



«Σχολή Θετικών επιστημών και Τεχνολογίας»
«Χημική και Βιομοριακή ανάλυση»

Διπλωματική Εργασία

«Ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση βαρέων μετάλλων σε
σπονδυλωτά αλιεύματα της Μεσογείου»

Παγιούλα Αγάπη

Επιβλέπων καθηγητής: Κοντογιάννης Χρίστος

Πάτρα, Ιούλιος 2023

Η παρούσα εργασία αποτελεί πνευματική ιδιοκτησία της φοιτήτριας Παγιούλα Αγάπης που την εκπόνησε. Στο πλαίσιο της πολιτικής ανοικτής πρόσβασης ο συγγραφέας/δημιουργός εκχωρεί στο ΕΑΠ, μη αποκλειστική άδεια χρήσης του δικαιώματος αναπαραγωγής, προσαρμογής, δημόσιου δανεισμού, παρουσίασης στο κοινό και ψηφιακής διάχυσής τους διεθνώς, σε ηλεκτρονική μορφή και σε οποιοδήποτε μέσο, για διδακτικούς και ερευνητικούς σκοπούς, άνευ ανταλλάγματος και για όλο το χρόνο διάρκειας των δικαιωμάτων πνευματικής ιδιοκτησίας. Η ανοικτή πρόσβαση στο πλήρες κείμενο για μελέτη και ανάγνωση δεν σημαίνει καθ' οιονδήποτε τρόπο παραχώρηση δικαιωμάτων διανοητικής ιδιοκτησίας του συγγραφέα/δημιουργού ούτε επιτρέπει την αναπαραγωγή, αναδημοσίευση, αντιγραφή, αποθήκευση, πώληση, εμπορική χρήση, μετάδοση, διανομή, έκδοση, εκτέλεση, «μεταφόρτωση» (downloading), «ανάρτηση» (uploading), μετάφραση, τροποποίηση με οποιονδήποτε τρόπο, τμηματικά ή περιληπτικά της εργασίας, χωρίς τη ρητή προηγούμενη έγγραφη συναίνεση του συγγραφέα/δημιουργού. Ο συγγραφέας/δημιουργός διατηρεί το σύνολο των ηθικών και περιουσιακών του δικαιωμάτων.

«Ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση βαρέων μετάλλων σε
σπονδυλωτά αλιεύματα της Μεσογείου»

Παγιούλα Αγάπη

Επιτροπή Επίβλεψης Διπλωματικής Εργασίας

Επιβλέπων Καθηγητής:

«Χρήστος Κοντογιάννης»

«Καθηγητής, Τμήμα Φαρμακευτικής,
Πανεπιστήμιο Πατρών»

Συν-Επιβλέπουσα Καθηγήτρια:

«Δημητρούλα Λαμπροπούλου»

«Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Τμήμα Χημείας,
Α.Π.Θ.»

Πάτρα, Ιούλιος 2023

*«Ευχαριστώ θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Κοντογιάννη Χρίστο για την
άμεση και πολύτιμη βοήθειά του.»*

Σε αυτούς που μας κράτησαν το βιβλίο τα δύσκολα βράδια...

Περίληψη

Η παρούσα μελέτη αποτελεί ανασκόπηση των τελευταίων 15 ετών (2008-2023). Αφορά 50 είδη πελαγικών ψαριών από τις χώρες της Μεσογείου και περιεκτικότητα σε δώδεκα στοιχεία (Cd, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Zn, As, Mn, Co, Cr, Al) που έχουν μετρηθεί σε ήπαρ, βράγχια, μυς, δέρμα, οστά, εγκέφαλος, λίπος και γονάδες. Τα δείγματα λυοφιλοποιήθηκαν και προετοιμάστηκαν για τη διαδικασία πέψης. Όλα τα μέταλλα προσδιορίστηκαν με υδατικά πρότυπα. Τα δείγματα που είχαν υποστεί πέψη αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας AAS όπως FIAS, GFAAS, CV-AAS, ICP-OES και ICP/MS για την ταυτοποίηση και την ποσοτικοποίηση εις τριπλούν για κάθε μέταλλο. Προκειμένου να διασφαλιστεί η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων, χρησιμοποιήθηκαν αρκετοί εσωτερικοί έλεγχοι ποιότητας (IQC). Τα δεδομένα θεωρήθηκαν έγκυρα όταν πληρούνταν όλα τα αποδεκτά κριτήρια. Τα IQC περιλάμβαναν καμπύλη βαθμονόμησης, τυφλά και έλεγχο ορίου ποσοτικού προσδιορισμού (LOQ), εσωτερικά πρότυπα, κορυφές, πιστοποιημένα υλικά αναφοράς (CRM) και αντίγραφα.

Λέξεις – Κλειδιά: βαρέα μέταλλα, θαλάσσια ψάρια, Μεσόγειος Θάλασσα, επιπτώσεις στην υγεία, χημική ανάλυση

«Identification and quantification of trace metals in vertebrate catches»

Pagioula Agapi

Abstract

This current study is a review of the last 15 years (2008-2023). Concerning 50 pelagic fish species from the countries of Mediterranean Sea and twelve elements contents (Cd, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Zn, As, Mn, Co, Cr, Al) which have been measured in liver, gills, muscle, skin, bone, brain, fat and gonads. The samples were lyophilized and prepared for the digestion process. All metals were determined with aqueous standards. Digested samples were analyzed using AAS as FIAS, GFAAS, CV-AAS, ICP-OES and ICP/MS for the identification and quantification in triplicate for each metal. In order to ensure the reliability of the results, several internal quality controls (IQC) were used. Data were considered valid when all acceptable criteria were met. IQCs included calibration curve, blanks and limit of quantitation (LOQ) control, internal standards, peaks, certified reference materials (CRMs) and duplicates.

Keywords: heavy metals, sea fish, Mediterranean Sea, health effects, chemical analysis

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	5
Abstract	6
1. Εισαγωγή	11
1.1.Μεσόγειος Θάλασσα.....	12
1.1.1.Το Μεσογειακό Θαλάσσιο και Παράκτιο Περιβάλλον.....	12
1.1.2. Γεωγραφία, φυσιογραφία και τοπία.....	14
1.1.3. Κυκλοφορία και υδατικές μάζες.....	15
1.1.4. Υδρολογική και κλιματική ρύθμιση.....	16
1.1.5. Χαρακτηριστικά νερού και θρεπτικών συστατικών.....	18
1.1.6. Βιοποικιλότητα.....	19
1.1.7. Αξιοσημείωτη βιοποικιλότητα της Μεσογείου.....	20
1.2. Βαρέα μέταλλα.....	21
1.2.1. Επιδράσεις βαρέων μετάλλων στα ψάρια.....	22
1.2.1.1. Επιδράσεις του χρωμίου (Cr) στα ψάρια.....	23
1.2.1.2. Επίδραση του χρωμίου στον άνθρωπο από την πρόσληψη ψαριών.....	23
1.2.2.1. Επιδράσεις του καδμίου (Cd) στα ψάρια.....	24
1.2.2.2. Επιδράσεις του Cd στους ανθρώπους από την πρόσληψη ψαριών.....	24
1.2.3.1. Επιδράσεις του ψευδαργύρου (Zn) στα ψάρια.....	25
1.2.3.2. Επιδράσεις του Zn στους ανθρώπους από την πρόσληψη ψαριών.....	26
1.2.4.1. Επιδράσεις του μόλυβδου (Pb) στα ψάρια.....	27
1.2.4.2. Επιδράσεις του Pb στους ανθρώπους από την πρόσληψη ψαριών.....	27
1.2.5.1. Επιδράσεις του αρσενικού (As) στα ψάρια.....	27
1.2.5.2. Επιδράσεις του As στους ανθρώπους από την πρόσληψη ψαριών.....	28
1.2.6.1. Επιδράσεις του κοβάλτιου (Co) στα ψάρια.....	28
1.2.6.2. Επιδράσεις του Co στους ανθρώπους από την πρόσληψη ψαριών.....	28
1.2.7.1. Επιδράσεις του σιδήρου (Fe) στα ψάρια.....	29
1.2.7.2. Επιδράσεις του Fe στους ανθρώπους από την πρόσληψη ψαριών.....	29
1.2.8.1. Επιδράσεις του νικελίου (Ni) στα ψάρια.....	30
1.2.8.2. Επιδράσεις του Ni στους ανθρώπους από την πρόσληψη ψαριών.....	30
1.2.9.1. Επιδράσεις του υδραργύρου (Hg) στα ψάρια	30
1.2.9.2. Επιδράσεις του Hg στους ανθρώπους από την πρόσληψη ψαριών.....	31
2. Συλλογή δεδομένων.....	32

2.2.Δειγματοληψία ιχθύων, καρκινοειδών, μαλακίων, εχινόδερμων και κτηωδών.....	34
2.2.1. Προετοιμασία και ανάλυση δειγμάτων ιχθύων, καρκινοειδών, μαλακίων, εχινόδερμων και κτηωδών.....	34
2.3. Δειγματοληψία ερπετών.....	36
2.3.1. Προετοιμασία και ανάλυση δειγμάτων ερπετών.....	36
2.4. Δειγματοληψία φανερόγαμων.....	37
2.4.1. Προετοιμασία και ανάλυση δειγμάτων φανερόγαμων.....	37
2.5.Δειγματοληψία ιζήματος.....	37
2.5.1. Προετοιμασία και ανάλυση δειγμάτων ιζήματος.....	38
2.6. Δειγματοληψία στήλης ύδατος.....	39
2.6.1. Προετοιμασία και ανάλυση δειγμάτων στήλης ύδατος.....	39
2.7. Εκτίμηση πιθανού οικολογικού κινδύνου.....	39
2.7.1. Αξιολόγηση των κινδύνων για την υγεία που συνδέονται με την κατανάλωση ιχθύων (Target hazard quotient – THQ).....	40
2.7.2. Ίζημα.....	40
2.7.3. Ύδατα.....	42
3. Τεχνικές ανάλυσης.....	43
3.1.Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης-Atomic Absorption Spectrometry (AAS).....	43
3.2. Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης φλόγας (FAAS).....	45
3.3. Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης φούρνου γραφίτη (GFAAS).....	47
3.4.Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP- AES) ή επίσης γνωστή ως Επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα - οπτική φασματοσκοπία εκπομπής (ICP-OES).....	48
3.5.Φασματομετρία ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP- MS).....	50
3.6. Άμεση ανάλυση υδραργύρου (MDA).....	51
3.7. Έγχυση σε ροή με ατομική φασματομετρία (FIAS).....	52
4. Τεχνικές προετοιμασίας δειγμάτων.....	54
5. Ανασκόπηση.....	62
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	70

Κατάλογος Εικόνων / Σχημάτων

Εικόνα 1. Μεσόγειος Θάλασσα.....	13
Σχήμα 1 Σχηματική απεικόνιση της Φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης AAS.....	45
Σχήμα 2. Σχηματική απεικόνιση φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης φλόγας (FAAS).....	47
Σχήμα 3. Σχηματική απεικόνιση φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης φούρνου γραφίτη (GFAAS).....	48
Σχήμα 4. Σχηματική απεικόνιση φασματομετρία ατομικής εκπομπής σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-AES) ή επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα - οπτική φασματοσκοπία εκπομπής (ICP-OES).....	49
Σχήμα 5. Σχηματική απεικόνιση φασματομετρία ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS).....	51
Σχήμα 6. Σχηματική απεικόνιση άμεσης ανάλυση υδραργύρου (MDA).....	52
Σχήμα 7. Σχηματική απεικόνιση έγχυσης σε ροή με ατομική φασματομετρία (FIAS).....	53

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1. Μελετούμενα είδη ιχθύων, μαλακίων, καρκινοειδών, εχινόδερμων, ερπετών, κητοειδών και φανερόγαμων.....	33
Πίνακας 2. Συγκεντρωτικός πίνακας των δημοσιεύσεων και των αναλυτικών τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν.....	62

1. Εισαγωγή

Τα βαρέα μέταλλα έχουν χρησιμοποιηθεί από τον άνθρωπο εδώ και χιλιάδες χρόνια για διαφορετικούς τύπους δραστηριοτήτων. Αν και τα περισσότερα είναι γνωστά από τις τοξικές τους επιπτώσεις, η έκθεση σε αυτά τα στοιχεία συνεχίζεται, ειδικά σε λιγότερο ανεπτυγμένες χώρες. Στις βιομηχανοποιημένες χώρες, ο συνδυασμός στοχευόμενης νομοθεσίας σε συνδυασμό με βελτιωμένους ελέγχους και τεχνικές μείωσης (όπως επεξεργασία λυμάτων, αποτεφρωτήρες, βιομηχανίες διύλισης και τήξης μετάλλων, κλείσιμο παλαιότερων βιομηχανικών εγκαταστάσεων ως συνέπεια της οικονομικής αναδιάρθρωσης και γενική μείωση της χρήσης άνθρακα σε όλη την Ευρώπη ως αποτέλεσμα της αλλαγής καυσίμου) έχουν γενικά οδηγήσει σε σημαντική πρόοδο που σημειώθηκε για τη μείωση των εκπομπών βαρέων μετάλλων [1].

Η λεκάνη της Μεσογείου είναι μια ημίκλειστη θάλασσα που διαθέτει ακτές σε τρεις ηπείρους και 21 χώρες, που χαρακτηρίζεται από χαμηλή ανακύκλωση νερού και έντονη εξάτμιση που αυξάνεται σταδιακά από τα δυτικά προς τα ανατολικά. Η ακτογραμμή των 46.500 χλμ χαρακτηρίζεται από ετερογενή αστικοποίηση και εκβιομηχάνιση, εντατικές αγροτικές δραστηριότητες και θαλάσσιες διαδρομές που αφορά την κυκλοφορία πετρελαιοφόρων. Επιπλέον, προτείνεται ότι η έντονη τεκτονική, γεωθερμική και υποθαλάσσια ηφαιστειακή δραστηριότητα, ιδιαίτερα στην Τυρρηνική και την κεντρική Μεσόγειο Θάλασσα, είναι υπεύθυνη για τις υψηλές τιμές ορισμένων ιχνοστοιχείων (κυρίως χρώμιο, νικέλιο και αρσενικό). Όλοι αυτοί οι παράγοντες συμβάλλουν στην προσθήκη στη λεκάνη τόσο ανθρωπογενή όσο και φυσικά μέταλλα, καθιστώντας έτσι τη Μεσόγειο Θάλασσα ένα από τα πιο μολυσμένα υδάτινα σώματα στον κόσμο [1].

Τα βαρέα μέταλλα έχουν από καιρό αναγνωριστεί ως ένας από τους σημαντικότερους ρύπους στο οικοσύστημα λόγω της ανθεκτικότητάς τους, της πανταχού παρουσίας τους στο περιβάλλον, της αφομοίωσης και βιοσυσσωρεύσής τους στους οργανισμούς, προσδιορίζοντας έναν πιθανό κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία από την κατανάλωση μολυσμένων τροφίμων. Σίγουρα, αν και οι άνθρωποι εκτίθενται σε αυτή τη δεξαμενή ρύπων μέσω διαφόρων οδών, τα τρόφιμα είναι η κύρια πηγή έκθεσης και η κύρια τροφή θαλάσσιας προέλευσης [1].

Οι βιοπαρακολουθήσεις διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην αξιολόγηση της βιοδιαθεσιμότητας των βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο οικοσύστημα και τα ψάρια προτιμώνται για μακροχρόνια παρακολούθηση. Πολλά είδη θαλάσσιων βενθικών ψαριών έχει αποδειχθεί ότι αντανακλούν την κατάσταση του περιβάλλοντος. Ωστόσο, πρέπει πάντα να λαμβάνεται υπόψη ότι οι εποχιακές αλλαγές προκαλούν διακύμανση των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στους ιστούς ψαριών, επηρεάζοντας έτσι την ακρίβεια των συμβουλών κατανάλωσης ψαριών και την αξιολόγηση του κινδύνου. Τα τελευταία χρόνια, αυξάνεται το ενδιαφέρον στην επιστημονική κοινότητα για να μάθουν εάν υπάρχουν κίνδυνοι για την ανθρώπινη υγεία που προέρχονται από την κατανάλωση και την έκθεση σε μεμονωμένους ρύπους ή ομάδες ρύπων που εμφανίζονται στο περιβάλλον. Αν και διαφορετικά διατροφικά οφέλη προέρχονται από την κατανάλωση ψαριών, κυρίως λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε πρωτεΐνη, βιταμίνες και βασικά θρεπτικά συστατικά, μέχρι σήμερα, η ισορροπία μεταξύ οφελών και κινδύνων έχει χαρακτηριστεί ελάχιστα [1].

1.1. Μεσόγειος Θάλασσα

1.1.1. Το Μεσογειακό Θαλάσσιο και Παράκτιο Περιβάλλον

Η λεκάνη της Μεσογείου είναι μια από τις θάλασσες με τη μεγαλύτερη αξία στον κόσμο. Η περιοχή περιλαμβάνει ένα τεράστιο σύνολο παράκτιων και θαλάσσιων οικοσυστημάτων που προσφέρουν πολύτιμα οφέλη σε όλους τους παράκτιους κατοίκους της, συμπεριλαμβανομένων τις λιμνοθάλασσες, τις εκβολές ποταμών ή μεταβατικών περιοχών, τις παράκτιες πεδιάδες, τους υγροτόπους, τις βραχώδεις ακτές και παράκτιες περιοχές, τα θαλάσσια λιβάδια, τις κοραλλιογενείς κοινότητες, τα θαλάσσια βουνά και τα πελαγικά συστήματα. Η Μεσόγειος δεν είναι μόνο πολύπλοκη σε οικολογία, αλλά και κοινωνικοπολιτικά – είκοσι μία χώρες συνορεύουν με αυτή τη βαριά χρησιμοποιούμενη θάλασσα [2].

Η περιοχή που περικλείει τη Μεσόγειο Θάλασσα περιλαμβάνει τμήματα τριών ηπείρων: την Ευρώπη και τις νότιες χερσονήσους της στα βόρεια, τη νοτιοδυτική Ασία στα ανατολικά και την περιοχή του Μαγκρέμπ της βόρειας Αφρικής στα νότια. Συνολικά, είναι μια πυκνοκατοικημένη περιοχή με περίπλοκη πολιτική ιστορία που περιλαμβάνει πολλές διαφορετικές εθνοτικές ομάδες. Αυτό οδήγησε σε έναν

περίπλοκο και αποσπασματικό πολιτικό χάρτη. Σήμερα 21 χώρες, με έκταση από 2 km² έως 2,4 εκατομμύρια km², έχουν ακτές στη Μεσόγειο θάλασσα. Είναι η Αλβανία, η Αλγερία, η Βοσνία και Ερζεγοβίνη, η Κροατία, η Κύπρος, η Αίγυπτος, η Γαλλία, η Ελλάδα, το Ισραήλ, η Ιταλία, ο Λίβανος, η Λιβύη, η Μάλτα, το Μονακό, το Μαυροβούνιο, το Μαρόκο, η Σλοβενία, η Ισπανία, η Συρία, η Τυνησία και η Τουρκία (Εικ. 1) [3].



Εικόνα 1. Μεσόγειος Θάλασσα (πηγή: www.britannica.com)

Η περιοχή της Μεσογείου υπήρξε ιστορικά, σκηνή έντονης ανθρώπινης δραστηριότητας. Η Μεσόγειος θάλασσα και οι ακτές της είναι η πηγή πολλών από τους πόρους που συγκομίζονται στην περιοχή, αλλά και ο μεταφορικός ιμάντας για το εμπόριο και συχνά η καταβόθρα για τις σωρευτικές επιπτώσεις αυτών των δραστηριοτήτων. Η Μεσόγειος είναι μια σχετικά μικρή, κλειστή θάλασσα με περιορισμένη ανταλλαγή με τις ωκεάνιες λεκάνες, έντονη εσωτερική κυκλοφορία μεσοκλίμακας και μεγάλη ποικιλία ευαίσθητων οικοσυστημάτων. Αυτά τα χαρακτηριστικά, σε συνδυασμό με την πολιτική πολυπλοκότητα της περιοχής, σημαίνουν ότι η διαχείριση και προστασία του παράκτιου και θαλάσσιου περιβάλλοντος θα απαιτήσει πολυμερείς περιβαλλοντικές συμφωνίες και κανονισμούς, που θα τηρούνται σε υπερεθνικό επίπεδο. Αυτή η προσέγγιση είναι απαραίτητη για τη βιώσιμη ανάπτυξη σε όλα τα έθνη που συνορεύουν με υδάτινα σώματα που εκτείνονται πέρα από τα όριά τους [3].

1.1.2. Γεωγραφία, φυσιογραφία και τοπία

Μια γενική επισκόπηση της φυσικής γεωγραφίας της περιοχής της Μεσογείου αποκαλύπτει μια ακανόνιστη, βαθιά οδοντωτή ακτογραμμή, ειδικά στο βορρά, όπου η ιβηρική, η ιταλική και η βαλκανική χερσόνησος προεξέχουν νότια από το κύριο σώμα της Ευρώπης. Πολλά νησιά αντιστοιχούν σε μεμονωμένα τεκτονικά τετράγωνα, στις κορυφές των υποθαλάσσιων κορυφογραμμών ή στις κορυφές των υποθαλάσσιων ηφαιστειών. Τα μεγαλύτερα νησιά είναι η Σικελία, η Σαρδηνία, η Κορσική, η Κύπρος και η Κρήτη, και τα κύρια νησιά περιλαμβάνουν τις Βαlearίδες Νήσους στα ανοικτά των ακτών της Ισπανίας και τα νησιά του Ιονίου, τις Κυκλάδες και τα Δωδεκάνησα στην Ελλάδα [3].

Εκτός από τις παράκτιες πεδιάδες και τις δελταϊκές ζώνες μεγάλων ποταμών (Εβρος, Ροδανός, Πάδος και Νείλος), οι ακτές οριοθετούνται κυρίως από οροσειρές. Μόνο οι παράκτιες πεδιάδες από την ανατολική Τυνησία έως τη χερσόνησο του Σινά, που συνορεύουν κυρίως με χαμηλή έρημο, είναι απαλλαγμένες από βουνά. Πράγματι, οι ψηλότεροι όγκοι των κύριων οροσειρών σηματοδοτούν γενικά το όριο της υδρογραφικής λεκάνης που αποχετεύεται προς τη Μεσόγειο Θάλασσα. Αυτές οι οροσειρές περιλαμβάνουν τον Άτλαντα, το Ριφ, τη Βαϊτική, την Ιβηρική, τα Πυρηναία, τις Άλπεις, τις Διναρικές Άλπεις, τα Ελληνικά, τον Αίμο και τον Ταύρο [3].

Η Μεσόγειος Θάλασσα εκτείνεται από τον Ατλαντικό Ωκεανό στα δυτικά έως την ασιατική ήπειρο στα ανατολικά και χωρίζει την Ευρώπη από την Αφρική. Η λεκάνη εκτείνεται έως και 2,6 εκατομμύρια τετραγωνικά χιλιόμετρα με μέσο βάθος 1.460 μέτρα και μέγιστο βάθος 5.267 μέτρα, καθιστώντας την τη μεγαλύτερη κλειστή θάλασσα στη Γη [3]. Η Μεσόγειος έχει στενές υφαλοκρηπίδες και μεγάλη έκταση ανοιχτής θάλασσας. Ως εκ τούτου, ένα μεγάλο μέρος της λεκάνης της Μεσογείου μπορεί να ταξινομηθεί ως βαθέων υδάτων και περιλαμβάνει ορισμένα ασυνήθιστα χαρακτηριστικά, όπως διακύμανση των θερμοκρασιών από 12,8°C–13,5°C στη δυτική λεκάνη έως 13,5°C–15,5°C στην ανατολική και υψηλή αλατότητα 37,5–39,5 psu [4].

Οι ακτές της δυτικής Μεσογείου, όπως και αυτές της ανατολικής λεκάνης, έχουν υποστεί τους πρόσφατους γεωλογικούς χρόνους στην άνιση δράση της εναπόθεσης

και της διάβρωσης. Η δράση αυτή, μαζί με τις κινήσεις της θάλασσας και την ανάδυση και βύθιση της ξηράς, είχε ως αποτέλεσμα μια πλούσια ποικιλία τύπων ακτών. Η ιταλική ακτή της Αδριατικής, που αποκαλύπτει τα Απέννινα, είναι χαρακτηριστική μιας αναδυόμενης ακτής. Η γρανιτένια ακτή της βορειοανατολικής Σαρδηνίας και η ακτή της Δαλματίας όπου η διαβρωμένη επιφάνεια του εδάφους έχει βυθιστεί, δημιουργώντας επιμήκεις νησίδες παράλληλα με την ακτή, είναι τυπικές βυθισμένες ακτές. Τα δέλτα των ποταμών Ροδανού, Πάδου, Έβρου και Νείλου είναι καλά παραδείγματα ακτών που προκύπτουν από την εναπόθεση λάσπης [4].

1.1.3. Κυκλοφορία και υδατικές μάζες

Η Μεσόγειος Θάλασσα είναι μια ημίκλειστη θάλασσα που χαρακτηρίζεται από υψηλές αλατότητες, θερμοκρασίες και πυκνότητες. Η καθαρή εξάτμιση υπερβαίνει τη βροχόπτωση, οδηγώντας σε μια κυκλοφορία κατά των ποταμών μέσω του στενού του Γιβραλτάρ, συμβάλλοντας σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις θρεπτικών ουσιών. Η Μεσόγειος Θάλασσα έχει μια ενεργή ανατροπή κυκλοφορίας, ένα ρηχό κύτταρο που επικοινωνεί απευθείας με τον Ατλαντικό Ωκεανό και δύο βαθιά ανατρεπόμενα κελιά, ένα σε καθεμία από τις δύο κύριες λεκάνες [4]. Λειτουργεί σαν ένα ωκεάνιο σύστημα στο οποίο πολλές χρονικές και χωρικές κλίμακες (λεκάνη, υπολεκάνη και μεσοκλίμακα) αλληλεπιδρούν για να σχηματίσουν μια εξαιρετικά περίπλοκη και μεταβλητή κυκλοφορία. Είναι μια από τις λίγες τοποθεσίες στον κόσμο όπου λαμβάνουν χώρα βαθιά μεταφορά και σχηματισμός υδάτινης μάζας. Η Μεσόγειος είναι επίσης μια σημαντική οριακή λεκάνη προς τον Βόρειο Ατλαντικό, παράγοντας πολύ αλμυρά νερά, η εκροή των οποίων μέσω του στενού του Γιβραλτάρ μπορεί να διαδραματίσει έμμεσο ρόλο στη βαθιά κυκλοφορία του Βόρειου Ατλαντικού. Τα εισερχόμενα νερά μεταβάλλονται από υπερβολική εξάτμιση σε σχέση με τη βροχόπτωση και ελαφρά ψύξη στη λεκάνη της Μεσογείου κατά τη διάρκεια του 100χρονου ταξιδιού τους πριν επιστρέψουν πίσω στον Ατλαντικό [5].

Η μεσογειακή υδροδυναμική καθοδηγείται από τρία στρώματα υδάτινων μαζών: ένα επιφανειακό στρώμα, ένα ενδιάμεσο στρώμα και ένα βαθύ στρώμα που βυθίζεται στον πυθμένα. Η Μεσόγειος θάλασσα δέχεται από τα ποτάμια που ρέουν σε αυτήν μόνο περίπου το ένα τρίτο της ποσότητας νερού που χάνει από την εξάτμιση. Κατά συνέπεια, υπάρχει συνεχής εισροή επιφανειακών υδάτων από τον Ατλαντικό Ωκεανό. Αφού περάσει από το στενό του Γιβραλτάρ, το κύριο σώμα των εισερχόμενων

επιφανειακών υδάτων ρέει ανατολικά κατά μήκος της βόρειας ακτής της Αφρικής. Αυτό το ρεύμα είναι το πιο σταθερό συστατικό της κυκλοφορίας της Μεσογείου. Είναι πιο ισχυρό το καλοκαίρι, όταν η εξάτμιση στη Μεσόγειο είναι στο μέγιστο. Αυτή η εισροή νερού του Ατλαντικού χάνει τη δύναμή της καθώς προχωρά προς τα ανατολικά, αλλά εξακολουθεί να είναι αναγνωρίσιμη ως επιφανειακή κίνηση στο κανάλι της Σικελίας και ακόμη και στα ανοιχτά της ακτής του Λεβάντε. Μικρή ποσότητα νερού εισέρχεται επίσης στη Μεσόγειο από τη Μαύρη Θάλασσα ως επιφανειακό ρεύμα μέσω του Βοσπόρου, της Θάλασσας του Μαρμαρά και των Δαρδανελίων [3].

