά την ποσοτικοποίηση μιας μοριακής ένωσης σε ιστό αλλά τη διάκριση και ταυτοποίηση σωματιδιακής πολυμερικής ύλης σε σύνθετο βιολογικό υπόβαθρο. Συνεπώς, οι αναλυτικές διαδικασίες περιλαμβάνουν διακριτά στάδια προετοιμασίας και πολλαπλές δυνατές προσεγγίσεις χαρακτηρισμού (Hidalgo-Ruz et al., 2012· Mai et al., 2018).

Μετά τη δειγματοληψία ακολουθεί εκλεκτική πέψη της οργανικής ύλης, με στόχο την απομάκρυνση του βιολογικού υλικού χωρίς υποβάθμιση των πολυμερικών σωματιδίων. Διάφορα αντιδραστήρια έχουν δοκιμαστεί συστηματικά: τα αλκαλικά διαλύματα υδροξειδίου του καλίου (KOH) σε υδατικά μέσα έχουν αναδειχθεί ως ισορροπημένη επιλογή, ενώ η χρήση οξειδωτικών μιγμάτων νιτρικού οξέος δεν συνιστάται, λόγω αναφερόμενης υποβάθμισης ορισμένων πολυμερών (Dehaut et al., 2016). Ακολουθεί διαχωρισμός πυκνότητας μέσω διαλυμάτων NaCl, NaI ή ZnCl<sub>2</sub>, ο οποίος επιτρέπει τον διαχωρισμό των ελαφρύτερων πολυμερών (πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο)

από τα ιζηματικά υλικά. Τέλος, διήθηση μέσα από φίλτρα γνωστού πορώδους, με μέγεθος πόρων συνήθως μεταξύ 1 και 10  $\mu\text{m}$ , προκειμένου να απομονωθούν τα σωματίδια που πρόκειται να αναλυθούν.

Η οπτική παρατήρηση των απομονωμένων σωματιδίων μέσω στερεοσκοπικής ή πολωτικής μικροσκοπίας (polarized light microscopy, PLM) αποτελεί τη βασική πρώτη προσέγγιση και επιτρέπει την καταμέτρηση, τη μορφολογική ταξινόμηση (ίνες, θραύσματα, σφαίρες, μεμβράνες) καθώς και την κατά προσέγγιση εκτίμηση του μεγέθους τους. Παρά την ευρεία χρήση της, η οπτική παρατήρηση χωρίς φασματοσκοπική επιβεβαίωση είναι αναξιόπιστη, καθώς πολλοί φυσικοί ή ανθρωπογενείς μη πλαστικοί παράγοντες (ίνες κυτταρίνης, ορυκτά, βιογενή σωματίδια) μπορούν να δώσουν εσφαλμένα θετικά αποτελέσματα (Hermsen et al., 2018).

Για την αξιόπιστη ταυτοποίηση του πολυμερούς απαιτούνται φασματοσκοπικές ή φασματομετρικές μέθοδοι. Η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) και ειδικότερα η μικρο-φασματοσκοπία υπερύθρου ( $\mu$ -FTIR), όπου το όργανο συνδυάζεται με μικροσκόπιο, επιτρέπει τη φασματοσκοπική ταυτοποίηση σωματιδίων έως περίπου 10-20  $\mu\text{m}$ , μέσω σύγκρισης του χαρακτηριστικού φάσματος δονητικών απορροφήσεων με βιβλιοθήκες πολυμερών αναφοράς. Η φασματοσκοπία Raman, με τη συμπληρωματική φύση των κανόνων επιλογής, επεκτείνει την ταυτοποίηση σε σωματίδια μικρότερα του 1  $\mu\text{m}$  και είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για χρωματισμένα πολυμερή ή δείγματα με έντονο φθορισμό, αν και υστερεί σε ταχύτητα έναντι της FTIR (Käppler et al., 2016· Primpke et al., 2020).

Στα μικροπλαστικά, ο χημικός στόχος δεν είναι ένα απλό μόριο αλλά μια πολυμερική ταυτότητα. Έτσι, η φασματοσκοπική ταυτοποίηση διακρίνει επαναλαμβανόμενες μονάδες όπως PE  $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$ , PP  $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-]_n$ , PS  $(\text{C}_8\text{H}_8)_n$ , PVC  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})_n$  και PET  $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4)_n$ , ενώ η Py-GC/MS μπορεί να επιβεβαιώσει την παρουσία τους μέσω χαρακτηριστικών προϊόντων θερμικής διάσπασης. Η χημική αυτή εξειδίκευση είναι σημαντική επειδή διαφορετικά πολυμερή έχουν διαφορετική πυκνότητα, ανθεκτικότητα στην πέψη, ικανότητα προσρόφησης υδρόφοβων ρύπων και πιθανή συμπεριφορά κατά την πέψη του δείγματος (Käppler et al., 2016· Primpke et al., 2020).

Για την ποσοτικοποίηση μάζας πλαστικού και την ταυτοποίηση πολυμερών σε σωματίδια ασυνήθιστα μικρού μεγέθους εφαρμόζονται θερμοανλυτικές και φασματομετρικές προσεγγίσεις, και ιδίως η πυρόλυση συζευγμένη με αέρια

χρωματογραφία και φασματομετρία μάζας (Pyrolysis-GC/MS, Py-GC/MS), η οποία ταυτοποιεί τα πολυμερή μέσω χαρακτηριστικών προϊόντων θερμικής αποσύνθεσης. Η μέθοδος αυτή αποδίδει αποτελέσματα σε μάζα πολυμερούς ανά δείγμα, σε αντιδιαστολή με τις φασματοσκοπικές μεθόδους που αποδίδουν αριθμό σωματιδίων· το γεγονός αυτό διευκολύνει την κανονιστική ποσοτικοποίηση αλλά απαιτεί διαφορετική ερμηνεία και διαφορετική σύγκριση μεταξύ μελετών (Primpke et al., 2020).

Η σαφής διάκριση μεταξύ τριών διαφορετικών αναλυτικών στόχων είναι ουσιώδης: η καταμέτρηση σωματιδίων (αριθμός σωματιδίων ανά μάζα ιστού) δίνει στοιχεία έκθεσης, ο χαρακτηρισμός μεγέθους και μορφολογίας πληροφορεί για την προέλευση και τη φυσική συμπεριφορά, και η χημική ταυτοποίηση πολυμερούς διασφαλίζει ότι το μετρούμενο είναι όντως πλαστικό. Μόνο η συνδυασμένη εφαρμογή και των τριών αναλυτικών διαστάσεων προσφέρει αξιόπιστη και κανονιστικά αξιοποιήσιμη εικόνα (Löder & Gerdts, 2015· EFSA CONTAM Panel, 2016).

## 5.5 Διασφάλιση ποιότητας και επικύρωση μεθόδων

Η επικύρωση των αναλυτικών μεθόδων αποτελεί όχι απλώς συμβατική απαίτηση αλλά ουσιαστική προϋπόθεση για την κανονιστική συμμόρφωση και την αξιόπιστη εκτίμηση κινδύνου. Στις περιπτώσεις προσδιορισμού βαρέων μετάλλων και φαρμακευτικών καταλοίπων, υφίστανται σαφή κανονιστικά πλαίσια που καθορίζουν τις απαιτούμενες αναλυτικές επιδόσεις, με σαφή αναφορά σε ευαισθησία, εκλεκτικότητα, ορθότητα και ανάκτηση ως προαπαιτούμενες παραμέτρους πιστοποίησης (European Commission, 2007· European Commission, 2021· Magnusson & Örnemark, 2014).

Η συμμετοχή σε διεργαστηριακούς συγκριτικούς ελέγχους (proficiency testing schemes) και η τακτική χρήση πιστοποιημένων υλικών αναφοράς αποτελούν σημαντικά εργαλεία διασφάλισης ποιότητας, ενώ η διαπίστευση των εργαστηρίων σύμφωνα με το πρότυπο ISO/IEC 17025 αποτελεί διεθνώς αναγνωρισμένη ένδειξη τεχνικής επάρκειας και εφαρμογής συστήματος ποιότητας.

Στην περίπτωση των μικροπλαστικών, το πεδίο διασφάλισης ποιότητας είναι ακόμη στο στάδιο ανάπτυξης. Παρά την έντονη ερευνητική δραστηριότητα της τελευταίας δεκαετίας, η συγκρισιμότητα μεταξύ μελετών παραμένει περιορισμένη, καθώς οι μέθοδοι δειγματοληψίας, πέψης οργανικής ύλης, οριοθέτησης μεγέθους ανίχνευσης και κριτηρίων ταυτοποίησης παρουσιάζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις. (Hermesen et al., 2018·

Provencher et al., 2017). Διεθνείς κατευθυντήριες οδηγίες, όπως οι αντίστοιχες της Επιστημονικής Επιτροπής GESAMP για τη θαλάσσια ρύπανση, έχουν προταθεί αλλά η ευρεία υιοθέτησή τους παραμένει υπό εξέλιξη (GESAMP, 2019). Η EFSA, μέσω της Επιστημονικής Επιτροπής CONTAM, έχει επισημάνει ρητά την ανάγκη ενιαίων μεθοδολογικών πρωτοκόλλων ως προϋπόθεση για την οριστική εκτίμηση του κινδύνου από την κατανάλωση θαλάσσιων προϊόντων με μικροπλαστικά (EFSA CONTAM Panel, 2016). Σε ένα κανονιστικό πλαίσιο που εξελίσσεται με ταχύ ρυθμό, η ανάπτυξη και η διεθνής σύγκλιση τυποποιημένων μεθόδων είναι κρίσιμες για τη μετάβαση από τη διερευνητική περιβαλλοντική επιστήμη στην αξιόπιστη και ομοιόμορφη παρακολούθηση τροφίμων.

| Κατηγορία επιμολυντή                   | Ενδεικτικές ουσίες/στόχοι                                                                | Βασικές τεχνικές                                     | Προετοιμασία δείγματος                                                                                          | Κύρια πλεονεκτήματα                                            | Κύριοι περιορισμοί                                               |
|----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Βαρέα μέταλλα (πλην Hg)                | Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , As(III)/As(V), Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> | ICP-MS, ICP-OES, GFAAS                               | Microwave-assisted digestion με HNO <sub>3</sub> ή HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> · λυοφιλίωση | Ταυτόχρονα πολλά στοιχεία, εξαιρετικά LOD (ICP-MS)             | Υψηλό κόστος (ICP-MS), ισοβαρικές παρεμβολές                     |
| Υδράργυρος                             | Hg ολικός, Hg <sup>2+</sup> , CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup>                            | CV-AAS, CV-AFS, DMA, HPLC- ή GC-ICP-MS για ειδίκευση | DMA: ελάχιστη/καθόλου χημική πέψη· για ειδίκευση: εκχύλιση με L-κυστεΐνη ή HCl                                  | Πολύ υψηλή ευαισθησία, δυνατότητα ειδίκευσης                   | Κίνδυνος απωλειών πτητικών μορφών, χρόνος για ειδίκευση          |
| Αρσενικό (ειδίκευση)                   | Αρσеноβεταΐνη, As(III)/As(V), MMA, DMA                                                   | HPLC-ICP-MS με ιονανταλλακτική στήλη                 | Ήπια εκχύλιση με μίγμα μεθανόλης/νερού· φυγοκέντρωση                                                            | Διάκριση τοξικών από μη τοξικές μορφές                         | Πολυπλοκότητα, ανάγκη προτύπων ειδίκευσης                        |
| Αντιβιοτικά / φάρμακα                  | Οξυτετρακυκλίνη, σουλφαμεθοξαζόλη, τριμεθοπρίμη, φθοροκινολόνες, ΜΣΑΦ                    | UHPLC-MS/MS (MRM σε QqQ), HRMS (Orbitrap, Q-TOF)     | QuEChERS, SPE· matrix-matched calibration ή ισοτοπικά πρότυπα                                                   | Πολυ-υπολειμματική ανάλυση, υψηλή εκλεκτικότητα και ευαισθησία | Έντονα φαινόμενα μήτρας, ανάγκη ισοτοπικά επισημασμένων προτύπων |
| Μικροπλαστικά (καταμέτρηση σωματιδίων) | PE, PP, PS, PVC, PET (>10 μm)                                                            | μ-FTIR, Raman microspectroscopy· οπτική μικροσκοπία  | Πέψη οργανικής ύλης (KOH), διαχωρισμός πυκνότητας (NaCl/NaI/ZnCl <sub>2</sub> ), διήθηση                        | Καταμέτρηση και ταυτοποίηση πολυμερούς ανά σωματίδιο           | Χρονοβόρα, κάτω όριο ~10 μm (FTIR) ή ~1 μm (Raman)               |
| Μικροπλαστικά (μάζα πολυμερούς)        | Συνολική μάζα πολυμερών ανά κατηγορία                                                    | Py-GC/MS, TED-GC/MS                                  | Πέψη οργανικής ύλης· εκχύλιση πολυμερών                                                                         | Άμεση ποσοτικοποίηση μάζας πολυμερούς                          | Καταστροφική, χάνεται πληροφορία αριθμού/μορφολογίας σωματιδίων  |

**Πίνακας 5.1. Αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού επιλεγμένων επιμολυντών σε θαλάσσιους οργανισμούς.** Πηγή: Επεξεργασία βάσει Leermakers et al. (2005), Sloth et al. (2005), Olmedo et al. (2013), Pérez-Fernández et al. (2017), Hidalgo-Ruz et al. (2012), K  ppler et al. (2016), Dehaut et al. (2016) και Primpke et al. (2020).

Όπως αποτυπώνεται στον Πίνακα 5.1, κάθε κατηγορία επιμολυντή απαιτεί κατάλληλη επιλογή τεχνικής και προσαρμοσμένα πρωτόκολλα προετοιμασίας δείγματος. Παράλληλα,

η επιλογή μεταξύ εναλλακτικών μεθοδολογικών προσεγγίσεων εντός της ίδιας κατηγορίας, όπως μεταξύ φασματοσκοπικών και θερμοανλυτικών τεχνικών για την ανάλυση μικροπλαστικών, καθορίζεται από διαφορετικά αναλυτικά κριτήρια και ερευνητικούς στόχους.

Η παρουσίαση των διαθέσιμων αναλυτικών μεθόδων ανά κατηγορία επιμολυντή αποτελεί τη βάση για τη συγκριτική αξιολόγησή τους ως προς την καταλληλότητα τους υπό διαφορετικές συνθήκες εφαρμογής. Η αξιολόγηση αυτή λαμβάνει υπόψη παραμέτρους όπως το κόστος, τον απαιτούμενο χρόνο ανάλυσης, τις τεχνικές και εργαστηριακές υποδομές, καθώς και τη δυνατότητα εφαρμογής των μεθόδων σε διαφορετικές κατηγορίες θαλάσσιων οργανισμών. Στο επόμενο κεφάλαιο πραγματοποιείται συγκριτική ανάλυση των διαθέσιμων προσεγγίσεων, με στόχο τη διαμόρφωση πρακτικών κριτηρίων επιλογής της καταλληλότερης μεθόδου ανάλογα με το εκάστοτε αναλυτικό ερώτημα στο πλαίσιο της ασφάλειας των θαλάσσιων τροφίμων.

## 6. Σύγκριση Μεθόδων

Η σύγκριση των αναλυτικών μεθόδων που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό επιμολυντών σε θαλάσσιους οργανισμούς δεν μπορεί να στηρίζεται σε ένα μόνο κριτήριο, όπως η ευαισθησία ή το κόστος. Στο πεδίο της ασφάλειας θαλάσσιων τροφίμων, η έννοια της «βέλτιστης» μεθόδου είναι κατ' ανάγκη λειτουργική και εξαρτάται από τον αναλυτικό σκοπό, το είδος του επιμολυντή, τη βιολογική μήτρα, το απαιτούμενο επίπεδο ποσοτικοποίησης και το αν το αποτέλεσμα προορίζεται για ερευνητική τεκμηρίωση, ρυθμιστικό έλεγχο ή αξιολόγηση κινδύνου. Η σύγχρονη αναλυτική χημεία προσεγγίζει το ζήτημα με βάση την αρχή της καταλληλότητας για τον επιδιωκόμενο σκοπό (fitness for purpose), σύμφωνα με την οποία μια μέθοδος πρέπει να αποδεικνύει επαρκή επιλεκτικότητα, ακρίβεια, πιστότητα, γραμμικότητα, όριο ανίχνευσης, όριο ποσοτικοποίησης, ανθεκτικότητα και ελεγχόμενη αβεβαιότητα μέτρησης για τη συγκεκριμένη εφαρμογή της (Magnusson & Örnemark, 2014· AOAC International, 2016· International Council for Harmonisation [ICH], 2023).

