



ΑΛΕΞΑΝΔΡΕΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ - ΔΙΑΙΤΟΛΟΓΙΑΣ

**ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ,
ΧΑΛΚΟΥ (Cu) ΚΑΙ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ (Zn),
ΣΕ ΝΩΠΑ & ΚΟΝΣΕΡΒΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΚΑΛΑΜΑΡΙΑ**



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΝΔΡΕΟΥ ΣΤΥΛΙΑΝΗ (2034) -ΚΡΟΥΣΤΑΛΑ ΑΘΑΝΑΣΙΑ(2594)

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΒΛΑΤΣΙΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2010

«Η ανθρωπότητα δεν προσδιορίζεται από όσα δημιουργεί αλλά από όσα επιλέγει να μην καταστρέψει.»

Edward Osborne Wilson

(Αμερικανός εντομολόγος και βιολόγος,
ο οποίος εισήγαγε τον όρο 'βιοποικιλότητα'
στην επιστημονική βιβλιογραφία)

1	ΠΡΟΛΟΓΟΣ –ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	5
2	ΠΕΡΙΛΗΨΗ	6
3	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	7
4	Α΄ ΜΕΡΟΣ	8
4.1	~ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ	9
4.1.1	Ορισμός.....	9
4.1.2	Πηγές και τρόποι διακίνησης των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον και στον άνθρωπο	9
4.1.3	Μηχανισμοί τοξικής δράσης των βαρέων μετάλλων.	10
4.1.4	Επιπτώσεις - Δείκτες τοξικότητας – Ανώτερα επίπεδα πρόσληψης.....	11
5	Β΄ ΜΕΡΟΣ	13
5.1	~ ΧΑΛΚΟΣ	14
5.1.1	Ονομασία – Ετυμολογία- Σύμβολο	14
5.1.2	Ιστορία – Προέλευση	14
5.1.3	Φυσικοχημικές Ιδιότητες.....	15
5.1.4	Εφαρμογές.....	16
5.1.5	Βιολογικός ρόλος	16
5.1.6	Διατροφική αξία	18
5.1.7	Τοξικότητα και επιπτώσεις στον άνθρωπο.....	20
5.1.7.1	Τοξικοκινητική	21
5.1.7.2	Οξεία δηλητηρίαση.....	22
5.1.7.3	Χρόνια δηλητηρίαση.....	22
5.1.8	Τοξικότητα και επιπτώσεις στο περιβάλλον.....	23
5.1.9	Ανώτερα επίπεδα πρόσληψης και Μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα	29
5.2	~ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ	31
5.2.1	Ονομασία – Ετυμολογία – Σύμβολο	31
5.2.2	Ιστορία – Προέλευση	31
5.2.3	Φυσικοχημικές ιδιότητες.....	32
5.2.4	Εφαρμογές.....	33
5.2.5	Βιολογικός ρόλος	33
5.2.6	Διατροφική αξία	35
5.2.7	Τοξικότητα και επιπτώσεις στον άνθρωπο.....	36
5.2.7.1	Τοξικοκινητική	37
5.2.7.2	Οξεία δηλητηρίαση.....	39
5.2.7.3	Χρόνια δηλητηρίαση.....	39
5.2.8	Τοξικότητα και επιπτώσεις στο περιβάλλον.....	40
5.2.9	Ανώτερα επίπεδα πρόσληψης και Μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα	43
6	Γ΄ ΜΕΡΟΣ	45
6.1	~ ΚΑΛΑΜΑΡΙΑ.....	46
6.1.1	Γενικά χαρακτηριστικά (Μαλάκια).....	46
6.1.2	Κεφαλόποδα ή σιφωνόποδα (cephalopoda or siphonopoda)	46
6.1.3	Καλαμάρια (Τάξη Teuthoidea).....	48
6.1.3.1	Χημική σύσταση – Διατροφική αξία – Πεδίο εφαρμογών.....	49
6.1.3.2	Χαλκός και ψευδάργυρος στα καλαμάρια.....	52
7	Δ΄ ΜΕΡΟΣ	53