1.1.4. Υδρολογική και κλιματική ρύθμιση

Η περιοχή της Μεσογείου χαρακτηρίζεται από χειμερινές βροχοπτώσεις και ζεστά ξηρά καλοκαίρια. Παρόλο που υπάρχει μεγάλη χωρική κλιματική μεταβλητότητα και ποικιλομορφία στις λεκάνες της Μεσογείου, πολλές περιοχές μπορούν να ταξινομηθούν ως άνυδρες ή ημίξηρες. Η Μεσόγειος είναι μια περιοχή μετάβασης μεταξύ μιας εύκρατης Ευρώπης με σχετικά άφθονους και σταθερούς υδάτινους πόρους και των άνυδρων αφρικανικών και αραβικών ερήμων που έχουν πολύ έλλειψη νερού. Η περιοχή της Μεσογείου αντιμετωπίζει μεγάλη πίεση στους υδάτινους πόρους της λόγω ενός συνδυασμού επιπτώσεων που κυμαίνονται από την κλιματική αλλαγή έως τις ανθρωπογενείς πιέσεις λόγω της αυξανόμενης ζήτησης νερού για οικιακή και βιομηχανική χρήση, την επέκταση των αρδευόμενων περιοχών και τις τουριστικές δραστηριότητες. Περισσότερο από το ήμισυ του φτωχού σε νερό πληθυσμού του κόσμου είναι συγκεντρωμένο στη λεκάνη της Μεσογείου, η οποία κατέχει μόνο το 3% των παγκόσμιων πόρων γλυκού νερού. Αυτοί οι πόροι είναι άνισα κατανομημένοι στο διάστημα. Οι μισοί βρίσκονται στην Ιταλία και την Ελλάδα και το 25% σε λεκάνες απορροής στη Γαλλία και την Τουρκία. Οι λεκάνες απορροής στο νότιο και στο ανατολικό χείλος παρέχουν, αντίστοιχα, μόνο το 4% και το 2% των μεσογειακών υδάτινων πόρων [6].

Η διαθεσιμότητα των υδάτινων πόρων στη Μεσόγειο έχει ήδη επηρεαστεί από την περιβαλλοντική αλλαγή και τίθεται σε σοβαρό κίνδυνο σε μελλοντικά περιβαλλοντικά, οικονομικά και δημογραφικά σενάρια. Τα περισσότερα παγκόσμια υδρολογικά μοντέλα βασίζονται στις αναμενόμενες τάσεις της βροχόπτωσης και της

θερμοκρασίας. Ωστόσο, ένας αριθμός μελετών έχει καταδείξει την επίδραση της κάλυψης γης στην απόρριψη των ποταμών και στους υδάτινους πόρους [7].

Η αλλαγή του κλίματος και της κάλυψης του εδάφους (τεχνητή και φυσική αναδάσωση, αποψίλωση των δασών, επέκταση αγροτικών περιοχών) είναι πιθανό να ενισχύσει το υδατικό στρες στην περιοχή της Μεσογείου, που προκαλείται από ένα συνδυασμό μειωμένης διαθεσιμότητας υδάτινων πόρων (χαμηλότερη βροχόπτωση και αυξημένη εξατμισοδιαπνοή) και αυξημένη πίεση χρήσης νερού που προκύπτει από την οικονομική ανάπτυξη και την αστική επέκταση. Απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή στις ορεινές περιοχές, καθώς είναι οι πιο σημαντικές τοποθεσίες για την παραγωγή υδάτινων πόρων παγκοσμίως, και ιδιαίτερα σε εύκρατες και ημίξηρες περιοχές, συμπεριλαμβανομένης της λεκάνης της Μεσογείου. Ωστόσο, οι ορεινές περιοχές αντιμετωπίζουν αυξανόμενη υδρολογική καταπόνηση που προκαλείται από έναν συνδυασμό i) αύξησης της θερμοκρασίας και μείωσης της βροχόπτωσης, που υπερβαίνει αυτή των πεδιάδων, ii) αλλαγή χρήσης γης, συμπεριλαμβανομένης της φυσικής και σκόπιμης αναδάσωσης εγκαταλελειμμένων καλλιεργήσιμων εκτάσεων, αυξάνοντας έτσι την εξατμισοδιαπνοή και την κατανάλωση νερού και, (iii) αύξηση των πιέσεων στους επιφανειακούς και υπόγειους υδάτινους πόρους, μειώνοντας έτσι την απόρριψη ποταμών και μειώνοντας το βάθος του υδροφόρου ορίζοντα σε περιοχές που εξαρτώνται από τα υπόγεια ύδατα [2].

Η ποσότητα και η κατανομή των βροχοπτώσεων στις μεσογειακές τοποθεσίες είναι μεταβλητή και απρόβλεπτη. Κατά μήκος της βορειοαφρικανικής ακτής από το Gabès στην Τυνησία έως την Αίγυπτο, περισσότερες από 250 mm βροχοπτώσεων ετησίως είναι σπάνιες, ενώ στη Δαλματική ακτή της Κροατίας υπάρχουν μέρη που δέχονται 2.500 mm. Η μέγιστη βροχόπτωση εντοπίζεται σε ορεινές παράκτιες περιοχές. Το κλίμα στην περιοχή χαρακτηρίζεται από ζεστά, ξηρά καλοκαίρια και δροσερούς, υγρούς χειμώνες. Η ετήσια μέση θερμοκρασία της επιφάνειας της θάλασσας παρουσιάζει υψηλή εποχικότητα και σημαντικές κλίσεις από τα δυτικά προς τα ανατολικά και από το βορρά προς το νότο [2].

Οι παράκτιοι υδροφορείς παρέχουν μια άλλη πηγή απόρριψης γλυκού νερού στη Μεσόγειο. Η απόρριψη υποθαλάσσιων υπόγειων υδάτων από τους παράκτιους υδροφορείς, που υπολογίζεται σε $2.200 \text{ m}^3/\text{s}$, αντιπροσωπεύει σχεδόν το ένα πέμπτο

της συνολικής εισροής γλυκού νερού στη Μεσόγειο, με περισσότερο από το ένα τρίτο αυτής της απόρριψης να εισέρχεται από τις ευρωπαϊκές ακτές της θάλασσας. Οι εισροές διαρροής επικρατούν στην ανατολική ακτή της Αδριατικής, όπου κυριαρχούν τα συστήματα καρστικών υδροφορέων, καθώς και στην ανατολική και νότια ακτή της Μεσογείου με ημίξηρες και ξηρές συνθήκες, περιορισμένες βροχοπτώσεις και απορροές και περιορισμένα επιφανειακά υδάτινα ρεύματα και σημεία εκροής [2].

Η παράκτια διαρροή και οι υποθαλάσσιες απορρίψεις είναι κρίσιμες για την ισορροπία του νερού και την ποιότητα του θαλασσινού νερού στις θαλάσσιες υπολεκάνες. Υποστηρίζουν επίσης υγροτόπους και ενδιαιτήματα υφάλμυρου νερού, σημαντικούς για τη βιοποικιλότητα, και περιοχές φυτωρίων αλιείας. Οι παράκτιοι υδροφόροι ορίζοντες απειλούνται από υπερεκμετάλλευση και επακόλουθη διείσδυση θαλασσινού νερού και αλάτωση των υδάτων και της γης, γεγονός που θα αυξήσει το έλλειμμα αναπλήρωσης της Μεσογείου. Η απόρριψη υποθαλάσσιων υπόγειων υδάτων είναι επίσης μια σημαντική πηγή εισροών θρεπτικών συστατικών σε ορισμένες περιοχές και θα μπορούσε να παρέχει μονοπάτια για τη διασπορά των ρύπων στη θάλασσα [2].

1.1.5. Χαρακτηριστικά νερού και θρεπτικών συστατικών

Με τυπικό παλιρροιακό εύρος μικρότερο από 50 cm, η Μεσόγειος Θάλασσα είναι μικροπαλιρροιακή. Αυτό μειώνει την πιθανότητα αραίωσης και διασποράς διαλυμένων και σωματιδιακών αποβλήτων. Είναι επίσης ένα από τα πιο oligοτροφικά (δηλαδή φτωχά σε θρεπτικά συστατικά) ωκεάνια συστήματα και χαρακτηρίζεται από μια διαμήκη κλίση προς τα ανατολικά σε αυτή την oligοτροφία. Η κύρια πηγή θρεπτικών συστατικών στη Μεσόγειο βρίσκεται στα εισερχόμενα επιφανειακά ύδατα του Ατλαντικού στο επίπεδο του στενού του Γιβραλτάρ. Αυτά τα εισερχόμενα ύδατα ρέουν ανατολικά κατά μήκος των αφρικανικών ακτών στη δυτική Μεσόγειο, στη συνέχεια διασχίζουν το στενό της Σικελίας και συνεχίζουν τη ροή τους ξανά κατά μήκος των ακτών της βόρειας Αφρικής. Καθώς τα ύδατα κινούνται προς τα ανατολικά από το στενό του Γιβραλτάρ, εξαντλούνται σε θρεπτικά συστατικά. Μέχρι να φτάσουν στις αιγυπτιακές ακτές, η θρεπτική υπογραφή τους έχει σχεδόν εξαφανιστεί. Επιπλέον, η υπογραφή των θρεπτικών συστατικών του ποταμού Νείλου έχει εξαφανιστεί λόγω της κατασκευής του φράγματος του Νείλου τη δεκαετία του 1960. Όλα αυτά συμβάλλουν στο να γίνει η λεκάνη της Λεβάντας (στο ανατολικό

τμήμα της Μεσογείου) μια από τις πιο ολιγοτροφικές περιοχές στον παγκόσμιο ωκεανό [8].

Πρόσθετες πηγές θρεπτικών ουσιών υπάρχουν στη Μεσόγειο, αλλά αυτές έχουν τοπικές και μάλλον μικρές επιπτώσεις. Η μία είναι η εκροή των επιφανειακών υδάτων της Μαύρης Θάλασσας στο Αιγαίο, τα οποία έχουν επιρροή περιορισμένη στο βόρειο Αιγαίο και μια δεύτερη πηγή είναι ο ποταμός Πάδος, που εκβάλλει στην Αδριατική στη δυτική ακτή του. Τα πιο ευτροφικά νερά της δυτικής λεκάνης βρίσκονται στη βόρεια ακτή, στις εκβολές των μεγάλων ποταμών Ροδανού και Έβρου. Οι εισροές θρεπτικών στοιχείων στα ποτάμια είναι σχετικά χαμηλές, καθώς τα περισσότερα συστήματα ποταμών που απορρίπτουν στη Μεσόγειο Θάλασσα είναι μικρά. Οι υψηλές εισροές θρεπτικών ουσιών σε μικρούς ποταμούς μπορεί να είναι σημαντικές στους περισσότερους ποταμούς της Βόρειας Αφρικής, καθώς συλλέγουν πλούσια λύματα σε μεγάλες ποσότητες. Σε αυτούς τους ποταμούς, τα μέταλλα, τα νιτρικά άλατα και ο οργανικός άνθρακας φτάνουν σε συγκεντρώσεις που θα μπορούσαν να επηρεάσουν τους βιολογικούς πληθυσμούς μετά από έντονες βροχοπτώσεις μετά από ξηρές περιόδους [8].

Οι ποταμοί συνεισφέρουν επίσης σε θρεπτικά συστατικά στη θάλασσα αντιπροσωπεύοντας περίπου το 50% για το άζωτο και το 75% για τον φώσφορο που μαζί με το πυρίτιο είναι κρίσιμα στοιχεία για τη διατήρηση της βιολογικής παραγωγικότητας στη θάλασσα. Οι λεκάνες απορροής των ποταμών συσσωρεύουν τα προϊόντα διαφόρων φυσικών και ανθρωπογενών δραστηριοτήτων (γεωργία, αστικοποίηση, λύματα, βιομηχανία κ.λπ.) που εκπέμπονται στα επιφανειακά ύδατα τα οποία μεταφέρονται κατόπιν στις εκβολές του ποταμού και τελικά στη θάλασσα [9].

1.1.6. Βιοποικιλότητα

Η Μεσόγειος είναι ένα από τα 25 hot spots στον κόσμο για τη βιοποικιλότητα. Το εξαιρετικά ποικιλόμορφο θαλάσσιο οικοσύστημά του φιλοξενεί περίπου το 4 έως 18% της παγκόσμιας θαλάσσιας βιοποικιλότητας. Η Μεσόγειος παρέχει ζωτικές περιοχές για την αναπαραγωγή πελαγικών ειδών: τις κύριες περιοχές ωοτοκίας του ερυθρού τόνου του Ατλαντικού, τις μοναδικές περιοχές αναπαραγωγής του λευκού καρχαρία και τις θαλάσσιες χελώνες, όπως οι πράσινες χελώνες και οι χελώνες καρέτα καρέτα, περιοχές φωλιάσματος κατά μήκος της ανατολικής ακτής του. Αυτές

οι περιοχές υψηλής ωκεάνιας παραγωγικότητας φιλοξενούν μια ιδιαίτερα πλούσια θαλάσσια πανίδα θηλαστικών και το ανατολικό τμήμα της λεκάνης είναι ένα από τα τελευταία καταφύγια για την απειλούμενη μεσογειακή φώκια. Τα ρηχά παράκτια νερά φιλοξενούν βασικά είδη και ευαίσθητα οικοσυστήματα, όπως κοίτες θαλάσσιων λιβαδιών και συσσωματώματα κοραλλιογενών, ενώ τα βαθιά νερά φιλοξενούν μια μοναδική και εύθραυστη πανίδα. Πολλά από αυτά τα είδη είναι σπάνια ή/και απειλούμενα και ταξινομούνται παγκοσμίως ή περιφερειακά από την IUCN ως απειλούμενα ή απειλούμενα. Αυτή η φυσική κληρονομιά έχει επηρεάσει βαθιά την ανάπτυξη των πληθυσμών, μετατρέποντας αυτή τη λεκάνη σε ένα πλούσιο και ετερογενές μωσαϊκό πολιτισμών. Ορίζεται ως «υπό πολιορκία» λόγω ιστορικών και σημερινών επιπτώσεων πολλαπλών στρεσογόνων παραγόντων. Μεταξύ αυτών, οι αλιευτικές πρακτικές, η απώλεια και υποβάθμιση των οικοτόπων, ο ευτροφισμός και πιο πρόσφατα, η εισαγωγή ξένων ειδών και οι επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής. Δεδομένου ότι η ένταση αυτών των στρεσογόνων παραγόντων αυξάνεται στο μεγαλύτερο μέρος της λεκάνης της Μεσογείου, απαιτούνται ολοένα και περισσότερο χρονικές αναλύσεις για την ενημέρωση αποτελεσματικών τρεχουσών και μελλοντικών θαλάσσιων πολιτικών και δράσεων διαχείρισης. Σχεδόν 86 000 km² της Μεσογείου είναι ταξινομημένες Θαλάσσιες Προστατευόμενες Περιοχές (MPAs) ή τοποθεσίες Natura 2000. Το 2016, μόνο το 3% της Μεσογείου προστατεύεται. Ο στόχος της προστασίας 10% της σύμβασης CBD απέχει πολύ από το να επιτευχθεί. Πρέπει να δημιουργηθούν νέες θαλάσσιες προστατευόμενες περιοχές σε ανοιχτή και βαθιά θάλασσα, που δεν εκπροσωπούνται στο σημερινό δίκτυο [3].

1.1.7. Αξιοσημείωτη βιοποικιλότητα της Μεσογείου

Η Μεσόγειος θεωρείται το σπίτι του ερυθρού τόνου του Αλαντικού (*Thunnus thynnus*- Atlantic bluefin Tuna). Απαντάται στις Βαlearίδες Νήσους, στην Τυρρηνική θάλασσα, στη θάλασσα του Λεβάντε και στη νότια Τουρκία. Περίπου στις 2-3.000 θαλάσσιες χελώνες *Caretta caretta* ζουν στις ακτές της Τουρκίας, της Ελλάδας, της Κύπρου και της Λιβύης ενώ 350 πράσινες χελώνες *Chelonia mydas* απαντώνται κυρίως στην Τουρκία και στην Κύπρο. Ο μεγάλος λευκός καρχαρίας *Carcharodon carcharias*, ο οποίος αναπαράγεται μόνο στα στενά της Σικελίας. Προστατευτικά μέτρα επέτρεψαν την επιβίωση συγκεκριμένων ειδών που ήταν κοντά στην εξαφάνιση όπως ο γλάρος *Larus audouinii*, είναι ενδημικό είδος στη Μεσόγειο και αναπαράγεται στη δυτική Μεσόγειο (νησιά της Ισπανία, Κορσική και Σαρδηνία).

Τα ωκεανογραφικά χαρακτηριστικά της Κορσικο-Λιγυριο-Προβηγκιανής λεκάνης, αποδεικνύουν ότι είναι μια υψηλά αναπαραγωγική περιοχή και φιλοξενεί κητώδη όπως την πτεροφάλαινα *Balaenoptera physalus* με 3500 άτομα. Στην ανατολική πλευρά της Μεσογείου και συγκεκριμένα στην Ελλάδα απαντάται η φώκια *Monachus monachus* και υπολογίζεται ότι υπάρχουν μόνο 300 άτομα. Τα θαλάσσια λιβάδια διαθέτουν τη μεγαλύτερη βιοποικιλότητα. Πολλά σπονδυλωτά και ασπόνδυλα ζουν, τρέφονται και αναπαραγονται στα φύλλα και στα ριζώματά τους. Επίσης είναι είδη που προωθούν το οξυγόνο, τα θρεπτικά συστατικά και την προστασία της ακτής. Τρία είδη υπάρχουν στα ρηχά ύδατα. Το *Posidonia oceanica* (ενδημικό είδος), το *Cymodocea nodosa* και το *Zostera spp.* Ένα από τα ομορφότερα και αναπαραγωγικά οικοσυστήματα στη Μεσόγειο θεωρείται ο κοραλλιογενής ύφαλος. Αποτελείται από σκληρά κοράλλια και χρονολογείται από 600-7000 έτη. Αυτή η βιογένεση είναι εξαιρετικά ποικιλόμορφη και ετερογενής η οποία αποτελείται από φύκη, σπόγγους, γοργονίες, κοράλλια, βρυόζωα και χιτωνοφόρα είδη και φιλοξενεί κοινότητες καρκινοειδών, μαλακίων και ψαριών όλων των ηλικιών τα οποία ζουν στις πολύπλοκες δομές του υφάλου. Τα γαστερόποδα *Dendropoma petraeum* και *Vermetus triquetrus* τα οποία είναι ενδημικά και απαντώνται στην ανατολική λεκάνη της Μεσογείου [3].

1.2. Βαρέα μέταλλα

Το παγκόσμιο πρόβλημα είναι η περιβαλλοντική ρύπανση και οι σημαντικότεροι ρύποι είναι τα βαρέα μέταλλα στο υδάτινο δίκτυο λόγω της τοξικότητάς τους, της συσσώρευσης και της βιομεγέθυνσής τους από τους θαλάσσιους οργανισμούς. Οι οικιακές, βιομηχανικές και ανθρωπογενείς δραστηριότητες μπορεί σε γενικές γραμμές να γίνουν πηγή φυσικής μόλυνσης υδάτινων συστημάτων από βαρέα μέταλλα [10]. Η ρύπανση που προκαλείται από αυτά μπορεί να έχει τρομερές επιπτώσεις στην περιβαλλοντική ισορροπία και σε μια ποικιλία υδρόβιων οντοτήτων [11,12]. Στον κατάλογο των ζωικών ειδών, οι επιβλαβείς επιπτώσεις αυτών των ρύπων δεν μπορούν ποτέ να είναι αμελητέα για τα ψάρια [13]. Το ψάρεμα είναι επίσης ένα γενικό χόμπι [14] συμπεριλαμβανομένων των αστικών περιοχών [15]. Οι ρύποι όπως τα βαρέα μέταλλα βιοσυσσωρεύονται στην τροφική αλυσίδα και προκαλούν τα ανταγωνιστικά αποτελέσματα, ακόμη και θάνατο, έτσι τα ψάρια μεταξύ άλλων ζώων χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της κατάστασης υγείας του υδάτινου

οικοσυστήματος [16]. Η συμπεριφορά συσσώρευσης είναι μεγαλύτερη σε ορισμένα είδη ψαριών από άλλα λόγω της ικανότητας των ψαριών να τα βιοσυσσωρεύουν [17]. Τα βαρέα μέταλλα στα ψάρια προέρχονται κυρίως από τη διατροφή τους και τα επίπεδά τους. Η βιοσυσσώρευση μολυσματικών ουσιών είναι υψηλότερη στα ψάρια, τα οποία είναι υψηλότερα στην τροφική αλυσίδα [18]. Τα βαρέα μέταλλα συγκεντρώνονται στο νερό και εισέρχονται στην τροφική αλυσίδα. Τα πρότυπα βιοσυσσώρευσης των βαρέων μετάλλων καθορίζονται από τους ρυθμούς απορρόφησης και απέκκρισης του ψαριού. Διαφορετικοί παράγοντες όπως οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του νερού καθώς και οι εποχιακές αλλαγές είναι ο λόγος της σημαντικής αύξησης των μετάλλων σε διαφορετικούς ιστούς ψαριών [19]. Τα προβλήματα των υπολειμμάτων μετάλλων στο επιθήλιο των ψαριών είναι μεγάλα, λόγω της παρουσίας υψηλότερων συγκεντρώσεων μετάλλων στο νερό και στα ιζήματα [20].

Επίσης τα βαρέα μέταλλα προκαλούν σοβαρή ανησυχία επειδή μπορούν να ανυψώνονται εύκολα στην τροφική αλυσίδα λόγω των διεργασιών βιοσυσσώρευσής τους [21]. Η συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων κατά την πρόσληψη στα ψάρια είναι διαφορετική σε διαφορετικά είδη ανάλογα με διάφορους παράγοντες, π.χ. αναπτυξιακούς και ψυχολογικούς παράγοντες και επίσης την ηλικία του ψαριού. Τα ψάρια μπορούν να μεταφέρουν σημαντικές διατροφικές πηγές αρσενικού και υδραργύρου στον άνθρωπο λόγω του υψηλότερου μηχανισμού πρόσληψής τους στους ιστούς τους προς αυτά τα στοιχεία. Επεξεργασμένο νερό από τις βιομηχανίες απορρυπαντικών, κλωστοϋφαντουργίας και καλλυντικών που υπάρχουν κοντά στα ύδατα ποταμών έχει υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, που προκαλούν τη διατάραξη της οικολογικής ισορροπίας του νερού του ποταμού εφόσον υπάρχουν σε πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις [22]. Παρακάτω αναφέρονται ορισμένα βαρέα μέταλλα όσον αφορά τις επιδράσεις τους στα ψάρια και μέσω της πρόσληψής τους στους ανθρώπους.

1.2.1. Επιδράσεις βαρέων μετάλλων στα ψάρια

Οι τοξικές επιδράσεις των βαρέων μετάλλων μπορούν να επηρεάσουν τους ατομικούς ρυθμούς ανάπτυξης, τις φυσιολογικές λειτουργίες, τη θνησιμότητα και την αναπαραγωγή [23]. Τα βαρέα μέταλλα εισέρχονται στα σώματα των ψαριών με τρεις πιθανούς τρόπους: μέσω βραγχίων, μέσω εντέρου και μέσω της επιφάνειας του

δέρματος. Τα βράγχια θεωρούνται ως το σημαντικότερο σημείο για την άμεση πρόσληψη μετάλλων από το νερό [19,21], ωστόσο η επιφάνεια του δέρματος θεωρείται ότι συμμετέχει ελάχιστα στην πρόσληψη βαρέων μετάλλων [23]. Η συσσώρευση βαρέων μετάλλων μπορεί επίσης να προκληθεί από την πηγή τροφής, ενδεχομένως οδηγεί σε βιο-μεγέθυνση, την αύξηση των τοξινών στην τροφική αλυσίδα [24]. Ως ανθρώπινη τροφή, τα ψάρια θεωρούνται ως εξαιρετική πηγή πολυακόρεστων λιπαρών οξέων (κυρίως ωμέγα-3 λιπαρά οξέα), πρωτεΐνης, ψεδαργύρου, σιδήρου και ασβεστίου [14]. Τα θαλασσινά θα είναι μια ακόμη πιο σημαντική και ασφαλής πηγή τροφής στο μέλλον για πρωτεΐνες και λιπαρά οξέα για ανθρώπινη πρόσληψη και προϊόντα που παράγονται από υδατοκαλλιέργεια (WHO, 1999). Διαφορετικοί παράγοντες που θεωρούνται κρίσιμοι είναι το μέγεθος, το στάδιο ανάπτυξης και η αλατότητα στην τοξικότητα των βαρέων μετάλλων στους θαλάσσιους οργανισμούς αλλά και στους οργανισμούς στις εκβολές των ποταμών [25]. Οι προσβεβλημένοι οργανισμοί δείχνουν απόκριση στα βαρέα μέταλλα συσσωρεύοντας τα στο σώμα τους ή μεταβαίνοντας στο επόμενο τροφικό επίπεδο της τροφικής αλυσίδας [26].

1.2.1.1. Επιδράσεις του χρωμίου (Cr) στα ψάρια

Τα βαρέα μέταλλα συσσωρεύονται στα ψάρια είτε από το περιβάλλον νερό είτε με την κατάποση της τροφής τους [27]. Λόγω των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων το φυσικό νερό μολύνεται από αυτό το μέταλλο. Ορισμένα είδη ψαριών έχουν δηλητηριώδη επίδραση του Cr όπως αντηχεί στις αλλαγές του αίματος (αναιμία, ηωσινοφιλία και λεμφοκυττάρωση, βρογχικές και νεφρικές βλάβες). Υψηλές συγκεντρώσεις του, λόγω της απόρριψης μεταλλικών προϊόντων σε επιφανειακά νερά, μπορεί να βλάψει τα βράγχια των ψαριών που κολυμπούν κοντά στο σημείο διάθεσης [28].

1.2.1.2. Επιδράσεις του Cr στον άνθρωπο από την πρόσληψη ψαριών

Τα ψάρια που βρίσκονται στο υψηλότερο επίπεδο της τροφικής αλυσίδας συσσωρεύουν μεγάλες ποσότητες μετάλλων και η συσσώρευση εξαρτάται από την πρόσληψη και την αποβολή από τον οργανισμό. Το Cr (VI) είναι επιβλαβές για την ανθρώπινη υγεία, κυρίως για όσους εργάζονται στη βιομηχανία κλωστοϋφαντουργίας και χάλυβα. Το Cr (VI) μπορεί να προκαλέσει πολλές επιπτώσεις στην υγεία. Από τα δερμάτινα προϊόντα μπορεί να προκαλέσει δερματικό εξάνθημα όπως αλλεργικές

αντιδράσεις. Μέσω της αναπνοής, μπορεί να προκαλέσει ερεθισμούς από στη μύτη και ρινορραγίες. Άλλα προβλήματα υγείας που προκαλούνται από το Cr (VI) είναι εξασθενημένο ανοσοποιητικό σύστημα, δερματικές παθήσεις, έλκος και στομαχικές διαταραχές, αναπνευστικό πρόβλημα, αλλαγή στο γενετικό υλικό, καρκίνο του πνεύμονα, ηπατική και νεφρική βλάβη και θάνατος [29].

1.2.2.1. Επιδράσεις του καδμίου (Cd) στα ψάρια

Το κάδμιο είναι το μη απαραίτητο και το πιο τοξικό βαρύ μέταλλο που είναι ευρέως καταναμεμημένο στο υδάτινο περιβάλλον και στο φλοιό της γης. Στον κατάλογο των βαρέων μετάλλων που βρίσκονται όπως ο μόλυβδος, ο υδράργυρος και το κάδμιο θεωρείται ότι προκαλούν κινδύνους για τη δημόσια υγεία [30]. Είναι γνωστό ότι η καύση ορυκτών καυσίμων και τα αστικά απόβλητα είναι οι μεγαλύτερες πηγές απελευθέρωσης Cd στο περιβάλλον (όπως ο άνθρακας ή το πετρέλαιο) [31]. Επίσης μπορεί να εισέλθει στην ατμόσφαιρα από μεταλλουργία ψευδαργύρου, μολύβδου ή χαλκού [32]. Μπορεί να εισέλθει στα εσωτερικά ύδατα από τη διάθεση βιομηχανικών και οικιακών απορριμμάτων. Τα λιπάσματα συχνά περιέχουν Cd. Ο ρυθμός αναπαραγωγής των υδρόβιων οργανισμών μπορεί επίσης να επηρεαστεί λόγω της έκθεσης σε βαρέα μέταλλα και μπορεί να οδηγηθούν σε σταδιακή εξαφάνιση των γενεών τους σε ρυπασμένα νερά [33]. Για παράδειγμα, το Cd και ο υδράργυρος (Hg) βλάπτει τα νεφρά και παράγει σημάδια χρόνιας τοξικότητας, συμπεριλαμβανομένης της μειωμένης αναπαραγωγικής ικανότητας και νεφρικής λειτουργίας, όγκοι, υπέρταση και ηπατική δυσλειτουργία [34]. Τα ψάρια θεωρούνται μία από τις πιο σημαντικές πηγές πρωτεΐνης για τον άνθρωπο. Τα ψάρια αποτελούν σημαντικό μέρος της ανθρώπινης διατροφής και επομένως έχουν διεξαχθεί πολυάριθμες μελέτες για τη ρύπανση από μέταλλα σε διάφορα είδη ψαριών [35]. Η θρεπτική ανάγκη των διαφορετικών ιστών ψαριών εξαρτάται από τη βιοχημική τους διαμόρφωση όπως περιεκτικότητα σε μέταλλα, αμινοξέα, πρωτεΐνες και βιταμίνες κ.λ.π.