Η ανάγκη αυτή είναι ιδιαίτερα έντονη στους θαλάσσιους οργανισμούς, επειδή ο μυϊκός ιστός των ψαριών, τα σώματα των δίθυρων μαλακίων, ο πεπτικός αδένας από τα κεφαλόποδα και τα λιπώδη κλάσματα μεγάλων αρπακτικών ειδών αποτελούν διαφορετικές αναλυτικές μήτρες. Η ίδια ουσία μπορεί να απαιτεί άλλη προσέγγιση όταν προσδιορίζεται ως συνολικό στοιχείο και άλλη όταν απαιτείται προσδιορισμός χημικού είδους, όπως στην περίπτωση του συνολικού υδραργύρου έναντι του μεθυλδραργύρου ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) ή του συνολικού αρσενικού έναντι των ανόργανων ειδών As(III) και As(V) (Leermakers et al., 2005· Sloth et al., 2005). Αντίστοιχα, η σύγκριση των μεθόδων για μικροπλαστικά δεν περιορίζεται στην ανίχνευση σωματιδίων, αλλά επεκτείνεται στην ταυτοποίηση πολυμερών, στον προσδιορισμό του μεγέθους και του σχήματός τους, στην ποσοτικοποίηση του αριθμού των σωματιδίων και, σε ορισμένες περιπτώσεις, στον προσδιορισμό της μάζας του πολυμερούς (Hidalgo-Ruz et al., 2012· Primpke et al., 2020).

### 6.1 Κριτήρια συγκριτικής αξιολόγησης

Η συγκριτική αξιολόγηση πρέπει να ξεκινά από σαφώς ορισμένα κριτήρια απόδοσης. Η ευαισθησία, η οποία εκφράζεται πρακτικά μέσω του ορίου ανίχνευσης και του ορίου

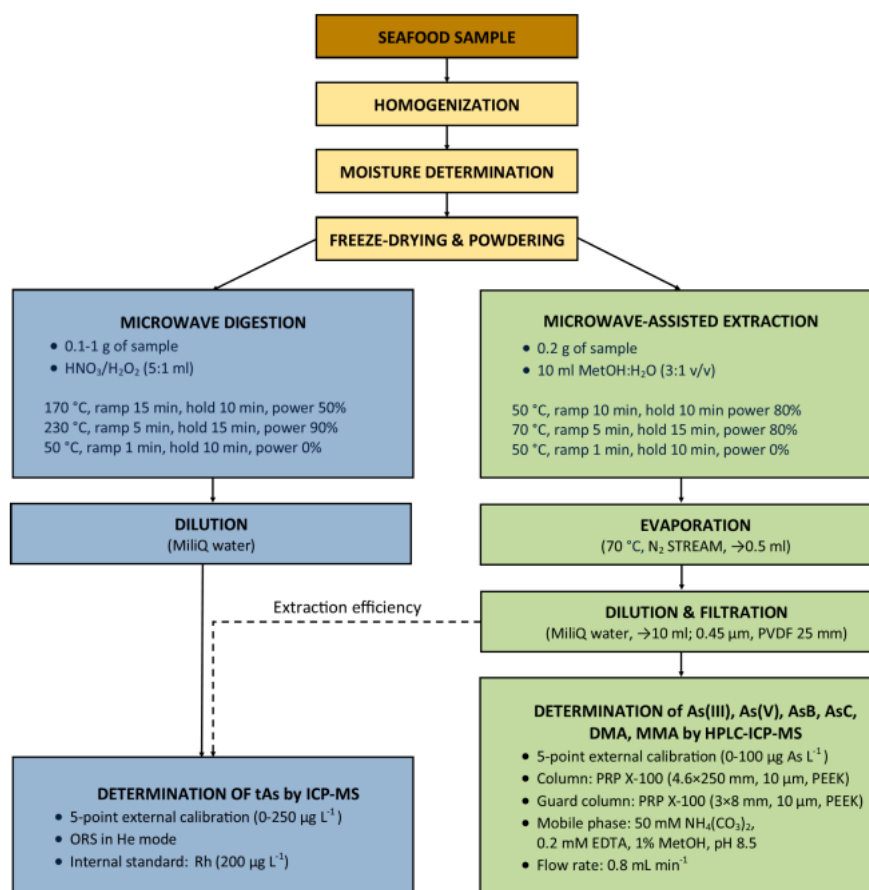
ποσοτικοποίησης, αποτελεί καθοριστικό κριτήριο αξιολόγησης των αναλυτικών μεθόδων στις περιπτώσεις όπου οι επιμολυντές βρίσκονται σε επίπεδα ιχνών. Ωστόσο, μια εξαιρετικά ευαίσθητη μέθοδος μπορεί να είναι ανεπαρκής εάν δεν διαθέτει την απαιτούμενη εκλεκτικότητα για τη διάκριση του αναλύτη από παρεμποδίζουσες ενώσεις της μήτρας. Για παράδειγμα, μια τεχνική που προσδιορίζει συνολικό αρσενικό σε ψάρια έχει περιορισμένη τοξικολογική αξία εάν δεν μπορεί να διακρίνει την αρσеноβεταΐνη, η οποία θεωρείται χαμηλής τοξικότητας, από τα ανόργανα είδη αρσενικού, τα οποία παρουσιάζουν ιδιαίτερη υγειονομική σημασία (Storelli, 2008· Sloth et al., 2005).

Εξίσου σημαντικά είναι τα κριτήρια επαναληψιμότητας, ενδοεργαστηριακής και διεργαστηριακής αναπαραγωγιμότητας, ανάκτησης και αβεβαιότητας. Σε περιπτώσεις όπου τα εργαστηριακά δεδομένα πρόκειται να στηρίξουν επίσημο έλεγχο τροφίμων, η τεχνική απόδοση δεν αρκεί να είναι υψηλή σε ιδανικές συνθήκες· θα πρέπει να παραμένει σταθερή σε πραγματικές μήτρες, μεταξύ διαφορετικών παρτίδων δειγμάτων και υπό διαφορετικούς χειριστές. Για τον λόγο αυτό, ο Κανονισμός (ΕΕ) 2021/808 αποδίδει ιδιαίτερη σημασία στα κριτήρια επιβεβαίωσης, στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων και στη χρήση μεθόδων που παράγουν αξιόπιστη αναλυτική ταυτοποίηση, ιδίως για φαρμακολογικώς δραστικές ουσίες και κατάλοιπα σε προϊόντα ζωικής προέλευσης (European Commission, 2021).

## 6.2 Σύγκριση μεθόδων για βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή

Στην ανάλυση βαρέων μετάλλων και μεταλλοειδών, οι τεχνικές ατομικής φασματοσκοπίας και φασματομετρίας μάζας διαφοροποιούνται κυρίως ως προς την ευαισθησία, τη δυνατότητα πολυστοιχειακής ανάλυσης, την αντοχή σε παρεμβολές και το κόστος. Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS) εξακολουθεί να αποτελεί αξιόπιστη και ευρέως εφαρμοζόμενη τεχνική σε εργαστήρια με περιορισμένες αναλυτικές υποδομές, καθώς και σε εφαρμογές στοχευμένου προσδιορισμού και περιορισμένου αριθμού στοιχείων. Η τεχνική αυτή έχει χαμηλότερο κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας, αλλά υστερεί ως προς τη δυνατότητα ταυτόχρονης πολυστοιχειακής ανάλυσης και ως προς την ταχύτητα όταν ο αριθμός των αναλυτών είναι μεγάλος. Αντιθέτως, η ICP-OES επιτρέπει ταχύτερη πολυστοιχειακή ανάλυση και είναι κατάλληλη για προσδιορισμό στοιχείων σε υψηλότερα επίπεδα συγκέντρωσης, αλλά δεν επιτυγχάνει πάντοτε την ευαισθησία της ICP-MS σε επίπεδα υπερίχνων (Olmedo et al., 2013).

Η ICP-MS αποτελεί την ισχυρότερη επιλογή όταν απαιτείται ποσοτικοποίηση μετάλλων σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις και όταν η παρακολούθηση αφορά μεγάλο αριθμό στοιχείων στο ίδιο δείγμα. Το πλεονέκτημά της είναι ιδιαίτερα εμφανές σε εφαρμογές παρακολούθησης θαλάσσιων τροφίμων, όπου απαιτείται ταυτόχρονος προσδιορισμός Hg, Cd, Pb, As και άλλων στοιχείων σε σύνθετες μήτρες. Παρά ταύτα, η μέθοδος είναι ακριβότερη, απαιτεί υψηλή τεχνική εξειδίκευση και μπορεί να εμφανίσει φασματικές ή μη φασματικές παρεμβολές, οι οποίες πρέπει να ελέγχονται μέσω κατάλληλης προετοιμασίας δείγματος, χρήσης εσωτερικών προτύπων, διορθώσεων παρεμβολών και πιστοποιημένων υλικών αναφορά (Olmedo et al., 2013· Magnusson & Örnemark, 2014).



Σχήμα 6.1. Ενδεικτικό διάγραμμα ροής για τον προσδιορισμό ολικού αρσενικού και τη χημική εξειδίκευση (speciation) αρσενικού σε θαλάσσια τρόφιμα με χρήση ICP-MS και HPLC-ICP-MS. Πηγή: Nawrocka et al. (2022).

Η ουσιαστικότερη διαφοροποίηση δεν αφορά όμως μόνο το όργανο, αλλά και το αν η μέθοδος προσδιορίζει συνολική συγκέντρωση ή το επιμέρους χημικό είδος. Στην περίπτωση του υδραργύρου, η συνολική συγκέντρωση παρέχει μια αρχική εκτίμηση του κινδύνου, ωστόσο ο μεθυλσυνδράργγρος αποτελεί το είδος με την υψηλότερη νευροτοξική σημασία. Αντίστοιχα, για το αρσενικό, η συνολική συγκέντρωση μπορεί να οδηγήσει σε υπερεκτίμηση του κινδύνου, καθώς σημαντικό ποσοστό του στα ψάρια απαντάται με τη μορφή της αρσеноβεταΐνης, μιας οργανικής ένωσης πολύ χαμηλής τοξικότητας. Για τον λόγο αυτό, η χημική εξειδίκευση των επιμέρους ειδών αρσενικού αποκτά ιδιαίτερη σημασία στην εκτίμηση του κινδύνου, όπως παρουσιάζεται ενδεικτικά στο Σχήμα 6.1. Συνεπώς, τεχνικές σύζευξης χρωματογραφίας με ICP-MS, όπως HPLC-ICP-MS, αποκτούν σαφές πλεονέκτημα όταν το ερευνητικό ή ρυθμιστικό ερώτημα απαιτεί χημική εξειδίκευση και όχι απλή μέτρηση του ολικού φορτίου (Leermakers et al., 2005· Sloth et al., 2005).

### **6.3 Σύγκριση μεθόδων για αντιβιοτικά και φαρμακευτικά κατάλοιπα**

Στα αντιβιοτικά και στα φαρμακευτικά κατάλοιπα, η σύγκριση των αναλυτικών τεχνικών μετατοπίζεται από την απλή ευαισθησία προς την ικανότητα επιβεβαίωσης μοριακής ταυτότητας σε πολύπλοκες μήτρες. Οι HPLC μέθοδοι με UV ή φθορισμού μπορούν να είναι χρήσιμες σε στοχευμένες εφαρμογές, όταν οι αναλύτες είναι γνωστοί και η μήτρα έχει υποστεί επαρκή καθαρισμό. Ωστόσο, η περιορισμένη ειδικότητα των ανιχνευτών αυτών καθιστά δυσκολότερη την επιβεβαίωση σε περιπτώσεις συνύπαρξης ενώσεων, μεταβολιτών και προϊόντων αποικοδόμησης. Για ενώσεις όπως οι τετρακυκλίνες, οι σουλφοναμίδες, οι κινολόνες ή φαρμακευτικά μόρια όπως η δικλοφαινάκη και η καρβαμαζεπίνη, η πιθανότητα παρεμβολών σε βιολογικές μήτρες καθιστά την επιβεβαιωτική ανάλυση ιδιαίτερα απαιτητική (Chen et al., 2019· Gómez-Regalado et al., 2022).

Η LC-MS/MS αποτελεί σήμερα την κυρίαρχη αναλυτική προσέγγιση για τον πολύ-υπολειμματικό προσδιορισμό αντιβιοτικών και φαρμακευτικών καταλοίπων σε θαλάσσιους οργανισμούς, καθώς συνδυάζει τον αποτελεσματικό χρωματογραφικό διαχωρισμό με την υψηλή εκλεκτικότητα της φασματομετρίας μάζας. Η ευρεία εφαρμογή της οφείλεται στην ικανότητά της να προσδιορίζει ταυτόχρονα ενώσεις διαφορετικής χημικής φύσης και φυσικοχημικών ιδιοτήτων σε πολύ χαμηλά επίπεδα συγκέντρωσης. Στις περισσότερες εφαρμογές χρησιμοποιούνται αναλύτες τριπλού τετραπόλου (triple

quadrupole) σε λειτουργία Multiple Reaction Monitoring (MRM), όπου η παρακολούθηση χαρακτηριστικών μεταβάσεων πρόδρομων και θυγατρικών ιόντων παρέχει υψηλή ευαισθησία και εκλεκτικότητα, επιτρέποντας την αξιόπιστη ποσοτικοποίηση ακόμη και σε σύνθετες βιολογικές μήτρες (Chen et al., 2019).

Η αναλυτική πρόκληση προκύπτει από το γεγονός ότι οι ενώσεις που εξετάζονται παρουσιάζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις ως προς την πολικότητα, τον βαθμό ιονισμού και τη χρωματογραφική τους συμπεριφορά. Οι τετρακυκλίνες, όπως η οξυτετρακυκλίνη, είναι μόρια με πολλαπλές ιονιζόμενες ομάδες και έντονη αλληλεπίδραση με συστατικά της μήτρας, γεγονός που μπορεί να επηρεάσει τόσο την εκχύλιση όσο και την απόκρισή τους στη φασματομετρία μάζας. Αντίστοιχα, οι σουλφοναμίδες, όπως η σουλφαμεθοξαζόλη, και οι διαμινοπυριμιδίνες, όπως η τριμεθοπρίμη, παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά κατακράτησης και ιονισμού, γεγονός που απαιτεί προσεκτική βελτιστοποίηση των χρωματογραφικών συνθηκών ώστε να επιτυγχάνεται επαρκής διαχωρισμός και αξιόπιστη ποσοτικοποίηση. Η δυνατότητα της LC-MS/MS να συνδυάζει αποτελεσματικό διαχωρισμό με εκλεκτική ανίχνευση καθιστά δυνατή την ταυτόχρονη ανάλυση τέτοιων ετερογενών κατηγοριών ενώσεων στο ίδιο δείγμα (Berlitz-Barbier et al., 2014· Chen et al., 2019).