7.1	~ ΚΟΝΣΕΡΒΟΠΟΙΗΣΗ	54
7.1.1	Γενικά.....	54
7.1.2	Τεχνολογία κονσερβοποίησης καλαμαριών	54
7.1.3	Χαλκός και ψευδάργυρος στα κονσερβοποιημένα καλαμάρια	56
8	Ε΄ ΜΕΡΟΣ.....	58
8.1	~ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΤΡΟΦΙΜΑ	59
8.1.1	Δειγματοληψία – Ομογενοποίηση.....	59
8.1.2	Υγρή πέψη (<i>Wet Digestion</i>)	59
8.1.2.1	Δράση οξέων.....	60
8.1.2.2	Διαλυτοποίηση με νιτρικό οξύ (HNO ₃) και υπεροξείδιο του υδρογόνου (H ₂ O ₂).....	60
8.1.3	Αναλυτική μέθοδος	60
8.1.3.1	Γενικά.....	60
8.1.3.2	Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy – AAS).....	61
8.1.3.3	Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (FAAS)	62
8.1.3.3.1	Οργανολογία.....	62
8.1.3.3.2	Περιγραφή μεθόδου FASS	64
8.1.3.3.3	Παρεμποδίσεις.....	65
9	ΣΤ΄ ΜΕΡΟΣ.....	67
9.1	~ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	68
9.1.1	Σκοπός.....	68
9.1.2	Μεθοδολογία.....	68
9.1.2.1	Δειγματοληψία	68
9.1.2.2	Κατεργασία των δειγμάτων	70
9.1.2.2.1	Ομογενοποίηση	70
9.1.2.2.2	Υγρή πέψη με την βοήθεια φούρνου μικροκυμάτων	70
9.1.2.3	Ανίχνευση και Ποσοτικός προσδιορισμός με την μέθοδο της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα (FAAS)	72
9.2	~ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	89
9.2.1	Προσδιορισμός του χαλκού (Cu).....	89
9.2.2	Προσδιορισμός του ψευδαργύρου (Zn)	91
9.3	~ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	94
9.3.1	Χαλκός.....	94
9.3.2	Ψευδάργυρος	95
9.4	~ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	96
10	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ.....	97
10.1	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	98
10.2	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	99
10.3	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	100
10.4	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	102
11	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	103

1 ΠΡΟΛΟΓΟΣ –ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Στα πλαίσια των προπτυχιακών σπουδών μας στο Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης στο τμήμα Διατροφής-Διαιτολογίας μας ανατέθηκε από τον καθηγητή κ.Βλάτσιο Γεώργιο, η εκπόνηση πτυχιακής εργασίας με θέμα: *“Προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων, χαλκού (Cu) και ψευδαργύρου(Zn), σε νωπά και κονσερβοποιημένα καλαμάρια”*, το εκπαιδευτικό έτος 2009-2010.

Στο σημείο αυτό θα θέλαμε να εκφράσουμε την απέραντη ευγνωμοσύνη και ευχαριστία μας πρωταρχικά στον επιβλέποντα καθηγητή μας κ.Βλάτσιο Γεώργιο, για την εμπιστοσύνη που έδειξε προς το πρόσωπό μας με την ανάθεση μιας τέτοιας εργασίας, για την υποστήριξη και καθοδήγηση που μας παρείχε καθόλη την διάρκεια της βιβλιογραφικής έρευνας και των πειραμάτων στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας, καθώς και για την μεθοδικότητα και συνέπεια που μας ενέπνευσε με το παράδειγμά του.

Ιδιαίτερη ευχαριστία θα θέλαμε να εκφράσουμε και στον κ.Καλαντζάκη Γεώργιο, που χωρίς την ουσιαστική και ανιδιοτελή βοήθειά του, θα ήταν αδύνατη η διεκπεραίωση των πειραμάτων στο Εργαστήριο Ερευνητικής Χημείας.

Θεωρούμε χρέος μας επίσης να ευχαριστήσουμε και τον καθηγητή μας κ.Κυρανά Ευστράτιο, ο οποίος εμπνεύστηκε και μερίμνησε για την δημιουργία και τον πλήρη εξοπλισμό του Εργαστηρίου Ερευνητικής Χημείας με σύγχρονα όργανα μετρήσεων, δίνοντας την ευκαιρία στους φοιτητές να συμμετάσχουν σε υψηλού επιπέδου πειραματικές διαδικασίες.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλουμε στο προσωπικό της βιβλιοθήκης του Αλεξάνδρειου Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ίδρυματος Θεσσαλονίκης, για την βοήθεια που μας παρείχε κατά την διεξαγωγή της βιβλιογραφικής έρευνας, καθώς και όλους εκείνους που μας βοήθησαν ουσιαστικά σε όλη την διάρκεια της πτυχιακής εργασίας μας.