1.2.2.2. Επιδράσεις του Cd στον άνθρωπο από την πρόσληψη ψαριών

Δυστυχώς, οι χημικοί ρύποι αποθηκεύονται στο λιπώδη ιστό του ψαριού [36], έτσι ώστε να είναι καλά προστατευμένα όταν εισέρχονται στο ανθρώπινο σώμα. Τα άγρια είδη ψαριών από ορισμένες ρυπασμένες περιοχές μπορεί να είναι πολύ μολυσμένα. [37]. Μέταλλα όπως το κάδμιο, ο υδράργυρος, το αρσενικό και ο μόλυβδος είναι μη απαραίτητα και επομένως έχουν τοξικές επιδράσεις στους ζωντανούς οργανισμούς

[38]. Αυτά τα βαρέα μέταλλα συσσωρεύονται στους ιστούς και στο σώμα των υδρόβιων οργανισμών σε υψηλότερη συγκέντρωση από ότι στο νερό και μπορεί να βιομεγεθυνθούν στην τροφική αλυσίδα σε επίπεδα που προκαλούν φυσιολογικές βλάβες σε υψηλότερα τροφικά επίπεδα και σε ανθρώπινους καταναλωτές. Ο άνθρωπος λαμβάνει το Cd κυρίως μέσω της τροφής. Τα τρόφιμα που είναι πλούσια σε Cd, μπορεί να αυξήσουν σημαντικά τη συγκέντρωσή του στο ανθρώπινο σώμα, είναι το συκώτι ψαριών, τα οστρακοειδή, τα μανιτάρια, τα αποξηραμένα φύκη κ.λπ. Στην αρχή το Cd μεταφέρεται στο ήπαρ μέσω του αίματος όπου δεσμεύεται σε πρωτεΐνες για να σχηματιστούν σύμπλοκα που μεταφέρονται στους νεφρούς όπου βλάπτει τους μηχανισμούς καθαρισμού. Το αποτέλεσμα είναι να προκαλεί την απέκκριση σακχάρων και απαραίτητων πρωτεϊνών από το σώμα και περαιτέρω βλάβες στα νεφρά. Χρειάζεται χρόνος για να συσσωρευτεί το Cd στα νεφρά και να αποβληθεί από το ανθρώπινο σώμα. Άλλες σχετικές επιπτώσεις στην υγεία που προκαλούνται από το κάδμιο είναι η διάρροια, ο έμετος, τα στομαχικά προβλήματα, τα κατάγματα στα οστά, βλάβη στο DNA, αποτυχία στην αναπαραγωγή και στη γονιμότητα, βλάβη στο νευρικό και ανοσοποιητικό σύστημα, καρκίνο.

1.2.3.1. Επιδράσεις του ψευδαργύρου (Zn) στα ψάρια

Ο ψευδάργυρος μπορεί να συσσωρευτεί στα σώματα των ψαριών, όταν ζουν σε υδάτινα ρεύματα μολυσμένα με αυτόν. Όταν ο ψευδάργυρος εισέρχεται στο σώμα αυτών των ψαριών, είναι σε θέση να βιομεγεθυνθεί στην τροφική αλυσίδα. Οι συγκεντρώσεις Zn σε ιστούς ψαριών μειώνεται σημαντικά με την αύξηση του μήκους των ψαριών, το οποίο θεωρείται ως ένα αμφιλεγόμενο θέμα [14], ένα απαραίτητο στοιχείο και είναι ένας από τους πιο κοινούς ρύπους βαρέων μετάλλων. Οι πηγές ψευδαργύρου και άλλων βαρέων μετάλλων στα φυσικά ύδατα μπορεί να προέρχονται από γεωλογικές καιρικές συνθήκες ή από ανθρώπινες δραστηριότητες όπως οι απορρίψεις υδάτων από βιομηχανικά και οικιακά απόβλητα και ζώα όπου αποτελεί συστατικό λειτουργίας στη διατήρηση της κυτταροπλασματικής ακρίβειας [17]. Ωστόσο, σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, ο Zn προκαλεί δυσμενείς επιπτώσεις στα ψάρια από δομικές βλάβες, οι οποίες επηρεάζουν την ανάπτυξη, τη βελτίωση και την επιβίωση των ψαριών.

Ο Zn συσσωρεύεται στα βράγχια των ψαριών και αυτό οδηγεί σε υποξία που οδηγεί σε θάνατο. Η μόλυνση από ψευδάργυρο επηρεάζει επίσης αλλαγές την αναπνοή και

την φυσιολογία της καρδιάς [13]. Επιπρόσθετα είναι γνωστό ότι πολύ αυξημένα επίπεδα ψευδαργύρου επηρεάζουν δυσμενώς την εκκολαψιμότητα, την ύπαρξη και τις αιματολογικές στενώσεις των ψαριών. Επίσης θα μπορούσε να προκαλέσει έντονες επιπτώσεις που αλλάζουν τη συμπεριφορά των ψαριών όπως έλλειψη ισορροπίας, καθώς τα περισσότερα πτερύγια είναι ακίνητα στα προσβεβλημένα ψάρια, ανήσυχο κολύμπι, εισπνοή αέρα, περίοδοι λήθαργου και θανάτου [39]. Ο κίνδυνος του Zn θεωρείται πολύ σοβαρός από τη σχεδόν απεριόριστη επιμονή του στο περιβάλλον επειδή δεν μπορεί να καταστραφεί βιολογικά αλλά μετατρέπεται μόνο από μια κατάσταση οξείδωσης ή οργανικό σύμπλοκο σε μια άλλη. Είναι τοξικός για τα ψάρια [12] και προκαλεί διαταραχές της οξεοβασικής και ιοντικής ρύθμισης και διαταραχή του βραγχιακού ιστού [40].

1.2.3.2. Επιδράσεις του Zn στους ανθρώπους από την πρόσληψη ψαριών

Είναι σημαντικό να προσδιοριστούν οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στα εμπορικά ψάρια και τις γαρίδες προκειμένου να αξιολογηθεί ο πιθανός κίνδυνος κατανάλωσης από τον άνθρωπο. Η συσσώρευσή τους στους ιστούς εξαρτάται κυρίως από τη συγκέντρωση των μετάλλων στο νερό και την περίοδο έκθεσης. αν και κάποιοι άλλοι περιβαλλοντικοί παράγοντες όπως η αλατότητα, το pH, η σκληρότητα και η θερμοκρασία παίζουν σημαντικό ρόλο στη συσσώρευση μετάλλων [41].

Ο ψευδάργυρος είναι στοιχείο που είναι ελάχιστα απαραίτητο για την ανθρώπινη υγεία. Όταν οι άνθρωποι εκτίθενται σε χαμηλά επίπεδα Zn μπορεί να παρουσιάσουν μείωση της αίσθησης της γεύσης και της όσφρησης, απώλεια όρεξης, αργή επούλωση πληγών και δερματικές πληγές ενώ η ανεπάρκεια σε Zn μπορεί να προκαλέσει ακόμη και γενετικές ανωμαλίες. Αν και ο άνθρωπος μπορεί να διαχειριστεί μεγάλες συγκεντρώσεις Zn, τα υψηλά επίπεδα όμως Zn μπορούν να προκαλέσουν σημαντικά προβλήματα στην υγεία όπως δερματικές ενοχλήσεις, κράμπες στο στομάχι, αναιμία, έμετος και ναυτία. Τα υπερβολικά επίπεδα σε Zn καταστρέφουν το πάγκρεας και διαταράσσουν το μεταβολισμό των πρωτεϊνών και προκαλείται αρτηριοσκλήρωση. Εκτενής έκθεση στο χλωριούχο Zn μπορεί να προκαλέσει αναπνευστικές διαταραχές [42].

1.2.4.1. Επιδράσεις του μόλυβδου (Pb) στα ψάρια

Ο Pb εισέρχεται στα υδάτινα συστήματα μέσω της απορροής, των βιομηχανικών αποβλήτων και των λυμάτων. Η αύξηση των επιπέδων Pb στο νερό μπορεί να προκαλέσει γενετική βλάβη σε κάποια υδρόβια ζώη και προκαλεί αιματολογικές και νευρικές αλλαγές σε ζώα όπως τα ψάρια και άλλα [43].

1.2.4.2. Επιδράσεις του Pb στους ανθρώπους από την πρόσληψη ψαριών

Ο μόλυβδος (Pb) θεωρείται ισχυρός περιβαλλοντικός ρύπος. Η τοξικότητά του έχει γίνει πολύ σημαντική λόγω της μεγάλης ανησυχίας για την ανθρώπινη υγεία [44]. Τα ψάρια είναι συνήθως μεταξύ των κορυφαίων καταναλωτών [45]. Τα ψάρια και οι άνθρωποι πρωτίστως εκτίθενται στο Pb με την κατάποση τροφής και την αναπνοή. Ο μόλυβδος συσσωρεύεται στους μύες, τα οστά, το αίμα και το λίπος. Τα νεογέννητα και τα μικρά παιδιά είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα ακόμα και σε χαμηλά επίπεδα μόλυβδου [45]. Προκαλεί σοβαρή βλάβη στο ήπαρ, στα νεφρά, στον εγκέφαλο, στα νεύρα και σε άλλα όργανα, επίσης μπορεί να οδηγήσει σε αναπαραγωγικές διαταραχές, οστεοπόρωση (νόσος εύθραυστων οστών) και επιπρόσθετα επηρεάζει το αίμα και την καρδιά προκαλώντας καρδιακές παθήσεις και πίεση, ειδικά στους άνδρες και αναιμία. Επιπλέον η εκτεταμένη έκθεση στο Pb προκαλεί προβλήματα μνήμης, διαταραχές συμπεριφοράς, νοητική υστέρηση ενώ σε μικρότερα επίπεδα Pb βλάπτει τα νεύρα και τον εγκέφαλο σε έμβρυα και μικρά παιδιά, με αποτέλεσμα μειωμένο IQ και μαθησιακά ελλείμματα [43].

1.2.5.1. Επιδράσεις του αρσενικού (As) στα ψάρια

Το αρσενικό (As) είναι ένα πανταχού παρόν στοιχείο, που απελευθερώνεται στο υδάτινο περιβάλλον μέσω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων όπως η τήξη μετάλλων, η χημική κατασκευή και γεωργία. Θεωρείται τοξικό ιχνοστοιχείο και οικολογικοί κίνδυνοι μπορεί να προκύψουν εάν μεγάλες ποσότητες αρσενικού απελευθερώνονται στο περιβάλλον ως αποτέλεσμα της βιομηχανικής και γεωργικές δραστηριότητες. Οι περιβαλλοντικές τοξίνες μπορούν να προκαλέσουν φυσιολογικές και βιοχημικές αλλαγές στα ψάρια που οδηγούν στην αναστολή της ανάπτυξης. Έκθεση σε αρσενικό στο υδάτινο περιβάλλον προκαλεί βιοσυσσώρευση σε υδρόβιους οργανισμούς και μπορεί να οδηγήσει σε φυσιολογικές και βιοχημικές διαταραχές, όπως δηλητηρίαση, ηπατικές βλάβες, μειωμένη γονιμότητα, βλάβη των κυττάρων και των ιστών και θάνατος των κυττάρων [46].

1.2.5.2. Επιδράσεις του As στους ανθρώπους από την πρόσληψη ψαριών

Το αρσενικό είναι άοσμο και άγευστο. Το ανόργανο αρσενικό είναι γνωστό καρκινογόνο και μπορεί να προκαλέσει καρκίνο του δέρματος, στους πνεύμονες, στο συκώτι και στην κύστη. Έκθεση σε χαμηλότερο επίπεδο μπορεί να προκαλέσει ναυτία και έμετο, μειωμένη παραγωγή ερυθρών και λευκών αιμοσφαιρίων, μη φυσιολογικό καρδιακό ρυθμό, βλάβη στα αιμοφόρα αγγεία και αίσθηση «καρφίτσες και βελόνες» σε χέρια και πόδια. Η κατάποση πολύ υψηλών επιπέδων μπορεί ενδεχομένως να οδηγήσει σε θάνατο. Η μακροχρόνια έκθεση σε χαμηλό επίπεδο μπορεί να προκαλέσει σκουρόχρωμο δέρμα και εμφάνιση μικρών «καλαμποκιών» ή «κονδυλωμάτων» στις παλάμες, τα πέλματα και τον κορμό [47].

1.2.6.1. Επιδράσεις του κοβάλτιου (Co) στα ψάρια

Το κοβάλτιο (Co) είναι απαραίτητο για την υγεία των ψαριών ως ιχνοστοιχείο και μέρος της βιταμίνης B12. Η τοξικότητα του κοβαλτίου προκαλεί οξειδωση και αναστολή της αίμης των ανόργανων διαύλων ασβεστίου στα βράγχια των ψαριών. Η απορρόφηση του θα μπορούσε να οδηγήσει σε χαμηλότερους ρυθμούς ανάπτυξης όπως μη αύξηση βάρους και σε συμπεριφορικές διαταραχές. Επίσης αιμορραγία του πεπτικού συστήματος και αλλαγές στα λευκά αιμοσφαίρια [48].

1.2.6.2. Επιδράσεις του Co στους ανθρώπους από την πρόσληψη ψαριών

Τα ιχνοστοιχεία στα τρόφιμα μπορεί να προέρχεται από περιβαλλοντικές πηγές (π.χ. ρύπανση από βιομηχανικές ή άλλες ανθρωπογενείς δραστηριότητες) ή από την επεξεργασία και τη συσκευασία τροφίμων. Για τον γενικό πληθυσμό, η διαίτα πιστεύεται ότι είναι η κύρια πηγή έκθεσης σε Co. Εκατοντάδες τρόφιμα περιέχουν Co σε ποικίλες συγκεντρώσεις. Οι υψηλότερες μέσες τιμές συγκέντρωσης Co βρέθηκαν σε σοκολάτα, βούτυρο, καφέ, ψάρι, ξηρούς καρπούς, πράσινα φυλλώδη λαχανικά και φρέσκα δημητριακά. Η επίδραση της έκθεσης σε Co σε διαφορετικά συστήματα οργάνων προκαλεί μυοκαρδιοπάθεια, νευροτοξικότητα, πολυνευροπάθεια, βαρηκοΐα, ατροφία του οπτικού νεύρου (κυρίως αμφοτερόπλευρη), μειωμένη όραση, πλήρη τύφλωση, δυσλειτουργία του αμφιβληστροειδούς, κακή έγχρωμη όραση, θολή όραση και ακανόνιστες φλοιώδεις οπτικές αποκρίσεις, απώλεια μνήμης χρόνια θυρεοειδίτιδα, διαταραχή του μεταβολισμού των θυρεοειδικών ορμονών (κυρίως υποθυρεοειδισμό) αύξηση του αριθμού των ερυθρών αιμοσφαιρίων

(πολυκυτταραιμία), του αιματοκρίτη και των επιπέδων αιμοσφαιρίνης, αλλεργική κυψελίτιδα, δερματοπάθειες. Η καρκινογόνος δράση του Co, μέχρι σήμερα δεν έχει τεκμηριωθεί [49].

1.2.7.1. Επιδράσεις του σιδήρου (Fe) στα ψάρια

Αν και ο Fe είναι απαραίτητος για τις φυσιολογικές λειτουργίες στα ζώα, μπορεί να είναι επιζήμιος για τους ζωντανούς οργανισμούς σε υψηλότερες συγκεντρώσεις. Έχει παρατηρηθεί ότι επηρέασαν τη διατροφή ανήλικων ψαριών και προκαλούσαν παρατεταμένο στρες και μειωμένη ανάπτυξη. Επίσης υπήρχαν αλλαγές συμπεριφοράς, μείωση του ρυθμού σίτισης, βλάβη στα ερυθροκύτταρα. μειωμένη ανάπτυξη σε προνύμφες και η συσσώρευση σιδήρου στα βράγχια, διατάραξε την ωσμωρύθμιση και την αναπνοή. Η βλάβη στα βράγχια προκαλεί διακοπή της ανταλλαγής διοξειδίου του άνθρακα και οξυγόνου, υπερκαπνία, πλασματική οξέωση και υποξία. Επιπρόσθετα συσσωρεύεται στο ήπαρ και τη σπλήνα [50].

1.2.7.2. Επιδράσεις του Fe στους ανθρώπους από την πρόσληψη ψαριών

Ο οργανισμός δεν διαθέτει αποτελεσματικά μέσα για την αποβολή σιδήρου και έτσι η ρύθμιση της απορρόφησης του διαιτητικού σιδήρου είναι ένα κρίσιμο σημείο στην ομοιόσταση του σιδήρου στο σώμα με συνέπεια κάποιες φορές την τοξικότητα του. Έτσι, μπορεί να έχουμε συσσώρευση σιδήρου στους ιστούς και τα όργανα του σώματος, όταν οι αποθήκες είναι πλήρεις. Για παράδειγμα, τα άτομα με διαταραχές υπερφόρτωσης σιδήρου βρίσκονται σε κίνδυνο να αναπτύξουν τοξικότητα, λόγω των υψηλών αποθεμάτων τους σε σίδηρο. Η αιμοχρωμάτωση είναι μια ασθένεια που προκύπτει από υπερβολικές ποσότητες του σιδήρου στο σώμα. Προοδευτικά, αυτή η υπερβολική ποσότητα προωθεί μια κατάσταση υπερφόρτωσης σιδήρου, τοξική για τα κύτταρα. Έτσι αδένες και όργανα του σώματος επιβαρύνονται με περίσσεια σιδήρου και δεν μπορούν να λειτουργήσουν σωστά [51]. Επίσης το Σύνδρομο Δυσμεταβολικής υπερφόρτωσης σιδήρου. Χαρακτηρίζεται από αυξημένα επίπεδα φερριτίνης ορού με φυσιολογικά ποσοστά κορεσμού τρανσφερρίνης-σιδήρου. Άτομα με αυτό το σύνδρομο πιθανότατα να έχουν αυξημένα ηπατικά ένζυμα που πιθανώς οφείλονται σε λιπώδες ήπαρ [52].

1.2.8.1. Επιδράσεις του νικελίου (Ni) στα ψάρια

Το Ni δεν καθιζάνει στο νερό τόσο γρήγορα όσο άλλα βαρέα μέταλλα και επομένως το καθιστά πιο βιοδιαθέσιμο στους πελαγικούς οργανισμούς. Συσσωρεύεται κυρίως στα βράγχια και η μεταφορά του Ni είναι πολύ αργή από τα βράγχια στο ήπαρ, τους νεφρούς και τους μυϊκούς ιστούς για να μπορέσει να ανιχνευθεί εντός 96 ωρών από την έκθεση αλλά και η ποσότητα Ni στο έντερο θεωρείται αμελητέα. Η πρωταρχική επίδραση του Ni είναι στο αναπνευστικό σύστημα των ψαριών προκαλώντας διόγκωση των βραγχίων καθώς και αύξηση της κατανάλωσης οξυγόνου, εγκεφαλικό επεισόδιο και ταχύπνοια. Προκαλεί οξειδωτικό στρες και επηρεάζει την κινητική δραστηριότητα στα ψάρια, προκαλώντας έτσι υποκινητικότητα [50].

1.2.8.2. Επιδράσεις του Ni στους ανθρώπους από την πρόσληψη ψαριών

Χρόνια έκθεση σε Ni και σε ενώσεις νικελίου έχουν συνδεθεί με αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία των ανθρώπων, συμπεριλαμβανομένης της πνευμονικής ίνωσης, της νεφρικής νόσου, των καρδιαγγειακών παθήσεων και του καρκίνου του αναπνευστικού σωλήνα αλλά και γονιδιατοξικότητα, καρκινογένεση και ανοσοτοξικότητα [53].

1.2.9.1. Επιδράσεις του υδραργύρου (Hg) στα ψάρια

Μετά το περιστατικό στη Μιναμάτα της Ιαπωνίας, το κοινό άρχισε να συνειδητοποιεί όλο και περισσότερο τις αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία που προκαλούνται από ρύπανση υδραργύρου στον ωκεανό. Κατά συνέπεια, υπήρξε σημαντικό ενδιαφέρον για την υγεία των ανθρώπων που τρώνε εκτεθειμένα ψάρια στον υδράργυρο (Hg). Ωστόσο, η τοξικότητα του υδραργύρου στα θαλάσσια ψάρια έχει λάβει πολύ λιγότερη προσοχή. Έρευνες έχουν δείξει ότι η βιοσυσσώρευση υδραργύρου ήταν εξαιρετικά μεταβλητή και η συγκέντρωσή του επηρεάστηκε από συγκεκριμένα φυσιολογικά και οικολογικά χαρακτηριστικά των διαφόρων ειδών ψαριών. Η έκθεση στον υδράργυρο μπορεί να προκαλέσει τερατογόνο δράση, νευροτοξικές επιδράσεις με αποτέλεσμα να προκαλέσουν βλάβη στα κύτταρα, τους ιστούς, τις πρωτεΐνες και τα γονίδια και, τελικά, στην επιβίωση, στην ανάπτυξη και στη συμπεριφορά των θαλάσσιων ψαριών. Ο υδράργυρος στο νερό έχει κυρίως τη μορφή στοιχειακού, δισθενή υδραργύρου, και μεθυλϋδραργύρου. Ο στοιχειώδης υδράργυρος (HgO) βρίσκεται σπάνια στο θαλασσινό νερό λόγω της υψηλής πτητικότητάς του και χαμηλής βιοδιαθεσιμότητας, άρα ο δισθενής ανόργανος υδράργυρος (Hg^+ και Hg^{2+}) και ο οργανικός υδράργυρος

(όπως μεθύλιο, αιθύλιο, και το φαινύλιο) είναι τα κύρια είδη υδραργύρου. Ο υδράργυρος στα ανώτερα στρώματα των ωκεανών έχει τριπλασιαστεί σε σύγκριση με τις προ-ανθρωπογενείς περιβαλλοντικές πιέσεις [54].

1.2.9.2. Επιδράσεις του Hg στους ανθρώπους από την πρόσληψη ψαριών

Η βιοσυσσώρευση οργανικού και δισθενούς ανόργανου υδραργύρου στα θαλάσσια ψάρια μπορεί άμεσα και έμμεσα να θέσουν σε κίνδυνο την υγεία του πληθυσμού· ακόμη και χαμηλές συγκεντρώσεις έκθεσης υδραργύρου σχετίζονται με αναπτυξιακή καθυστέρηση και μαθησιακές δυσκολίες σε έμβρυα, βρέφη και παιδιά ενώ στον ενήλικο πληθυσμό προκαλεί καρδιαγγειακές παθήσεις και παραισθήσεις [54].

2. Συλλογή δεδομένων

Τα συλλεχθέντα δεδομένα φορούν μια χρονική περίοδο σχεδόν 15 ετών και προέρχονται από δημοσιευμένες μελέτες σε διεθνή περιοδικά μέσω βιβλιογραφικών βάσεων και των μηχανών αναζήτησης Scopus, Pubmed, Web of Science, Google Scholar, National Institute of Health και Researchgate. Αφορούν τη βιοσυσσώρευση μεταλλικών στοιχείων όπως κάδμιο (Cd), χαλκός (Cu), σίδηρος (Fe), υδράργυρος (Hg), νικέλιο (Ni), μόλυβδος (Pb), ψευδάργυρος (Zn), αρσενικό (As), μαγνήσιο (Mn), κοβαλτίο (Co), χρώμιο (Cr), αλουμίνιο (Al) σε ψάρια σε μάλακια σε καρκινοειδή, σε εχινόδερμα, κητώδη, σε ερπετά, σε φανερόγαμα (Πίν.1) [55-85], σε ιζήμα πυθμένα [55, 81, 86, 87, 88] και σε στήλη ύδατος [79, 89].

Πίνακας 1. Μελετούμενα είδη ιχθύων, μαλακίων, καρκινοειδών, εχινόδερμων, ερπετών, κητοειδών και φανερόγαμων.

Είδη ιχθύων	Βιβλιογραφικές αναφορές	Είδη ιχθύων	Βιβλιογραφικές αναφορές
<i>Diplodus annularis</i>	55,59	<i>Scorpaena porcus</i>	66,75
<i>Liza aurata</i>	55	<i>Lagocephalus sceleratus</i>	68
<i>Solea vulgaris</i>	60	<i>Merlangius merlangus</i>	70
<i>Sardina pilchardus</i>	56,58,63,73,77,78	<i>Auxis rochei</i>	71
<i>Merluccius merluccius</i>	57,58,59,65,71,73,79,80	<i>Parapenaeus longirostris</i>	73
<i>Dicentrarchus labrax</i>	58,59,65	<i>Mullus spp.</i>	75
<i>Trigla lyra</i>	58	<i>Diplodus spp.</i>	75
<i>Sparus aurata</i>	58,65	<i>Hemiramphus far</i>	78
<i>Scomber scombrus</i>	58	<i>Sardinella aurita</i>	78
<i>Scorpaena scrofa</i>	58	<i>Saurida undosquamis</i>	78
<i>Sprattus sprattus</i>	58	<i>Raja montagui</i>	79
<i>Thunnus thynnus</i>	58	<i>Raja miraletus</i>	79
<i>Sarda sarda</i>	58	<i>Solea solea</i>	79
<i>Trachurus trachurus</i>	58,63,67	<i>Trachurus mediterraneus</i>	79
<i>Boops boops</i>	58,59,67,78	<i>Siganus luridus</i>	82
<i>Conger conger</i>	58,62	<i>Siganus rivulatus</i>	83
<i>Liza saliens</i>	58	Είδη μαλακίων	
<i>Scomber japonicas</i>	58,60,63,71,78	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	59,69
<i>Mullus barbatus</i>	59,64,65,67,70,73,77,78,81	<i>Donax sp.</i>	60
<i>Mullus surmuletus</i>	59,71,73	<i>Ruditapes decussates</i>	76
<i>Pagellus erythrinus</i>	59,79	<i>Ruditapes philippinarum</i>	76
<i>Sarpa salpa</i>	59	<i>Octopus vulgaris</i>	75
<i>Engraulis encrasicolus</i>	59,63,70,77	Είδη καρκινοειδών	
<i>Sphyrna zygaena</i>	59	<i>Squilla mantis</i>	75
<i>Centrophorus granulosus</i>	59	<i>Pachygrapsus marmoratus</i>	75
<i>Chimaera monstrosa</i>	59	Είδη εχινόδερμων	
<i>Galeus melastomus</i>	59	<i>Paracentrotus lividus</i>	75
<i>Muraena helena</i>	59	<i>Holothuria tubulosa</i>	75
<i>Torpedo nobiliana</i>	59	Είδη κητωδών	
<i>Sphyrna sphyraena</i>	59	<i>Tursiops truncatus</i>	72
<i>Sardinella</i>	60	<i>Stenella coeruleoalba</i>	72
<i>Pagellus</i>	60	Είδη ερπετών	
<i>Mugil cephalus</i>	60,74,75,79	<i>Caretta caretta</i>	84
<i>Thunnus alalunga</i>	61	Είδη φανερόγαμων	
		<i>Posidonia oceanica</i>	85

2.2. Δειγματοληψία ιχθύων, καρκινοειδών, μαλακίων, εχινόδερμων και κητωδών

Η προετοιμασία των δειγμάτων και η ανάλυση έγιναν σύμφωνα με τον FAO/WHO (2012) [57] και της Οδηγίας 2001/22/EK [58].

Οι περιοχές από τις οποίες αλιεύτηκαν τα δείγματα είναι λιμάνια (χαρακτηρίζονται από αστικές και βιομηχανικές δραστηριότητες) [55, 70], είτε κοντά σε βιομηχανοποιημένες τοποθεσίες [67], με εισροή γλυκού νερού [66] είτε με εντατικό τουρισμό [57].