Η προετοιμασία δείγματος είναι συχνά το κρίσιμότερο στάδιο της συγκριτικής αξιολόγησης των αναλυτικών μεθόδων. Η εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE) προσφέρει καθαρότερα εκχυλίσματα και αποτελεσματικότερο έλεγχο των παρεμβολών της μήτρας, γεγονός που μπορεί να βελτιώσει την εκλεκτικότητα και την αξιοπιστία της ανάλυσης. Ωστόσο, η εφαρμογή της συνοδεύεται συνήθως από αυξημένο χρόνο προετοιμασίας και υψηλότερο κόστος ανά δείγμα. Αντίθετα, η μέθοδος QuEChERS παρέχει μια απλούστερη, ταχύτερη και οικονομικότερη προσέγγιση για πολύ-υπολειμματικές αναλύσεις, γεγονός που έχει συμβάλει στην ευρεία υιοθέτησή της. Παρ' όλα αυτά, όταν εφαρμόζεται σε λιπαρές θαλάσσιες μήτρες ή σε δείγματα με υψηλή περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες, απαιτεί συχνά προσαρμογή του πρωτοκόλλου ή πρόσθετα στάδια καθαρισμού για τη διατήρηση της αναλυτικής απόδοσης (Anastassiades et al., 2003· Pérez-Fernández et al., 2017).

Οι τεχνικές υψηλής διακριτικής ικανότητας, όπως LC-HRMS, έχουν επιπλέον αξία σε προκαταρκτική διαλογή άγνωστων ή αναδυόμενων ενώσεων, αλλά η εφαρμογή τους σε ρουτίνα είναι πιο απαιτητική τόσο ως προς τη διαχείριση των δεδομένων, όσο και ως προς τη επιβεβαίωση ευρημάτων.

## 6.4 Σύγκριση μεθόδων για μικροπλαστικά και νανοπλαστικά

Στα μικροπλαστικά, η σύγκριση των μεθόδων είναι πιο σύνθετη από ό,τι στους κλασικούς χημικούς επιμολυντές, καθώς ο αναλυτής δεν είναι ένα ομοιογενές μόριο αλλά ένα σύνολο σωματιδίων με διαφορετικό μέγεθος, σχήμα, χρώμα, βαθμό αποικοδόμησης και χημική σύσταση. Η απλή οπτική μικροσκοπία παρουσιάζει το πλεονέκτημα του χαμηλού κόστους και της ταχείας προκαταρκτικής διαλογής, όμως δεν επαρκεί για την αξιόπιστη ταυτοποίηση του πολυμερούς, ιδίως όταν τα σωματίδια είναι μικρά, αποδομημένα ή μορφολογικά όμοια με βιογενή υλικά. Για τον λόγο αυτό, τα σύγχρονα πρωτόκολλα θεωρούν ανεπαρκή την απλή οπτική ταξινόμηση χωρίς φασματοσκοπική ή θερμοαναλυτική επιβεβαίωση (Hidalgo-Ruz et al., 2012· Hermsen et al., 2018).

Η μ-FTIR και η Raman μικροσκοπία αποτελούν τις σημαντικότερες τεχνικές ταυτοποίησης πολυμερών σε επίπεδο μεμονωμένων σωματιδίων. Η μ-FTIR είναι ιδιαίτερα ισχυρή για συστηματική χαρτογράφηση φίλτρων και για αξιόπιστη ταυτοποίηση κοινών πολυμερών, όπως πολυαιθυλένιο  $[(-CH_2-CH_2-)_n]$ , πολυπροπυλένιο  $[(-CH(CH_3)-CH_2-)_n]$ , πολυστυρένιο και PET. Το μειονέκτημά της είναι ότι η χωρική ανάλυση περιορίζει την εφαρμογή σε πολύ μικρά σωματίδια. Η Raman φασματοσκοπία μπορεί να αποδώσει καλύτερα σε μικρότερα μεγέθη και προσφέρει υψηλή ποιότητα χημική πληροφορία, αλλά επηρεάζεται από φθορισμό, χρωστικές, οργανικά υπολείμματα και θερμική αλλοίωση του σωματιδίου, λόγω της δέσμης laser (Löder & Gerds, 2015· Primpke et al., 2020).

Οι θερμοαναλυτικές τεχνικές, όπως η πυρόλυση-GC/MS (Py-GC/MS) και η θερμική εκχύλιση-εκρόφηση σε συνδυασμό με GC/MS (TED-GC/MS), ακολουθούν διαφορετική αναλυτική προσέγγιση από τις φασματοσκοπικές τεχνικές μ-FTIR και Raman. Αντί να εξετάζουν μεμονωμένα σωματίδια, βασίζονται στη θερμική επεξεργασία του δείγματος και στην ανάλυση των χαρακτηριστικών προϊόντων που παράγονται από τα πολυμερή κατά τη θέρμανση, επιτρέποντας την ταυτοποίηση των διαφορετικών τύπων πολυμερών και την εκτίμηση της συνολικής μάζας τους. Η προσέγγιση αυτή προσφέρει υψηλή χημική εκλεκτικότητα και είναι ιδιαίτερα χρήσιμη σε πολύπλοκες περιβαλλοντικές μήτρες, όπου η αποκλειστική οπτική ή φασματοσκοπική αναγνώριση μπορεί να είναι ανεπαρκής (Seeley & Lynch, 2023).

Το σημαντικότερο πλεονέκτημα των θερμοαναλυτικών τεχνικών είναι η αξιόπιστη ποσοτική εκτίμηση της μάζας των πολυμερών και η ισχυρή χημική επιβεβαίωση της

ταυτότητάς τους, γεγονός που τις καθιστά ιδιαίτερα χρήσιμες όταν απαιτείται προσδιορισμός του συνολικού πολυμερικού φορτίου ενός δείγματος. Αντίθετα, επειδή η ανάλυση είναι καταστρεπτική, δεν είναι δυνατή η λήψη πληροφοριών σχετικά με το μέγεθος, τη μορφολογία ή τον αριθμό των μικροπλαστικών σωματιδίων. Συνεπώς, η επιλογή μεταξύ μ-FTIR, Raman και Py-GC/MS δεν είναι ιεραρχική, αλλά εξαρτάται από το αναλυτικό ερώτημα, δηλαδή εάν ζητείται η καταμέτρηση των σωματιδίων, η ταυτοποίηση των πολυμερών ή η ποσοτική εκτίμηση της συνολικής μάζας τους (Mai et al., 2018· Primpke et al., 2020· Seeley & Lynch, 2023).

## 6.5 Επίδραση της μήτρας και της προετοιμασίας δείγματος

Η σύγκριση μεθόδων είναι ελλιπής εάν περιορίζεται στο τελικό αναλυτικό όργανο. Σε πολλές περιπτώσεις, η προετοιμασία του δείγματος αποτελεί τον κυριότερο παράγοντα αβεβαιότητας. Για τα μέταλλα, η όξινη πέψη πρέπει να είναι επαρκής ώστε να απελευθερώνει τα στοιχεία από τη βιολογική μήτρα χωρίς απώλειες ή επιμολύνσεις. Ωστόσο, στην περίπτωση της εξειδίκευσης χημικών μορφών (speciation), η έντονη πέψη μπορεί να καταστρέψει τα χημικά είδη και να μετατρέψει μια ουσιαστικά τοξικολογική ανάλυση σε απλό προσδιορισμό ολικού φορτίου. Αντίστοιχα, στα φαρμακευτικά κατάλοιπα, το λίπος και οι πρωτεΐνες των θαλάσσιων ιστών μπορούν να προκαλέσουν καταστολή ή ενίσχυση ιονισμού στην LC-MS/MS, καθιστώντας απαραίτητη τη χρήση ισοτοπικά επισημασμένων εσωτερικών προτύπων, (matrix-matched) βαθμονόμησης ή κατάλληλων διορθώσεων ανάκτησης (Chen et al., 2019· Magnusson & Örnemark, 2014).

Στα μικροπλαστικά, η επίδραση της μήτρας λαμβάνει ακόμη πιο πρακτική διάσταση. Η πέψη του οργανικού υλικού πρέπει να απομακρύνει ιστούς χωρίς να αλλοιώνει τα πολυμερή, ενώ ο έλεγχος επιμόλυνσης από τον αέρα, τα ρούχα, τα πλαστικά αναλώσιμα και το εργαστηριακό περιβάλλον είναι απαραίτητος για τη διασφάλιση αξιόπιστων αποτελεσμάτων. Τα κενά δείγματα, οι μάρτυρες, η χρήση γυάλινων ή μεταλλικών υλικών και η καταγραφή των συνθηκών εργαστηριακού χειρισμού έχουν αναδειχθεί σε βασικά ποιοτικά κριτήρια ειδικά για βιολογικά δείγματα (Hermsen et al., 2018· GESAMP, 2019). Με επακόλουθο, μια μέθοδος που φαίνεται τεχνικά ισχυρή σε καθαρό πρότυπο διάλυμα μπορεί να αποδειχθεί ανεπαρκής όταν εφαρμοστεί σε πραγματικό δείγμα μυδιού, γαρίδας ή λιπαρού ψαριού.

## 6.6 Καταλληλότητα για ρυθμιστικό έλεγχο και ερευνητική χρήση

Οι απαιτήσεις του ρυθμιστικού ελέγχου διαφοροποιούνται από τις απαιτήσεις της ερευνητικής διερεύνησης. Στον επίσημο έλεγχο τροφίμων, προτεραιότητα δίνεται στην παραγωγή συγκρίσιμων, επικυρωμένων και νομικά τεκμηριωμένων αποτελεσμάτων. Για τα βαρέα μέταλλα, αυτό συνεπάγεται τη χρήση μεθόδων με επαρκώς τεκμηριωμένη αβεβαιότητα σε σχέση με τα ανώτατα επιτρεπτά όρια, όπως αυτά καθορίζονται στον Κανονισμό (ΕΕ) 2023/915, και την εφαρμογή διαδικασιών δειγματοληψίας και ανάλυσης σύμφωνα με τα σχετικά ευρωπαϊκά πρότυπα (European Commission, 2007, 2023). Για τα φαρμακευτικά κατάλοιπα, η ανάγκη επιβεβαιωτικής ταυτότητας είναι ακόμη εντονότερη, καθώς τα αποτελέσματα συνδέονται άμεσα με τη συμμόρφωση ή μη συμμόρφωση προϊόντων ζωικής προέλευσης (European Commission, 2021).

Η ερευνητική προσέγγιση, αντίθετα, μπορεί να ευνοεί τεχνικές που προσφέρουν μεγαλύτερο εύρος πληροφορίας, ακόμη και αν δεν είναι ακόμη πλήρως τυποποιημένες για εφαρμογές ρουτίνας. Η LC-HRMS είναι χαρακτηριστικό παράδειγμα, καθώς επιτρέπει τόσο μη στοχευμένη όσο και ύποπτη διερεύνηση αναδυόμενων φαρμακευτικών ουσιών και μεταβολιτών, ενώ οι συνδυασμοί μ-FTIR/Raman με θερμοανλυτικές τεχνικές μπορούν να προσφέρουν πληρέστερη εικόνα για τα μικροπλαστικά. Εντούτοις, η ερευνητική ευελιξία δεν αναιρεί την ανάγκη τεκμηρίωσης ποιότητας δεδομένων. Η χρήση μη τυποποιημένων πρωτοκόλλων χωρίς επαρκή blanks, χωρίς έλεγχο ανάκτησης ή χωρίς σαφές όριο μεγέθους σωματιδίων μπορεί να μειώσει δραστικά τη συγκρισιμότητα μεταξύ μελετών, ιδίως στο πεδίο των μικροπλαστικών (Hermesen et al., 2018· Provencher et al., 2020).

## 6.7 Συνολική σύνθεση και επιλογή μεθόδου

Η συνολική σύγκριση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι δεν υφίσταται μία ενιαία αναλυτική μέθοδος που να υπερέχει για όλους τους επιμολυντές και όλες τις μήτρες. Για τον έλεγχο βαρέων μετάλλων, η ICP-MS αποτελεί την ισχυρότερη γενική επιλογή όταν απαιτείται υψηλή ευαισθησία και πολυστοιχειακή ανάλυση, ενώ η AAS και η ICP-OES παραμένουν λειτουργικές σε στοχευμένες εφαρμογές ή εφαρμογές χαμηλότερης πολυπλοκότητας. Όταν όμως το ζητούμενο είναι η τοξικολογικά ορθή αξιολόγηση υδραργύρου ή αρσενικού, οι συζευγμένες τεχνικές για χημικές μορφές, υπερέχουν της απλής μέτρησης του ολικού

φορτίου. Για τα αντιβιοτικά και τα φαρμακευτικά κατάλοιπα, η LC-MS/MS παρέχει τον βέλτιστο συνδυασμό επιλεκτικότητας, ευαισθησίας και επιβεβαιωτικής ισχύος για χρήση ρουτίνας, ενώ η HRMS είναι καταλληλότερη για ευρύτερη ερευνητική χαρτογράφηση. Για τα μικροπλαστικά, τέλος, η φασματοσκοπική ανάλυση και η θερμοανλυτική ανάλυση δεν λειτουργούν ανταγωνιστικά αλλά συμπληρωματικά, επειδή απαντούν σε διαφορετικές διαστάσεις του ίδιου αναλυτικού προβλήματος (Löder & Gerdt, 2015· Mai et al., 2018· Primpke et al., 2020).

Κατά συνέπεια, η ορθότερη στρατηγική για τη μελέτη των επιμολυντών σε θαλάσσιους οργανισμούς είναι η πολυκριτηριακή επιλογή μεθόδου. Η επιλογή αυτή πρέπει να ξεκινά από το ερώτημα: ποιος επιμολυντής, σε ποια μήτρα, σε ποιο επίπεδο συγκέντρωσης, με ποια απαίτηση επιβεβαίωσης και για ποιον τελικό σκοπό; Εάν ο σκοπός είναι η συμμόρφωση με νομοθετικά όρια, προέχει η επικύρωση, η ιχνηλασιμότητα και η αβεβαιότητα. Εάν ο σκοπός είναι η διερεύνηση αναδυόμενων κινδύνων, προέχει η πληροφοριακή πληρότητα και η δυνατότητα προκαταρκτικού ελέγχου. Εάν ο σκοπός είναι η οικολογική ή διατροφική αξιολόγηση κινδύνου, απαιτείται συνδυασμός ποσοτικής αξιοπιστίας και τοξικολογικής συνάφειας. Με αυτή τη λογική, η σύγκριση μεθόδων δεν αποτελεί απλή τεχνική παράθεση, αλλά κρίσιμο στάδιο επιστημονικής ερμηνείας που συνδέει την αναλυτική χημεία με τη δημόσια υγεία, τη νομοθεσία και τη βιώσιμη διαχείριση της θαλάσσιας τροφικής αλυσίδας.

## 7. Νομοθεσία

Η νομοθεσία για τους επιμολυντές σε θαλάσσιους οργανισμούς αποτελεί το σημείο στο οποίο η αναλυτική χημεία, η τοξικολογία και η δημόσια υγεία μετουσιώνονται σε δεσμευτικούς κανόνες διαχείρισης κινδύνου. Στο πεδίο των θαλάσσιων τροφίμων, το κανονιστικό πλαίσιο δεν περιορίζεται στον καθορισμό αριθμητικών ανώτατων ορίων, αλλά περιλαμβάνει γενικές αρχές ασφάλειας τροφίμων, κανόνες υγιεινής για προϊόντα ζωικής προέλευσης, απαιτήσεις ιχνηλασιμότητας, διαδικασίες επίσημου ελέγχου, κανόνες δειγματοληψίας και μεθόδων ανάλυσης, καθώς και ειδικές ρυθμίσεις για φαρμακολογικά δραστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται σε ζώα παραγωγής τροφίμων, συμπεριλαμβανομένων των υδατοκαλλιεργούμενων ειδών (European Parliament and Council of the European Union, 2002, 2004, 2017; European Commission, 2021, 2023a).

Η σημασία του νομοθετικού κεφαλαίου είναι διπλή. Αφενός, επιτρέπει την αξιολόγηση της δυνατότητας εφαρμογής των αναλυτικών δεδομένων που προκύπτουν από τις μεθόδους του Κεφαλαίου 5 σε πλαίσιο κανονιστικής συμμόρφωσης. Αφετέρου, αναδεικνύει τα σημεία όπου η επιστημονική γνώση προηγείται της νομοθετικής τυποποίησης, όπως συμβαίνει σήμερα με τα μικροπλαστικά και τα νανοπλαστικά στα τρόφιμα. Υπό αυτή την έννοια, η νομοθεσία δεν αποτελεί εξωτερικό πλαίσιο αναφοράς, αλλά κρίσιμο συνδετικό άξονα μεταξύ εργαστηριακής μέτρησης, αξιολόγησης κινδύνου και προστασίας του καταναλωτή.