Στο τέλος, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε από καρδιάς τις οικογένειές μας για την δυνατότητα που μας πρόσφεραν να σπουδάσουμε την επιστήμη της επιλογής μας, ακόμα και αν έτσι ήμασταν μακριά τους.

2 ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας πτυχιακής εργασίας ήταν η ανίχνευση και ο ποσοτικός προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων, χαλκού (Cu) και ψευδαργύρου (Zn), στα καλαμάρια πριν και μετά την επεξεργασία τους στην κονσερβοποίηση, δεδομένου ότι η βιολογική επίδραση αυτών των μετάλλων εξαρτάται από την περιεκτικότητά τους στα τρόφιμα, αφού σε υψηλές συγκεντρώσεις είναι τοξικά.

Συνολικά, παρασκευάστηκαν και εξετάστηκαν 14 κονσέρβες καλαμαριών του είδους *Loligo vulgaris*. Από την κάθε κονσέρβα πάρθηκαν τρία δείγματα, που χαρακτηρίστηκαν ως «ΝΩΠΟ», «ΒΡΑΣΜΕΝΟ» και «ΚΟΝΣΕΡΒΑ», με βάση το στάδιο της κονσερβοποίησης στο οποίο έγινε η δειγματοληψία.

Η επεξεργασία των δειγμάτων έγινε με την διαδικασία της υγρής πέψης, με την βοήθεια χωνευτή (φούρνου) μικροκυμάτων, ενώ για την ανίχνευση και ποσοτικό προσδιορισμό των μετάλλων από τα άγνωστα διαλύματα, επιλέχθηκε η μέθοδος της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης με φλόγα (FAAS).

Η περιεκτικότητα των καλαμαριών σε χαλκό, ήταν 37.353 ± 5.143 mg Cu/kg υγρού δείγματος στα νωπά, 28.609 ± 5.143 mg Cu/kg υγρού δείγματος στα βρασμένα και 31.761 ± 11.079 mg Cu/kg υγρού δείγματος στα κονσερβοποιημένα. Αντίστοιχα η περιεκτικότητα των καλαμαριών σε ψευδάργυρο, ήταν 17.144 ± 5.667 mg Zn/kg υγρού δείγματος στα νωπά, 18.597 ± 5.716 mg Zn/kg υγρού δείγματος στα βρασμένα και 21.358 ± 6.899 mg Zn/kg υγρού δείγματος στα κονσερβοποιημένα.

Οι συγκεντρώσεις του χαλκού σε σχέση με αυτές του ψευδαργύρου, ήταν γενικά υψηλότερες και στα τρία δείγματα («ΝΩΠΟ», «ΒΡΑΣΜΕΝΟ», «ΚΟΝΣΕΡΒΑ») των 14 κονσερβών, ιδιαίτερα δε στα νωπά .

Παρόλα αυτά, δεν εμπνέουν κάποια ιδιαίτερη ανησυχία για την υγεία των καταναλωτών, αφενός γιατί δεν καταναλώνονται ποτέ ωμά τα καλαμάρια και αφετέρου οι τιμές αυτές οφείλονται στο ότι ο προσδιορισμός των μετάλλων έγινε σε ολόκληρο το καλαμάρι, δηλαδή μαζί με τα εντόσθιά του. Ως γνωστόν στα όργανα αυτά και ιδιαίτερα στο συκώτι, συσσωρεύεται φυσιολογικά ο χαλκός σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

3 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η σημασία της θάλασσας υπήρξε μεγάλη στην ανάπτυξη των πολιτισμών και ειδικότερα της οικονομικής, πολιτικής και πολιτιστικής ζωής των λαών. Η ευημερία όμως όλων αυτών των πληθυσμών, εξαρτιόταν και συνεχίζει να εξαρτάται από το κατά πόσον το θαλάσσιο περιβάλλον είναι υγιές καθώς δυστυχώς λόγω των υπερκαταναλωτικών ρυθμών που χαρακτηρίζουν τον σύγχρονο άνθρωπο, αυτό εκτίθεται συνέχεια και σε μεγάλο βαθμό σε επιβαρυντικούς παράγοντες, όπως είναι οι παθογόνοι μικροοργανισμοί, τα βαρέα μέταλλα, οι οργανικοί ρύποι κτλ.