Τα είδη ψαριών που αναλύθηκαν, αλιεύτηκαν είτε αγοράστηκαν από εγκεκριμένες ιχθυαγορές με τυχαία δειγματοληψία, με στόχο την επίτευξη αντιπροσωπευτικότητας [58, 65, 71] ή από αλιευτικά σκάφη [55, 77] είτε αλιεύθηκαν από επαγγελματίες ψαράδες [56,57] είτε από δύτες [75] από χώρες της Μεσογείου όπως η Τυνησία [55], η Αλγερία [56, 57], η Κροατία [58, 59], η Αίγυπτος [60], η Ελλάδα [61], το Μαρόκο [62, 63], η Αλβανία [64,65], η Γαλλία [66], η Τουρκία [67-70] η Ισπανία [71], το Ισραήλ [72], η Ιταλία [73-77], η Λιβύη [78], το Μαυροβούνιο [79-81] και η Συρία [82, 83].

Τα ψάρια που συλλέχθηκαν αποθηκεύτηκαν σε παγωμένες πλαστικές κούτες από πολυαιθυλένιο και στη συνέχεια μεταφέρθηκαν σε εξειδικευμένο εργαστήριο [68] για περαιτέρω ανάλυση όπως ταξινόμηση, μέτρηση μορφομετρικών χαρακτηριστικών (βάρος και συνολικό μήκος) [65], προσδιορισμός φύλου και ηλικίας [66].

Τα δείγματα διατηρήθηκαν κατεψυγμένα στους -18°C έως -25°C μέχρι την ανατομία [5,60,63,64,65,66,68,70,82] ή διατηρήθηκαν δροσερά (μεταξύ $4-10^{\circ}\text{C}$) και υποβλήθηκαν σε επεξεργασία την ίδια μέρα [62,81] .

2.2.1. Προετοιμασία και ανάλυση δειγμάτων ιχθύων, καρκινοειδών, μαλακίων, εχινόδερμων και κητωδών

Πραγματοποιήθηκαν ανατομές σε πάγκο εργασίας από γυαλί καθαρισμένο με οξύ (10% HCl), φορώντας γάντια νιτρίλιου μίας χρήσης χωρίς πούδρα. Όλα τα όργανα καθαρίστηκαν με 10% HCl, ξεπλύθηκαν με νερό Milli-Q και στέγνωσαν στους 100°C για 2 ώρες [66].

Ιστοί από μυς [55-83], συκώτι [59, 63, 67, 78, 79, 83], βράγχια [59, 67, 72, 78], δέρμα [72, 77, 78], εγκέφαλο [72,79], γονάδες [75], οστά [78] νεφρό και ουροδόχο κύστη [72] αφαιρέθηκαν είτε με σκεύη από ανοξείδωτο χάλυβα [55, 57] είτε από κεραμικό [63], ζυγίστηκαν, τοποθετήθηκαν σε πλαστικά μικρά κουτιά (αποστειρωμένα, με ετικέτα και κωδικοποιημένα) και στη συνέχεια **λυοφιλοποιήθηκαν** (αποξηράνθηκαν) στην κατάψυξη σε λυοφιλιωτή προκειμένου να σταματήσει κάθε χημικός ή βιολογικός μετασχηματισμός [55] είτε στους -55°C για 72 ώρες [63] ή στους -44°C για 48 ώρες είτε στους 80°C για 3 ημέρες [55] ή στους 90°C για 24 ώρες σε φούρνο [57] και προετοιμάστηκαν για τη διαδικασία της **πέψης**. Ένα ομογενοποιημένο δείγμα έως 2 gr από τους ιστούς τοποθετήθηκε σε σωλήνα πέψης 20 ml και προστέθηκαν 5 ml νιτρικού οξέος HNO_3 (65 %) υψηλής καθαρότητας (Merck). Στη συνέχεια, τα δείγματα θερμάνθηκαν και διατηρήθηκαν στους 60°C για 7 ημέρες μέχρι να διαλυθούν πλήρως. Μετά την πέψη, τα δείγματα διηθήθηκαν σε διηθητικό χαρτί. Το χωνεμένο τμήμα στη συνέχεια αραιώθηκε σε τελικό όγκο 20 ml μέχρι το διάλυμα να γίνει διαυγές. Πραγματοποιήθηκε η πέψη του τυφλού δείγματος με τον ίδιο τρόπο. Όλα τα μέταλλα προσδιορίστηκαν με υδατικά πρότυπα. Τα χωνεμένα δείγματα αναλύθηκαν με τρία αντίγραφα για κάθε μέταλλο [55-83].

Προκειμένου να διασφαλιστεί η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων, χρησιμοποιήθηκαν αρκετοί εσωτερικοί ποιοτικοί έλεγχοι (IQC). Τα δεδομένα θεωρήθηκαν έγκυρα όταν όλα τα αποδεκτά κριτήρια ικανοποιήθηκαν. Τα IQC περιλάμβαναν καμπύλη βαθμονόμησης, τυφλά και έλεγχο ορίων ποσοτικοποίησης (LOQ), εσωτερικά πρότυπα, κορυφές, πιστοποιημένα υλικά αναφοράς (CRM) όπως MA-A-2/TM [57], DORM-2 [60, 69, 70], DOLT-4 και DORM-2 -NRCC [66, 72], DOLT-2 [70], TORT-2 [69, 73, 75], CRM 463 [71, 80] και ERMI-CE278 [71], NIST [72, 75] και DOLT-2 [72], DORM-2 [74], και διπλότυπα [56].

Προκειμένου να παρακολουθείται η συμμόρφωση του εμπορικού κρέατος ψαριών με βάση τους Κανονισμούς μέγιστων ορίων σε βαρέα μέταλλα, απαιτούνται ακριβείς αναλυτικές μέθοδοι και αποτελεσματικοί αναλυτικοί έλεγχοι. Ένας αριθμός μεθόδων που περιλαμβάνουν π.χ. τον προσδιορισμό Hg με Direct Mercury Analyzer (DMA), ατομική φασματομετρία φθορισμού (AFS), διάφορες μορφές ατομικής απορρόφησης φασματομετρία (AAS) όπως FAAS, CV-AAS, επαγωγικά συζευγμένα ατομική

εκπομπή πλάσματος φασματομετρία (ICP-AES) και επαγωγικά συζευγμένη μάζα πλάσματος φασματομετρία (ICP-MS), έχουν αναπτυχθεί για τη μέτρηση του συνόλου των βαρέων μετάλλων στα θαλασσινά και σήμερα χρησιμοποιούνται ευρέως. Ο διαχωρισμός αυτός και οι τεχνικές ανίχνευσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διαφορετικούς συνδυασμούς με την επιλογή της συγκεκριμένης τεχνικής ανάλογα με τις προτεραιότητες και τις απαιτήσεις, καθώς κάθε τεχνική έχει τα δικά της πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Τα βήματα πρέπει να προγραμματιστούν σωστά από την προετοιμασία του δείγματος έως το διαχωρισμό και την ανίχνευση προκειμένου να διασφαλιστεί ότι όλα τα βαρέα μέταλλα στα δείγματα που αναλύθηκαν παραμένουν στην αρχική τους μορφή και κανένα δεν χάνεται ή δεν αλλάζει κατά τη διάρκεια της διαδικασίας όπως π.χ ο Hg.

2.3. Δειγματοληψία ερπετών

Οι *Caretta caretta* συλλέχθηκαν από διαφορετικούς λόγους όπως ψάρεμα με δίχτυα, τραυματισμοί από σκάφοι, υποσιτισμός, δερματικές παθήσεις, κατάποση θαλάσσιων απορριμμάτων [84].

2.3.1. Προετοιμασία και ανάλυση δειγμάτων ερπετών

Δείγματα απόξεσης πλακών από το καβούκι αφαιρέθηκαν προσεκτικά χρησιμοποιώντας νυστέρι μιας χρήσης με μια πλαστική λαβή και μια λεπίδα από ανοξείδωτο χάλυβα. Ελήφθη μόνο η πιο επιφανειακή κερατινώδης στιβάδα χωρίς να διεισδύσει στη διεπιφάνεια κερατινικού στρώματος-οστού. Τα ξύσματα που ελήφθησαν από το καβούκι καταψύχθηκαν σε μια σακούλα Whirl-pak και αποθηκεύτηκαν σε υγρό άζωτο και στους -20 °C. Υποδείγματα απόξεσης από το καβούκι λυοφιλοποιήθηκαν σε ξηραντήρα ψύξης, ομογενοποιήθηκαν και χωνεύτηκαν με HNO₃ και H₂O₂ σε αναλογία 4:1 μέσα σε δοχεία τεφλόν σε σύστημα υψηλής πίεσης μπλοκ. Τα χωνευμένα δείγματα μεταφέρθηκαν σε πολυαιθυλένια δοχεία και αραιώθηκαν έως 10 ml με υπερκαθαρό νερό.

Συγκεντρώσεις μετάλλων σε δείγματα προσδιορίστηκαν με Φασματομετρίας Ατομικής Εκπομπής με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα ICP-AES ICP/AES για Zn, Fe, Mn και φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη (FGAAS) (Pb, Cd) και ανίχνευση συστήματος ροής υδραργύρου (Hg) (FIMS).

Η μέθοδος χρησιμοποιήθηκαν προσθήκες και παρασκευάστηκαν πρότυπα με σειριακή αραιώση από εμπορικά στοκ διαλύματα εντός του γραμμικού εύρους των αντίστοιχων μετάλλων. Ως μέρος των διαδικασιών διασφάλισης ποιότητας και ποιοτικού ελέγχου (QA/QC), τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν βαθμού προ-ανάλυσης και η ακρίβεια αναλυτικής διαδικασίας ελέγχθηκε με ταυτόχρονη λειτουργία τυφλών και με ανάλυση πιστοποιημένων υλικών αναφοράς: συκώτι βοοειδών 1577b και Dorm-2 (Οττάβα, Καναδάς) [84].

2.4. Δειγματοληψία φανερόγαμων

Τα δείγματα από φύλλα, ριζώματα και ρίζες συλλέχθηκαν από δύοτες και ξεπλύθηκαν καλά με θαλασσινό νερό, αποθηκεύτηκαν σε σακούλες πολυαιθυλενίου και κατεψύχθηκαν [85, 90].

2.4.1. Προετοιμασία και ανάλυση δειγμάτων φανερόγαμων

Στο εργαστήριο αφαιρέθηκαν τα έλυτρα φύλλων και επίφυτα από τα ριζώματα. Μετά το ξέπλυμα με υπερκαθαρό νερό για να αφαιρεθεί το ίζημα. Οι ιστοί λυοφιλοποιήθηκαν στους 60°C για 24 ώρες και ζυγίστηκαν, χωνεύτηκαν σε δοχεία τεφλόν υψηλής πίεσης χρησιμοποιώντας μείγμα από οξέα υψηλής καθαρότητας (suprapur, Merck) HNO_3^- (67%) + HCl (13%) + υπερκαθαρό νερό (20%). Τα χωνεμένα δείγματα μεταφέρθηκαν σε οξύ καθαρισμένους σωλήνες πολυπροπυλενίου και αραιώθηκαν 1:4 (v/v) με υπερκαθαρό νερό.

Η ανάλυση συγκεντρώσεων των Cd, Cu, Pb, και Zn πραγματοποιήθηκε με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα οπτική φασματοσκοπία εκπομπής (ICP-OES). Διασφάλιση ποιότητας και ποιότητας ελέγχου αξιολογήθηκαν χρησιμοποιώντας αντίγραφα, τυφλά δείγματα, πρότυπο βαθμονόμησης και τυπικά υλικά αναφοράς. Η επαναληψιμότητα και η ακρίβεια της μεθόδου ελέγχθηκε χρησιμοποιώντας τυπικά υλικά αναφοράς: BCR 060 (*Lagarosiphon major*) [85,90].

2.5. Δειγματοληψία ιζήματος

Οι τοποθεσίες δειγματοληψίας περιλαμβάνουν βιομηχανικές ζώνες και αστικούς οικισμούς [87]. Δειγματοληψία ιζημάτων λήφθηκαν με βαθυκόρηση λάσπης [55].

Τοποθετήθηκαν σε κουτιά από πολυπροπυλένιο και αποθηκεύτηκαν στους 4 °C μέχρι τη μεταφορά στο εργαστήριο [87].

2.5.1. Προετοιμασία και ανάλυση δειγμάτων ιζήματος

Στο εργαστήριο, τα δείγματα λυοφιλοποιήθηκαν από 40°C έως 60°C για 48 h. Στη συνέχεια, τα λυοφιλοποιημένα δείγματα κοσκινίστηκαν με κόσκινο. Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων το ίζημα χωνεύτηκε από 180 έως 248 °C σε φούρνο μικροκυμάτων για 4 ώρες ή στους -40 °C για 48 ώρες σε λυοφιλοποιητή [81] τοποθετήθηκε σε δοχεία τεφλόν με μίγμα πυκνού χρησιμοποιώντας διάλυμα που αποτελείται από νιτρικό οξύ (HNO_3), υδροχλωρικό οξύ (HCl) και φθορικό οξύ (HF) σε αναλογία 5:2:1 (HNO_3 : HCl : HF) [87] ή νιτρικό οξύ (HNO_3), υπεροξείδιο του υδρογόνου H_2O_2 και φθορικό οξύ (HF) σε αναλογία 5:2:2 [81] ή HCl : HNO_3 : H_2O_2 : HF σε αναλογία 3:4:1:0,5. Μετά την πέψη με ψύξη, τα δείγματα διαλύθηκαν πλήρως (σύνολο πέψη) αραιώθηκαν με 3% HNO_3 σε 10 ml για περαιτέρω ανάλυση [86]. Η πέψη με μικροκύματα πραγματοποιήθηκε σε δύο βήματα, το πρώτο με αυτά τα αντιδραστήρια και το δεύτερο μετά την προσθήκη H_3BO_3 . Τα δείγματα που υπέστησαν πέψη αραιώθηκαν χρησιμοποιώντας νερό Milli-Q και για κάθε παρτίδα ανάλυσης παρασκευάστηκαν δύο τυφλά προϊόντα πέψης με τον ίδιο τρόπο [81].

Τα ανοργανοποιημένα δείγματα αναλύθηκαν για περιεκτικότητα σε Pb, Hg, Cu και Zn χρησιμοποιώντας φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης παραγωγής ατμών φλόγας και υδριδίου (F-AAS, HVG-AAS) [81]. Επίσης τελικό προσδιορισμό των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων διεξήχθη χρησιμοποιώντας Φασματομετρία ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) για στοιχεία όπως Fe, V, Mn, Ni, Cu, Zn, Pb, Cr, Co, Cd [86]. Επιπρόσθετα Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα ICP-AES για στοιχεία όπως Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Zn, Fe, Ni και Mn [87]. Τέλος χρησιμοποιήθηκε και Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS) για Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Pb, Co και Cd [88]. Τα ληφθέντα αποτελέσματα των ερευνηθέντων στοιχείων στα ιζήματα εκφράζονται σε mg/kg ξηρού βάρους δείγματος (dw). Η ακρίβεια της αναλυτικής διαδικασίας ελέγχθηκε χρησιμοποιώντας το πιστοποιημένο υλικό αναφοράς, IAEA 158 (Marine sediment), το οποίο επίσης χωνεύτηκε και αναλύθηκε μαζί με τα δείγματα. Τα ποσοστά ανάκτησης για τα βαρέα μέταλλα στο πρότυπο υλικό αναφοράς ήταν μεταξύ

86 και 106 %. Προκειμένου να προσδιοριστεί η ακρίβεια των αναλυτικών μεθόδων, τα δείγματα παρασκευάστηκαν και αναλύθηκαν εις τριπλούν [81].

2.6. Δειγματοληψία στήλης ύδατος

Η δειγματοληψία έγινε επί του σκάφους και τα δείγματα θαλασσινού νερού συλλέχθηκαν χρησιμοποιώντας πολυανθρακικά μπουκάλια. Τα μπουκάλια ήταν ανοιχτά κάτω από την επιφάνεια του νερού για να αποφευχθεί η δειγματοληψία της επιφανειακής μικροστοιβάδα. Πλύθηκαν εκτενώς με 1 M υδροχλωρικό οξύ (HCl) και νερό Milli-Q πριν από τη χρήση για να αποφευχθεί η μόλυνση των φιαλών, ξεπλύθηκαν τρεις φορές με το αντίστοιχο δείγμα πριν την πλήρωση [89].

2.6.1. Προετοιμασία και ανάλυση δειγμάτων στήλης ύδατος

Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε κρύες και σκοτεινές συνθήκες μετά τη συλλογή. Έπειτα διηθήθηκαν υπό διήθηση κενού με φίλτρο πορώδους 0,2 μm και υπέστησαν επίθεση με οξύ. Το τυφλό δείγμα χρησιμοποιείται για την ανάλυση των διαφορετικών βαρέων μετάλλων και αποτελείται από 100 ml νερού και 2 ή 3 σταγόνες HCl. Τα βαρέα μέταλλα Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Mn, και Zn [88] αναλύθηκαν με τη βοήθεια της Φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης φλόγας (AAS) [78, 88]. Τα πιστοποιημένα πρότυπα ήταν Lead AA standard $1,000 \pm 5 \mu\text{g ml}^{-1}$ in 2 % HNO_3 , Iron AA standard $1,000 \pm 5 \mu\text{g ml}^{-1}$ in 2 % HCl, Chromium standard $1,000 \pm 5 \mu\text{g ml}^{-1}$ in 2 % HCl ενώ για τα υπόλοιπα μέταλλα δεν καθορίστηκαν [89].

2.7. Εκτίμηση πιθανού οικολογικού κινδύνου

Η ποιότητα των ψαριών αντικαθιστά μια πρόκληση όχι μόνο από μικροβιολογική άποψη αλλά και για την παρουσία βαρέων μετάλλων που τείνει να βιοσυσσωρεύεται στον ιστό των ψαριών. Η αναλυτική αξιολόγηση της παρουσίας βαρέων μετάλλων στον μυϊκό ιστό είναι σημαντική γιατί αντιπροσωπεύει το βρώσιμο μέρος του προϊόντος που χρησιμοποιείται για κατανάλωση και μπορεί να χρησιμεύσει ως παράγοντας κινδύνου για την υγεία των καταναλωτών. Ως εκ τούτου, η περιοδική έρευνα για την παρουσία των βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον και στον ιστό των ψαριών είναι ιδιαίτερα σημαντική για την προστασία της ανθρώπινης υγείας (EC, 2008).

2.7.1. Αξιολόγηση των κινδύνων για την υγεία που συνδέονται με την κατανάλωση ιχθύων (Target hazard quotient - THQ)

Το THQ είναι η αναλογία ενός επιπέδου έκθεσης μιας μεμονωμένης ουσίας προς μία καθορισμένη χρονική περίοδο σε δόση αναφοράς (RfD) γι' αυτή την ουσία που προέρχεται από παρόμοια περίοδο έκθεσης (USEPA Environmental Protection Agency, 2000). Το THQ υπολογίστηκε σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$THQ = \frac{EFr \times EDtot \times FIR \times C}{RfDo \times BWa \times ATn} \times 10^{-3}$$

Το THQ είναι ο κίνδυνος που σχετίζεται με ένα μόνο στοιχείο,

Το EFr είναι η συχνότητα έκθεσης (ορίζεται σε 365 ημέρες/έτος),

Το EDtot είναι η διάρκεια της έκθεσης (76 χρόνια) που ισοδυναμεί με το προσδόκιμο ζωής στη γέννα,

Το Wfood είναι το ποσοστό πρόσληψης ψαριών στην Αλγερία (12 g/άτομο/ημέρα) (MADRP 2016),

Ci είναι η συγκέντρωση του μεταλλικού στοιχείου στο δείγμα (μg/g ww),

Το RfDo είναι η από του στόματος δόση αναφοράς: (USEPA Environmental Protection Πρακτορείο, 2000),

Το Bw είναι το μέσο σωματικό βάρος (75 kg για ενήλικες) (Abbes, 2017),

Το ATn είναι ο μέσος χρόνος έκθεσης για μη καρκινογόνες ουσίες (365 ημέρες / έτος × 76 έτη),

Αφού υπολογιστεί αυτή η αναλογία, μπορεί να προκύψουν διάφορα σενάρια:

-THQ < 1,0 υποδηλώνει ότι η καθημερινή έκθεση δεν προκαλεί ανεπιθύμητες επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία κατά τη διάρκεια της ζωής,

-THQ ≥ 1,0 υποδεικνύει πιθανές παρενέργειες.

Για να εκτιμηθεί ο κίνδυνος των όλων των μετάλλων μαζί, το ολικό THQ (TTHQ) υπολογίστηκε προσθέτοντας το THQ για κάθε στοιχείο που μετρήθηκε σύμφωνα με τον τύπο:

$$TTHQ = THQ(\text{toxicant1}) + (\text{toxicant2}) +(\text{toxicant n})$$

2.7.2. Ίζημα

Η μεθοδολογία για την αξιολόγηση της οικολογίας κινδύνους για τον έλεγχο της υδάτινης ρύπανσης αναπτύχθηκε με βάση την υπόθεση ότι η ευαισθησία του υδρόβιου σύστημα εξαρτάται από την παραγωγικότητά του. Ο δείκτης κινδύνου

οικολογικού δυναμικού (potential ecological risk index-PERI) εισήχθη για την αξιολόγηση του βαθμού ρύπανσης από βαρέα μέταλλα στα ιζήματα, ανάλογα με την τοξικότητα των βαρέων μετάλλων και την απόκριση του περιβάλλοντος.

Το EF μπορεί να αντανakλά μόνο την επιρροή των ανθρώπινων δραστηριοτήτων σχετικά με τον εμπλουτισμό ενός μόνο βαρέως μετάλλου και δεν εξετάζουν τη βιοδιαθεσιμότητα ή τις συνδυασμένες επιδράσεις των βαρέων μετάλλων. Το PERI εφαρμόστηκε για την περαιτέρω αξιολόγηση του οικολογικού κινδύνου από βαρέα μέταλλα σε επιφανειακά ιζήματα. PERI και λήφθηκε υπόψη η τοξικολογία του βαρέων μετάλλων και απεικονίστηκε ο πιθανός οικολογικός κίνδυνος που προκαλούνται από τα συνολικά επίπεδα μόλυνσης. Το PERI υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τον ακόλουθο τύπο:

$$PERI = \sum E_r$$

$$E_r = CF \times T_r$$

$$CF = C_s / C_n$$

[55]

όπου το PERI υπολογίζεται ως το άθροισμα όλων των παραγόντων κινδύνου για βαρέα μέταλλα στα ιζήματα, το E_r είναι το μονώνυμο παράγοντα κινδύνου οικολογικού δυναμικού (potential ecological risk factor) (C_s/C_n) είναι ο παράγοντας μόλυνσης (CF) ορίζεται ως ο λόγος της μετρούμενης συγκέντρωσης στο ίζημα στην τιμή υποβάθρου και το T_r είναι ο παράγοντας τοξικής απόκρισης του στοιχείου i (που αντανakλά τα επίπεδα της τοξικότητά του και την ευαισθησία του βιοοργανισμού σε αυτόν). Ο πιθανός οικολογικός κίνδυνος για έναν μόνο ρυθμιστή (E_r) ακολουθεί η κατάταξη με:

χαμηλό κίνδυνο ($E_r < 40$),

μέτριο ($40 \leq E_r < 80$), σημαντικό ($80 \leq E_r < 160$),

υψηλό ($160 \leq E_r < 320$) και

πολύ υψηλό ($E_r \geq 320$).

Το PERI είναι ο ολικός δείκτης κινδύνου οικολογικού δυναμικού βαρέων μετάλλων και αντιπροσωπεύει την ευαισθησία διαφόρων βιολογικών κοινοτήτων σε τοξικές ουσίες και ακολουθεί η ορολογία:

χαμηλός οικολογικός κίνδυνος για όλους τους παράγοντες ($PERI < 95$),

μέτριος ($95 \leq \text{PERI} < 190$),
σημαντικός ($190 \leq \text{PERI} < 380$) και
πολύ υψηλό ($\text{PERI} \geq 380$) [55]

2.7.3. Ύδατα

Ο Δείκτης Ρύπανσης Μετάλλων (MPI) αντιπροσωπεύει τη σύνθετη επίδραση όλων των μετάλλων στην ποιότητα του νερού [50]. Αντιπροσωπεύει το άθροισμα της αναλογίας μεταξύ της συγκέντρωσης των αναλυόμενων μετάλλων και των αντίστοιχων μέγιστων επιτρεπόμενων συγκεντρώσεων (MAC)

$$MPI = \sum_{i=1}^n \frac{Ci}{(MAC)_i}$$

όπου η συγκέντρωση του μετάλλου «i»: MAC = Μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις.

Η ποιότητα του νερού κατηγοριοποιείται σε έξι διαφορετικές τάξεις ανάλογα με το βαθμό της ανθρωπογενούς εισροής μετάλλων σε διάφορες περιόδους της δειγματοληψίας. Όταν

$MPI < 0,3$ πολύ φτωχό (Κλάση I),

$MPI = 0,3-1,0$ κακή (Κλάση II),

$MPI = 1,0-2,0$ ελαφρώς επηρεασμένη (Κατηγορία III) και

$MPI = 2,0-4,0$ μετρίως επηρεασμένα (Κατηγορία IV),

$MPI = 4,0-6,0$ επηρεάζεται έντονα (Κλάση V) και

$MPI > 6,0$ είναι σοβαρά επηρεάζονται (Κλάση VI) [50].