### 7.1 Γενικό ευρωπαϊκό πλαίσιο ασφάλειας τροφίμων

Ο θεμελιώδης κανονισμός για την ασφάλεια των τροφίμων στην Ευρωπαϊκή Ένωση είναι ο Κανονισμός (ΕΚ) 178/2002, ο οποίος καθορίζει τις γενικές αρχές της νομοθεσίας τροφίμων, την ανάλυση κινδύνου, την αρχή της προφύλαξης και την ιχνηλασιμότητα σε όλα τα στάδια παραγωγής, μεταποίησης και διανομής. Στα θαλάσσια προϊόντα, η εφαρμογή του αποκτά ιδιαίτερη σημασία, διότι η αλυσίδα παραγωγής μπορεί να περιλαμβάνει αλιευτικά πεδία, μονάδες υδατοκαλλιέργειας, εκφόρτωση, ψύξη, μεταφορά, μεταποίηση και τελική διάθεση. Η ιχνηλασιμότητα επιτρέπει τη σύνδεση μη συμμορφούμενων ευρημάτων με συγκεκριμένες παρτίδες, γεωγραφική προέλευση ή

παραγωγικές πρακτικές και αποτελεί προϋπόθεση αποτελεσματικής ανάκλησης ή απόσυρσης προϊόντος (European Parliament and Council of the European Union, 2002).

Το γενικό πλαίσιο συμπληρώνεται από τον Κανονισμό (ΕΚ) 853/2004, ο οποίος θέτει ειδικούς κανόνες υγιεινής για τρόφιμα ζωικής προέλευσης, συμπεριλαμβανομένων των αλιευτικών προϊόντων και των ζώντων δίθυρων μαλακίων. Η διάκριση αυτή είναι ουσιώδης, διότι τα δίθυρα μαλάκια αποτελούν φίλτρα-τροφοδότες και μπορούν να συσσωρεύουν βιολογικούς και χημικούς κινδύνους από το υδάτινο περιβάλλον. Παράλληλα, ο Κανονισμός (ΕΕ) 2017/625 ρυθμίζει το σύστημα επίσημων ελέγχων σε ολόκληρη την διατροφική αλυσίδα, καθιστώντας σαφές ότι η συμμόρφωση δεν εξαρτάται μόνο από την ύπαρξη ορίων, αλλά και από τη συστηματική επιθεώρηση, τη δειγματοληψία, την εργαστηριακή ανάλυση και την τεκμηρίωση των αποτελεσμάτων από τις αρμόδιες αρχές (European Parliament and Council of the European Union, 2004, 2017).

## **7.2 Ανώτατα επιτρεπτά όρια για βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή**

Ο Κανονισμός (ΕΕ) 2023/915 αποτελεί το βασικό ευρωπαϊκό κείμενο για τα ανώτατα επίπεδα επιλεγμένων επιμολυντών στα τρόφιμα, αντικαθιστώντας τον προγενέστερο Κανονισμό (ΕΚ) 1881/2006. Για τα θαλάσσια προϊόντα, ιδιαίτερη σημασία έχουν τα όρια για τον υδράργυρο, τον μόλυβδο, το κάδμιο και, σε ορισμένες κατηγορίες τροφίμων, το ανόργανο αρσενικό. Η κανονιστική προσέγγιση δεν στοχεύει στην πλήρη εξάλειψη των επιμολυντών, κάτι που είναι πρακτικά ανέφικτο για ουσίες με φυσική και ανθρωπογενή περιβαλλοντική παρουσία, αλλά να περιορίσει την έκθεση του καταναλωτή σε επίπεδα συμβατά με την προστασία της δημόσιας υγείας (European Commission, 2023a).

Στους θαλάσσιους οργανισμούς, η εφαρμογή των ορίων πρέπει να ερμηνεύεται σε συνάρτηση με τη βιολογία του είδους. Τα μεγάλα αρπακτικά ψάρια είναι περισσότερο κρίσιμα για τον μεθυλϋδράργυρο ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ), ενώ τα δίθυρα μαλάκια και ορισμένα κεφαλόποδα εμφανίζουν αυξημένη σημασία για το κάδμιο ( $\text{Cd}^{2+}$ ). Επομένως, η νομοθεσία λειτουργεί σε άμεση συνάρτηση με τους μηχανισμούς βιοσυσσώρευσης και βιομεγέθυνσης που αναλύθηκαν στο Κεφάλαιο 4. Η ύπαρξη ανώτατου ορίου χωρίς κατάλληλη επιλογή είδους, ιστού και μεθόδου μέτρησης μπορεί να οδηγήσει σε ανεπαρκή ή παραπλανητική εκτίμηση κινδύνου.

Σε επίπεδο συγκεκριμένων ανώτατων επιτρεπτών συγκεντρώσεων, ο Κανονισμός (ΕΕ) 2023/915 καθορίζει όρια εκφρασμένα σε mg/kg νωπού βάρους, τα οποία διαφοροποιούνται ανάλογα με το είδος του οργανισμού και τον εξεταζόμενο ιστό. Για τον μόλυβδο προβλέπονται, ενδεικτικά, 0,30 mg/kg για μυϊκό ιστό ψαριών και κεφαλόποδα χωρίς σπλάχνα, 0,50 mg/kg για καρκινοειδή ως προς τον μυϊκό ιστό εξαρτημάτων και κοιλίας και 1,50 mg/kg για δίθυρα μαλάκια. Για το κάδμιο τα όρια είναι 0,050 mg/kg για τον μυϊκό ιστό των περισσότερων ψαριών, με υψηλότερες τιμές για συγκεκριμένα είδη, 0,50 mg/kg για καρκινοειδή και 1,0 mg/kg για δίθυρα μαλάκια και κεφαλόποδα χωρίς σπλάχνα. Για τον υδράργυρο το γενικό όριο για αλιευτικά προϊόντα και δίθυρα μαλάκια είναι 0,50 mg/kg, με αυξημένο όριο 1,0 mg/kg για ορισμένα μεγάλα ή υψηλότερης τροφικής στάθμης είδη, όπως ο τόνος, ο ξιφίας και οι καρπαρίες, και ειδικό όριο 0,30 mg/kg για ορισμένες επιμέρους κατηγορίες.

Μετά την τροποποίηση του πλαισίου για το ανόργανο αρσενικό, προβλέπονται επίσης όρια για ψάρια και λοιπά θαλασσινά, όπως 0,10 ή 0,50 mg/kg για μυϊκό ιστό ψαριών ανάλογα με το είδος, 0,10–1,50 mg/kg για καρκινοειδή ανά κατηγορία, 0,10 mg/kg για χτένια, 0,50 mg/kg για λοιπά δίθυρα μαλάκια και 0,050 mg/kg για κεφαλόποδα χωρίς σπλάχνα (European Commission, 2023).

Ιδιαίτερη σημασία έχει ο Κανονισμός (ΕΚ) 333/2007, ο οποίος καθορίζει μεθόδους δειγματοληψίας και ανάλυσης για τον επίσημο έλεγχο επιλεγμένων επιμολυντών, μεταξύ των οποίων ο μόλυβδος, το κάδμιο και ο υδράργυρος. Η ρύθμιση αυτή συνδέει το νομοθετικό όριο με την εργαστηριακή αξιοπιστία: το αποτέλεσμα πρέπει να παράγεται από μέθοδο με κατάλληλη ανάκτηση, επαναληψιμότητα, αναπαραγωγιμότητα, όριο ποσοτικοποίησης και αβεβαιότητα μέτρησης. Κατά συνέπεια, τεχνικές όπως ICP-MS, ICP-OES και AAS δεν αξιολογούνται μόνο ως επιστημονικά εργαλεία, αλλά ως μέσα τεκμηρίωσης συμμόρφωσης ή μη συμμόρφωσης με δεσμευτικά όρια (European Commission, 2007).

### **7.3 Κατάλοιπα αντιβιοτικών και φαρμακευτικών ουσιών**

Το κανονιστικό πλαίσιο για τα αντιβιοτικά και τα φαρμακευτικά κατάλοιπα διαφοροποιείται από εκείνο των κλασικών επιμολυντών, διότι αφορά ουσίες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν νόμιμα σε ζώα παραγωγής τροφίμων υπό συγκεκριμένες προϋποθέσεις. Ο Κανονισμός (ΕΕ) 37/2010 καθορίζει τα ανώτατα όρια καταλοίπων

(MRLs) φαρμακολογικώς δραστικών ουσιών σε τρόφιμα ζωικής προέλευσης. Για την υδατοκαλλιέργεια, η ρύθμιση αυτή είναι κρίσιμη, επειδή η χρήση αντιβιοτικών ή άλλων θεραπευτικών παραγόντων μπορεί να αφήσει υπολείμματα στους βρώσιμους ιστούς, εάν δεν τηρηθούν οι εγκεκριμένοι όροι χρήσης και οι χρόνοι αναμονής (European Commission, 2010).

Σε αντίθεση με τα βαρέα μέταλλα, τα κατάλοιπα αντιβιοτικών δεν ρυθμίζονται μέσω ενιαίων ανώτατων επιπέδων για όλες τις ουσίες, αλλά μέσω ειδικών ανώτατων ορίων καταλοίπων (maximum residue limits, MRLs), τα οποία καθορίζονται για κάθε φαρμακολογικώς δραστική ουσία, για συγκεκριμένο είδος ζώου και για καθορισμένο ιστό-στόχο. Στους ιχθύες πετυγίων, όπου η αξιολόγηση αφορά συνήθως τον μυϊκό ιστό μαζί με το δέρμα σε φυσικές αναλογίες, ενδεικτικά MRLs που μπορούν να αξιοποιηθούν ως σημεία σύγκρισης είναι τα 100 µg/kg για την οξυτετρακυκλίνη, ως άθροισμα της μητρικής ουσίας και του 4-επιμερούς της, τα 100 µg/kg για το οξολινικό οξύ, τα 100 µg/kg για την ενροφλοξασίνη ως άθροισμα ενροφλοξασίνης και σιπροφλοξασίνης, τα 600 µg/kg για τη φλουμεκίνη και τα 1.000 µg/kg για τη φλορφενικόλη, ως άθροισμα φλορφενικόλης και μεταβολιτών μετρούμενων ως florfenicol-amine.

Τα παραδείγματα αυτά δείχνουν ότι η νομοθεσία θεσπίζει μετρήσιμα όρια συμμόρφωσης, αλλά ο πλήρης έλεγχος απαιτεί πάντοτε αναζήτηση της συγκεκριμένης ουσίας και του αντίστοιχου ιστού στον ισχύοντα πίνακα του Κανονισμού (ΕΕ) 37/2010. Για ουσίες που δεν έχουν επιτρεπόμενη χρήση ή δεν περιλαμβάνονται σε επιτρεπόμενη κατηγορία, η αξιολόγηση δεν περιορίζεται στη σύγκριση με MRL, αλλά μπορεί να οδηγήσει σε διαπίστωση μη επιτρεπτής παρουσίας ή μη συμμόρφωσης (European Commission, 2010).

Παράλληλα, ο Κανονισμός (ΕΕ) 2019/6 για τα κτηνιατρικά φάρμακα εισάγει μια ευρύτερη λογική ορθολογικής χρήσης, η οποία συνδέεται άμεσα με την αντιμετώπιση της μικροβιακής αντοχής. Στο πλαίσιο της υδατοκαλλιέργειας, η νομοθεσία δεν επιδιώκει μόνο την προστασία του καταναλωτή από κατάλοιπα, αλλά και τον περιορισμό πρακτικών που μπορεί να ενισχύσουν την επιλογή ανθεκτικών βακτηριακών στελεχών στο υδάτινο περιβάλλον. Η προσέγγιση αυτή εντάσσεται σε λογική One Health, επειδή τα αντιβιοτικά κατάλοιπα συνδέουν την υγεία των ζώων, την ανθρώπινη υγεία και την περιβαλλοντική διασπορά ανθεκτικότητας (European Parliament and Council of the European Union, 2019).

Οι Κανονισμοί (ΕΕ) 2022/1644 και 2022/1646 εξειδικεύουν περαιτέρω τον έλεγχο φαρμακολογικώς δραστικών ουσιών και καταλοίπων, με έμφαση σε εθνικά προγράμματα ελέγχου βασισμένα στον κίνδυνο και σε τυχαία σχέδια παρακολούθησης. Η ύπαρξη τέτοιων σχεδίων είναι ιδιαίτερα σημαντική για προϊόντα ζωικής προέλευσης που κυκλοφορούν στην ευρωπαϊκή αγορά, καθώς η συμμόρφωση δεν μπορεί να στηρίζεται αποκλειστικά σε αυτοέλεγχο των επιχειρήσεων. Απαιτείται οργανωμένη, διαφανής και τεκμηριωμένη επιτήρηση, η οποία να λαμβάνει υπόψη είδος, χώρα προέλευσης, ιστορικό μη συμμόρφωσης, τύπο παραγωγής και πιθανότητα χρήσης συγκεκριμένων ουσιών (European Commission, 2022a, 2022b).

Σε επίπεδο αναλυτικών μεθόδων, ο Εκτελεστικός Κανονισμός (ΕΕ) 2021/808, όπως τροποποιήθηκε μεταγενέστερα, προσδιορίζει απαιτήσεις απόδοσης για τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται στον έλεγχο φαρμακολογικώς δραστικών ουσιών. Η LC-MS/MS ανταποκρίνεται ιδιαίτερα καλά στις απαιτήσεις αυτές, επειδή παρέχει υψηλή επιλεκτικότητα, δυνατότητα επιβεβαιωτικών μεταβάσεων και ποσοτικοποίηση σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Ωστόσο, η νομοθετική αποδοχή μιας μεθόδου δεν εξαρτάται από την τεχνολογική της υπεροχή καθαυτή, αλλά από την πλήρη επικύρωση, τον έλεγχο ανάκτησης, την αβεβαιότητα και την τεκμηρίωση της ερμηνείας του αποτελέσματος (European Commission, 2021, 2024).

#### **7.4 Μικροπλαστικά και νανοπλαστικά: ρυθμιστικό κενό και αναδυόμενη νομοθεσία**

Τα μικροπλαστικά και τα νανοπλαστικά αποτελούν την κατηγορία στην οποία το κανονιστικό πλαίσιο υστερεί περισσότερο σε σχέση με την επιστημονική ανησυχία. Παρά τη συστηματική παρουσία μικροπλαστικών σε θαλάσσιους οργανισμούς, δεν υπάρχουν ακόμη εναρμονισμένα ευρωπαϊκά ανώτατα όρια για μικροπλαστικά ως επιμολυντές σε τρόφιμα. Η EFSA έχει ήδη επισημάνει ότι η αξιολόγηση του κινδύνου εμποδίζεται από σημαντικά κενά γνώσης, ιδίως ως προς την τοξικοκινητική, την τοξικότητα, την έκθεση σε μικρότερα σωματίδια και την έλλειψη τυποποιημένων μεθόδων ανίχνευσης, ταυτοποίησης και ποσοτικοποίησης σε τρόφιμα και θαλάσσια προϊόντα (EFSA CONTAM Panel, 2016).

Ο Κανονισμός (ΕΕ) 2023/2055 εισάγει περιορισμό στη διάθεση συνθετικών πολυμερικών μικροσωματιδίων που προστίθενται σκόπιμα σε προϊόντα στο πλαίσιο του REACH. Η ρύθμιση αυτή είναι σημαντική για τη μείωση των εισροών μικροπλαστικών

στο περιβάλλον, αλλά δεν ισοδυναμεί με θέσπιση ορίων για μικροπλαστικά στα θαλάσσια τρόφιμα. Επομένως, η σχέση της με την ασφάλεια τροφίμων είναι κυρίως προληπτική και περιβαλλοντική: μειώνοντας την κυκλοφορία και απελευθέρωση πρωτογενών μικροπλαστικών, μπορεί μακροπρόθεσμα να περιορίσει ένα μέρος του φορτίου που εισέρχεται στα θαλάσσια οικοσυστήματα (European Commission, 2023b).