Πόση όμως από αυτή την χημική ρύπανση και ειδικότερα τα βαρέα μέταλλα, καταλήγουν στην τροφή του ανθρώπου (όπως τα διάφορα αλιεύματα), εξετάζεται στην παρούσα πτυχιακή εργασία, η οποία είναι δομημένη ως εξής:

Το Α΄ΜΕΡΟΣ ασχολείται με το τι είναι τα βαρέα μέταλλα και με ποιο τρόπο μπορούν να καταλήξουν διαμέσου της τροφικής αλυσίδας στον άνθρωπο. Όμως η εμφάνιση ή μη της τοξικής δράσης τους μέσω διαφόρων μηχανισμών, όσο και η σοβαρότητα και διάρκεια των επιπτώσεων τους εξαρτάται από διάφορους παράγοντες με κυριότερο αυτόν της τοξικής συγκέντρωσής τους ανάλογα με το μέταλλο. Έτσι για την προστασία της υγείας τόσο του ανθρώπου όσο και άλλων οργανισμών έχουν θεσμοθετηθεί διάφορα όρια ασφαλούς πρόσληψης και ανοχής (ULs, LC50, LOAEL, NOAEL κτλ) από αρμόδιους φορείς.

Στα επόμενα δύο κεφάλαια στο Β΄ΜΕΡΟΣ, παρουσιάζονται εκτενώς 2 βαρέα μέταλλα, ο χαλκός και ο ψευδάργυρος, τα οποία σε μικρές συγκεντρώσεις είναι όχι μόνο ακίνδυνα αλλά και απαραίτητα για τον άνθρωπο. Αρχικά αναφέρονται διάφορες γενικές πληροφορίες (ονομασία, ιστορία-προέλευση, φυσικοχημικές ιδιότητες και εφαρμογές) και συνεχίζουν με την άκρως ενδιαφέρουσα βιολογική και διατροφική αξία τους. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται τέλος στην τοξικότητα και επιπτώσεις των δύο αυτών μετάλλων, στον άνθρωπο (τοξικοκινητική, οξεία & χρόνια δηλητηρίαση), και στο περιβάλλον (οικοσύστημα, επίγειοι-υδρόβιοι οργανισμοί) μέσω κυρίως σχετικών μελετών που έγιναν από διάφορους ερευνητές.

Η σχέση όμως του χαλκού και του ψευδαργύρου με τα καλαμάρια διασαφηνίζεται στο Γ΄ΜΕΡΟΣ, μέσω αναφορών τόσο για τις ιδιαιτερότητες της σωματικής τους κατασκευής, των διατροφικών συνηθειών τους και του βιότοπου τους, όσο κυρίως για την χημική σύσταση και διατροφική αξία τους.

Στην σύνδεση των τελευταίων παραμέτρων με τα κονσερβοποιημένα καλαμάρια, που είναι η περισσότερο καταναλώσιμη μορφή των καλαμαριών στην Ελλάδα, τις νησιτίσιμες τουλάχιστον περιόδους, στρέφονται τα σχετικά κεφάλαια στο Δ΄ΜΕΡΟΣ. Στα οποία δίνεται βάση όχι μόνο στα στάδια και standards που ισχύουν γενικά στην κονσερβοποίηση και εφαρμόζονται αντίστοιχα σε αυτήν των καλαμαριών, αλλά και στο πως αυτή επιδρά στην περιεκτικότητά τους σε Cu και Zn.

Πληροφορίες για τις μεθόδους προσδιορισμού των βαρέων αυτών μετάλλων στα καλαμάρια που επιλέχθηκαν στην παρούσα πτυχιακή εργασία, παρέχονται στο Ε΄ΜΕΡΟΣ, με το οποίο ολοκληρώνεται το θεωρητικό κομμάτι της εργασίας.

Στο τελευταίο ΣΤ΄ΜΕΡΟΣ, δίνεται αναλυτικά η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε στην πειραματική διαδικασία, τα αποτελέσματα των μετρήσεων, καθώς και τα συμπεράσματα αντίστοιχα που προέκυψαν.