3. Τεχνικές ανάλυσης

3.1. Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης-Atomic Absorption Spectrometry (AAS)

Ο Alan Walsh, ένας φυσικός στις αρχές της δεκαετίας του 1950 του εμφανίστηκε στο μυαλό μια ιδέα που θα έλυνε ένα τεράστιο παζλ στην αναλυτική χημεία: πώς να μετρήσει με ακρίβεια μικρές συγκεντρώσεις μεταλλικών στοιχείων με φασματοσκοπία. Η συνήθης διαδικασία στη φασματοσκοπία ήταν η εξάτμιση ενός στοιχείου και η μέτρηση των φασμάτων εκπομπής, αλλά αυτή η τεχνική ήταν λανθασμένη και παρήγαγε ανακριβή αποτελέσματα. Ο Walsh αποφάσισε να μετρήσει την απορρόφηση, όχι την εκπομπή. Του πήρε αρκετά χρόνια για να πείσει τους κατασκευαστές να χρησιμοποιήσουν φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS) για την ανίχνευση μετάλλων, αλλά τελικά τα κατάφερε. Σήμερα, τα περισσότερα αναλυτικά εργαστήρια διαθέτουν τουλάχιστον ένα φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης. Η AAS είναι μια αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης ατόμων/iónτων μετάλλου σε ένα δείγμα. Τα μέταλλα αποτελούν περίπου το 75% των χημικών στοιχείων της γης. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η περιεκτικότητα σε μέταλλο σε ένα υλικό είναι επιθυμητή, αλλά τα μέταλλα μπορεί επίσης να είναι μολυσματικά (δηλητήρια). Επομένως, η μέτρηση της περιεκτικότητας σε μέταλλα είναι κρίσιμη σε πολλές διαφορετικές εφαρμογές όπως στον ποιοτικό έλεγχο, στις τοξικολογικές και στις περιβαλλοντικές δοκιμές. Οι βασικές αρχές του AAS μπορούν να εκφραστούν ως εξής: όλα τα άτομα ή τα ίοντα μπορούν να απορροφήσουν φως σε συγκεκριμένα, μοναδικά μήκη κύματος. Όταν ένα δείγμα που περιέχει χαλκό (Cu) και νικέλιο (Ni), για παράδειγμα, εκτίθεται στο φως στο χαρακτηριστικό μήκος κύματος του Cu, τότε μόνο τα άτομα ή τα ίοντα Cu θα απορροφήσουν αυτό το φως. Η ποσότητα του φωτός που απορροφάται σε αυτό το μήκος κύματος είναι ευθέως ανάλογη με τη συγκέντρωση των απορροφητικών ιόντων ή ατόμων. Τα ηλεκτρόνια μέσα σε ένα άτομο υπάρχουν σε διάφορα ενεργειακά επίπεδα. Όταν το άτομο εκτίθεται στο δικό του μοναδικό μήκος κύματος, μπορεί να απορροφήσει την ενέργεια (φωτόνια) και τα ηλεκτρόνια μετακινούνται από μια θεμελιώδη κατάσταση σε διεγερμένες καταστάσεις. Η ακτινοβολούμενη ενέργεια που απορροφάται από τα ηλεκτρόνια σχετίζεται άμεσα με τη μετάβαση που συμβαίνει κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας. Επιπλέον, δεδομένου ότι η ηλεκτρονική δομή κάθε στοιχείου είναι μοναδική, η ακτινοβολία που απορροφάται

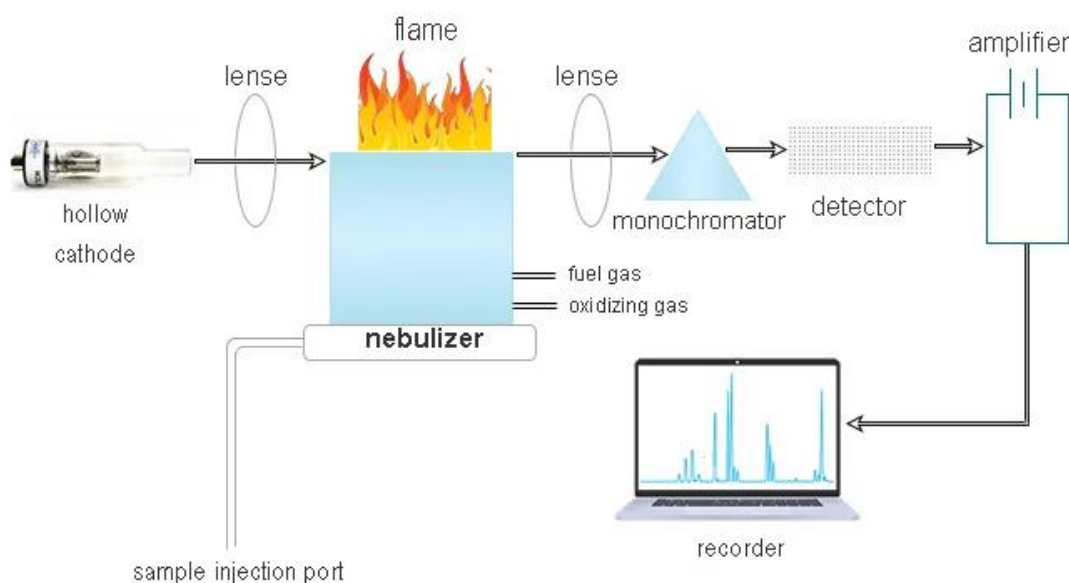
αντιπροσωπεύει μια μοναδική ιδιότητα κάθε μεμονωμένου στοιχείου και μπορεί να μετρηθεί. Ένα φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης χρησιμοποιεί αυτές τις βασικές αρχές και τις εφαρμόζει σε πρακτική ποσοτική ανάλυση. Ένα τυπικό φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης αποτελείται από τέσσερα κύρια στοιχεία: την πηγή φωτός, το σύστημα ψεκασμού, το μονοχρωματικό και το σύστημα ανίχνευσης (Σχ. 1). Σε ένα τυπικό πείραμα, το δείγμα, είτε υγρό είτε στερεό, ψεκάζεται είτε σε φλόγα είτε σε κλίβανο γραφίτη. Στη συνέχεια, τα ελεύθερα άτομα εκτίθενται στο φως, που συνήθως παράγεται από έναν λαμπτήρα κοίλης καθόδου, και υφίστανται ηλεκτρονικές μεταβάσεις από τη θεμελιώδη κατάσταση σε διεγερμένες ηλεκτρονικές καταστάσεις. Το φως που παράγεται από τη λάμπα εκπέμπεται από διεγερμένα άτομα του ίδιου στοιχείου που πρόκειται να προσδιοριστεί, επομένως η ενέργεια ακτινοβολίας αντιστοιχεί άμεσα στο μήκος κύματος που απορροφάται από το ψεκασμένο δείγμα. Μεταξύ του δείγματος και του ανιχνευτή τοποθετείται ένας μονόχρωμος για τη μείωση της παρεμβολής στο φόντο. Από εδώ, ο ανιχνευτής μετρά την ένταση της δέσμης φωτός και τη μετατρέπει σε δεδομένα απορρόφησης. Ενώ τα στερεά δείγματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για AAS, αυτή η ανάλυση συνήθως περιορίζεται στους ακριβότερους κλιβάνους γραφίτη όπου το δείγμα μπορεί να θερμανθεί με ελεγχόμενη ηλεκτρική θέρμανση σε αντίθεση με την άμεση φλόγα. Επίσης, το AAS συνήθως χρησιμοποιείται μόνο για την ανάλυση ατόμων μετάλλων. Ο κύριος λόγος για αυτό είναι ότι τα μέταλλα έχουν στενές, φωτεινές και σαφείς γραμμές εκπομπής και απορρόφησης. Η ερμηνεία των αποτελεσμάτων στο AAS είναι αρκετά απλή και ακολουθεί τον νόμο του Beer, δηλαδή ότι η απορρόφηση είναι ευθέως ανάλογη με τη συγκέντρωση. Αυτό σημαίνει ότι η συγκέντρωση της αναλυόμενης ουσίας συσχετίζεται με την ηλεκτρική έξοδο που λαμβάνεται από τον ανιχνευτή. Ένας από τους τρόπους προσδιορισμού της άγνωστης συγκέντρωσης μιας αναλυόμενης ουσίας είναι η χρήση πολλών διαλυμάτων γνωστών συγκεντρώσεων για τη βαθμονόμηση του οργάνου. Η καμπύλη δείχνει την ακτινοβολία (απορρόφηση) έναντι της συγκέντρωσης και μόλις μετρηθεί το δείγμα, η τιμή συγκέντρωσης θα μπορούσε να ληφθεί από την καμπύλη βαθμονόμησης.

Οι τρεις κύριοι τομείς της ατομικής φασματομετρίας που έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιούνται ευρέως στην αναλυτική χημεία είναι:

- Η Φασματομετρία **Ατομικής Απορρόφησης** (Atomic Absorption Spectrometry-AAS)

- Η Φασματομετρία **Ατομικής Εκπομπής** (Atomic Emission Spectrometry-AES)
- Η Φασματομετρία **Ατομικού Φθορισμού** (Atomic Fluorescence Spectrometry-AAF),

που είναι πολύ περιορισμένη λόγω της πολύ μικρής έντασης της ακτινοβολίας που προκύπτει από τον ατομικό φθορισμό, με αποτέλεσμα να απαιτούνται πηγές διέγερσης υψηλής έντασης πχ λέιζερ που όμως κοστίζουν ακριβά, έτσι η AAF είναι οικονομικά μη συμφέρουσα για αναλύσεις ρουτίνας και δεν παρουσιάζει πλεονεκτήματα έναντι των AAS και AES.



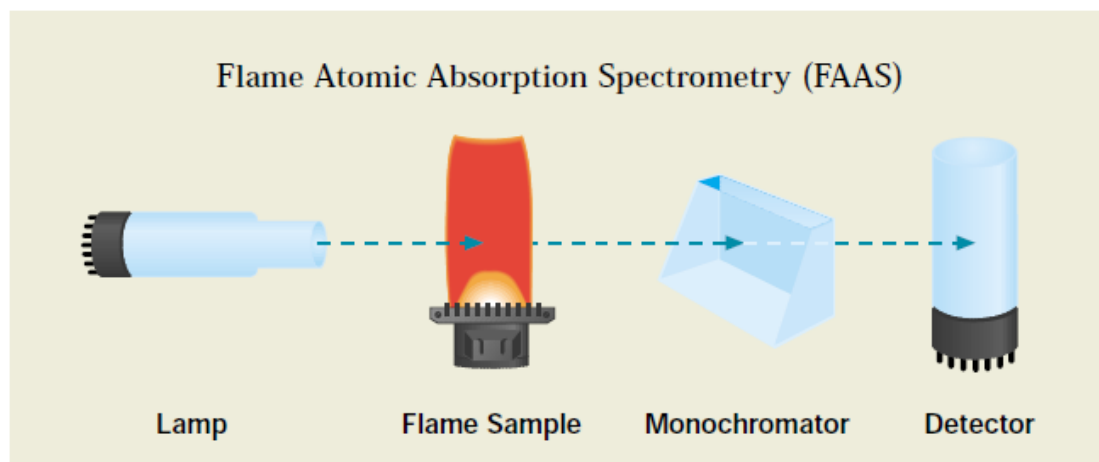
Σχήμα. 1 Σχηματική απεικόνιση της Φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης (AAS) (πηγή: www.priyamstudycentre.com)

Τα πλεονεκτήματα της AAS είναι το χαμηλό κόστος ανά ανάλυση, η ευκολία στη λειτουργία, η υψηλή ευαισθησία (έως ανίχνευση ppb), η υψηλή ακρίβεια, κυρίως χωρίς παρεμβολές μεταξύ στοιχείων, η ευρεία εφαρμογή σε πολλούς κλάδους, ενώ οι περιορισμοί είναι ότι δεν μπορεί να ανιχνεύσει μη μέταλλα, ο νέος εξοπλισμός είναι αρκετά ακριβός, είναι περισσότερο προσανατολισμένη στην ανάλυση υγρών και το δείγμα καταστρέφεται [90].

3.2. Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης φλόγας (FAAS)

Η ποσότητα της φωτεινής ενέργειας που απορροφάται σε αυτό το μήκος κύματος θα αυξάνεται όσο αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων του επιλεγμένου στοιχείου στη φωτεινή διαδρομή. Η σχέση μεταξύ της ποσότητας του φωτός που απορροφάται και της συγκέντρωσης των αναλυτών που υπάρχουν σε γνωστά πρότυπα μπορούν να

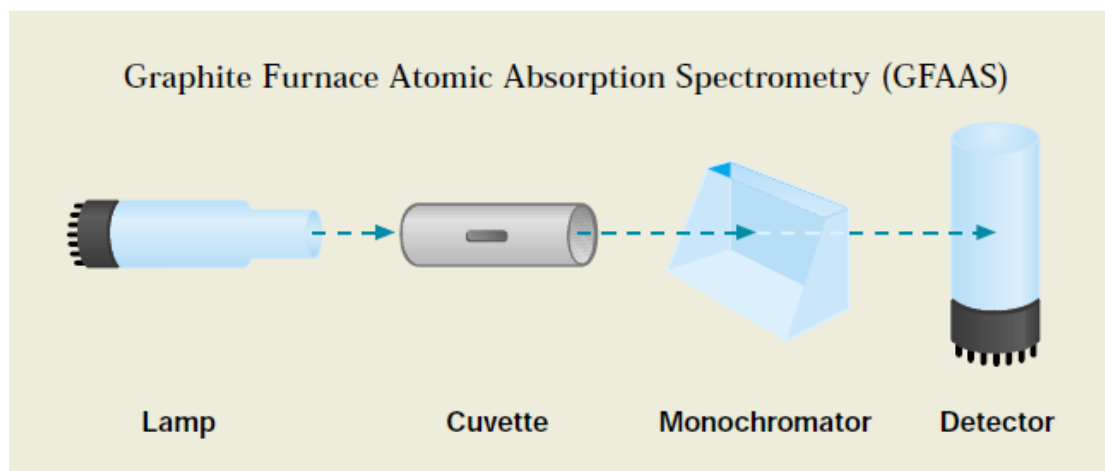
χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό άγνωστων συγκεντρώσεων δείγματος μετρώντας την ποσότητα του φωτός που απορροφούν. Η εκτέλεση φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης απαιτεί μία αρχική πηγή φωτός, μια πηγή ατόμου, ένας μονοχρωμάτορας για την απομόνωση του συγκεκριμένου μήκους κύματος φωτός που θα μετρηθεί, ένας ανιχνευτής για τη μέτρηση του φωτός με ακρίβεια και σύστημα αναφοράς για την εμφάνιση των αποτελεσμάτων (Σχ. 2). Η πηγή φωτός που χρησιμοποιείται συνήθως είναι μια λυχνία κοίλης καθόδου (HCL) ή μία λυχνία εκκένωσης χωρίς ηλεκτρόδιο (EDL). Γενικά, διαφορετική λυχνία χρησιμοποιείται για κάθε στοιχείο που πρέπει να προσδιοριστεί, αν και σε ορισμένες περιπτώσεις μερικά στοιχεία μπορούν να συνδυαστούν σε μια λάμπα πολλαπλών στοιχείων. Στο παρελθόν, χρησιμοποιήθηκαν σωλήνες φωτοπολλαπλασιαστή ως ανιχνευτές. Ωστόσο, στα περισσότερα σύγχρονα όργανα, χρησιμοποιούνται ανιχνευτές στερεάς κατάστασης. Τα συστήματα έγχυσης υδραργύρου ροής (FIMS) είναι εξειδικευμένα, εύχρηστα φασματομέτρα ατομικής απορρόφησης για τον προσδιορισμό του υδραργύρου. Αυτά τα όργανα χρησιμοποιούν ένα οπτικό σύστημα μονής δέσμης υψηλής απόδοσης με ένα λαμπτήρα υδραργύρου χαμηλής πίεσης και ανιχνευτή ηλιακού-τυφλού για μέγιστη απόδοση. Όποιο κι αν είναι το σύστημα, η πηγή ατόμου που χρησιμοποιείται πρέπει να παράγει ελεύθερα άτομα αναλυόμενης ουσίας από το δείγμα. Η πηγή ενέργειας για την παραγωγή ελεύθερου ατόμου είναι θερμότητα, συνήθως στη μορφή φλόγας αέρα/ακετυλενίου ή υποξειδίου του αζώτου/ακετυλενίου. Το δείγμα εισάγεται ως αεροζόλ στη φλόγα από το σύστημα εισαγωγής δειγμάτων που αποτελείται από νεφελοποιητή και θάλαμο ψεκασμού. Η κεφαλή του καυστήρα είναι ευθυγραμμισμένη έτσι ώστε η δέσμη φωτός να περνά μέσα από τη φλόγα, όπου απορροφάται το φως. Ο κύριος περιορισμός του FAAS είναι ότι το σύστημα καυστήρας-νεφελοποιητής θεωρείται μια σχετικά αναποτελεσματική συσκευή δειγματοληψίας. Μόνο ένα μικρό κλάσμα του δείγματος φτάνει στη φλόγα και το εξατμισμένο δείγμα περνά γρήγορα μέσα από τη φωτεινή διαδρομή. Μια βελτιωμένη συσκευή δειγματοληψίας θα εξατμίσει ολόκληρο το δείγμα και θα διατηρούσε το εξατομικευμένο δείγμα στη φωτεινή διαδρομή για παρατεταμένη περίοδο χρονικά, ενισχύοντας την ευαισθησία της τεχνικής (resources.perkinelmer.com).



Σχήμα 2. Σχηματική απεικόνιση Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης φλόγας (FAAS) (πηγή: oliver.chemistry.ucsc.edu)

3.3. Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης φούρνου γραφίτη (GFAAS)

Στην Ατομική Απορρόφηση Φούρνου Γραφίτη (GFAA), το δείγμα εισάγεται απευθείας σε ένα σωλήνα γραφίτη, ο οποίος στη συνέχεια θερμαίνεται με μια προγραμματισμένη σειρά βημάτων για την αφαίρεση του διαλύτη και των κύριων συστατικών της μήτρας και να ψεκάσει το υπόλοιπο δείγμα. Όλη η αναλυόμενη ουσία ψεκάζεται και τα άτομα διατηρούνται εντός του σωλήνα (και η φωτεινή διαδρομή, που περνά μέσα από το σωλήνα) για ένα παρατεταμένο χρονικό διάστημα. Ως αποτέλεσμα, τα όρια της ευαισθησίας και της ανίχνευσης βελτιώνονται σημαντικά σε σχέση με την FAAS. Οι χρόνοι ανάλυσης φούρνου γραφίτη είναι μεγαλύτεροι από εκείνους της FAAS και λιγότερα στοιχεία μπορούν να προσδιοριστούν χρησιμοποιώντας το GFAA. Ωστόσο, η ενισχυμένη ευαισθησία του GFAA και η ικανότητά του να αναλύει πολύ μικρά δείγματα, επεκτείνει σημαντικά τις δυνατότητες ατομικής απορρόφησης. Η GFAA επιτρέπει τον προσδιορισμό περισσότερων από 40 στοιχείων σε όγκο μικρολίτρων δειγμάτων με όρια ανίχνευσης συνήθως 100 έως 1000 φορές καλύτερα από αυτά των συστημάτων της FAAS (resources.perkinelmer.com).



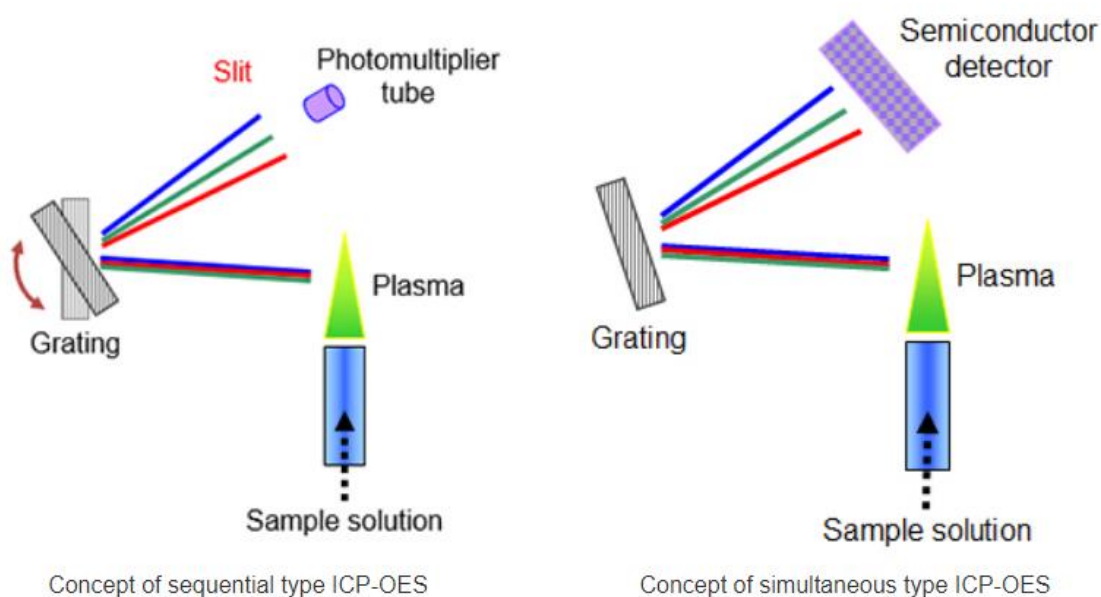
Σχήμα 3. Σχηματική απεικόνιση φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης φούρνου γραφίτη (GFAAS) (πηγή: oliver.chemistry.ucsc.edu)

3.4. Φασματομετρία ατομικής εκπομπής σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-AES) ή επίσης γνωστή ως Επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα - οπτική φασματοσκοπία εκπομπής (ICP-OES)

Το ICP είναι ένα πλάσμα αργού που διατηρείται από την αλληλεπίδραση ενός πεδίου RF και ιονισμένου αργού αερίου. Το πλάσμα μπορεί να φτάσει σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες ως 10.000 °K, επιτρέποντας την πλήρη εξάερωση των στοιχείων μέσα σε ένα δείγμα και ελαχιστοποίηση πιθανών χημικών παρεμβολών. Η επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα - οπτική φασματοσκοπία εκπομπής (ICP-OES) είναι η μέτρηση του φωτός που εκπέμπεται από τα στοιχεία σε ένα δείγμα που εισάγεται σε μια πηγή ICP. Οι εντάσεις της μετρούμενης εκπομπής στη συνέχεια συγκρίνονται με τις εντάσεις των προτύπων των γνωστών συγκεντρώσεων για να ληφθούν οι στοιχειακές συγκεντρώσεις στο άγνωστο δείγμα. Υπάρχουν δύο τρόποι προβολής του φωτός που εκπέμπεται από μία ICP. Στην κλασική διαμόρφωση ICP-OES, εμφανίζεται το φως σε όλο το πλάσμα ακτινικά με αποτέλεσμα τα υψηλότερα ανώτερα γραμμικά εύρη. Βλέποντας το φως που εκπέμπεται από το δείγμα κοιτάζοντας προς τα κάτω στο κέντρο του πυρσού ή αξονικά, το συνεχές φόντο από το ίδιο το ICP μειώνεται και η διαδρομή δείγματος μεγιστοποιείται. Η αξονική προβολή παρέχει καλύτερα όρια ανίχνευσης από αυτά που λαμβάνονται μέσω ακτινικής θέασης με συντελεστή 10. Τα πιο αποτελεσματικά συστήματα επιτρέπουν την προβολή του πλάσματος σε οποιοδήποτε προσανατολισμό σε μια ενιαία ανάλυση, παρέχοντας τις καλύτερες δυνατότητες ανίχνευσης και τις ευρύτερες σειρές εργασίας.

Το οπτικό σύστημα που χρησιμοποιείται για το ICP-OES αποτελείται από ένα φασματόμετρο που χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό των επιμέρους μηκών κύματος φωτός και εστίασης επιθυμητών μηκών κύματος πάνω στον ανιχνευτή. Παλαιότερα, για «άμεση ανάγνωση» χρησιμοποιούσαν τύπους συστημάτων ICP-OES μια σειρά σωλήνων φωτοπολλαπλασιαστών για τον προσδιορισμό προεπιλεγμένων μηκών κύματος. Αυτό περιόρισε τον αριθμό στοιχείων που θα μπορούσαν να προσδιοριστούν ως μήκη κύματος γενικά διορθώθηκε μόλις κατασκευάστηκε το όργανο. Τα συστήματα διαδοχικού τύπου μπορούν να επιλέξουν οποιοδήποτε μήκος κύματος και να το εστιάσουν σε έναν μόνο ανιχνευτή. Ωστόσο, αυτό γίνεται ένα στοιχείο τη φορά, που μπορεί να οδηγήσει σε μεγαλύτερους χρόνους ανάλυσης.

Στα σημερινά σύγχρονα συστήματα ICP-OES, οι ανιχνευτές στερεάς κατάστασης βασίζονται σε συσκευές συζευγμένης φόρτισης (CCD) που χρησιμοποιούνται, παρέχοντας πολύ ευέλικτα συστήματα και εξαλείφοντας την ανάγκη για μεγάλους αριθμούς ανιχνευτών απλού φωτοπολλαπλασιαστή (Σχ. 4) [91].

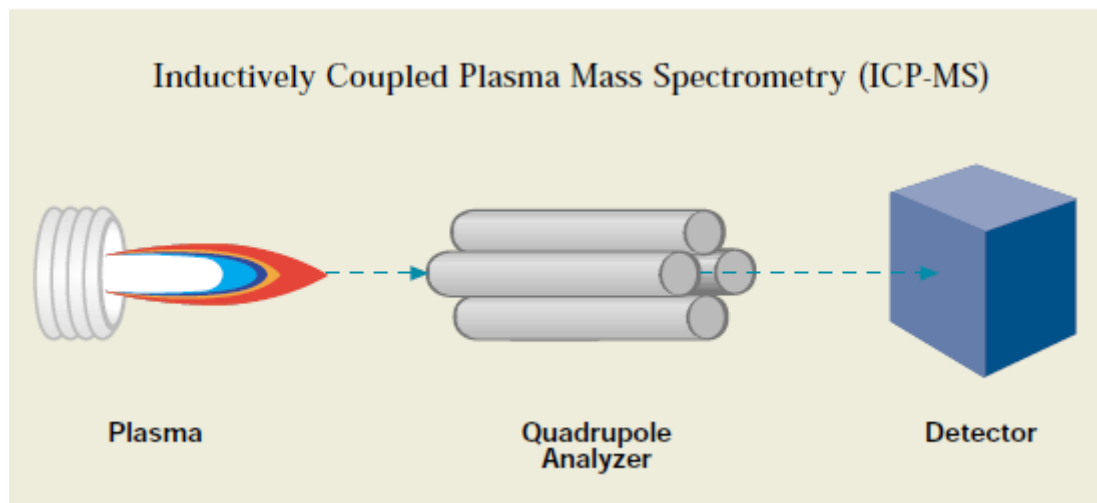


Σχήμα 4. Σχηματική απεικόνιση φασματομετρία ατομικής εκπομπής σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-AES) ή επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα - οπτική φασματοσκοπία εκπομπής (ICP-OES) (πηγή: www.toray-research.co.jp)

3.5. Φασματομετρία ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS)

Με φασματομετρία ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) το αργό ICP παράγει μεμονωμένα φορτισμένα ιόντα από τα στοιχειακά είδη μέσα σε ένα δείγμα που κατευθύνονται σε ένα φασματόμετρο μάζας και χωρίζονται ανάλογα με την αναλογία μάζας προς φόρτιση. Ιόντα, της επιλεγμένης αναλογίας μάζας προς φόρτιση, κατευθύνονται στη συνέχεια σε έναν ανιχνευτή που καθορίζει τον αριθμό των ιόντων που υπάρχουν. Τυπικά, χρησιμοποιείται ένα τετραπολικό φασματόμετρο μαζών για την ευκολία χρήσης του, στιβαρότητας και ταχύτητας. Λόγω της ομοιότητας των τεχνικών εισαγωγής δειγμάτων και χειρισμού δεδομένων, χρησιμοποιώντας ένα ICP-MS μοιάζει πολύ με τη χρήση ενός συστήματος ICP-OES. Το ICP-MS συνδυάζει τις δυνατότητες πολλαπλών στοιχείων των τεχνικών ICP με εξαιρετικά όρια ανίχνευσης ισοδύναμα ή χαμηλότερα από αυτά του GFAA. Είναι επίσης μια από τις λίγες αναλυτικές τεχνικές που επιτρέπει την ποσοτικοποίηση των στοιχειακών ισοτοπικών συγκεντρώσεων και αναλογιών, καθώς και ακριβείς δυνατότητες ειδοποίησης όταν χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με HPLC ή GC. Αυτή η δυνατότητα επιτρέπει το χημικό αναλυτή να προσδιορίσει την ακριβή μορφή ενός είδους που υπάρχει – όχι μόνο τη συνολική συγκέντρωση. Ωστόσο, λόγω του γεγονότος ότι τα συστατικά του δείγματος στην πραγματικότητα εισάγονται στο όργανο, υπάρχουν ορισμένοι περιορισμοί πόσο δείγμα μήτρας μπορεί να εισαχθεί στο ICP-MS. Επιπλέον, υπάρχουν αυξημένες απαιτήσεις συντήρησης σε σύγκριση με τα συστήματα ICP-OES. Γενικά, τα συστήματα ICP-MS απαιτούν ότι η συνολική περιεκτικότητα σε διαλυμένα στερεά ενός δείγματος είναι παρακάτω από 0,2% για λειτουργία ρουτίνας και μέγιστη σταθερότητα. Υπάρχουν πολλά στοιχεία, όπως οι κώνοι διεπαφής και ο φακός ιόντων, που βρίσκεται μεταξύ του πυρσού ICP και του φασματόμετρου μάζας, αυτό πρέπει να καθαρίζονται σε τακτική βάση για να διατηρείται αποδεκτή η απόδοση οργάνων. Οι πρόσφατες εξελίξεις οδήγησαν στην αύξηση των νέων τεχνολογιών την ευρωστία και τη σταθερότητα του ICP-MS. Ορθογώνιος φακός ιόντων στα συστήματα αυξάνουν την ικανότητα του ICP-MS να χειρίζεται υψηλότερο σύνολο περιεκτικότητας σε διαλυμένα στερεά και βελτιώνουν δραματικά τη μακροπρόθεσμη σταθερότητα για διαλύματα μήτρας. Έλεγχοι παρεμβολών γίνονται ακόμα πιο εύκολα χρησιμοποιώντας καθολικές τεχνολογίες κυψελών που περιλαμβάνουν τόσο σύγκρουση (KED-Kinetic Energy Discrimination) όσο και αντίδραση (DRC- Dynamic Reaction Cell) σε ένα μόνο όργανο, επιτρέποντας

τον αναλυτή να επιλέξει την καλύτερη τεχνική για τα δείγματά του (Σχ. 5) (www.agilent.com).