Το βασικό ρυθμιστικό πρόβλημα είναι ότι τα μικροπλαστικά δεν μπορούν να αντιμετωπιστούν με το ίδιο απλό σχήμα που χρησιμοποιείται για ένα μέταλλο ή ένα αντιβιοτικό. Ένα όριο θα έπρεπε να διευκρινίζει αν αφορά αριθμό σωματιδίων, μάζα πολυμερούς, εύρος μεγέθους, τύπο πολυμερούς, σχήμα, πρόσθετα, προσροφημένους ρύπους ή συνδυασμό αυτών. Χωρίς συμφωνημένο αναλυτικό πρωτόκολλο, η νομοθετική οριοθέτηση θα ήταν δύσκολη και πιθανώς μη συγκρίσιμη μεταξύ εργαστηρίων. Για τον λόγο αυτό, το κενό νομοθεσίας για μικροπλαστικά πρέπει να ερμηνευθεί όχι ως απουσία ενδιαφέροντος, αλλά ως συνέπεια της επιστημονικής και μεθοδολογικής πολυπλοκότητας του προβλήματος.

## 7.5 Διεθνές πλαίσιο και Codex Alimentarius

Σε διεθνές επίπεδο, το βασικό σημείο αναφοράς για επιμολυντές στα τρόφιμα είναι το πρότυπο Codex CXS 193-1995, δηλαδή το General Standard for Contaminants and Toxins in Food and Feed. Το πρότυπο αυτό διατυπώνει τις βασικές αρχές διαχείρισης επιμολυντών και περιλαμβάνει ανώτατα επίπεδα και σχέδια δειγματοληψίας για ουσίες και κατηγορίες τροφίμων που έχουν σημασία στο διεθνές εμπόριο. Η λειτουργία του Codex είναι ιδιαίτερα σημαντική για θαλάσσια προϊόντα, επειδή τα ψάρια, τα μαλάκια και τα προϊόντα υδατοκαλλιέργειας αποτελούν έντονα διεθνοποιημένα εμπορεύματα, με παραγωγή, μεταποίηση και κατανάλωση συχνά σε διαφορετικές γεωγραφικές περιοχές (FAO & WHO, 2025).

Η σχέση μεταξύ του Codex και του ευρωπαϊκού δικαίου είναι συμπληρωματική. Η Ευρωπαϊκή Ένωση μπορεί να θεσπίζει αυστηρότερα ή ειδικότερα όρια, όμως τα πρότυπα του Codex παρέχουν διεθνές σημείο αναφοράς για τη σύγκλιση κανόνων, την επίλυση εμπορικών διαφορών και τη διαμόρφωση επιστημονικά τεκμηριωμένων μέτρων. Για χώρες που εξάγουν θαλάσσια προϊόντα στην ΕΕ, η συμμόρφωση με τα ευρωπαϊκά όρια είναι αναγκαία για την είσοδο στην αγορά, ενώ η συμμόρφωση με τα διεθνή πρότυπα Codex διευκολύνει τη συνολική αποδοχή και συγκρισιμότητα των ελέγχων. Έτσι, η νομοθεσία

των επιμολυντών λειτουργεί ταυτόχρονα ως εργαλείο δημόσιας υγείας και ως μηχανισμός οργάνωσης του διεθνούς εμπορίου τροφίμων.

## **7.6 Σύνδεση νομοθεσίας, αναλυτικών μεθόδων και αξιολόγησης κινδύνου**

Η ουσιαστική αξία της νομοθεσίας εξαρτάται από την ποιότητα των δεδομένων στα οποία εφαρμόζεται. Ένα ανώτατο όριο είναι λειτουργικό μόνο όταν η χρησιμοποιούμενη μέθοδος έχει επαρκές όριο ποσοτικοποίησης σε σχέση με το όριο, αποδεδειγμένη ανάγκη στη συγκεκριμένη μήτρα, αποδεκτή αβεβαιότητα και ικανότητα επιβεβαίωσης της ταυτότητας του αναλύτη. Για τον υδράργυρο και το αρσενικό, η αναλυτική διάκριση μεταξύ συνολικού φορτίου και χημικού είδους μπορεί να επηρεάσει άμεσα την τοξικολογική ερμηνεία. Για τα αντιβιοτικά, η διάκριση μεταξύ ίχνους, επιβεβαιωμένου καταλοίπου και μη συμμόρφωσης απαιτεί σαφή αναλυτικά κριτήρια. Για τα μικροπλαστικά, η απουσία εναρμονισμένων μεθόδων καθυστερεί τη μετάβαση από την επιστημονική παρατήρηση στη δεσμευτική ρύθμιση.

Με βάση τα παραπάνω, το νομοθετικό πλαίσιο των θαλάσσιων επιμολυντών μπορεί να ιδωθεί ως μια πολυεπίπεδη αρχιτεκτονική. Στο πρώτο επίπεδο βρίσκονται οι γενικές αρχές ασφάλειας τροφίμων και ιχνηλασιμότητας. Στο δεύτερο επίπεδο βρίσκονται τα ειδικά ανώτατα όρια για ουσίες με τεκμηριωμένο κίνδυνο. Στο τρίτο επίπεδο βρίσκονται οι κανόνες επίσημου ελέγχου, δειγματοληψίας και αναλυτικής επικύρωσης. Στο τέταρτο επίπεδο βρίσκονται οι αναδυόμενοι κίνδυνοι, για τους οποίους η νομοθεσία βρίσκεται ακόμη σε στάδιο προληπτικής ή διερευνητικής διαμόρφωσης. Η κατανόηση αυτής της αρχιτεκτονικής είναι απαραίτητη, διότι δείχνει ότι η ασφάλεια των θαλάσσιων τροφίμων δεν είναι αποτέλεσμα μόνο εργαστηριακής τεχνογνωσίας ή μόνο κανονιστικών ορίων, αλλά προϊόν συνεχούς αλληλεπίδρασης επιστήμης, ελέγχου, αγοράς και δημόσιας πολιτικής.

| Κατηγορία επιμολυντή                   | Κύρια νομοθετική/ρυθμιστική βάση                                                                                         | Αναλυτική συνέπεια                                                                     |
|----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| Βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή          | Κανονισμός (ΕΕ) 2023/915 και Κανονισμός (ΕΚ) 333/2007.                                                                   | Ανάγκη επικυρωμένων μεθόδων, ελέγχου αβεβαιότητας και κατάλληλων LOQ.                  |
| Υδράργυρος/αρσενικό ανά χημικό είδος   | Όρια και αξιολόγηση κινδύνου με βάση την τοξικολογική συνάφεια των ειδών.                                                | Speciation με HPLC-ICP-MS ή συναφείς τεχνικές όταν απαιτείται.                         |
| Αντιβιοτικά και φαρμακευτικά κατάλοιπα | Κανονισμοί (ΕΕ) 37/2010, 2019/6, 2021/808, 2022/1644 και 2022/1646.                                                      | Επιβεβαιωτικές LC-MS/MS μέθοδοι, MRLs, προγράμματα ελέγχου και ερμηνεία αποτελεσμάτων. |
| Μικροπλαστικά/νανοπλαστικά             | Δεν υπάρχουν ακόμη εναρμονισμένα μέγιστα όρια σε τρόφιμα· σχετική περιβαλλοντική ρύθμιση μέσω Κανονισμού (ΕΕ) 2023/2055. | Ανάγκη τυποποίησης μ-FTIR, Raman, Py-GC/MS και ενιαίων μονάδων αναφοράς.               |
| Διεθνές εμπόριο τροφίμων               | Codex CXS 193-1995.                                                                                                      | Συγκρισιμότητα ορίων, σχεδίων δειγματοληψίας και ελέγχων σε διεθνές επίπεδο.           |

### **Πίνακας 7.1. Αντιστοίχιση κατηγοριών επιμολυντών με νομοθετικές απαιτήσεις και αναλυτικές**

**συνέπειες.** Πηγή: Επεξεργασία βάσει European Commission (2007, 2010, 2021, 2022a, 2022b, 2023a, 2023b, 2024), European Parliament and Council of the European Union (2019), EFSA CONTAM Panel (2016) και FAO & WHO (2025).

Συνολικά, το νομοθετικό πλαίσιο όπως αποτυπώνεται και στο πίνακα 7.1 αποδεικνύει ότι η ασφάλεια των θαλάσσιων οργανισμών ως τροφίμων δεν μπορεί να αξιολογηθεί αποσπασματικά. Τα μέταλλα απαιτούν όρια και αναλυτική αξιοπιστία· τα φαρμακευτικά κατάλοιπα απαιτούν συνδυασμό MRLs, ορθής κτηνιατρικής χρήσης και ελέγχων· τα μικροπλαστικά απαιτούν ακόμη μεθοδολογική εναρμόνιση πριν καταστεί εφικτή η πλήρης κανονιστική τους ενσωμάτωση. Το επόμενο και τελικό κεφάλαιο μπορεί, συνεπώς, να στηριχθεί σε αυτή τη σύνθεση για να διατυπώσει συμπεράσματα και προτάσεις μελλοντικής έρευνας.

## 8. Συμπεράσματα και Συζήτηση

Το παρόν κεφάλαιο συνοψίζει και συνθέτει τα βασικά ευρήματα της εργασίας, ερμηνεύοντάς τα υπό το πρίσμα της ασφάλειας των θαλάσσιων τροφίμων, της αναλυτικής χημείας και της σύγχρονης νομοθετικής διαχείρισης των επιμολυντών. Κεντρικό συμπέρασμα της μελέτης είναι ότι οι θαλάσσιοι οργανισμοί δεν μπορούν να προσεγγίζονται μονοδιάστατα ούτε ως απλές πηγές πολύτιμων θρεπτικών συστατικών ούτε ως αποκλειστικοί φορείς χημικού κινδύνου. Αντιθέτως, αποτελούν τρόφιμα υψηλής διατροφικής αξίας, αλλά ταυτόχρονα βιολογικές μήτρες που αντανakλούν την ποιότητα του θαλάσσιου περιβάλλοντος, τις πρακτικές αλιείας και υδατοκαλλιέργειας, καθώς και την επάρκεια των συστημάτων ελέγχου τροφίμων.

Η διεθνής βιβλιογραφία συγκλίνει στο ότι η κατανάλωση ψαριών και λοιπών θαλάσσιων προϊόντων συμβάλλει σημαντικά στην πρόσληψη πρωτεΐνης υψηλής βιολογικής αξίας, ω-3 λιπαρών οξέων, βιταμίνης D, βιταμίνης B<sub>12</sub>, ιωδίου και σεληνίου. Παράλληλα, ωστόσο η ίδια αυτή κατανάλωση συνδέεται και με την πιθανή έκθεση του ανθρώπου σε μεθυλδράγγυρο, κάδμιο, μόλυβδο, ανόργανο αρσενικό, φαρμακευτικά κατάλοιπα και μικροπλαστικά (FAO, 2024· FAO/WHO, 2011· EFSA Scientific Committee, 2014).

### 8.1 Συνολική σύνθεση των ευρημάτων

Η πρώτη σημαντική διαπίστωση της παρούσας εργασίας είναι ότι η συμβολή των θαλάσσιων οργανισμών για τον άνθρωπο παραμένει αδιαμφισβήτητη, ιδίως σε ένα παγκόσμιο πλαίσιο αυξανόμενης ζήτησης για τα τρόφιμα υδρόβιας προέλευσης. Η συνεχής ανάπτυξη της αλιείας και της υδατοκαλλιέργειας, σε συνδυασμό με τη σταθερή αύξηση της κατά κεφαλήν κατανάλωσης θαλάσσιων προϊόντων, αναδεικνύει τη θάλασσα ως έναν από τους σημαντικότερους διατροφικούς και οικονομικούς πόρους παγκοσμίως (FAO, 2024). Η συμβολή των θαλάσσιων τροφίμων δεν εξαντλείται στη μακροθρεπτική πρόσληψη, αλλά επεκτείνεται στην κάλυψη μικροθρεπτικών αναγκών, ιδιαίτερα σε πληθυσμούς χαμηλού και μεσαίου εισοδήματος, όπου τα ψάρια αποτελούν ως βασική πηγή ζωικής πρωτεΐνης και βιοδιαθέσιμων ιχνοστοιχείων (Hicks et al., 2019· Belton et al., 2018).

Η δεύτερη σημαντική διαπίστωση είναι ότι η ασφάλεια των θαλάσσιων τροφίμων δεν είναι στατική ιδιότητα του προϊόντος, αλλά αποτέλεσμα αλληλεπίδρασης μεταξύ περιβάλλοντος, είδους οργανισμού, τροφικού επιπέδου, αναλυτικής μεθόδου και νομοθετικού πλαισίου. Τα μεγάλα αρπακτικά ψάρια, λόγω βιομεγέθυνσης, είναι περισσότερο κρίσιμα για τον μεθυλδράργγυρο, ενώ τα δίθυρα μαλάκια και οι φίλτρο-τροφοδότες έχουν ιδιαίτερη σημασία για μικροπλαστικά, μέταλλα και βιολογικούς ή χημικούς ρύπους που απαντώνται στο θαλάσσιο περιβάλλον. Η βιβλιογραφία για τη βιοσυσσώρευση δείχνει ότι η συγκέντρωση ενός επιμολυντή σε έναν οργανισμό εξαρτάται όχι μόνο από την περιβαλλοντική του παρουσία, αλλά και από τη βιοδιαθεσιμότητα, τη χημική μορφή, τον μεταβολισμό, τον ρυθμό αποβολής και τη θέση του οργανισμού στο τροφικό πλέγμα (Arnot & Gobas, 2006· Borgå et al., 2012· Rainbow, 2007).

Η τρίτη διαπίστωση αφορά την ανάγκη διαφοροποιημένης προσέγγισης ανά κατηγορία επιμολυντή. Τα βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή έχουν ισχυρό τοξικολογικό και ρυθμιστικό ενδιαφέρον, καθώς ο μεθυλδράργγυρος συνδέεται με νευροαναπτυξιακές επιπτώσεις, το κάδμιο με νεφροτοξικότητα και οστικές διαταραχές, ο μόλυβδος με νευρολογικές και αιματολογικές συνέπειες, ενώ το ανόργανο αρσενικό με καρκινογόνο δράση (EFSA CONTAM Panel, 2012· Tchounwou et al., 2012· Briffa et al., 2020). Αντίθετα, τα αντιβιοτικά και τα φαρμακευτικά κατάλοιπα συνδέονται όχι μόνο με τη συμμόρφωση προς τα νομοθετικά όρια, αλλά και με την ευρύτερη πρόκληση της μικροβιακής αντοχής, η οποία αποτελεί ζήτημα δημόσιας υγείας και περιβαλλοντικής διαχείρισης (Cabello et al., 2013· Lulijwa et al., 2020). Τέλος, τα μικροπλαστικά αναδεικνύονται ως η πλέον αβέβαιη κατηγορία επιμολυντών, καθώς η παρουσία τους στους θαλάσσιους οργανισμούς έχει τεκμηριωθεί εκτενώς, ενώ η τοξικολογική τους αξιολόγηση, η ποσοτικοποίηση της έκθεσης και η εναρμόνιση των αναλυτικών μεθόδων παραμένουν αντικείμενο εντατικής επιστημονικής διερεύνησης (EFSA CONTAM Panel, 2016· GESAMP, 2019· Koelmans et al., 2016).