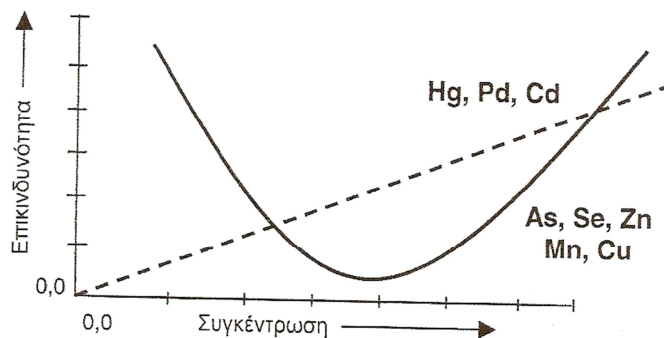
4.1 ~ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

4.1.1 Ορισμός

Ως βαρέα μέταλλα ορίζονται εκείνα τα χημικά ανόργανα σταθερά στοιχεία που έχουν Σχετική Ατομική Μάζα μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του σιδήρου (Fe) . Βρίσκονται τόσο στην αβιοτική ύλη (πχ ως συστατικά του φλοιού της Γης) όσο και σε όλους τους βιοτικούς οργανισμούς.(1,2)

Στα βαρέα μέταλλα περιλαμβάνονται αφενός στοιχεία που είναι αβλαβή και απαραίτητα για την ανάπτυξη των έμβιων οργανισμών σε μικρές μόνο συγκεντρώσεις όπως το κοβάλτιο, ο χαλκός, το νικέλιο, το σελήνιο*, ο ψευδάργυρος και αφετέρου άλλα στοιχεία που δεν έχει διευκρινισθεί πλήρως η μεταβολική τους αξία όπως το αρσενικό*, ο κασσίτερος κα, ή είναι τοξικά ανεξαρτήτου συγκέντρωσης όπως ο μόλυβδος, το κάδμιο, ο υδράργυρος, το αντιμόνιο* κ.α. (3). Επιβεβαιώνοντας έτσι περίτρανα την βασική αρχή της τοξικολογίας δια στόματος Παράκελσου (1493-1541) πως : «**όλες οι ουσίες είναι δηλητήρια, αλλά η τοξική δράση τους διαφοροποιείται από τη δόση**». (4)

[* έχουν επικρατήσει να συμπεριλαμβάνονται στα βαρέα μέταλλα παρόλο που δεν είναι μέταλλα]



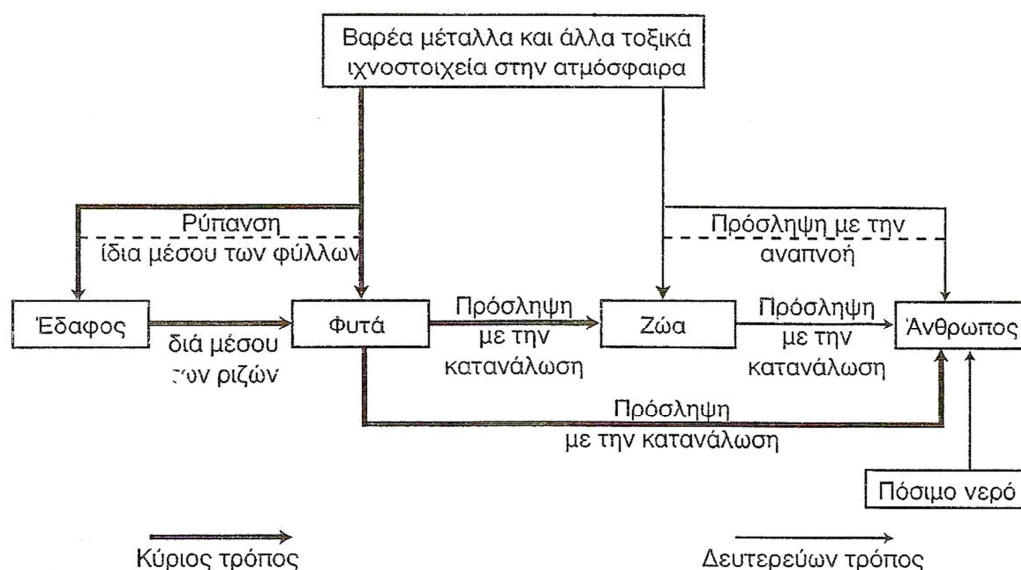
Σχήμα 4-1 Σχέση επικινδυνότητας και συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στους ζώντες οργανισμούς(5β)

4.1.2 Πηγές και τρόποι διακίνησης των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον και στον άνθρωπο.