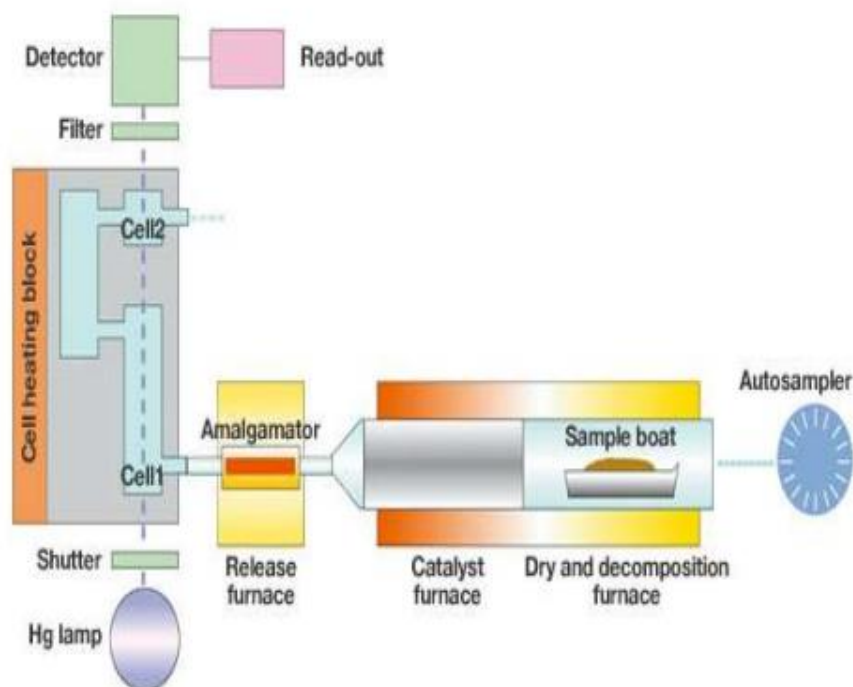


Σχήμα 5. Σχηματική απεικόνιση φασματομετρία ατομικών μαζών σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) (πηγή: oliver.chemistry.ucsc.edu)

3.6. Άμεση ανάλυση υδραργύρου (MDA)

Η άμεση ανάλυση υδραργύρου είναι μια καθιερωμένη αναλυτική τεχνική για τον προσδιορισμό του υδραργύρου. Αυτή η ανάλυση χρησιμοποιεί την τεχνική της θερμικής αποσύνθεσης (καύση δείγματος), της συγκέντρωσης υδραργύρου μέσω συγχώνευσης χρυσού και της ανίχνευσης με ατομική απορρόφηση ψυχρού ατμού. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της άμεσης ανάλυσης υδραργύρου είναι ότι δεν απαιτείται προετοιμασία δείγματος ή χημική μείωση. Ο συνολικός υδράργυρος απελευθερώνεται ως ατμός όταν το δείγμα καίγεται. Τα πλεονεκτήματα της θερμικής αποσύνθεσης περιλαμβάνουν: η μόλυνση ελαχιστοποιείται, τα δείγματα εισάγονται απευθείας στο όργανο, η απώλεια δείγματος ελαχιστοποιείται, καμία προεπεξεργασία δείγματος σημαίνει μικρή πιθανότητα απώλειας υδραργύρου ή κακής ανάκτησης της πέψης, δεν παράγονται επικίνδυνα υγρά απόβλητα, δεν χρειάζονται ισχυρά οξέα, οξειδωτικά ή (ακριβά) αναγωγικά μέσα. Εφαρμόζονται ελεγχόμενα στάδια θέρμανσης για να στεγνώσει πρώτα και στη συνέχεια να αποσυντεθεί θερμικά ένα δείγμα που εισάγεται σε σωλήνα χαλαζία. Μια συνεχής ροή αέρα ή οξυγόνου μεταφέρει τα προϊόντα αποσύνθεσης μέσω μιας θερμής καταλυτικής κλίνης όπου παγιδεύονται αλογόνα, άζωτο και οξείδια του θείου, επιτρέποντας την ανάλυση ακόμη και ενεργών ή εύφλεκτων δειγμάτων. Όλα τα είδη υδραργύρου μειώνονται σε στοιχειακό υδράργυρο (HgO) και στη συνέχεια μεταφέρονται μαζί με τα αέρια αντίδρασης σε έναν

συγχωνευτήρα χρυσού όπου ο υδράργυρος παγιδεύεται επιλεκτικά. Όλοι οι ατμοί χωρίς υδράργυρο και τα προϊόντα αποσύνθεσης ξεπλένονται από το σύστημα με τη συνεχή ροή αερίου. Ο συγχωνευτήρας στη συνέχεια θερμαίνεται και απελευθερώνει όλο τον παγιδευμένο υδράργυρο στο φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης σταθερού μήκους κύματος μονής ή διπλής δέσμης (ανάλογα με το μοντέλο). Η απορρόφηση μετράται στα 253,7 nm ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε υδράργυρο. Δεδομένου ότι ο υδράργυρος απελευθερώνεται θερμικά από το δείγμα και συσσωρεύεται εκ των προτέρων, οι μετρήσεις εξαρτώνται από τη μήτρα και οι βαθμονομήσεις των οργάνων είναι μακροχρόνιες (Σχ. 6) (info.teledyneleemanlabs.com).

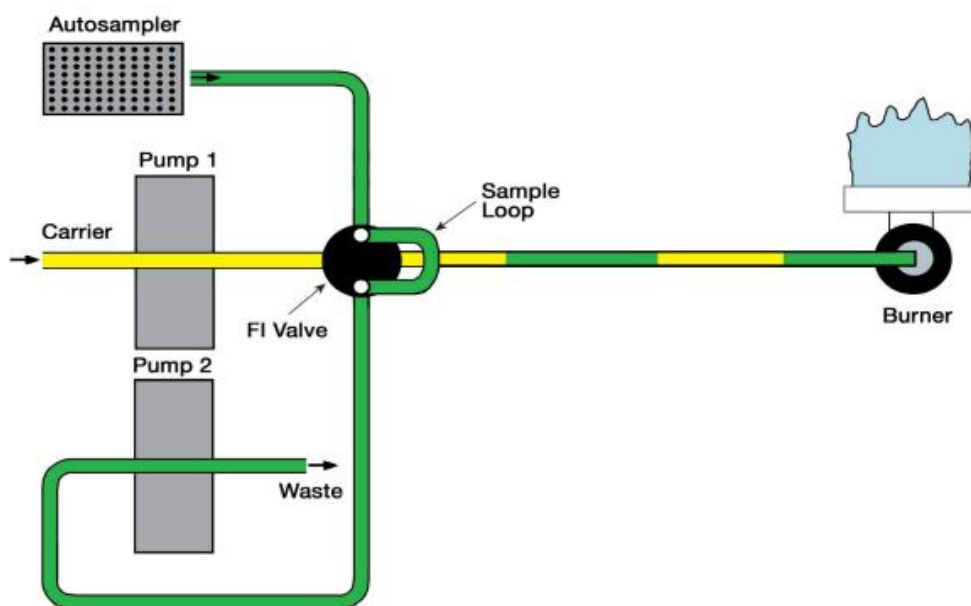


Σχήμα 6. Σχηματική απεικόνιση άμεσης ανάλυση υδραργύρου (MDA) (πηγή: Elhag *et. al.*, 2015 [92])

3.7. Έγχυση σε ροή με ατομική φασματομετρία (FIAS)

Η έγχυση σε ροή με ατομική φασματομετρία (FIAS) είναι ένα εξαιρετικό συμπλήρωμα ατομικής απορρόφησης (AA), επαγωγικά συζευγμένη φασματοσκοπία οπτικής εκπομπής πλάσματος (ICP-OES) ή επαγωγικά συζευγμένα συστήματα φασματομετρίας μάζας πλάσματος (ICP-MS) ως μέσο προετοιμασίας και παράδοσης δείγματος. Ένα πλήρως ενσωματωμένο και αυτοματοποιημένο σύστημα, το FIAS μπορεί να αυξήσει δραματικά την εργαστηριακή παραγωγικότητα και ικανότητα. Η έγχυση ροής μπορεί να χρησιμοποιηθεί με διάφορους τρόπους ενίσχυσης την

παραγωγικότητα του εργαστηρίου σας, συμπεριλαμβανομένων την αυτοματοποιημένη παραγωγή και συγχώνευση υδριδίων για βελτιωμένα όρια ανίχνευσης για στοιχεία σχηματισμού υδριδίου και τον υδράργυρο, προσυγκέντρωση αναλυόμενης ουσίας ή αφαίρεση μήτρας για βελτίωση όρια ανίχνευσης σε δύσκολα δείγματα, on-line προσθήκη πρόσθετων δειγμάτων και εσωτερικά πρότυπα για μειωμένο χρόνο προετοιμασίας δείγματος, δείγμα σωλήνωσης για μείωση των χρόνων έκπλυσης και βελτίωση σταθερότητας για δείγματα υψηλής συγκέντρωσης (www.perkinelmer.com).



Σχήμα 7. Σχηματική απεικόνιση έγχυσης σε ροή με ατομική φασματομετρία (FIAS) (πηγή: www.perkinelmer.com)

4. Τεχνικές προετοιμασίας δειγμάτων

Στην Τυνησία, οι Zobra & Habib (55) αποξήραναν τα ομογενοποιημένα δείγματα (μυς) στους 80 °C για 3 μέρες κι έπειτα 1 γραμμάριο από κάθε δείγμα υπεβλήθη σε πέψη στους 105 °C χρησιμοποιώντας 6ml νιτρικό οξύ (65 % HNO₃) μέχρι να ληφθεί ένα διαυγές δείγμα. Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων As, Hg, Cd, Cu, Fe, Pb, Ni, Zn προσδιορίστηκαν με φασματομέτρο ατομικής απορρόφησης AAS. Τα όρια ανίχνευσης (μg/g) που χρησιμοποίησαν ήταν από WHO (1989) και FAO/WHO (1989) για τα μέταλλα Cd, Cu, Fe, Pb, Ni, Zn με τιμές 1, 20, 100, 2, 0.5-1, 100 αντίστοιχα και 0.5, 30, 0.5 και 40 για Cd, Cu, Pb και Zn αντίστοιχα.

Με βάση τους Aissioui *et al.*, (56) στην Αλγερία, χρησιμοποιήθηκε επαγωγική συζευγμένη φασματομετρία μάζας πλάσματος (ICP-MS) για τον προσδιορισμό των Cd και Pb. Τα λυοφιλοποιημένα δείγματα (500mg/δείγμα) από μυς και ήπαρ αναμείχθηκαν με 8ml HNO₃ και 2 ml H₂O₂ και υποβλήθηκαν στο πρόγραμμα χώνευσης ιχθυάλευρων (200°C για 40 λεπτά) σε φούρνο μικροκυμάτων. Χρησιμοποίησαν επίσης το υλικό αναφοράς CRM και εσωτερικούς ελέγχους IQS για να εξασφαλιστεί η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων. Τα όρια ανίχνευσης (μg/g) που χρησιμοποίησαν ήταν από Directive 2001/22/EC με τιμές 0.10, 0.40 και 1 για Cd, Pb και Hg αντίστοιχα. Οι Kaddour *et al.* (57) χρησιμοποίησαν HNO₃ για την πέψη των δειγμάτων (μύες, ήπαρ) στους 100 °C έως ότου το διάλυμα γίνει διαυγές. Το διάλυμα συμπληρώθηκε σε γνωστό όγκο με απιονισμένο απεσταγμένο νερό και αναλύθηκε δείγμα 2gr για Cd, Pb και Zn χρησιμοποιώντας AAS. Η ακρίβεια και η αξιοπιστία επαληθεύτηκαν με τη χρήση υλικών αναφοράς (MA-A-2/TM). Τα όρια ανίχνευσης (μg/g) που χρησιμοποίησαν ήταν από WHO (1989) 100, 2, 1, OMS-IPS (1998) 30, 0.5, 0.1 USEPA (2000) 120, 4, 2 για Zn, Pb και Cd αντίστοιχα και FAO/WHO (2011) 0.3, 0.1 για Pb και Cd αντίστοιχα.

Στην Κροατία, οι Brkić *et al* (58) χρησιμοποίησαν Direct Mercury Analyzer (DMA) τον προσδιορισμό του ολικού υδραργύρου και AAS για τον προσδιορισμό του Pb και ICP-MS για τον προσδιορισμό του As. Ομογενοποίηση δείγματος και πέψη με τη βοήθεια μικροκυμάτων σε μείγμα HNO₃ και H₂O₂, προηγήθηκαν του ποσοτικού προσδιορισμού μολύβδου, καδμίου και αρσενικού. Κατά τη διαδικασία παρασκευής, έπρεπε να ζυγιστούν 2 gr δείγματος και να προστεθούν 5,0 ml νιτρικού οξέος (65%

p.a.) και 1,0 ml υπεροξειδίου του υδρογόνου (30% p.a.). Ένα παρασκευασμένο δείγμα υποβλήθηκε σε θέρμανση μικροκυμάτων σε κλειστό σύστημα. Το διάλυμα μεταφέρθηκε ποσοτικά σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml και γεμίστηκε μέχρι τη χαραγή με εξαιρετικά διαυγές νερό (Milli-Q Millipore, 18,2 MWcm⁻¹) από το οποίο πραγματοποιήθηκε η αναγνώριση και ποσοτικοποίηση των βαρέων μετάλλων. Τα όρια ανίχνευσης (μg/g) που χρησιμοποίησαν ήταν από National legislation of Bosnia and Herzegovina με τιμή 2 για As και Commission Regulation (EC) no. 1881/2006 0.05, 0.5, 0.3 για Cd, Hg και Pb αντίστοιχα.

Στην Αίγυπτο, οι Shreadah *et al.* (60) χρησιμοποίησαν GFAAS για τον προσδιορισμό των Cd και Pb, FAAS για τον προσδιορισμό των Zn και Cu και CV-AAS για τον προσδιορισμό του Hg ενώ για την πέψη των δειγμάτων ιστού χρησιμοποιήθηκε HNO₃. Τα πρότυπα παρασκευάστηκαν από εμπορικά διαθέσιμα στοκ διαλύματα (Merck). Μια καμπύλη βαθμονόμησης για κάθε βαρύ μέταλλο προετοιμάστηκε πριν από κάθε παρτίδα ανάλυση. Προκειμένου να εκτιμηθεί η ακρίβεια και η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων, διασφαλίστηκε ένας ποιοτικός έλεγχος της ανάλυσης με υλικό αναφοράς το DORM-2 για τα εξεταζόμενα βαρέα μέταλλα. Τα όρια ανίχνευσης (μg/g) που χρησιμοποίησαν ήταν από WHO με τιμές 2 και 0.3 για Pd και Cd, από NHMC με τιμές 30 και 2 για Cu και Pb αντίστοιχα και από WAFDR με τιμή 40 για Zn.

Σε μια μελέτη που πραγματοποιήθηκε από τους Stamatis *et al.* στην Ελλάδα (61), υποδείγματα (περίπου 2 gr) ομογενοποιήθηκαν και χωνεύτηκαν σε μίγμα HNO₃-HClO₄ σε φούρνο μικροκυμάτων. Τα προκύπτοντα διαλύματα στη συνέχεια αραιώθηκαν σε 25 mL όγκο με διπλά απεσταγμένο απιονισμένο νερό. Για τους ποσοτικούς προσδιορισμούς των Pb, Cd και Hg χρησιμοποιήθηκε GF-AAS. Ο αναλυτικός ποιοτικός έλεγχος επιτεύχθηκε με τη χρήση των πιστοποιημένων υλικό αναφοράς, DORM-2 Dogfish Muscle. Προκειμένου να προσδιοριστεί η ακρίβεια της αναλυτικής διαδικασίας, δείγματα από δύο άτομα αναλύθηκαν τέσσερις φορές. Τα όρια ανίχνευσης (μg/g) που χρησιμοποίησαν ήταν από EFSA για Cd, Hg και Pb με τιμές 0.1, >1 και 0,3 αντίστοιχα.

Σε μια άλλη μελέτη στο Μαρόκο, οι Kammann *et al.* (62) προσδιόρισαν τον ολικό Hg με φασματομετρία ατομικής απορρόφηση με χρήση άμεσου αναλυτή υδραργύρου

DMA και GFAAS για τον προσδιορισμό των Cd και Pb. Τα όρια ανίχνευσης ($\mu\text{g/g}$) που χρησιμοποιήσαν ήταν από ICES & OSPAR με τιμές 26, 35 και 26 για Cd, Hg και Pb αντίστοιχα. Επιπλέον, οι Afandi *et al.* (63) λυοφιλοποίησαν τα δείγματα για 72 ώρες στους $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$. Η διαδικασία πέψης πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την Ένωση Επίσημων Αναλυτικών Χημικών μεθόδων: (AOAC) 2000. Τα ολικά επίπεδα υδραργύρου προσδιορίστηκαν από Automated Mercury Analyzer και ICP/MS για τον προσδιορισμό των Fe, Zn, Mn, Cu, Cr, Co, Ni, Cd και Pb. Το υλικό αναφοράς που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Dorm-4. Τα όρια ανίχνευσης ($\mu\text{g/g}$) που χρησιμοποιήσαν ήταν από European Commission (EC) 2008, 2014, 2015 για Cd, Pb και Hg με τιμές 0.05, 0.3 και 0.5.

Στην Αλβανία, οι Ozuni *et al.* (64) χρησιμοποίησαν τη μέθοδο πέψης με οξύ προσθέτοντας 10 ml HNO_3 και 5 ml πυκνού H_2SO_4 αφού πρώτα οι ιστοί των ψαριών ομογενοποιήθηκαν και στη συνέχεια στέγνωσαν στους $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Τα βαρέα μέταλλα Cd, Pb και Hg προσδιορίστηκαν με ICP-OES. Επιπρόσθετα οι Ozuni *et al.* (65) ανέλυσαν τα επίπεδα Pb, Hg, Cd και Cr χρησιμοποιώντας ICP-OES. Η μέθοδος πέψης είναι ίδια με την αναφορά 64. Τα όρια ανίχνευσης ($\mu\text{g/g}$) που χρησιμοποιήσαν ήταν από European Commission (EC) 2008 με τιμές 0.05, 0.3 και 0.5 για Cd, Pb και Hg αντίστοιχα.

Ο Ourgaud και η ομάδα του (66) στη Γαλλία, έπεσαν τα δείγματα $\sim 250\text{ mg}$ χωνεμένο σε 3 mL (για μάζες μικρότερες από 100 mg) ή 5 mL (για μάζες μεγαλύτερες από 100 mg) μείγματος 3:1 (v:v) 65% HNO_3 (6 mL) και 37% HCl (2 mL). Η πέψη πραγματοποιήθηκε όλη τη νύχτα, σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια σε φούρνο μικροκυμάτων για 30 λεπτά με αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ και 15 λεπτά στους $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Μετά τη διαδικασία της πέψης, κάθε δείγμα αραιώθηκε στα 50 mL με νερό Milli-Q, σύμφωνα με τον όγκο του οξέος που προστίθεται στην πέψη. Τα στοιχεία αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας ICP-OES ή ICP-MS για τον προσδιορισμό των As, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb και Zn. Ο T-Hg δεν απαιτεί βήμα πέψης και έγινε απευθείας ανάλυση από τα αποξηραμένα δείγματα με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με προηγμένο αναλυτή υδραργύρου, AMA. Η ακρίβεια και η επαναληψιμότητα των αναλύσεων αξιολογήθηκαν με πιστοποιημένα υλικά αναφοράς (συκώτι σκυλόψαρου DOLT-4 και ηπατοπάγκρεας αστακού DORM-2; NRCC). Δεν αναφέρονται όρια ανίχνευσης.

Στην Τουρκία οι Dogan *et al.* (67) τοποθέτησαν ένα ομογενοποιημένο δείγμα 2 g από μυ, ήπαρ και βράγχια σε σωλήνα πέψης 20 ml και πρόσθεσαν 5 ml νιτρικού οξέος υψηλής καθαρότητας (Merck). Στη συνέχεια, τα δείγματα θερμάνθηκαν και διατηρήθηκαν στους 60 °C για 7 ημέρες μέχρι να διαλυθούν πλήρως. Μετά την πέψη, τα δείγματα διηθήθηκαν σε διηθητικό χαρτί. Το χωνευμένο τμήμα στη συνέχεια αραιώθηκε σε τελικό όγκο 20 μ ml. Πραγματοποιήθηκε μια κενή πέψη με τον ίδιο τρόπο. Όλα τα μέταλλα προσδιορίστηκαν με υδατικά πρότυπα. Τα χωνευμένα δείγματα αναλύθηκαν με τρία αντίγραφα για κάθε μέταλλο. Οι συγκεντρώσεις μετάλλων Al, Cd, Co, Ni, Pb, Cr, Cu, Fe, Mn και Zn προσδιορίστηκαν με επαγωγικά συζευγμένη φασματομετρία ατομικής εκπομπής πλάσματος (ICP-MS). Η ποιότητα των δεδομένων ελέγχθηκε σε σχέση με την ανάλυση του τυπικού υλικού αναφοράς DORM-2. Τα όρια ανίχνευσης (μg/g) που χρησιμοποίησαν ήταν από National Research Council of Canada με τιμές 0.032 0.009 0.008 2.151 0.003 0.008 0.009 0.603 0.001 0.004 για Al, Cd, Co, Ni, Pb, Cr, Cu, Fe, Mn και Zn αντίστοιχα. Επίσης οι Eken *et al.* (68) ομογενοποίησαν τμήματα δέρματος και μυϊκών ιστών περίπου 1,0±0,2 gr. 10 ml νιτρικού οξέος προστίθενται στο δείγμα και διατηρείται όλη τη νύχτα σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια, τα δείγματα υποβλήθηκαν σε επεξεργασία, χρησιμοποιώντας νερό στους 60°C για 3 ημέρες. Στη συνέχεια, τα δείγματα ψύχθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου, διηθήθηκαν και συμπληρώθηκαν στα 50 ml. Μετά την αραιώση, τα βαρέα μέταλλα Cd, Pb, Cu, Zn, Ag, Co, Cr, Fe, Mn και Ni προσδιορίστηκαν με επαγωγικά συζευγμένη φασματομετρία ατομικής εκπομπής πλάσματος (ICP-AES). Τα όρια ανίχνευσης (μg/g) που χρησιμοποίησαν ήταν από FAO, 2000 με τιμές 0.5, 0.5, 30 και 30 και από Turkish legislation με τιμές 0.1, 1, 20 και 50 για Cd, Pb, Cu και Zn. Επιπλέον οι Turan *et al.* (69) χώνευαν τους ιστούς μυών με πυκνό νιτρικό οξύ και υπερχλωρικό οξύ (2:1, v/v) στους 60 °C για 3 ημέρες. Όλα τα δείγματα αραιώθηκαν με διαποσταγμένο νερό και τα Cd, Pb, Cu και Zn προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας ICP-AES. Η ακρίβεια των αναλυτικών διαδικασιών ελέγχθηκε με υλικά αναφοράς DORM2 και DOLT2. Τα όρια ανίχνευσης (μg/g) που χρησιμοποίησαν ήταν από FAO, 2000 με τιμές 0.5, 0.5, 30, 30 και από Turkish legislation με τιμές 0.1, 1, 20, 50 για Cd, Pb, Cu και Zn αντίστοιχα. Από European Commission (EC) με τιμή για 0,1 για Cd, από Canadian food standards με τιμές 100 και 100, από Hungarian standards με τιμές 60 και 80 και από Australian limits 10 και 150 για Cu και Zn αντίστοιχα.

Οι Ramos-Miras *et al.* (71) στην Ισπανία, μέσω της GF-AAS προσδιόρισαν τα As, Cd, Cr, Cu, Ni και Pb ενώ πρώτα τα δείγματα ψαριών (ήπαρ και μυϊκοί ιστοί) χωνεύτηκαν με την τεχνική regia με χρήση μικροκυματικής πέψης με οξύ. Τα όρια ανίχνευσης (μg/g) που χρησιμοποίησαν ήταν από European Commission (EC) No. 1881/2006 με τιμές 0.05 και 0.3 για Cd και Pb αντίστοιχα.

Στην Ιταλία, οι Traina *et al.* (73) περίπου 2 gr ιστού από κάθε δείγμα χωνεύτηκαν με τη χρήση μικροκυματικής πέψης με οξύ. Μετά την ψύξη, τα διαλύματα που ελήφθησαν αραιώθηκαν στα 50 ml με απιονισμένο νερό. Οι συγκεντρώσεις των As, Cd και Pb αναλύθηκαν με ICP-M. Η ακρίβεια της μεθόδου επικυρώθηκε από την ανάλυση πιστοποιημένων υλικών αναφοράς για το ηπατοπάγκρεας αστακού TORT-2. Τα όρια ανίχνευσης (μg/g) που χρησιμοποίησαν ήταν από European Commission (EC) No. 1881/2006 με τιμές 0.05, 0.3 και 1 για Cd, Pb και Hg αντίστοιχα. Επιπρόσθετα οι Fazio *et al.* (74) υπέβαλαν τα δείγματα ιστού σε υγρή πέψη, που πραγματοποιήθηκε εις τριπλούν. Κατά προσέγγιση 1 gr από κάθε ιστό ψαριού (μύες, συκώτι και βράγχια) χωνεύτηκαν με την προσθήκη 10 mL HNO₃ (65% Merck) σε σύστημα πέψης μικροκυμάτων παρέχοντας μέγιστη ισχύ και θερμοκρασία 800W και 200 °C, αντίστοιχα, και ο εσωτερικός έλεγχος θερμοκρασίας χρησιμοποιήθηκε για να βοηθήσει τη διαδικασία πέψης οξέος. Μετά από πλήρη πέψη, τα δείγματα αραιώθηκαν στα 25 ml με υπερκαθαρό νερό και αποθηκεύτηκαν σε προκαθαρισμένες φιάλες πολυαιθυλενίου μέχρι την ανάλυση των συγκεντρώσεων μετάλλων. Τα τυφλά προετοιμάστηκαν με τον ίδιο τρόπο και χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση του οργάνου. Προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb και Zn στα δείγματα χρησιμοποιώντας φασματομέτρο ICP-OES. Η ακρίβεια της εφαρμοζόμενης αναλυτικής διαδικασίας για τον προσδιορισμό των βαρέων μετάλλων σε ψάρια δοκιμάστηκε χρησιμοποιώντας υλικό αναφοράς πιστοποιημένο με DORM-4 (NIST). Δεν αναφέρονται όρια ανίχνευσης. Επίσης οι Bonsignore *et al.*, (75) προσδιόρισαν τα βαρέα μέταλλα με επαγωγικά συζευγμένη φασματομετρία εκπομπής πλάσματος-ατομικής εκπομπής, μετά από πέψη με οξύ του υγρού δείγματος (~ 2 g) με 8 ml νιτρικού οξέος (HNO₃) σε φούρνο μικροκυμάτων στους T=160 ± 5 °C, για 4 ώρες. Χρησιμοποιήθηκε πρότυπο υλικό αναφοράς (TORT-2 Lobster Hepatopancreas). Τα όρια ανίχνευσης (μg/g) που χρησιμοποίησαν ήταν από European Commission (EC) No. 1881/2006 με τιμές 0.05, 0.3 και 1 για Cd, Pb και Hg αντίστοιχα. Σε άλλη έρευνα, οι Copat *et al.* (76) για τις εργαστηριακές δοκιμές

χρησιμοποίησαν 1 gr μυϊκού ιστού ανά ψάρι ανοργανοποιημένο σε σύστημα μικροκυμάτων μετά την πέψη των ιστών χρησιμοποιώντας ένα θερμαινόμενο μείγμα ισχυρών οξέων. Παρασκευάστηκε ένα διάλυμα πέψης με 6 mL νιτρικού οξέος (HNO_3) 65% και 2 mL υπεροξειδίου υδρογόνου (H_2O_2) 30% με κύκλος λειτουργίας 50 λεπτών στους 200 °C. Μετά την ανοργανοποίηση, στα δείγματα προστέθηκε εξαιρετικά καθαρό νερό (Merck) μέχρι 20 mL; στη συνέχεια χωρίστηκαν σε δύο κλάσματα: ένα για μέτρηση Hg και ένα για τα άλλα μέταλλα. Το δείγμα για ανάλυση Hg οξειδώθηκε με 5% υπερμαγγανικό κάλιο (KMnO_4), στη συνέχεια εξουδετερώθηκε με υδροχλωρικό οξύ της υδροξυλαμίνης ($\text{NH}_2\text{OH HCl}$) 1,5%; αυτή η ισχυρή οξείδωση επιτρέπει τη μετατροπή του οργανικού Hg σε ανόργανο Hg. Η δοκιμή πραγματοποιήθηκε με FIAS χρησιμοποιώντας την τεχνική δέσμευσης ψυχρού ατμού. Για την ποσοτικοποίηση των Cd, Cr και Pb χρησιμοποιήθηκε η AAS. Το πρότυπο υλικό αναφοράς Lake Superior fish 1946 NIST χρησιμοποιήθηκε επίσης για την επικύρωση της ανάλυσης. Τα όρια ανίχνευσης ($\mu\text{g/g}$) που χρησιμοποίησαν ήταν από RfDo (US EPA) με τιμές 1.5 [Cr(III)]; 3.0[Cr(VI)], 1.0×10^{-3} , 0.01 για Cr, Cd και Hg αντίστοιχα και από MRL (EC regulation) με τιμές 0.05, 0.5 και 0.02 για Cd, Hg και Pb.