## **8.2 Συζήτηση για την καταλληλότητα των αναλυτικών μεθόδων**

Η σύγκριση των αναλυτικών μεθόδων κατέδειξε ότι δεν υφίσταται μία ενιαία τεχνική ικανή να ανταποκριθεί με τον ίδιο βαθμό αποτελεσματικότητας σε όλες τις κατηγορίες επιμολυντών. Για τα βαρέα μέταλλα και τα μεταλλοειδή, η ICP-MS αναδεικνύεται ως η καταλληλότερη επιλογή, όταν απαιτούνται πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης, πολυστοιχειακή ανάλυση και δυνατότητα εφαρμογής σε σύνθετες βιολογικές

μήτρες. Η AAS και η ICP-OES εξακολουθούν να αποτελούν αξιόπιστες εναλλακτικές λύσεις σε εργαστήρια με περιορισμένες υποδομές ή σε εφαρμογές όπου οι αναμενόμενες συγκεντρώσεις είναι υψηλότερες, όμως η ICP-MS είναι σαφώς καταλληλότερη για σύγχρονο ρυθμιστικό έλεγχο σε επίπεδα ιχνών και υπερίχνών (Leermakers et al., 2005· Olmedo et al., 2013· European Commission, 2007).

Για τα αντιβιοτικά και τα φαρμακευτικά κατάλοιπα, η LC-MS/MS αποτελεί την πλέον αξιόπιστη αναλυτική προσέγγιση, διότι συνδυάζει χρωματογραφικό διαχωρισμό, υψηλή εκλεκτικότητα και δυνατότητα ταυτόχρονου προσδιορισμού πολλών ενώσεων σε χαμηλά επίπεδα συγκέντρωσης. Η σημασία της είναι ιδιαίτερα μεγάλη σε θαλάσσιους βιολογικούς ιστούς, όπου οι επιδράσεις της μήτρας (matrix effect) μπορεί να αλλοιώσει την απόκριση του αναλυτή και να οδηγήσει σε υποεκτίμηση ή υπερεκτίμηση καταλοίπων, εάν δεν χρησιμοποιούνται κατάλληλα εσωτερικά πρότυπα, εμβολιασμένα δείγματα και επικύρωση ανά μήτρα (Chen et al., 2019· Pérez-Fernández et al., 2017· European Commission, 2021).

Στην περίπτωση των μικροπλαστικών, η σύγκριση των μεθόδων είναι πιο σύνθετη. Η οπτική μικροσκοπία προσφέρει τη δυνατότητα αρχικής καταμέτρησης και μορφολογικής ταξινόμησης των σωματιδίων, χωρίς όμως να επαρκεί για την αξιόπιστη ταυτοποίηση των πολυμερών. Η μ-FTIR και η Raman φασματοσκοπία παρέχουν χημική ταυτοποίηση σε επίπεδο σωματιδίων, ενώ η Py-GC/MS προσφέρει ποσοτικές πληροφορίες ως προς τη μάζα των πολυμερών, χωρίς όμως άμεση μορφολογική απεικόνιση. Ως εκ τούτου, η καταλληλότητα κάθε τεχνικής εξαρτάται από το ερευνητικό ερώτημα: όταν ζητείται ο αριθμός και το μέγεθος των σωματιδίων, προκρίνονται οι φασματοσκοπικές απεικονιστικές τεχνικές, ενώ όταν ζητείται εκτίμηση της συνολικής μάζας των πολυμερών, η θερμοανλυτική προσέγγιση καθίσταται ιδιαίτερα χρήσιμη (Hidalgo-Ruz et al., 2012· Hermsen et al., 2018· Primpke et al., 2020).

Κοινός παρονομαστής όλων των μεθόδων είναι ότι η αξιοπιστία τους εξαρτάται λιγότερο από την ίδια την τεχνική και περισσότερο από την ποιότητα της προαναλυτικής και αναλυτικής διαδικασίας. Η δειγματοληψία, η ομογενοποίηση, η πέψη ή η εκχύλιση, ο έλεγχος κενών δειγμάτων, η χρήση πιστοποιημένων υλικών αναφοράς, η εκτίμηση αβεβαιότητας και η τεκμηρίωση της γραμμικότητας, της ανάκτησης, της επαναληψιμότητας και της εκλεκτικότητας αποτελούν αναγκαίες προϋποθέσεις για οποιαδήποτε μέθοδο προορίζεται να υποστηρίξει επιστημονικά τεκμηριωμένα ή

κανονιστικά αποδεκτά συμπεράσματα (Magnusson & Örnemark, 2014· AOAC International, 2016· International Council for Harmonisation, 2023).

### 8.3 Αξιολόγηση των ευρημάτων σε σχέση με τη δημόσια υγεία

Από την οπτική της δημόσιας υγείας, το βασικό συμπέρασμα δεν είναι ότι τα θαλάσσια τρόφιμα συνιστούν κατηγορία τροφίμων υψηλού κινδύνου, αλλά ότι η κατανάλωσή τους πρέπει να αξιολογείται στο πλαίσιο μιας τεκμηριωμένης προσέγγισης οφέλους–κινδύνου. Η διεθνής βιβλιογραφία υποστηρίζει ότι, για τον γενικό πληθυσμό, τα διατροφικά οφέλη της κατανάλωσης ψαριών και θαλασσινών υπερτερούν των πιθανών κινδύνων, υπό την προϋπόθεση ότι αποφεύγεται η υπερκατανάλωση ειδών υψηλού τροφικού επιπέδου και τηρούνται οι επίσημες συστάσεις για ευάλωτες ομάδες (Mozaffarian & Rimm, 2006· FAO/WHO, 2011· EFSA Scientific Committee, 2014).

Η ανάγκη ειδικών συστάσεων είναι εντονότερη για εγκύους, θηλάζουσες, παιδιά και πληθυσμούς με υψηλή συχνότητα κατανάλωσης μεγάλων αρπακτικών ψαριών. Στις ομάδες αυτές, ο μεθυλδράργυρος έχει ιδιαίτερη σημασία λόγω της νευροαναπτυξιακής ευαισθησίας του εμβρύου και του παιδιού, ενώ τα οφέλη των ω-3 λιπαρών οξέων παραμένουν επίσης σημαντικά για τη νευρολογική ανάπτυξη και την καρδιαγγειακή υγεία (EFSA CONTAM Panel, 2012· Middleton et al., 2018). Η πρακτική συνέπεια είναι ότι η πολιτική δημόσιας υγείας δεν πρέπει να οδηγεί σε γενικευμένη αποθάρρυνση κατανάλωσης θαλάσσιων τροφίμων, αλλά σε στοχευμένη επιλογή ειδών χαμηλότερης τροφικής στάθμης και σε συστηματικό εργαστηριακό έλεγχο.

Για τα μικροπλαστικά, η ερμηνεία είναι πιο προσεκτική. Η παρουσία τους σε δίθυρα και άλλα θαλάσσια τρόφιμα δεν ισοδυναμεί αυτομάτως με ποσοτικοποιημένο κίνδυνο για τον άνθρωπο, καθώς εξακολουθούν να υπάρχουν σημαντικά κενά ως προς τη δόση, τη βιοδιαθεσιμότητα, την πιθανή μεταφορά προσροφημένων χημικών ουσιών και τη συμπεριφορά των νανοπλαστικών στον ανθρώπινο οργανισμό. Ωστόσο, η αβεβαιότητα δεν δικαιολογεί αδράνεια, αλλά ενισχύει την ανάγκη προληπτικής παρακολούθησης, τυποποίησης και παραγωγής συγκρίσιμων δεδομένων (EFSA CONTAM Panel, 2016· GESAMP, 2019· Koelmans et al., 2016).

## 8.4 Νομοθετικές και εργαστηριακές προεκτάσεις

Η ανάλυση του νομοθετικού πλαισίου δείχνει ότι η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει αναπτύξει ένα ιδιαίτερα ανεπτυγμένο και πολυεπίπεδο σύστημα ελέγχου για τους χημικούς επιμολυντές στα τρόφιμα. Ο Κανονισμός (ΕΕ) 2023/915 καθορίζει ανώτατα επιτρεπτά όρια για βασικές κατηγορίες επιμολυντών, ενώ οι κανονισμοί για τα φαρμακολογικά δραστικά κατάλοιπα και τους επίσημους ελέγχους προσδιορίζουν το πλαίσιο επιτήρησης, δειγματοληψίας και εργαστηριακής αξιολόγησης (European Commission, 2010, 2021, 2023a· European Parliament and Council of the European Union, 2017). Ωστόσο, η αποτελεσματικότητα της νομοθεσίας δεν εξαρτάται μόνο από την ύπαρξη ορίων και κανονιστικών απαιτήσεων, αλλά και από τη δυνατότητα αξιόπιστης εφαρμογής τους στην πράξη μέσω κατάλληλων αναλυτικών μεθόδων.

Η σχέση μεταξύ νομοθεσίας και αναλυτικής χημείας είναι άμεση και αλληλένδετη. Ένα ανώτατο όριο για κάποιον επιμολυντή έχει νόημα μόνο όταν το εργαστήριο μπορεί να ανιχνεύσει και να ποσοτικοποιήσει την ουσία σε επίπεδα χαμηλότερα ή συγκρίσιμα με το νομοθετικό όριο, με αποδεκτή αβεβαιότητα μέτρησης και τεκμηριωμένη ανάκτηση. Αυτό εξηγεί γιατί οι απαιτήσεις επικύρωσης, διαπίστευσης και ελέγχου ποιότητας δεν αποτελούν τυπική γραφειοκρατική διαδικασία, αλλά ουσιαστικό πυρήνα της ασφάλειας τροφίμων (European Commission, 2007· European Commission, 2021· Magnusson & Örnemark, 2014).

Αντιθέτως, για τα μικροπλαστικά και ιδιαίτερα για τα ναυοπλαστικά, η νομοθετική και κανονιστική προσέγγιση βρίσκεται ακόμη σε στάδιο εξέλιξης. Η ευρωπαϊκή απαγόρευση ή περιορισμός ορισμένων σκόπιμα προστιθέμενων μικροπλαστικών στο πλαίσιο του REACH αποτελεί σημαντικό βήμα πρόληψης της περιβαλλοντικής ρύπανσης, δεν ισοδυναμεί όμως με ειδικό κανονιστικό πλαίσιο ορίων για μικροπλαστικά στα θαλάσσια τρόφιμα (European Commission, 2023b). Η μελλοντική διαμόρφωση θα εξαρτηθεί από την ικανότητα της επιστημονικής κοινότητας να παράγει τυποποιημένα, αναπαραγώγιμα και τοξικολογικά ερμηνεύσιμα δεδομένα.

## 8.5 Περιορισμοί της παρούσας εργασίας

Η παρούσα εργασία, ως βιβλιογραφική και κριτική ανασκόπηση, επιτρέπει τη συνθετική θεώρηση ενός ευρέος και διεπιστημονικού πεδίου, χωρίς ωστόσο να παράγει πρωτογενή αναλυτικά δεδομένα. Επομένως, τα συμπεράσματά της βασίζονται στην

ποιότητα, την επικαιρότητα και τη συγκρισιμότητα των διαθέσιμων πηγών. Σε αντίθεση με μια αυστηρή συστηματική ανασκόπηση τύπου PRISMA, η αφηγηματική προσέγγιση επιτρέπει μεγαλύτερη ερμηνευτική ευελιξία, αλλά συνοδεύεται από μεγαλύτερη εξάρτηση από την κρίση του ερευνητή ως προς την επιλογή και τη σύνθεση των μελετών.

Ένας δεύτερος περιορισμός αφορά τη μεγάλη ετερογένεια των θαλάσσιων βιολογικών μητρώων. Οι συγκεντρώσεις επιμολυντών διαφέρουν μεταξύ ειδών, ιστών, εποχών, γεωγραφικών περιοχών, τροφικών επιπέδων και πρακτικών παραγωγής. Για τον λόγο αυτό, τα αποτελέσματα μελετών σε συγκεκριμένα είδη ή περιοχές δεν μπορούν να γενικευθούν άκριτα στο σύνολο των θαλάσσιων τροφίμων. Η μεθοδολογική αυτή δυσκολία είναι ιδιαίτερα εμφανής στη σύγκριση μεταξύ άγριας αλιείας και υδατοκαλλιέργειας, αλλά και στην αξιολόγηση ειδών όπως δίθυρα, κεφαλόποδα και μεγάλα αρπακτικά ψάρια, τα οποία εμφανίζουν διαφορετικές οδούς πρόσληψης και αποθήκευσης επιμολυντών (Naylor et al., 2021· Luoma & Rainbow, 2005).

Τρίτος και ίσως σημαντικότερος περιορισμός αφορά τα μικροπλαστικά. Η έλλειψη πλήρως εναρμονισμένων πρωτοκόλλων δειγματοληψίας, πέψης ιστών, αποφυγής εργαστηριακής επιμόλυνσης, κατωφλίων μεγέθους, μονάδων έκφρασης και χημικής ταυτοποίησης δυσχεραίνει τη σύγκριση αποτελεσμάτων μεταξύ μελετών. Επομένως, τα συμπεράσματα για την παρουσία μικροπλαστικών σε θαλάσσιους οργανισμούς είναι ισχυρότερα ως προς την ποιοτική τεκμηρίωση της παρουσίας τους και πιο επιφυλακτικά ως προς την ακριβή ποσοτική σύγκριση μεταξύ περιοχών, ειδών και μεθόδων (Hermsen et al., 2018· Mai et al., 2018· Primpke et al., 2020).

## 8.6 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Η μελλοντική έρευνα μπορεί να κινηθεί σε τέσσερις αλληλένδετους άξονες. Ο πρώτος αφορά την περαιτέρω εναρμόνιση των αναλυτικών πρωτοκόλλων, ιδιαίτερα για τα μικροπλαστικά και τα νανοπλαστικά. Απαιτούνται κοινά κριτήρια για τη δειγματοληψία, την προετοιμασία δείγματος, την αποφυγή επιμόλυνσης, τη χημική ταυτοποίηση και την έκφραση των αποτελεσμάτων. Χωρίς τέτοια εναρμόνιση, η αύξηση του αριθμού των μελετών δεν οδηγεί απαραίτητα σε συγκρίσιμη γνώση, αλλά σε συσσώρευση αποσπασματικών και δύσκολα ερμηνεύσιμων δεδομένων (GESAMP, 2019· Hermsen et al., 2018· Primpke et al., 2020).

Ο δεύτερος άξονας αφορά την ανάπτυξη πολυ-υπολειμματικών και πολυ-κατηγορικών μεθόδων που μπορούν να ανιχνεύουν ταυτόχρονα διαφορετικές ομάδες επιμολυντών. Η προσέγγιση αυτή είναι σημαντική επειδή ο άνθρωπος δεν εκτίθεται σε μεμονωμένες ουσίες, αλλά σε μίγματα χημικών επιμολυντών, με πιθανές προσθετικές ή συνεργιστικές επιδράσεις. Οι σύγχρονες τεχνικές υψηλής διακριτικής ικανότητας και η LC-MS/MS μπορούν να συμβάλουν ουσιαστικά σε αυτή την προσέγγιση, εφόσον συνδυαστούν με αυστηρή επικύρωση, κατάλληλη προετοιμασία δείγματος και επαρκή αξιολόγηση matrix effects (Kasiotis et al., 2024· Pérez-Fernández et al., 2017· International Council for Harmonisation, 2023).

Ο τρίτος άξονας αφορά τη γεωγραφική και οικολογική εξειδίκευση της έρευνας. Η Μεσόγειος, λόγω ημίκλειστου χαρακτήρα, υψηλής ναυτιλιακής δραστηριότητας, παράκτιας αστικοποίησης, τουριστικής πίεσης και εκτεταμένης υδατοκαλλιέργειας, αποτελεί περιοχή ιδιαίτερου ενδιαφέροντος για την παρακολούθηση θαλάσσιων επιμολυντών. Η ενίσχυση μελετών που συνδυάζουν χημική ανάλυση, οικολογικά δεδομένα, διατροφικά πρότυπα και αξιολόγηση κινδύνου θα μπορούσε να προσφέρει πιο ρεαλιστική εικόνα της ανθρώπινης έκθεσης σε περιφερειακό επίπεδο (UNEP/MAP, 2017· Tornero & Hanke, 2016).

Ο τέταρτος άξονας αφορά τη σύνδεση των αναλυτικών δεδομένων με την επικοινωνία κινδύνου. Η επιστημονική πληροφόρηση πρέπει να μετατρέπεται σε σαφείς, ισορροπημένες και κοινωνικά κατανοητές οδηγίες κατανάλωσης, οι οποίες να διατηρούν τα διατροφικά οφέλη των θαλάσσιων τροφίμων, μειώνοντας παράλληλα την έκθεση σε είδη ή προϊόντα υψηλότερου κινδύνου. Η επιτυχής πολιτική δημόσιας υγείας δεν περιορίζεται στον εργαστηριακό έλεγχο, αλλά προϋποθέτει συνεκτική επικοινωνία μεταξύ επιστημόνων, ρυθμιστικών αρχών, παραγωγών και καταναλωτών (FAO/WHO, 2011· EFSA Scientific Committee, 2014).

## 8.7 Τελικό συμπέρασμα

Συμπερασματικά, η παρούσα εργασία ανέδειξε ότι οι επιμολυντές σε θαλάσσιους οργανισμούς συνιστούν πεδίο στο οποίο η περιβαλλοντική ποιότητα, η ασφάλεια τροφίμων, η αναλυτική μεθοδολογία και η νομοθεσία αλληλεξαρτώνται άμεσα. Τα θαλάσσια τρόφιμα παραμένουν αναντικατάστατο στοιχείο μιας υγιεινής και βιώσιμης διατροφής, αλλά η αξία τους μπορεί να διασφαλιστεί μόνο μέσω συστηματικής

παρακολούθησης, κατάλληλης επιλογής αναλυτικών μεθόδων και εφαρμογής τεκμηριωμένων ρυθμιστικών ορίων. Η επιστημονική πρόκληση δεν είναι να αντιπαρατεθούν απλουστευτικά τα οφέλη και οι κίνδυνοι, αλλά να αναπτυχθεί ένα ολοκληρωμένο πλαίσιο αξιολόγησης που να επιτρέπει την ασφαλή κατανάλωση θαλάσσιων οργανισμών χωρίς απώλεια των διατροφικών τους πλεονεκτημάτων.

Η ανάλυση των βαρέων μετάλλων, των αντιβιοτικών και των μικροπλαστικών κατέδειξε ότι κάθε κατηγορία επιμολυντή απαιτεί διαφορετική επιστημονική και ρυθμιστική στρατηγική. Τα μέταλλα και τα μεταλλοειδή διαθέτουν σαφέστερη τοξικολογική και νομοθετική βάση· τα φαρμακευτικά κατάλοιπα απαιτούν αυστηρή παρακολούθηση στο πλαίσιο της υδατοκαλλιέργειας και της αντιμικροβιακής αντοχής· ενώ τα μικροπλαστικά και τα νανοπλαστικά αποτελούν το πεδίο όπου η επιστήμη προηγείται ακόμη της νομοθεσίας. Η μελλοντική πρόοδος θα εξαρτηθεί από τη δυνατότητα εναρμόνισης μεθόδων, παραγωγής συγκρίσιμων δεδομένων και μετατροπής της αναλυτικής γνώσης σε αποτελεσματική προστασία της δημόσιας υγείας (European Commission, 2023a· EFSA CONTAM Panel, 2016· GESAMP, 2019).

Τελικά, η ασφάλεια των θαλάσσιων τροφίμων δεν πρέπει να νοείται ως ένα τελικό στάδιο ελέγχου μετά την παραγωγή, αλλά ως μια συνεχής διαδικασία που ξεκινά από την προστασία του θαλάσσιου περιβάλλοντος, διέρχεται από υπεύθυνες πρακτικές αλιείας και υδατοκαλλιέργειας, στηρίζεται σε αξιόπιστη εργαστηριακή ανάλυση και καταλήγει σε τεκμηριωμένες καταναλωτικές οδηγίες. Η προσέγγιση αυτή αποτυπώνει ουσιαστικά την έννοια της ασφαλούς αλυσίδας «από τη θάλασσα στο πιάτο» και αποτελεί τον αναγκαίο προσανατολισμό για τη μελλοντική έρευνα, τη ρυθμιστική πολιτική και την προστασία του καταναλωτή.

## 9. Βιβλιογραφία

- Adamopoulou, A., Zeri, C., Garaventa, F., Gambardella, C., Ioakeimidis, C., & Pitta, E. (2021). Distribution patterns of floating microplastics in open and coastal waters of the Eastern Mediterranean Sea (Ionian, Aegean, and Levantine Seas). *Frontiers in Marine Science*, 8, Article 699000. <https://doi.org/10.3389/fmars.2021.699000>
- Aissaoui, Y., Jiménez-Skrzypek, G., González-Sálamo, J., Trabelsi-Ayadi, M., Ghorbel-Abid, I., & Hernández-Borges, J. (2024). Determination of multiclass antibiotics in fish muscle using a QuEChERS-UHPLC-MS/MS method. *Foods*, 13(7), 1081. <https://doi.org/10.3390/foods13071081>
- AMAP. (2021). *AMAP Mercury Assessment 2021: Summary for policy-makers*. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP). <https://www.amap.no>
- Anastassiades, M., Lehotay, S. J., Štajnbaher, D., & Schenck, F. J. (2003). Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce. *Journal of AOAC International*, 86(2), 412–431. <https://doi.org/10.1093/jaoac/86.2.412>
- Andrady, A. L. (2011). Microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 62(8), 1596–1605. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>
- AOAC International. (2016). Guidelines for Standard Method Performance Requirements. In *Official Methods of Analysis of AOAC International*, Appendix F. [https://www.aoac.org/wp-content/uploads/2019/08/app\\_f.pdf](https://www.aoac.org/wp-content/uploads/2019/08/app_f.pdf)
- Arnot, J. A., & Gobas, F. A. P. C. (2006). A review of bioconcentration factor (BCF) and bioaccumulation factor (BAF) assessments for organic chemicals in aquatic organisms. *Environmental Reviews*, 14(4), 257–297. <https://doi.org/10.1139/a06-005>
- Belton, B., Bush, S. R., & Little, D. C. (2018). Not just for the wealthy: Rethinking farmed fish consumption in the Global South. *Global Food Security*, 16, 85–92. <https://doi.org/10.1016/j.gfs.2017.10.005>
- Berlioz-Barbier, A., Buleté, A., Faburé, J., Garric, J., Cren-Olivé, C., & Vulliet, E. (2014). Multi-residue analysis of emerging pollutants in benthic invertebrates by modified

- micro-quick-easy-cheap-effective-rugged-safe extraction and nanoliquid chromatography–nanospray–tandem mass spectrometry analysis. *Journal of Chromatography A*, 1367, 16–32. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.09.044>
- Bonsignore, M., Salvagio Manta, D., Mirto, S., Quinci, E. M., Ape, F., Montalto, V., Gristina, M., Traina, A., & Sprovieri, M. (2018). Bioaccumulation of heavy metals in fish, crustaceans, molluscs and echinoderms from the Tuscany coast. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 162, 554–562. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.07.044>
- Bordbar, L., Sedláček, P., & Anastasopoulou, A. (2023). Plastic pollution in the deep-sea giant red shrimp, *Aristaeomorpha foliacea*, in the Eastern Ionian Sea: An alarm point on stock and human health safety. *Science of the Total Environment*, 877, 162783. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162783>
- Borgå, K., Kidd, K. A., Muir, D. C. G., Berglund, O., Conder, J. M., Gobas, F. A. P. C., Kucklick, J., Malm, O., & Powell, D. E. (2012). Trophic magnification factors: Considerations of ecology, ecosystems, and study design. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 8(1), 64–84. <https://doi.org/10.1002/ieam.244>
- Bosch, A. C., O'Neill, B., Sigge, G. O., Kerwath, S. E., & Hoffman, L. C. (2016). Heavy metals in marine fish meat and consumer health: A review. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 96(1), 32–48. <https://doi.org/10.1002/jsfa.7360>
- Botterell, Z. L. R., Beaumont, N., Dorrington, T., Steinke, M., Thompson, R. C., & Lindeque, P. K. (2019). Bioavailability and effects of microplastics on marine zooplankton: A review. *Environmental Pollution*, 245, 98–110. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.065>
- Briffa, J., Sinagra, E., & Blundell, R. (2020). Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon*, 6(9), e04691. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691>
- Cabello, F. C., Godfrey, H. P., Tomova, A., Ivanova, L., Dölz, H., Millanao, A., & Buschmann, A. H. (2013). Antimicrobial use in aquaculture re-examined: Its relevance to antimicrobial resistance and to animal and human health.

- Environmental Microbiology*, 15(7), 1917–1942. <https://doi.org/10.1111/1462-2920.12134>
- Calder, P. C. (2017). Omega-3 fatty acids and inflammatory processes: From molecules to man. *Biochemical Society Transactions*, 45(5), 1105–1115. <https://doi.org/10.1042/BST20160474>
- Chen, J., Ying, G.-G., & Deng, W.-J. (2019). Antibiotic residues in food: Extraction, analysis, and human health concerns. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 67(27), 7569–7586. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b01334>
- Cole, M., Lindeque, P., Halsband, C., & Galloway, T. S. (2011). Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. *Marine Pollution Bulletin*, 62(12), 2588–2597. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.09.025>
- Costello, C., Cao, L., Gelcich, S., Cisneros-Mata, M. Á., Free, C. M., Froehlich, H. E., Golden, C. D., Ishimura, G., Maier, J., Macadam-Somer, I., Mangin, T., Melnychuk, M. C., Miyahara, M., de Moor, C. L., Naylor, R., Nøstbakken, L., Ojea, E., O'Reilly, E., Parma, A. M., ... Lubchenco, J. (2020). The future of food from the sea. *Nature*, 588(7836), 95–100. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2616-y>
- Cózar, A., Sanz-Martín, M., Martí, E., González-Gordillo, J. I., Ubeda, B., Gálvez, J. Á., Irigoien, X., & Duarte, C. M. (2015). Plastic accumulation in the Mediterranean Sea. *PLOS ONE*, 10(4), e0121762. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0121762>
- Dehaut, A., Cassone, A.-L., Frère, L., Hermabessiere, L., Himber, C., Rinnert, E., Rivière, G., Lambert, C., Soudant, P., Huvet, A., Duflos, G., & Paul-Pont, I. (2016). Microplastics in seafood: Benchmark protocol for their extraction and characterization. *Environmental Pollution*, 215, 223–233. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.05.018>
- Driscoll, C. T., Mason, R. P., Chan, H. M., Jacob, D. J., & Pirrone, N. (2013). Mercury as a global pollutant: Sources, pathways, and effects. *Environmental Science & Technology*, 47(10), 4967–4983. <https://doi.org/10.1021/es305071v>
- Duffus, J. H. (2002). “Heavy metals” — A meaningless term? *Pure and Applied Chemistry*, 74(5), 793–807. <https://doi.org/10.1351/pac200274050793>

- Dürig, W., Lindblad, S., Golovko, O., Gkotsis, G., Aalizadeh, R., Nika, M. C., Thomaidis, N., Alygizakis, N. A., ... & Ahrens, L. (2023). What is in the fish? Collaborative trial in suspect and non-target screening of organic micropollutants using LC- and GC-HRMS. *Environment International*, 181, 108288. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2023.108288>
- EEA. (2019). *Marine messages II: Navigating the course towards clean, healthy and productive seas through implementation of an ecosystem-based approach* (EEA Report No. 17/2019). European Environment Agency. <https://www.eea.europa.eu/publications/marine-messages-2>
- EFSA CONTAM Panel (EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain). (2016). Presence of microplastics and nanoplastics in food, with particular focus on seafood. *EFSA Journal*, 14(6), 4501. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2016.4501>
- EFSA CONTAM Panel (Panel on Contaminants in the Food Chain). (2012). Scientific opinion on the risk for public health related to the presence of mercury and methylmercury in food. *EFSA Journal*, 10(12), 2985. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2012.2985>
- EFSA Scientific Committee. (2014). Scientific Opinion on health benefits of seafood (fish and shellfish) consumption in relation to health risks associated with exposure to methylmercury. *EFSA Journal*, 12(7), 3761. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2014.3761>
- Eggleton, J., & Thomas, K. V. (2004). A review of factors affecting the release of contaminants from contaminated sediments. *Environment International*, 30(7), 973–980. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.03.001>
- Estruch, R., Ros, E., Salas-Salvadó, J., Covas, M. I., Corella, D., Arós, F., Gómez-Gracia, E., Ruiz-Gutiérrez, V., Fiol, M., Lapetra, J., Lamuela-Raventos, R. M., Serra-Majem, L., Pintó, X., Basora, J., Muñoz, M. A., Sorlí, J. V., Martínez, J. A., Fitó, M., Gea, A., ... Martínez-González, M. A. (2018). Primary prevention of cardiovascular disease with a Mediterranean diet supplemented with extra-virgin olive oil or nuts. *New England Journal of Medicine*, 378(25), e34. <https://doi.org/10.1056/NEJMoa1800389>

- European Commission. (2007). Commission Regulation (EC) No 333/2007 of 28 March 2007 laying down the methods of sampling and analysis for the official control of the levels of lead, cadmium, mercury, inorganic tin, 3-MCPD and benzo(a)pyrene in foodstuffs. *Official Journal of the European Union*, L 88, 29–38.
- European Commission. (2010). Commission Regulation (EU) No 37/2010 of 22 December 2009 on pharmacologically active substances and their classification regarding maximum residue limits in foodstuffs of animal origin. *Official Journal of the European Union*, L 15, 1–72.
- European Commission. (2021). Commission Implementing Regulation (EU) 2021/808 of 22 March 2021 on the performance of analytical methods for residues of pharmacologically active substances used in food-producing animals and on the interpretation of results as well as on the methods to be used for sampling and repealing Decisions 2002/657/EC and 98/179/EC. *Official Journal of the European Union*, L 180, 84–109.
- European Commission. (2022a). Commission Delegated Regulation (EU) 2022/1644 of 7 July 2022 supplementing Regulation (EU) 2017/625 with specific requirements for the performance of official controls on the use of pharmacologically active substances and residues thereof in food-producing animals and products of animal origin. *Official Journal of the European Union*, L 248, 3–17.
- European Commission. (2022b). Commission Implementing Regulation (EU) 2022/1646 of 23 September 2022 on uniform practical arrangements for the performance of official controls as regards the use of pharmacologically active substances and residues thereof in food-producing animals and products of animal origin. *Official Journal of the European Union*, L 248, 32–45.
- European Commission. (2023a). Commission Regulation (EU) 2023/915 of 25 April 2023 on maximum levels for certain contaminants in food and repealing Regulation (EC) No 1881/2006. *Official Journal of the European Union*, L 119, 1–103. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32023R0915>
- European Commission. (2023b). Commission Regulation (EU) 2023/2055 of 25 September 2023 amending Annex XVII to Regulation (EC) No 1907/2006 as regards synthetic polymer microparticles. *Official Journal of the European Union*, L 238, 67–88.