Στη Λιβύη, οι Okbah *et al.* (78) υπέβαλαν τα δείγματα για κάθε ιστό σε πέψη σύμφωνα με τον FAO/SIDA (1983). 1 gr ενός υγρού δείγματος τοποθετήθηκε σε δοχεία τεφλόν των 50 ml. 10 ml από πρόσφατα παρασκευασμένα οξέα (HNO_3 : HClO_4 , 1:1) προστέθηκαν σε κάθε δείγμα και το περιεχόμενο θερμάνθηκε για 1 ώρα σε θερμαινόμενη πλάκα στους 160 °C μέχρι το διάλυμα να γίνει διαυγές. Κατά την πέψη συμπληρώθηκαν 25 ml απιονισμένου νερού, διηθήθηκαν και μεταφέρθηκαν σε πλαστικές φιάλες. Τα Cu, Cd, Fe και Zn προσδιορίστηκαν με GF-AAS. Τα όρια ανίχνευσης ($\mu\text{g/g}$) που χρησιμοποίησαν ήταν από WHO 1989 με τιμή 100 για Zn και από FAO /WHO 1999 με τιμές 30 και 1 για Cu και Cd αντίστοιχως.

Μια άλλη μελέτη που πραγματοποιήθηκε από τους Kragulj *et al.* (79) στο Μαυροβούνιο, ο προσδιορισμός του Hg πραγματοποιήθηκε με AAS σε μυϊκό ιστό. Τα όρια ανίχνευσης ($\mu\text{g/g}$) που χρησιμοποίησαν ήταν από Official Gazette of Montenegro 81/2009 and 55/2015 με τιμή 0,5 για Hg. Επιπλέον οι Boškovic *et al.* (80) χωνεύοντας τους ομογενοποιημένους μυϊκούς ιστούς των ψαριών (1 gr) σε ένα φούρνο μικροκυμάτων με 5 mL HNO_3 (>68%), και 2 mL H_2O_2 (>30%). Σε κάθε

πέψη, μαζί με το τυφλό δείγμα, τα πιστοποιημένα υλικά αναφοράς (CRM) χωνεύτηκαν και αναλύθηκαν. Χρησιμοποίησαν ICP-OES για τον προσδιορισμό του As, DMA για τον προσδιορισμό του Hg και GF-AAS για τον προσδιορισμό των Cd και Pb. Τα όρια ανίχνευσης ($\mu\text{g/g}$) που χρησιμοποίησαν ήταν από European Commission (EC) No. 1881/2006 με τιμές 0.05, 0.3, 0.5 και 1 για Cd, Pb, MeHg και As αντιστοίχως. Επίσης άλλοι ερευνητές, Joksimovic *et al.* (81) πριν από την ανάλυση, τα παρασκευασμένα δείγματα ιζήματος (0,2 g) τα υπέβαλαν σε πέψη με σύστημα πέψης μικροκυμάτων σε κλειστό δοχείο χρησιμοποιώντας 5 ml HNO_3 , 2 ml HF και 2 ml H_2O_2 . Η πέψη με μικροκύματα πραγματοποιήθηκε σε δύο βήματα, το πρώτο με αυτά τα αντιδραστήρια και το δεύτερο με την προσθήκη H_3BO_3 . Τα δείγματα που υπέστησαν πέψη αραιώθηκαν χρησιμοποιώντας νερό Milli-Q και για κάθε παρτίδα ανάλυσης παρασκευάστηκαν δύο τυφλά προϊόντα πέψης με τον ίδιο τρόπο. Τα ανοργανοποιημένα δείγματα αναλύθηκαν για περιεκτικότητα σε Pb, Hg, Cu και Zn χρησιμοποιώντας φασματομέτρο ατομικής απορρόφησης παραγωγής ατμών φλόγας και υδριδίου (F-AAS, HVG-AAS). Η ακρίβεια της αναλυτικής διαδικασίας ελέγχθηκε χρησιμοποιώντας το πιστοποιημένο υλικό αναφοράς, IAEA 158 (Marine sediment), το οποίο επίσης χωνεύτηκε και αναλύθηκε μαζί με τα δείγματα. Τα όρια ανίχνευσης ($\mu\text{g/g}$) που χρησιμοποίησαν ήταν από European Commission (EC) No. 1881/2006 με τιμές 0.05, 0.3 και 1 για Cd, Pb και Hg αντιστοίχως.

Στη Συρία, οι Hassan *et al.*, (82) χρησιμοποίησαν ένα κομμάτι περίπου 2 γραμμαρίων μυών ψαριού. Η μέθοδος της υγρής πέψης χρησιμοποιήθηκε στην ανάλυση των βαρέων μετάλλων. Τα δείγματα μεταφέρθηκαν σε φιάλες χώνευσης και υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με 5 ml HNO_3 (Ultrapure, Merck) στη θερμή πλάκα μέχρι το χρώμα να γίνει ανοιχτό κίτρινο. Στη συνέχεια, τα δείγματα μεταφέρθηκαν σε φιάλες των 25 ml και προστέθηκε υπερκαθαρό νερό για να επιτευχθεί τελικός όγκος 25 ml. Το διάλυμα διηθήθηκε με διηθητικό χαρτί. Σε κάθε βήμα της διαδικασίας πέψης, παρασκευάστηκαν όξινα τεμάχια (εργαστηριακό τυφλό) χρησιμοποιώντας την ίδια διαδικασία, που περιέχουν τα ίδια αντιδραστήρια πέψης και τις ίδιες αναλογίες οξέων αλλά χωρίς το δείγμα ψαριού. Τα Zn, Cu, Pb και Cd προσδιορίστηκαν με AAS. Τα όρια ανίχνευσης ($\mu\text{g/g}$) που χρησιμοποίησαν ήταν από FAO (1983) με τιμές 30, 30, 0.5 και 0.05 από FAO/WHO (1983) με τιμές 150, 10, 1.5 και 0,2 για Zn, Cu, Pb και Cd αντιστοίχως και από European Commission (EC) με τιμές 0.2 και 0,05 Pb και Cd

αντίστοιχα. Τέλος οι Soliman *et al.*, (83) για την ανάλυση των βαρέων μετάλλων χρησιμοποίησαν τη μέθοδο της υγρής πέψης. Τα δείγματα μεταφέρθηκαν σε φιάλες χώνευσης και υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με 5 ml HNO₃ (υπερκαθαρό, Merck) στη θερμή πλάκα μέχρι το χρώμα να γίνει ανοιχτό κίτρινο, σχεδόν λευκό. Μετά από αυτή τη διαδικασία τα δείγματα μεταφέρθηκαν σε φιάλες των 25 ml και πρόσθεσαν διπλά απεσταγμένο νερό μέχρι τα 25 ml. Το διάλυμα διηθήθηκε με διηθητικό χαρτί. Μετά την πέψη, όλα τα δείγματα αναλύθηκαν για τις συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων (Pb και Cu) χρησιμοποιώντας AAS. Η ακρίβεια της χρησιμοποιούμενης μεθόδου δοκιμάστηκε με ένα υλικό αναφοράς. Τα όρια ανίχνευσης (μg/g) που χρησιμοποίησαν ήταν από από FAO (1983) με τιμές 30 και 0.5 Cu και Pb αντίστοιχα.

5. Ανασκόπηση

Πίνακας 2. Συγκεντρωτικός πίνακας των δημοσιεύσεων και των αναλυτικών τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν.

Δημοσιεύσεις	Αναλυτικές τεχνικές	Όρια αντίχρεωσης (ppm)	Πλεονεκτήματα/ μειονεκτήματα	Ref.
Zohra B.S., Habib A., 2016. Assessment of heavy metal contamination levels and toxicity in sediments and fishes from the Mediterranean Sea (southern coast of Sfax, Tunisia) <i>Environ Sci Pollut Res</i>	AAS		Πλεονεκτήματα της AAS είναι η απλότητα, η αξιοπιστία και το χαμηλό κόστος, ενώ παράλληλα παρέχει ακριβή αποτελέσματα.	55
Kaddour A., Djellouli F., Belhoucine F., Alioua, A., 2022. Heavy metal bioaccumulation and genotoxicity in fish (<i>Merluccius merluccius</i> , Linnaeus, 1758) from the western Algerian Mediterranean coast, <i>Applied Ecology and Environmental Research</i> 20(6):5361-5379	AAS			57
Kragulj T., Purić M., Bursić V., Vuković G., Đukić M., Puvača N., Petrović A., 2018. Lead contamination of fish and water from coastal sea of Bar region (MONTENEGRO), <i>Journal of Agronomy, Technology and Engineering Management</i> , 1(1): 124-129	AAS			78
Hassan M., Sultaneh A., Abbas G., Salah E.R., 2022. Determination of some heavy metal elements in dusky spinefoot, <i>Siganus luridus</i> , from the Syrian coast (Eastern Mediterranean) and its relative risk for human consumption <i>Asian Journal of Advances in Research</i> 17(4): 1-10	AAS			81
Soliman Y., Saad A., Hmoud V., Bassal A., 2022. Bioaccumulation of heavy metals and histological changes in tissues of marble spinefoot (<i>Siganus rivulatus</i>) from the Syrian coast (Eastern Mediterranean) <i>Asian Journal of Advances in Research</i> 16(4): 1-7	AAS			82

Συνέχεια Πίνακα 2	Δημοσιεύσεις	Αναλυτικές τεχνικές	Όρια ανίχνευσης (ppm)	Πλεονεκτήματα/ μειονεκτήματα	Ref.
	Brkić D., Bošnjir J., Bošković A.G., Miloš S., Šabarić J., Lasić D., Jurak G., Cvetković B., Racz A., Ana Mojsović Čuić A., 2017. Determination of heavy metals in different fish species sampled from markets in Croatia and possible health effects, Med Jad 47(3-4):89-105	AAS για τον προσδιορισμό του Pb ICP/MS για τον προσδιορισμό του As DMA για τον προσδιορισμό του Hg		Η DMA δε χρειάζεται καμία προετοιμασία δείγματος, παράγει ελάχιστα επικίνδυνα απόβλητα, δίνει ελάχιστα αναλυτικά σφάλματα και είναι γενικά οικονομική μέθοδος.	58
	Aissioui S., Poirier L., Amara R., Ramdane Z., 2022. Concentrations of lead, cadmium and mercury in sardines, <i>Sardina pilchardus</i> (Walbaum, 1792) from the Algerian coast and health risks for consumers, Journal of Food Composition and Analysis 109(104490): 1-13	ICP/MS τον προσδιορισμό των Cd Pb και για τον προσδιορισμό του Hg Mercury Analyzer		Τα πλεονεκτήματα είναι τα χαμηλά όρια ανίχνευσης, ικανότητα πολλαπλών στοιχείων, και υψηλή παραγωγικότητα δείγματος. Το μειονέκτημα είναι ότι τα δείγματα πρέπει να αναλυθούν από την ICP-MS το συντομότερο δυνατό μετά την πέψη.	56
	Afandi I., Talba S., Benhra A., Benbrahim S., Chfiri R., Labonne M., Masski H., Lae R., De Morais L.T., Bekkali M., Bouthir F.Z., 2018. Trace metal distribution in pelagic fish species from the north-west African coast (Morocco), Int Aquat Res 10: 191–205	ICP/MS για τον προσδιορισμό των Fe, Zn, Mn, Cu, Cr, Co, Ni, Cd, Pb AMA για τον προσδιορισμό του Hg			62
	Traina A., Bono G., Bonsignore M., Falco F., Giuga M., Quinci E.M., Vitale S., Sprovieri M., 2019. Heavy metals concentrations in some commercially key species from Sicilian coasts (Mediterranean Sea): Potential human health risk estimation, Ecotoxicology and Environmental Safety 168 (2019) 466–478	ICP-MS για τον προσδιορισμό των As, Cd και Pb DMA για τον προσδιορισμό του Hg			72
	Dogan S., Kilic E., Ugurlu E., Duysak O., 2022. Investigation of Metal Toxicity Response and Health Risk Assessment of Commonly Consumed Marine Fish Species along the Turkish coast doi.org/10.21203/rs.3.rs-1506759/v1	ICP-MS			66

Συνέχεια Πίνακα 2	Δημοσιεύσεις	Αναλυτικές τεχνικές	Όρια ανίχνευσης (ppm)	Πλεονεκτήματα/ μειονεκτήματα	Ref.
	Shreadah M.A., Abdel Fattah L.M., Fahmy M.A., 2015. Heavy Metals in Some Fish Species and Bivalves from the Mediterranean Coast of Egypt, Journal of Environmental Protection, 6: 1-9	GFAAS για τον προσδιορισμό των Cd και Pb, FAAS για τον προσδιορισμό των Zn και Cu, CV-AAS για τον προσδιορισμό του Hg		<p>Η πέψη μικροκυμάτων αποδείχθηκε πολύ αποτελεσματική, εξοικονομώντας χρόνο και είναι ακριβής τρόπος παρασκευής δειγμάτων ψαριών και θαλασσινών για την ανάλυση ιόντων βαρέων μετάλλων τόσο με φλόγα όσο και με γραφίτη φούρνου AAs. Ως αναλυτές χάνονται κατά τη διάρκεια της συμβατικής διαδικασίας τέφρας. Η πέψη με μικροκύματα είναι η προτιμώμενη τεχνική για προετοιμασία δειγμάτων για ψάρια και θαλασσινά δείγματα. Η μέθοδος έχει καλύτερη απόδοση από το φούρνο γραφίτη AAS και σημαντικά χαμηλότερο κόστος από το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP). Στο CVAAS, τα είδη υδραργύρου σε ένα δείγμα μειώνονται σε στοιχειώδη υδράργυρο, ο οποίος εξατμίζεται και μεταφέρεται από ένα ρεύμα αδρανούς αερίου σε μια κυψέλη απορρόφησης στο φασματοόμετρο. Το όριο ανίχνευσης (LOD) είναι συνήθως στο εύρος ppb, και ο απαιτούμενος όγκος δείγματος είναι περίπου 10 mL. Έτσι, μικρά μεγέθη δειγμάτων και αραιωμένα πρότυπα μπορούν να αναλυθούν, τα οποία μειώνουν τους κινδύνους μόλυνσης.</p>	59
	Stamatis N., Kamidis N., Pigada P., Stergiou D., Kallianiotis A., 2019. Bioaccumulation Levels and Potential Health Risks of Mercury, Cadmium, and Lead in Albacore (Thunnus alalunga, Bonnaterre, 1788) from The Aegean Sea, Greece Int. J. Environ. Res. Public Health 16(821): 1-14	GFAAS			60
	Kammann U-U., Pohlmann J-D., Wariaghli F., Bourassi H., Regelsberger K., Yahyaoui A., Hanel R., 2022. Heavy metal contamination in European conger (<i>Conger conger</i> , Linnaeus 1758) along the coastline of Morocco, Environmental Sciences Europe 34(114): 1-9	DMA για τον προσδιορισμό του Hg, GFAAS για τον προσδιορισμό των Cd και Pb			61
	Ramos-Miras J.J., Sanchez-Muros M.J., Morote E., Torrijos M., Gil C., Zamani-Ahmadm Mahmoodi R., Rodríguez Martín J.A., 2019. Potentially toxic elements in commonly consumed fish species from the western Mediterranean Sea (Almería Bay): Bioaccumulation in liver and muscle tissues in relation to biometric parameters (Spain), Science of the Total Environment 671: 280–287	GFAAS			70
	Okbah M.A., Dango E.A.S., Gehan M. El Zokm G.M., 2018. Heavy metals in Fish Species from Mediterranean Coast, Tripoli Port (Libya): A comprehensive assessment of the potential adverse effects on human health, Egyptian Journal of Aquatic Biology & Fisheries 22(5): 149-164	GFAAS			77

Συνέχεια Πίνακα 2	Δημοσιεύσεις	Αναλυτικές τεχνικές	Όρια ανίχνευσης (ppm)	Πλεονεκτήματα/ μειονεκτήματα	Ref.
	Copat C., Bella F., Castaing M., Fallico R., Sciacca S., Ferrante M., 2012. Heavy Metals Concentrations in Fish from Sicily (Mediterranean Sea) and Evaluation of Possible Health Risks to Consumers, Bull. Environ. Contam. Toxicol. 88:78–83	FIAS για τον προσδιορισμό του Hg AAS για τον προσδιορισμό των Cd, Cr και Pb		Η FIAS είναι ένα πλήρως ενσωματωμένο και αυτοματοποιημένο σύστημα ανάλυσης έγχυσης ροής υδραργύρου/υδριδίου που παρέχει νέα επίπεδα αυτοματισμού αυξάνοντας δραματικά την παραγωγικότητα και την ικανότητα ενός εργαστηρίου.	76
	Fazio F., D'Iglio C., Capillo G., Saoca C., Peycheva K., Piccione G., Makedonski L., 2020. Environmental Investigations and Tissue Bioaccumulation of Heavy Metals in Grey Mullet from the Black Sea (Bulgaria) and the Ionian Sea (Italy), Animals 10 (1739): 1-12	ICP-OES		Η ICP-OES επιτρέπει όλα τα στοιχεία / όλα τα μήκη κύματος ταυτόχρονη ανάλυση, παρέχει υψηλή ευαισθησία και μέτρηση απόδοσης ενώ μειώνει τα λειτουργικά κόστη. Παρέχει υψηλή ακρίβεια.	73
	Bonsignore M., Manta D.S., 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	ICP-AES για τον προσδιορισμό των As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb και Zn			74
	Boškovic N., Joksimovic D., Bajt O., 2023. Content of Trace Elements and Human Health Risk Assessment via Consumption of Commercially Important Fishes from Montenegrin Coast, Foods 12 (762): 1-13	ICP-OES για τον προσδιορισμό του As DMA για τον προσδιορισμό του Hg GFAAS για τον προσδιορισμό των Cd και Pb			79
	Joksimovic D., Perosevic-Bajceta A., Pesic A., Martinovic R., Boskovic N., 2020. Heavy metal concentrations in sediment and fish species from Boka Kotorska Bay Studia Marina 33(1): 26-35	ICP-OES για τον προσδιορισμό του Cu και Zn GFAAS για τον προσδιορισμό του Pb AMA για τον προσδιορισμό του Hg			80

Συνέχεια Πίνακα 2	Δημοσιεύσεις	Αναλυτικές τεχνικές	Όρια ανίχνευσης (ppm)	Πλεονεκτήματα/ μειονεκτήματα	Ref.
	Ozuni E., Andoni E., Beqiraj D., Sulce M. 2021. Heavy Metals in Edible Tissue of Red Mullet from Tirana Market, The Eurasia Proceedings of Health, Environment and Life Sciences 4: 1-4	AAS & ICP-OES		Η ICP-OES επιτρέπει όλα τα στοιχεία / όλα τα μήκη κύματος ταυτόχρονη ανάλυση, παρέχει υψηλή ευαισθησία και μέτρηση απόδοσης ενώ μειώνει τα λειτουργικά κόστη. Παρέχει υψηλή ακρίβεια.	63
	Ozuni E., Dhaskali L., Abeshi J., Zogaj M., Haziri I., Beqiraj D., Latifi F., 2015. Heavy metal in fish for public consumption and consumer protection Natura Montenegrina 9(3): 843- 852	AAS & ICP-OES			64
	Eken M., Aydın F., Turan F., Uyan A., 2017. Bioaccumulation of Some Heavy Metals on Silver-Cheeked Toadfish (<i>Lagocephalus sceleratus</i>) from Antalya Bay, Turkey, Natural and Engineering Sciences 2(3): 12-21	ICP-AES			67
	Turan C., Dural M., Oksuz A., Ozturk B., 2009. Levels of Heavy Metals in Some Commercial Fish Species Captured from the Black Sea and Mediterranean Coast of Turkey, Bull. Environ. Contam. Toxicol. 82:601–604	ICP-AES	0.001 ppm για το Cd, 0.0046 ppm για το Fe, 0.0014 ppm για το Mn, 0.0042 ppm για το Pb, 0.0059 ppm για το Zn, 0.001 ppm για το Cr, 0.008 ppm για το Ni		69
	Ourgaud M., Ruitton S., Bourgogne H., Bustamante P., Churlaud C., Guillo G., Lebreton B., Harmelin-Vivien M., 2018. Trace elements in a Mediterranean scorpaenid fish: Bioaccumulation processes and spatial variations, Progress in Oceanography, 163: 184-195	ICP-OES ή ICP-MS για τον προσδιορισμό των As, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb και Zn AMA για τον προσδιορισμό του T-Hg		Η AMA είναι ειδικά σχεδιασμένη για γρήγορο, ασφαλή και ακριβή προσδιορισμό του υδραργύρου σε μια μεγάλη ποικιλία υγρών και στερεών δειγμάτων. Αναλύει εύκολα δείγματα σε μόλις 5 λεπτά, χωρίς προεπεξεργασία δείγματος. Εξοικονομεί χρόνο και αυξάνει την παραγωγικότητα	65

Με βάση τον πίνακα 2 παρατηρούμε ότι οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνικές είναι

-η GFAAS μια πολύ ευαίσθητη τεχνική που παρέχει χαμηλά όρια ανίχνευσης για πολλά στοιχεία. Η GFAAS είναι κατά βάση για ένα μόνο στοιχείο τεχνική. Ένας τυπικός προσδιορισμός γραφίτη-κλιβάνου κανονικά απαιτεί 2-3 λεπτά ανά στοιχείο για κάθε δείγμα. Με πολλαπλές μεθόδους στην ουρά, η GFAAS μπορεί να παραμείνει χωρίς επίβλεψη για ανάλυση πολλαπλών στοιχείων (www.perkinelmer.com)

-η ICP-OES μια πραγματική τεχνική πολλών στοιχείων με εξαιρετική απόδοση δείγματος. Συστήματα ICP-OES τυπικά μπορούν να προσδιορίσουν περισσότερα από 73 στοιχεία ανά λεπτό σε μεμονωμένα δείγματα. Προσδιορίζονται ακόμα και λίγα στοιχεία, ωστόσο, η ICP περιορίζεται από τον απαιτούμενο χρόνο για την εξισορρόπηση του πλάσματος με κάθε νέο δείγμα, συνήθως περίπου 15-30 δευτερόλεπτα (www.perkinelmer.com).

-η ICP-MS επίσης μια πραγματική τεχνική πολλών στοιχείων με τα ίδια πλεονεκτήματα και περιορισμούς με την ICP-OES. Η ICP-MS μπορεί να προσδιορίζει συνήθως περισσότερα από 73 στοιχεία ανά λεπτό σε ένα μεμονωμένο δείγμα, ανάλογα με παράγοντες όπως τα επίπεδα συγκέντρωσης και την απαιτούμενη ακρίβεια. Αν και η ICP-MS έχει ένα ευρύ φάσμα εργασίας, το ανώτερο γραμμικό εύρος συγκέντρωσης είναι γενικά μικρότερο από αυτό της ICP-OES και μπορεί να απαιτείται η αραίωση ορισμένων δειγμάτων (www.perkinelmer.com).

- η DMA βρίσκεται στην πρώτη γραμμή της άμεσης ανάλυσης ολικού υδραργύρου για σχεδόν δύο δεκαετίες. Οι προκλήσεις στον προσδιορισμό του υδραργύρου είναι πολύ γνωστές στους αναλυτές που αντιμετωπίζουν συχνά μια σειρά ζητημάτων που σχετίζονται με την κουραστική διαδικασία προετοιμασίας του δείγματος ή τα στάδια ανάλυσης υδραργύρου. Το σύστημα προσδιορισμού υδραργύρου DMA μπορεί να αναλύσει οποιαδήποτε μήτρα (στερεή, υγρή ή αέρια) χωρίς προεπεξεργασία ή χημικές προσθήκες σε μόλις 6 λεπτά σε πλήρη συμμόρφωση με τη μέθοδο EPA 7473 (www.milestonesrl.com).

Δεδομένου ότι είναι λιγότερο πολύπλοκα συστήματα, τα όργανα της ατομικής φασματοσκοπίας ενός στοιχείου (GFAAS) είναι γενικά λιγότερο δαπανηρά από τις τεχνικές πολλαπλών στοιχείων (ICP-OES και ICP-MS). Μπορεί επίσης να υπάρχει

σημαντική διαφοροποίηση σε κόστος μεταξύ των οργάνων για την ίδια τεχνική. Όργανα που προσφέρουν μόνο βασικά χαρακτηριστικά είναι γενικά λιγότερο ακριβά (www.perkinelmer.com). Αυτές οι τεχνικές πρέπει να συνδυαστούν με αποτελεσματικές μεθόδους προετοιμασίας δειγμάτων προκειμένου να επιτραπεί ο προσδιορισμός π.χ. του υδραργύρου σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις και σε πολύπλοκες μήτρες δειγμάτων. Αυτοί οι περιορισμοί απαγορεύουν την εφαρμογή αυτών των μεθόδων για άμεσο προσδιορισμό του υδραργύρου στα πραγματικά δείγματα. Επομένως, μια αποτελεσματική μέθοδος προετοιμασίας δείγματος είναι ζωτικής σημασίας για την ανάλυση υδραργύρου [93].

Ωστόσο η ταυτοποίηση βαρέων μετάλλων στα ψάρια έχει γίνει και με λιγότερο "δημοφιλείς" τεχνικές. Η ανοδική βολταμετρία απογύμνωσης είναι μια ισχυρή ηλεκτροχημική τεχνική, συγκεκριμένα λόγω της υψηλής ευαισθησίας της, επαναληψιμότητας, χαμηλού ορίου ανίχνευσης, χαμηλού κόστους εξοπλισμού, καθώς και στη δυνατότητά του να εκτελεί επί τόπου ανάλυση πεδίου. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα αυτής της τεχνικής έγκειται στην ικανότητα του να ανιχνεύει και να αναλύει το επίπεδο των μετάλλων. Σε ανάλυση βαρέων μετάλλων με ανοδική βολταμετρία απογύμνωσης, η διαδικασία ουσιαστικά περιλαμβάνει δύο βήματα: το βήμα προκατάθεσης το οποίο συνίσταται στην αναγωγή μεταλλικών ιόντων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας με την εφαρμογή επαρκούς καθοδικό δυναμικό σε μια ορισμένη περίοδο. Σε αυτό το βήμα, η μαζική μεταφορά μπορεί να ενισχυθεί με ανάδευση. Στο τελικό βήμα, τα μεταλλικά ιόντα που εναποτίθενται στο προηγούμενο βήμα επανοξειδώνονται στο διάλυμα. Τα βολταμογράμματα που καταγράφονται σε αυτό βήμα (διάγραμμα ρεύματος-δυναμικού) παρέχει τα αναλυτικά σήματα. Αν και οι βολταμετρικές τεχνικές είναι εγγενώς ακριβείς και αξιόπιστες, τα αποτελέσματα που λαμβάνονται χρησιμοποιώντας αυτές τις τεχνικές ενδέχεται να ακυρωθούν λόγω μόλυνσης που προκαλείται από κακό χειρισμό κατά την προετοιμασία του δείγματος [94].

Επίσης χρησιμοποιήθηκε ο φθορισμός ακτίνων Χ διασποράς ενέργειας (XRF). Αυτή η τεχνική επιλέχθηκε επειδή επιτρέπει την ακτινοβολήση μεγάλης περιοχής δείγματος (σημείο εναλλαγής διαμέτρου 3-8 mm) και την ανίχνευση χαμηλών συγκεντρώσεων (σε ppm) ορισμένων στοιχείων. Το πιο σημαντικό είναι ότι αυτή η μέθοδος δεν είναι καταστροφική και μπορεί να χειριστεί μη επεξεργασμένα δείγματα. Ωστόσο παρέχει

πρόσθετες πληροφορίες σχετικά με τη συγκέντρωση τοξικών στοιχείων στο περιβάλλον [95].

Τα τελευταία χρόνια, διάφορες διαδικασίες εμπλουτισμού και προετοιμασίας δειγμάτων έχουν εφαρμοστεί για την ανάλυση του υδραργύρου, συμπεριλαμβανομένης της μικροεκχύλισης στερεάς φάσης (SPME) [96] της μικροεκχύλισης υγρού-υγρού διασποράς (LLME) [97], μικροεκχύλιση μονής σταγόνας (SDME) [98], εξαγωγή σημείων νέφους (CPE) [99] και μικροεκχύλιση υγρής φάσης με υποστήριξη κοίλων ινών (HF-LPME) [100]. Μεταξύ αυτών των τεχνικών, η HF-LPME έχει προσελκύσει σημαντική προσοχή τα τελευταία χρόνια λόγω των ευνοϊκών χαρακτηριστικών του, όπως η λιγότερη χρήση επικίνδυνων οργανικών διαλυτών, ο υψηλός συντελεστής εμπλουτισμού, η εξαιρετική αναπαραγωγιμότητα και το μειωμένο κόστος ανάλυσης [101]. Παρά τα πλεονεκτήματα αυτά, η παθητική διάχυση στην HF-LPME είναι σχετικά αργή και θεωρείται ως μια χρονοβόρα διαδικασία [102].

Η εκχύλιση με ηλεκτρομεμβράνη (EME), μια εκ των προτέρων ανάπτυξη της HF-LPME, παρέχει μια ταχύτερη τεχνική προετοιμασίας δείγματος σε μικροκλίμακα [103]. Σε αυτή τη συγκεκριμένη τεχνική μικροεκχύλισης, οι φορτισμένοι αναλυτές εξάγονται κατά μήκος της υποστηριζόμενης υγρής μεμβράνης (SLM) με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου. Η εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου πάνω από το SLM βελτιώνει σημαντικά την ταχύτητα εξαγωγής. Αυτή η μέθοδος έχει συσχετιστεί με ταχεία πρόοδο τα τελευταία χρόνια [104-105].

Το δυναμικό της ηλεκτρομεμβρανικής εκχύλισης έχει αποδειχθεί ως τεχνική προσυγκέντρωσης για τον προσδιορισμό μιας ποικιλίας μεταλλικών ιόντων. Αυτή η τεχνική έχει χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό-εξαγωγή του Pb^{2+} [106], Mn^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} και Pb^{2+} [107], U^{6+} [108], Cr^{3+} και Cr^{6+} [109-110], Th^{4+} [111] και Ag^+ , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} και Cu^{2+} [112] σε διαφορετικά δείγματα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Copat C., Conti G.O., Fallico R., Sciacca S., Ferrante M., 2015. Heavy Metals in Fish from the Mediterranean Sea: Potential Impact on Diet, The Mediterranean Diet 49: 547-561
- [2] UNEP/MAP 2012. State of the Mediterranean Marine and Coastal Environment. Barcelona Convention, Athens
- [3] Coll M., Piroddi C., Steenbeek J., Kaschner K., Lasram F.B.R., Aguzzi J., Ballesteros E., Bianchi C.N., Corbera J., Dailianis T., Danovaro R., Estrada M., Frogliani C., Galil B.S., Gasol J.M., Gertwagen R., Gil J., Guilhaumon F., Kesner-Reyes K., Kitsos M.S., Koukouras A., Lampadariou N., Laxamana E., Carlos M. López-Fé de la Cuadra, Lotze H. K., Martin D., Mouillot D., Oro D., Raicevich S., Rius-Barile J., Saiz-Salinas J.I., Vicente C.S., Somot S., Templado J., Turon X., Vafidis D., Villanueva R., Voultsiadou E., 2010. The Biodiversity of the Mediterranean Sea: Estimates, Patterns, and Threats, Mediterranean Marine Diversity, 5: 8 -e11842
- [4] Tanhua, T., Hainbucher, D., Cardin, V., Alvarez, M., and Civitarese, G. 2013. Repeat hydrography in the Mediterranean Sea, data from the Meteor cruise 84/3 in 2011, Earth Syst. Sci. Data Discuss., 6: 59–71
- [5] Geziry TM. El. and Bryden IG., 2010. The circulation pattern in the Mediterranean Sea: issues for modeller consideration, Journal of Operational Oceanography 3(2): 39-46
- [6] Milano M., Ruelland D., Fernandez S., Dezetter A., Fabre J., Servat E., Fritsch J.M., Ardoin-Bardin S., Thivet G., 2013. Current state of Mediterranean water resources and future trends under climatic and anthropogenic changes, Journal des Sciences Hydrologiques, 58(3): 497-518
- [7] García-Ruiz, J.M., López-Moreno, J.I., Vicente-Serrano, S., Lasanta-Martínez, T., Beguería, S., 2011. Mediterranean water resources in a global change scenario, Earth-Science Reviews 105: 121–139
- [8] UNEP/MAP., 2014. Horizon 2020 Mediterranean Report. Toward shared environmental information systems-EEA-UNEP/MAP joint report.
- [9] PERSEUS – UNEP/MAP Report, 2015. Atlas of Riverine Inputs to the Mediterranean Sea.
- [10] Velez D., Montoro R., 1998. Arsenic speciation in manufactured seafood products. J Food Prot. 61: 1240-1245

- [11] Akinmoladun A.C., Ibukun E., Afor E., Obuotor E., Farombi E., 2007. Phytochemical constituent and antioxidant activity of extract from the leaves of *Ocimum gratissimum*. Sci. Res. Essay. 2: 163-166
- [12] VosylienÄ M.Z, JankaitÄ A., 2006. Effect of heavy metal model mixture on rainbow trout biological parameters. Ekologija. 4: 12-17
- [13] Olaifa F., Olaifa A., Onwude T., 1998. Lethal and sub-lethal effects of copper to the African catfish (*Clarias gariepinus*) Juveniles. Afri J Biomed. Res.7: 45-53
- [14] Toth J.F., Brown R.B., 1997. Racial and gender meanings of why people participate in recreational fishing. Leisure Sci. 19: 129-146
- [15] Ramos A.M., Crain E.F., 2001. Potential health risks of recreational fishing in New York City. Ambulatory Pediatrics. 1: 252-255
- [16] Al-Yousuf M., El-Shahawi M., 1999. Trace metals in *Lethrinus lentjan* fish from the Arabian Gulf (Ras Al-Khaimah, United Arab Emirates): metal accumulation in kidney and heart tissues. Bull Environ Contam. Toxicol. 62: 293-300
- [17] Adeyeye E. 1996. Determination of major elements in *Illisha africana* fish, associated water and soil sediments from some freshwater ponds. Bangladesh J Sci Indust. Res. 31: 171-184
- [18] EFSA, 2005. Opinion of the Scientific Panel on contaminants in the food chain [CONTAM] related to the safety assessment of wild & farmed fish.
- [19] Romeo M., Siau Y., Sidoumou ZÏn., 1999. Gnassia-Barelli M. Heavy metal distribution in different fish species from the Mauritania coast. Sci. Total Environ. 232: 169-175
- [20] Wong C., Wong P., Chu L., 2001. Heavy metal concentrations in marine fishes collected from fish culture sites in Hong Kong. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 40: 60-69
- [21] Beijer K., Jernelev A., 1986. Sources, transport and transformation of metals in the environment. Handbook on the toxicology of metals. Elsevier, Amsterdam. pp, 68-84
- [22] Amundsen P.A., Staldevik F.J., Lukin A.A., Kashulin N.A., Popova O.A., Reshetnikov Y.S., 1997. Heavy metal contamination in freshwater fish from the border region between Norway and Russia. Sci. Total. Environ. 201: 211-224
- [23] Selda O.T., Nurşah A., 2012. Relationship of Heavy Metals in Water, Sediment and Tissue with Total Length, Weight and Seasons of *Cyprinus carpio* L., 1758 From Isikli Lake (Turkey), Pakistan J. Zool, 44(5): 1405-1416

- [24] Per-Arne S.J., Frode L.A., Anatolijn K.A., Nikolai P.A., Olga R.S., 1997. Heavy metals contamination in freshwater fish from the border region between Norway and Russia. *J. Total. Environ.* 201(3): 211-224
- [25] Grosell M., Blanchard J., Brix K., Gerdes R., 2007. Physiology is pivotal for interactions between salinity and acute copper toxicity to fish and invertebrates. *Aqu. Toxicol.* 84: 162-172
- [26] Shah S.L., Altindag A., 2005. Alterations in the immunological parameters of Tench (*Tinca tinca* L. 1758) after acute and chronic exposure to lethal and sublethal treatments with mercury, cadmium and lead. *Turk. J. Vet. Anim. Sci.* 29: 1163-1168
- [27] Said S., Aribarg A., Virutamsen P., Chutivongse S., Koetsawang S., Meherjee P., Kumar T., Cuadros A., Shearman R., Conway A., 1992. The influence Of varicocele on parameters Of fertility in a large group Of men presenting to infertility clinics. *Fert. Steril.* 57: 1289-1293
- [28] <http://www.lenntech.com/periodic/elements/cr.htm>
- [29] Karadede H.I., Oymak S.A., Aoenlã E., 2004. Heavy metals in mullet, *Liza abu* and catfish, *Silurus triostegus*, from the Atatürk Dam Lake (Euphrates), Turkey. *Environ. Inter.* 30: 183-188
- [30] Sastry K., Gupta P., 1979. The effect of cadmium on the digestive system of the teleost fish, *Heteropneustes fossilis*, *Environ. Res.* 19: 221-230
- [31] Nriagu J.O., Pacyna J.M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature.* 333: 134-139
- [32] Sidoumou Z., 1991. Qualite des eaux du littoral mauritanien: etude ´ des metaux traces chez deux mollusques bivalves ´ *Venus verrucosa* et *Donax rugosus*. Thesis, University of Nice Sophia-Antipolis, France
- [33] Sridhara C.N., Kamala C., Samuel S., Raj D., 2008. Assessing risk of heavy metals from consuming food grown on sewage irrigated soils and food chain transfer. *Ecotoxicol. Environ Saf.* 69: 513-524
- [34] Mansour S.A., Sidky M.M., 2002. Ecotoxicological Studies, 3 Heavy metals contaminating water and fish from Fayoum Governorate. *Egypt J Food Chem.* 78(1): 15-22.
- [35] Andersen J.L., Depledge M.H., 1997. A survey of total mercury and methylmercury in edible fish and invertebrates from Azorean waters. *Marine Environ Res.* 44: 331-350

- [36] Office of Science and Technology Office of Water U.S. Environmental Protection Agency (OSTOW), 2003. Technical Summary of Information Available on the Bioaccumulation of Arsenic in Aquatic Organisms, Washington DC
- [37] EU, 2006, Directive 2002/32/EC Of the European Parliament and the council
- [38] Amiard J, Amiard-Triquet C, Berthet B, Metayer C (1987). Comparative study of the patterns of bioaccumulation of essential (Cu, Zn) and non-essential (Cd, Pb) trace metals in various estuarine and coastal organisms. J. Exp. Marin. Biol. Ecol. 106: 73-89
- [39] S. Kori O, Ubogu O E, (2008). Sub-lethal hematological effects of zinc on the freshwater fish, *Heteroclarus* sp. (Osteichthyes:Clariidae), Afr. J Biotech. 7(12): 2068-2073
- [40] Murugan S.S., Karuppasamy R., Poongodim K., Puvaneswari S., 2008. Bioaccumulation Pattern of Zinc in Freshwater Fish *Channa punctatus* (Bloch.) After Chronic Exposure, Turk. J. Fisher. Aqu. Sci. 8: 55-59
- [41] Blackmore Gl., Wang W.X., 2003. Comparison of metal accumulation in mussels at different local and global scales. Environ. Toxicol. Chem. 22: 388-395.
- [42] Yildirim Y, Gonulalan Z, Narin I, Soylak M (2009). Evaluation of trace heavy metal levels of some fish species sold at retail in Kayseri, Turkey. Environ. Monitor. Asses. 149: 223-228.
- [43] Kalay M., Ay O., Canli M., 1999. Heavy metal concentrations in fish tissues from the Northeast Mediterranean Sea. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 63: 673–681
- [44] Juberg D.R., Kleiman C.F., Kwon S.C., 1997. Position paper of the American Council on Science and Health: lead and human health. Ecotoxicol. Environ Saf. 38: 162-180
- [45] Bunton T.E., Baksi S.M., George S.G., Frazier J.M., 1987. Abnormal hepatic copper storage in a teleost fish *Morone americana* . Vet Patholl. 24: 515-524
- [46] Han J-M., Park H-J., Kim J-H., Dal-Sang Jeong D-S., Kang J-C., 2019. Toxic effects of arsenic on growth, hematological parameters, and plasma components of starry flounder, *Platichthys stellatus*, at two water temperature conditions Fisheries and Aquatic Sciences, 22(3): 4-8
- [47] Martin S., 2009. Human Health Effects of Heavy Metals, Environmental Science and Technology Briefs for Citizens 15: 1-6
- [48] Nasri F., Heydarnejad S., Nematollahi A., 2019. Sulethal cobalt toxicity effects on rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) Croatian Journal of Fisheries, 77: 243-252

- [49] Leyssens L., Vinck B., Straeten C.V.D., Wuyts F., Leen Maes L., 2017. Cobalt toxicity in humans. A review of the potential sources and systemic health effects, Toxicology <http://dx.doi.org/10.1016/j.tox.2017.05.015>
- [50] Elbeshti R.T.A., Elderwish N.M. , Abdelal K.K.M., Tastan Y., 2018. Effects of Heavy Metals on Fish Menba Journal of Fisheries Faculty 4(1): 36-47
- [51] Crowover B.K., Covey C.J., 2013. Hereditary hemochromatosis, American Family Physician 87(3): 183-190
- [52] Deugnier Y., Bardou-Jacquet E., Lainé F., 2017. Dysmetabolic iron overload syndrome (DIOS), Presse Med. 46: e306–e311
- [53] Yap C.K., Al-Mutairi K.A., 2022. Comparative Study of Potentially Toxic Nickel and Their Potential Human Health Risks in Seafood (Fish and Mollusks) from Peninsular Malaysia Biology 11(376): 2-19
- [54] Zheng Na, Wang Sujing, Dong Wu, Hua Xiuyi, Li Yunyang, Song Xue, Chu Qingwen, Hou Shengnan and Li Yang, 2019. The Toxicological Effects of Mercury Exposure in Marine Fish. Bull Environ Contam Toxicol 102 (5): 714-720
- [55] Zohra B.S., Habib A., 2016. Assessment of heavy metal contamination levels and toxicity in sediments and fishes from the Mediterranean Sea (southern coast of Sfax, Tunisia) Environ Sci Pollut Res
- [56] Aissioui S., Poirier L., Amara R., Ramdane Z., 2022. Concentrations of lead, cadmium and mercury in sardines, *Sardina pilchardus* (Walbaum, 1792) from the Algerian coast and health risks for consumers, Journal of Food Composition and Analysis 109(104490): 1-13
- [57] Kaddour A., Djellouli F., Belhoucine F., Alioua, A., 2022. Heavy metal bioaccumulation and genotoxicity in fish (*Merluccius merluccius*, Linnaeus, 1758) from the western Algerian Mediterranean coast, Applied Ecology and Environmental Research 20(6): 5361-5379
- [58] Brkić D., Bošnjir J., Bošković A.G., Miloš S., Šabarić J., Lasić D., Jurak G., Cvetković B., Racz A., Ana Mojsović Čuić A., 2017. Determination of heavy metals in different fish species sampled from markets in Croatia and possible health effects, Med Jad 47(3-4):89-105
- [59] Shreadah M.A., Abdel Fattah L.M., Fahmy M.A., 2015. Heavy Metals in Some Fish Species and Bivalves from the Mediterranean Coast of Egypt, Journal of Environmental Protection, 6: 1-9

- [60] Stamatis N., Kamidis N. , Pigada P., Stergiou D., Kallianiotis A., 2019. Bioaccumulation Levels and Potential Health Risks of Mercury, Cadmium, and Lead in Albacore (*Thunnus alalunga*, Bonnaterre, 1788) from The Aegean Sea, Greece Int. J. Environ. Res. Public Health 16(821): 1-14
- [61] Ulrike Kammann U., Pohlmann J-D., Wariaghli F., Bourassi H., Regelsberger K., Yahyaoui A., Hanel R., 2022. Heavy metal contamination in European conger (*Conger conger*, Linnaeus 1758) along the coastline of Morocco, Environmental Sciences Europe 34(114): 1-9
- [62] Afandi I., Talba S., Benhra A., Benbrahim S., Chfiri R., Labonne M., Masski H., Lae R., De Morais L.T., Bekkali M., Bouthir F.Z., 2018. Trace metal distribution in pelagic fish species from the north-west African coast (Morocco), Int Aquat Res 10: 191–205
- [63] Ozuni E., Andoni E., Beqiraj D., Sulce M. 2021. Heavy Metals in Edible Tissue of Red Mullet from Tirana Market, The Eurasia Proceedings of Health, Environment and Life Sciences 4: 1-4
- [64] Ozuni E., Dhaskali L., Abeshi J., Zogaj M., Haziri I., Beqiraj D., Latifi F., 2015. Heavy metal in fish for public consumption and consumer protection Natura Montenegrina 9(3): 843- 852
- [65] Ourgaud M., Ruitton S., Bourgogne H., Bustamante P., Churlaud C., Guillou G., Lebreton B., Harmelin-Vivien M., 2018. Trace elements in a Mediterranean scorpaenid fish: Bioaccumulation processes and spatial variations, Progress in Oceanography, 163: 184-195
- [66] Dogan S., Kilic E. ,Ugurlu E., Duysak O., 2022. Investigation of Metal Toxicity Response and Health Risk Assessment of Commonly Consumed Marine Fish Species along the Turkish coast doi.org/10.21203/rs.3.rs-1506759/v1
- [67] Eken M., Aydın F., Turan F., Uyan A., 2017. Bioaccumulation of Some Heavy Metals on Silver-Cheeked Toadfish (*Lagocephalus sceleratus*) from Antalya Bay, Turkey, Natural and Engineering Sciences 2(3): 12-21
- [68] Yigit M., Celikkol B., Yilmaz S., Bulut M., Ozalp B., Dwyer R.L., Masashi Maita, Kizilkaya B., Yigit U., Ergün S., Gürses K., Buyukates Y., 2018. Bioaccumulation of trace metals in Mediterranean mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from a fish farm with copper-alloy mesh pens and potential risk assessment Human and Ecological Risk Assessment, 24(2): 465–481

- [69] Turan C., Dural M., Oksuz A., Ozturk B., 2009. Levels of Heavy Metals in Some Commercial Fish Species Captured from the Black Sea and Mediterranean Coast of Turkey, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 82:601–604
- [70] Ramos-Miras J.J., Sanchez-Muros M.J., Morote E., Torrijos M., Gil C., Zamani-Ahmadm Mahmoodi R., Rodríguez Martín J.A., 2019. Potentially toxic elements in commonly consumed fish species from the western Mediterranean Sea (Almería Bay): Bioaccumulation in liver and muscle tissues in relation to biometric parameters (Spain), *Science of the Total Environment* 671: 280–287
- [71] Roditi-Elasar M., Kerem D., Hornung H., Kress N., Shoham-Frider E., Goffman O., Spanier E., 2003. Heavy metal levels in bottlenose and striped dolphins off the Mediterranean coast of Israel, *Marine Pollution Bulletin* 46: 491–521
- [72] Traina A., Bono G., Bonsignore M., Falco F., Giuga M., Quinci E.M., Vitale S., Sprovieri M., 2019. Heavy metals concentrations in some commercially key species from Sicilian coasts (Mediterranean Sea): Potential human health risk estimation, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 168 (2019) 466–478
- [73] Fazio F., D'Iglio C., Capillo G., Saoca C., Peycheva K., Piccione G., Makedonski L., 2020. Environmental Investigations and Tissue Bioaccumulation of Heavy Metals in Grey Mullet from the Black Sea (Bulgaria) and the Ionian Sea (Italy), *Animals* 10(1739): 1-12
- [74] Bonsignore M., Manta D.S., 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
- [75] Losasso C., Bille L., Patuzzi I., Lorenzetto M., Binato G., Dalla Pozza M., Ferrè N., Ricci A., 2015. Possible influence of natural events on heavy metals exposure from shellfish consumption: a case study in the north-east of Italy, *Frontiers in Public Health* 3(21): 1-7
- [76] Copat C., Bella F., Castaing M., Fallico R., Sciacca S., Ferrante M., 2012. Heavy Metals Concentrations in Fish from Sicily (Mediterranean Sea) and Evaluation of Possible Health Risks to Consumers, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 88:78–83
- [77] Okbah M.A., Dango E.A.S., Gehan M. El Zokm G.M., 2018. Heavy metals in Fish Species from Mediterranean Coast, Tripoli Port (Libya): A comprehensive assessment of the potential adverse effects on human health, *Egyptian Journal of Aquatic Biology & Fisheries* 22(5): 149-164

- [78] Kragulj T., Purić M., Bursić V., Vuković G., Đukić M., Puvača N., Petrović A., 2018. Lead contamination of fish and water from coastal sea of Bar region (MONTENEGRO), Journal of Agronomy, Technology and Engineering Management, 1(1): 124-129
- [79] Boškovic N., Joksimovic D., Bajt O., 2023. Content of Trace Elements and Human Health Risk Assessment via Consumption of Commercially Important Fishes from Montenegrin Coast, Foods 12 (762): 1-13
- [80] Joksimovic D., Perošević-Bajceta A., Pesic A., Martinovic R., Boskovic N., 2020. Heavy metal concentrations in sediment and fish species from Boka Kotorska Bay Studia Marina 33(1): 26-35
- [81] Hassan M., Sultaneh A., Abbas G., Salah E.R., 2022. Determination of some heavy metal elements in dusky spinefoot, *Siganus luridus*, from the Syrian coast (Eastern Mediterranean) and its relative risk for human consumption Asian Journal of Advances in Research 17(4): 1-10
- [82] Soliman Y., Saad A., Himmoud V., Bassal A., 2022. Bioaccumulation of heavy metals and histological changes in tissues of marble spinefoot (*Siganus rivulatus*) from the Syrian coast (Eastern Mediterranean) Asian Journal of Advances in Research 16(4): 1-7
- [83] Casini S., Caliani I., Giannetti M., Marsili L., Maltese S., Coppola D., Bianchi N., Campani T., Ancora S., Caruso C., Furi G., Parga M., D'Agostino A., Fossi M.C., 2018. First ecotoxicological assessment of *Caretta caretta* (Linnaeus, 1758) in the Mediterranean Sea using an integrated nondestructive protocol Science of the Total Environment 631(632): 1221–1233
- [84] El Zrelli R., Courjault-Radé P., Rabaoui L., Daghbouj N., Mansour L., Balti R., Castet S., Attia F., Michel S., Bejaoui N., 2017. Biomonitoring of coastal pollution in the Gulf of Gabes (SE, Tunisia): use of *Posidonia oceanica* seagrass as a bioindicator and its mat as an archive of coastal metallic contamination, Environ Sci Pollut Res DOI 10.1007/s11356-017-9856-x
- [85] Ahmeda I., Mostefa B., Bernard A., Olivier R., 2018. Levels and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments of fishing grounds along Algerian coast Marine Pollution Bulletin 136: 322–333
- [86] Saddik M., Fadili A., Makan A., 2019. Assessment of heavy metal contamination in surface sediments along the Mediterranean coast of Morocco Environ Monit Assess 191:197

- [87] Nour H.E., El-Sorogy A.S., 2017. Distribution and enrichment of heavy metals in Sabratha coastal sediments, Mediterranean Sea, Libya, *Journal of African Earth Sciences* DOI: 10.1016/j.jafrearsci.2017.06.019
- [88] Drira Z., Sahnoun H., Ayadi H., 2017. Spatial Distribution and Source Identification of Heavy Metals in Surface Waters of Three Coastal Areas of Tunisia *Pol. J. Environ. Stud.* 26(3): 1057-1069
- [89] Tovar-Sánchez A., Serón J. Marbà N., Arrieta J.M., Duarte C.M., 2010. Long-term records of trace metal content of western Mediterranean seagrass (*Posidonia oceanica*) meadows: Natural and anthropogenic contributions, *J. Geophys. Res.*, 115: 1-10
- [90] Lewen N., 2011. The use of atomic spectroscopy in the pharmaceutical industry for the detection of trace elements in pharmaceuticals. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 55(4): 653-651.
- [91] Hou X, Amais R-S, Jones B-T. and Donati G-L., 2016. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*
- [92] Elhag D-E, Osman1 H-O, Ali Aboel Dahab A-A., 2015. Investigation of Mercury Content in Cosmetic Products by Using Direct Mercury Analyzer *Am. J. PharmTech Res.* 2015; 5(5): 205-212
- [93] Fashi A., Yaftian M-R, Zamani A., 2016. Electromembrane extraction-preconcentration followed by microvolume UVVis spectrophotometric determination of mercury in water and fish samples *Food Chemistry* doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.11.115>
- [94] Sobhanardakani S., Tayebi L., Farmany A., Cheraghi M., 2012. Analysis of trace elements (Cu, Cd, and Zn) in the muscle, gill, and liver tissues of some fish species using anodic stripping voltammetry *Environ Monit Assess* 184:6607–6611
- [95] Medakovic D., Dolenc T., Karlovic D., Petra Vrhovnik P., Rogan Šmuc N., Roncevic S., Lovorka Pitarevic-Svedruzic L., Dolenc M., 2015. Trace metals in fish biominerals as environmental indicators: handheld XRF analyses *Key Engineering Materials* 672: 328-339
- [96] Rahman G. M. M., Wolle M. M., Fahrenholz T., Kingston H. M. S., Pamuku M., 2014. Measurement of mercury species in whole blood using speciated isotope dilution methodology integrated with microwave-enhanced solubilization and spike equilibration, headspace–solid-phase microextraction, and GC-ICP-MS analysis. *Analytical Chemistry*, 86: 6130-6137.

- [97] Yang F., Li J., Lu W., Wen Y., Cai X., You J., Ma J., Ding Y., Chen L., 2014. Speciation analysis of mercury in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction coupled to capillary electrophoresis. *Electrophoresis*, 35: 474-481.
- [98] Mitani C., Kotzamanidou A., Anthemidis A. N., 2014. Automated headspace single-drop microextraction via a lab-in-syringe platform for mercury electrothermal atomic absorption spectrometric determination after in situ vapor generation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29: 1491-1498.
- [99] Niazi A., Momeni-Isfahani T., Ahmari, Z., 2009. Spectrophotometric determination of mercury in water samples after cloud point extraction using nonionic surfactant Triton X-114. *Journal of Hazardous Materials*, 165: 1200-1203.
- [100] Xia, L., Wu, Y., & Hu, B. (2007b). Hollow-fiber liquid-phase microextraction prior to low-temperature electrothermal vaporization ICP-MS for trace element analysis in environmental and biological samples. *Journal of Mass Spectrometry*, 42, 803-810.
- [101] Šlampová A., Kubáň P., Boček P., 2012. Electromembrane extraction using stabilized constant d.c. electric current—A simple tool for improvement of extraction performance. *Journal of Chromatography A*, 1234: 32-37.
- [102] Pedersen-Bjergaard S., Rasmussen K. E., 2008. Liquid-phase microextraction with porous hollow fibers, a miniaturized and highly flexible format for liquid-liquid extraction. *Journal of Chromatography A*, 1184: 132-142.
- [103] Pedersen-Bjergaard S., Rasmussen K. E., 2006. Electrokinetic migration across artificial liquid membranes. New concept for rapid sample preparation of biological fluids. *Journal of Chromatography A*, 1109: 183-190.
- [104] Gjølstad A., Pedersen-Bjergaard S., 2013. Recent developments in electromembrane extraction. *Analytical Methods*, 5: 4549-4557.
- [105] Yamini Y., Seidi S., Rezazadeh M., 2014. Electrical field-induced extraction and separation techniques: Promising trends in analytical chemistry – A review. *Analytica Chimica Acta*, 814, 1-22.
- [106] Basheer C., Tan S. H., Lee H. K., 2008. Extraction of lead ions by electromembrane isolation. *Journal of Chromatography A*, 1213: 14-18.
- [107] Kubáň P., Strieglerová L., Gebauer P., Boček P., 2011. Electromembrane extraction of heavy metal cations followed by capillary electrophoresis with capacitively coupled contactless conductivity detection. *electrophoresis*, 32: 1025-1032.

- [108] Hosseiny Davarani S. S., Moazami H. R., Keshtkar A. R., Banitaba M. H., Nojavan S., 2013. A selective electromembrane extraction of uranium (VI) prior to its fluorometric determination in water. *Analytica Chimica Acta*, 783: 74-79.
- [109] Chanthasakda N., Nitiyanontakit S., Varanusupakul P., 2015. Electro-enhanced hollow fiber membrane liquid phase microextraction of Cr(VI) oxoanions in drinking water samples. *Talanta*, xx, xx. DOI:10.1016/j.talanta.2015.04.080.
- [110] Safari M., Nojavan S., Davarani S. S. H., Morteza-Najarian A., 2013. Speciation of chromium in environmental samples by dual electromembrane extraction system followed by high performance liquid chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 789: 58-64.
- [111] Khajeh M., Pedersen-Bjergaard S., Barkhordar A., Bohlooli M., 2015. Application of hollow cylindrical wheat stem for electromembrane extraction of thorium in water samples. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137: 328-332.
- [112] Hosseiny Davarani S. S., Sheikhi N., Nojavan S., Ansari R., Mansori S., 2015. Electromembrane extraction of heavy metal cations from aqueous media based on flat membrane: method transfer from hollow fiber to flat membrane. *Analytical Methods*, 7: 2680-2686.

ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ

www.britannica.com

resources.perkinelmer.com

www.perkinelmer.com

oliver.chemistry.ucsc.edu

www.toray-research.co.jp

info.teledyneleemanlabs.com

www.agilent.com