- European Commission. (2024). Commission Implementing Regulation (EU) 2024/2052 of 30 July 2024 amending Implementing Regulation (EU) 2021/808 as regards its scope and certain performance criteria of analytical methods for residues of pharmacologically active substances used in food-producing animals. Official Journal of the European Union.
- European Parliament and Council of the European Union. (2002). Regulation (EC) No 178/2002 of 28 January 2002 laying down the general principles and requirements of food law, establishing the European Food Safety Authority and laying down procedures in matters of food safety. Official Journal of the European Communities, L 31, 1–24.
- European Parliament and Council of the European Union. (2004). Regulation (EC) No 853/2004 of 29 April 2004 laying down specific hygiene rules for food of animal origin. Official Journal of the European Union, L 139, 55–205.
- European Parliament and Council of the European Union. (2017). Regulation (EU) 2017/625 of 15 March 2017 on official controls and other official activities performed to ensure the application of food and feed law. Official Journal of the European Union, L 95, 1–142.
- European Parliament and Council of the European Union. (2019). Regulation (EU) 2019/6 of 11 December 2018 on veterinary medicinal products and repealing Directive 2001/82/EC. Official Journal of the European Union, L 4, 43–167.
- FAO & WHO. (2025). General Standard for Contaminants and Toxins in Food and Feed. Codex Alimentarius Standard, CXS 193-1995. Codex Alimentarius Commission. <https://openknowledge.fao.org/handle/20.500.14283/cd9085en>
- FAO. (2022). *The State of World Fisheries and Aquaculture 2022: Towards Blue Transformation*. Food and Agriculture Organization of the United Nations. <https://doi.org/10.4060/cc0461en>
- FAO. (2024). *The state of world fisheries and aquaculture 2024: Blue transformation in action*. Food and Agriculture Organization of the United Nations. <https://doi.org/10.4060/cd0683en>
- FAO/WHO. (2011). *Report of the Joint FAO/WHO Expert Consultation on the Risks and Benefits of Fish Consumption*. FAO Fisheries and Aquaculture Report No. 978. Food and Agriculture Organization of the United Nations & World Health Organization.

- Fossi, M. C., Pedà, C., Compa, M., Tsangaris, C., Alomar, C., Claro, F., Ioakeimidis, C., Galgani, F., Hema, T., Deudero, S., Romeo, T., Battaglia, P., Andaloro, F., Caliani, I., Casini, S., Panti, C., & Baini, M. (2018). Bioindicators for monitoring marine litter ingestion and its impacts on Mediterranean biodiversity. *Environmental Pollution*, 237, 1023–1040. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.11.019>
- Galloway, T. S., Cole, M., & Lewis, C. (2017). Interactions of microplastic debris throughout the marine ecosystem. *Nature Ecology & Evolution*, 1(5), 0116. <https://doi.org/10.1038/s41559-017-0116>
- Gaw, S., Thomas, K. V., & Hutchinson, T. H. (2014). Sources, impacts and trends of pharmaceuticals in the marine and coastal environment. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 369(1656), 20130572. <https://doi.org/10.1098/rstb.2013.0572>
- GESAMP. (2019). *Guidelines for the monitoring and assessment of plastic litter in the ocean* (P. J. Kershaw, A. Turra, & F. Galgani, Eds.). GESAMP Reports & Studies No. 99. IMO/FAO/UNESCO-IOC/UNIDO/WMO/IAEA/UN/UN Environment/UNDP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection.
- Gkaragkouni, A., Sergiou, S., Geraga, M., Christodoulou, D., Dimas, X., & Papatheodorou, G. (2024). Metal pollution chronology and ecological risk assessment in marine sediments of Perama–Salamina Strait, Saronikos Gulf, Greece. *Regional Studies in Marine Science*, 76, 103584. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2024.103584>
- Gómez-Regalado, M. C., Martín-Pozo, L., Martín, J., Santos, J. L., Aparicio, I., Alonso, E., & Zafra-Gómez, A. (2022). An overview of analytical methods to determine pharmaceutical active compounds in aquatic organisms. *Molecules*, 27(21), 7569. <https://doi.org/10.3390/molecules27217569>
- Hermesen, E., Mintenig, S. M., Besseling, E., & Koelmans, A. A. (2018). Quality criteria for the analysis of microplastic in biota samples: A critical review. *Environmental Science & Technology*, 52(18), 10230–10240. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01611>
- Hicks, C. C., Cohen, P. J., Graham, N. A. J., Nash, K. L., Allison, E. H., D'Lima, C., Mills, D. J., Roscher, M., Thilsted, S. H., Thorne-Lyman, A. L., & MacNeil, M. A. (2019).

- Harnessing global fisheries to tackle micronutrient deficiencies. *Nature*, 574(7776), 95–98. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1592-6>
- Hidalgo-Ruz, V., Gutow, L., Thompson, R. C., & Thiel, M. (2012). Microplastics in the marine environment: A review of the methods used for identification and quantification. *Environmental Science & Technology*, 46(6), 3060–3075. <https://doi.org/10.1021/es2031505>
- Hoff, R., Pizzolato, T. M., & Díaz-Cruz, M. S. (2016). Trends in sulfonamides and their by-products analysis in environmental samples using mass spectrometry techniques. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 9, 24–36. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2016.02.002>
- International Council for Harmonisation. (2023). ICH Q2(R2): Validation of analytical procedures. [https://database.ich.org/sites/default/files/ICH\\_Q2%28R2%29\\_Guideline\\_2023\\_1130.pdf](https://database.ich.org/sites/default/files/ICH_Q2%28R2%29_Guideline_2023_1130.pdf)
- Jambeck, J. R., Geyer, R., Wilcox, C., Siegler, T. R., Perryman, M., Andrady, A., Narayan, R., & Law, K. L. (2015). Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science*, 347(6223), 768–771. <https://doi.org/10.1126/science.1260352>
- Käppler, A., Fischer, D., Oberbeckmann, S., Schernewski, G., Labrenz, M., Eichhorn, K.-J., & Voit, B. (2016). Analysis of environmental microplastics by vibrational microspectroscopy: FTIR, Raman or both? *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 408(29), 8377–8391. <https://doi.org/10.1007/s00216-016-9956-3>
- Kasiotis, K. M., Zafeiraki, E., Manea-Karga, E., Kouretas, D., Tekos, F., Skaperda, Z., Doumpas, N., & Machera, K. (2024). Bioaccumulation of organic and inorganic pollutants in fish from Thermaikos Gulf: Preliminary human health risk assessment assisted by a computational approach. *Journal of Xenobiotics*, 14(2), 527–554. <https://doi.org/10.3390/jox14020041>
- Koelmans, A. A., Bakir, A., Burton, G. A., & Janssen, C. R. (2016). Microplastic as a vector for chemicals in the aquatic environment: Critical review and model-supported reinterpretation of empirical studies. *Environmental Science & Technology*, 50(7), 3315–3326. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b06069>

- Lavoie, R. A., Jardine, T. D., Chumchal, M. M., Kidd, K. A., & Campbell, L. M. (2013). Biomagnification of mercury in aquatic food webs: A worldwide meta-analysis. *Environmental Science & Technology*, 47(23), 13385–13394. <https://doi.org/10.1021/es403103t>
- Lebreton, L. C. M., van der Zwet, J., Damsteeg, J.-W., Slat, B., Andrady, A., & Reisser, J. (2017). River plastic emissions to the world's oceans. *Nature Communications*, 8, 15611. <https://doi.org/10.1038/ncomms15611>
- Leermakers, M., Baeyens, W., Quevauviller, P., & Horvat, M. (2005). Mercury in environmental samples: Speciation, artifacts and validation. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 24(5), 383–393. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2004.01.001>
- Löder, M. G. J., & Gerdts, G. (2015). Methodology used for the detection and identification of microplastics—A critical appraisal. In M. Bergmann, L. Gutow, & M. Klages (Eds.), *Marine anthropogenic litter* (pp. 201–227). Springer. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3\\_8](https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_8)
- Lulijwa, R., Rupia, E. J., & Alfaro, A. C. (2020). Antibiotic use in aquaculture, policies and regulation, health and environmental risks: A review of the top 15 major producers. *Reviews in Aquaculture*, 12(2), 640–663. <https://doi.org/10.1111/raq.12344>
- Luoma, S. N., & Rainbow, P. S. (2005). Why is metal bioaccumulation so variable? Biodynamics as a unifying concept. *Environmental Science & Technology*, 39(7), 1921–1931. <https://doi.org/10.1021/es048947e>
- Magnusson, B., & Örnemark, U. (Eds.). (2014). *Eurachem guide: The fitness for purpose of analytical methods – A laboratory guide to method validation and related topics* (2nd ed.). Eurachem. <https://www.eurachem.org>
- Mai, L., Bao, L.-J., Shi, L., Wong, C. S., & Zeng, E. Y. (2018). A review of methods for measuring microplastics in aquatic environments. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(12), 11319–11332. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1692-0>
- Manz, K. E., Feerick, A., Braun, J. M., Feng, Y.-L., Hall, A., Koelmel, J., Place, B. J., Prasse, C., Young, J. A., et al. (2023). Non-targeted analysis (NTA) and suspect

- screening analysis (SSA): A review of examining the chemical exposome. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, 33, 524–536.
- Mezzelani, M., Gorbi, S., & Regoli, F. (2018). Pharmaceuticals in the aquatic environments: Occurrence, persistence and analysis in marine organisms. *Marine Environmental Research*, 140, 41–60.  
<https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2018.05.001>
- Middleton, P., Gomersall, J. C., Gould, J. F., Shepherd, E., Olsen, S. F., & Makrides, M. (2018). Omega-3 fatty acid addition during pregnancy. *Cochrane Database of Systematic Reviews*, 11(11), CD003402.  
<https://doi.org/10.1002/14651858.CD003402.pub3>
- Mozaffarian, D., & Rimm, E. B. (2006). Fish intake, contaminants, and human health: Evaluating the risks and the benefits. *JAMA*, 296(15), 1885–1899.  
<https://doi.org/10.1001/jama.296.15.1885>
- Nawrocka, A., et al. (2022). Simple and reliable determination of total arsenic and its species in seafood by ICP-MS and HPLC-ICP-MS. *Food Chemistry*, 379, 132045.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132045>
- Naylor, R. L., Hardy, R. W., Buschmann, A. H., Bush, S. R., Cao, L., Klinger, D. H., Little, D. C., Lubchenco, J., Shumway, S. E., & Troell, M. (2021). A 20-year retrospective review of global aquaculture. *Nature*, 591(7851), 551–563.  
<https://doi.org/10.1038/s41586-021-03308-6>
- Olmedo, P., Hernández, A. F., Pla, A., Femia, P., Navas-Acien, A., & Gil, F. (2013). Determination of essential elements (copper, manganese, selenium and zinc) in fish and shellfish samples. Risk and nutritional assessment and mercury–selenium balance. *Food and Chemical Toxicology*, 62, 299–307.  
<https://doi.org/10.1016/j.fct.2013.08.076>
- Page, M. J., McKenzie, J. E., Bossuyt, P. M., Boutron, I., Hoffmann, T. C., Mulrow, C. D., Shamseer, L., Tetzlaff, J. M., Akl, E. A., Brennan, S. E., Chou, R., Glanville, J., Grimshaw, J. M., Hróbjartsson, A., Lalu, M. M., Li, T., Loder, E. W., Mayo-Wilson, E., McDonald, S., ... Moher, D. (2021). The PRISMA 2020 statement: An updated guideline for reporting systematic reviews. *BMJ*, 372, n71.  
<https://doi.org/10.1136/bmj.n71>

- Patel, M., Kumar, R., Kishor, K., Mlsna, T., Pittman, C. U., Jr., & Mohan, D. (2019). Pharmaceuticals of emerging concern in aquatic systems: Chemistry, occurrence, effects, and removal methods. *Chemical Reviews*, 119(6), 3510–3673. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00299>
- Pérez-Fernández, V., Mainero Rocca, L., Tomai, P., Fanali, S., & Gentili, A. (2017). Recent advancements and future trends in environmental analysis: Sample preparation, liquid chromatography and mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 983, 9–41. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.06.029>
- Primpke, S., Christiansen, S. H., Cowger, W., De Frond, H., Deshpande, A., Fischer, M., Holland, E. B., Meyns, M., O'Donnell, B. A., Ossmann, B. E., Pittroff, M., Sarau, G., Scholz-Böttcher, B. M., & Wiggin, K. J. (2020). Critical assessment of analytical methods for the harmonized and cost-efficient analysis of microplastics. *Applied Spectroscopy*, 74(9), 1012–1047. <https://doi.org/10.1177/0003702820921465>
- Provencher, J. F., Bond, A. L., Avery-Gomm, S., Borrelle, S. B., Bravo Rebolledo, E. L., Hammer, S., Kühn, S., Lavers, J. L., Mallory, M. L., Trevail, A., & van Franeker, J. A. (2017). Quantifying ingested debris in marine megafauna: A review and recommendations for standardization in the analytical approaches used by the scientific community. *Analytical Methods*, 9(9), 1454–1469. <https://doi.org/10.1039/C6AY02419J>
- Rainbow, P. S. (2007). Trace metal bioaccumulation: Models, metabolic availability and toxicity. *Environment International*, 33(4), 576–582. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.05.007>
- Rayman, M. P. (2012). Selenium and human health. *The Lancet*, 379(9822), 1256–1268. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(11\)61452-9](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(11)61452-9)
- Seeley, M. E., & Lynch, J. M. (2023). Previous successes and untapped potential of pyrolysis–GC/MS for the analysis of plastic pollution. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 415, 2873–2890. <https://doi.org/10.1007/s00216-023-04671-1>
- Sloth, J. J., Larsen, E. H., & Julshamn, K. (2005). Survey of inorganic arsenic in marine animals and marine certified reference materials by anion exchange high-performance liquid chromatography–inductively coupled plasma mass

- spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(15), 6011–6018.  
<https://doi.org/10.1021/jf047950e>
- Sokolova, I. M., & Lannig, G. (2008). Interactive effects of metal pollution and temperature on metabolism in aquatic ectotherms: Implications of global climate change. *Climate Research*, 37(2–3), 181–201. <https://doi.org/10.3354/cr00764>
- Storelli, M. M. (2008). Potential human health risks from metals (Hg, Cd, and Pb) and polychlorinated biphenyls (PCBs) via seafood consumption: Estimation of target hazard quotients (THQs) and toxic equivalents (TEQs). *Food and Chemical Toxicology*, 46(8), 2782–2788. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2008.05.011>
- Suaria, G., Avio, C. G., Mineo, A., Lattin, G. L., Magaldi, M. G., Belmonte, G., Moore, C. J., Regoli, F., & Aliani, S. (2016). The Mediterranean Plastic Soup: Synthetic polymers in Mediterranean surface waters. *Scientific Reports*, 6, 37551. <https://doi.org/10.1038/srep37551>
- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). Heavy metal toxicity and the environment. *Experientia Supplementum*, 101, 133–164. [https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6)
- Tornero, V., & Hanke, G. (2016). Chemical contaminants entering the marine environment from sea-based sources: A review with a focus on European seas. *Marine Pollution Bulletin*, 112(1–2), 17–38. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.06.091>
- UNEP. (2021). From pollution to solution: A global assessment of marine litter and plastic pollution. United Nations Environment Programme. <https://www.unep.org/resources/report/from-pollution-solution-global-assessment-marine-litter-and-plastic-pollution>
- UNEP/MAP. (2017). *Mediterranean Quality Status Report*. United Nations Environment Programme/Mediterranean Action Plan – Barcelona Convention. <https://www.medqsr.org>
- Van Cauwenberghe, L., & Janssen, C. R. (2014). Microplastics in bivalves cultured for human consumption. *Environmental Pollution*, 193, 65–70. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.06.010>
- Wells, M. L., Potin, P., Craigie, J. S., Raven, J. A., Merchant, S. S., Helliwell, K. E., Smith, A. G., Camire, M. E., & Brawley, S. H. (2017). Algae as nutritional and functional

food sources: Revisiting our understanding. *Journal of Applied Phycology*, 29(2), 949–982. <https://doi.org/10.1007/s10811-016-0974-5>

WHO. (2023). Mercury and health. World Health Organization. <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/mercury-and-health>

Wijesinghe, S. M. K., Karunaratna, B. G. H. D., Kumarawansa, W. K. M. G., Liyanage, K. L. A. A. R., Pahathkumbura, P. H. M. S. R., Rajawardhana, A. G. M. I., Samaranayake, W. M. N. K., Sawmiya, M. I. F., Wetthasinghe, K. S., & Ratnayake, A. S. (2026). Marine pollution: The global challenge of ocean contaminants and mitigation efforts. *Anthropocene Coasts*, 9, 5. <https://doi.org/10.1007/s44218-025-00107-8>

Zimmermann, M. B. (2009). Iodine deficiency. *Endocrine Reviews*, 30(4), 376–408. <https://doi.org/10.1210/er.2009-0011>