Τα βαρέα μέταλλα σε αντίθεση με τις περισσότερες τοξικές οργανικές ενώσεις δεν αποικοδομούνται συνήθως, με αποτέλεσμα να συσσωρεύονται στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα.(1,2) Η χημική αυτή ρύπανση του περιβάλλοντος, πρέπει να επισημανθεί ότι οφείλεται τόσο σε φυσικές διεργασίες (έδαφος, ηφαίστεια, πυρκαγιές, βιολογικές δραστηριότητες κ.α.) όσο και σε ανθρώπινες δραστηριότητες (σκόπιμη χρήση χημικών προϊόντων – φυτοπροστατευτικών μέσων, λιπασμάτων, απορρυπαντικών, χρωμάτων, φαρμάκων κτλ – καύση απορριμμάτων και υγρών ή στερεών καυσίμων, γενικά τα προϊόντα της χημικής βιομηχανίας, μεταλλεία, ορυχεία κα (5α). Με τις δεύτερες να χαρακτηρίζονται από βίαιη εισαγωγή μεγάλων ποσοτήτων σε διάφορα οικοσυστήματα, ξεπερνώντας την φέρουσα ικανότητα του πλανήτη. (5β) Με συνέπεια ένα μέρος αυτών να καταλήγει δια μέσου της τροφικής αλυσίδας* στον άνθρωπο. (1)

Στο σχήμα 4.2, δίνονται παραστατικά οι σπουδαιότεροι τρόποι διακίνησης με τους οποίους τα βαρέα μέταλλα και άλλα τοξικά στοιχεία καταλήγουν στον άνθρωπο. Συγκεκριμένα, όσον αφορά τις θαλάσσιες εδώδιμες τροφές, τα αποκλειστικώς ανθρωπογενούς προελεύσεως βαρέα μέταλλα και διάφοροι ρύποι που απαντούν σε αυτές, οφείλονται πρωτογενώς στην ατμοσφαιρική ρύπανση

αφού το 80% των ρύπων της ατμόσφαιρας καταλήγει στην θάλασσα **(6)**, καθώς και στην εισαγωγή αστικών λυμάτων και ανεπεξέργαστων σκοπίμως ή μη βιομηχανικών αποβλήτων στην θάλασσα μολύνοντας έτσι στην ουσία ο άνθρωπος το μεγαλύτερο και σημαντικότερο μέρος του περιβάλλοντος στο οποίο ζει. Ίσως γιατί θεωρεί εσφαλμένα ότι η ποσότητα των αποβλήτων που διοχετεύει στο περιβάλλον, είναι κατά πολύ μικρότερες σε σχέση με τον τεράστιο όγκο και έκταση που καταλαμβάνει το υγρό στοιχείο (2/3 της επιφάνειας της γης) στον πλανήτη. **(5α)** Συνεχίζοντας, η παρουσία τους στις θαλάσσιες εδώδιμες τροφές μπορεί να προκύψει και δευτερογενώς κατά την μεταφορά των επιβλαβών αυτών στοιχείων από την επαφή των τροφίμων με τις συσκευές επεξεργασίας τους, με τα επιστρώματα, τις επιστιλβώσεις, επικαλύψεις και υλικά συσκευασίας τους. **(7)** Ως εκ τούτου, οι εθνικοί/διεθνείς οργανισμοί θα πρέπει να μεταβάλλουν προς το αυστηρότερο τις μέγιστες συγκεντρώσεις που πρέπει να ανιχνεύονται στα αλιεύματα, προκειμένου να επιτραπεί η ασφαλής κατανάλωσή τους από τον άνθρωπο. **(8)**



Σχήμα 4-2 Τρόποι μεταφοράς βαρέων μετάλλων στον άνθρωπο(2)

Η αναπνευστική και η διαδερμική οδός θεωρούνται επίσης σημαντικοί δίοδοι για την μεταφορά των βαρέων μετάλλων στον άνθρωπο, όταν εκτίθεται συνέχεια σε ρυπασμένο περιβάλλον, όπως θεωρείται ο χώρος εργασίας πχ τα ορυχεία, βιομηχανία μετάλλων κτλ **(9)** αν αναλογιστεί κανείς ότι ο εισπνεόμενος αέρας περιέχει ατμούς, αέρια και αιωρούμενα σωματίδια σε σημαντικές ποσότητες **(4)** καθώς και ότι τα αέρια διαπερνούν το δέρμα ευκολότερα από τις υγρές και τις στερεές ενώσεις. **(9)** Τέλος στους υδρόβιους οργανισμούς η είσοδος των βαρέων μετάλλων, μπορεί να γίνει επιπλέον και από το αβιοτικό περιβάλλον τους **(4)**

[*Τροφική αλυσίδα, ονομάζεται η μεταφορά ενέργειας που περιλαμβάνεται στην τροφή και που πραγματοποιείται με το πέρασμά της από μια σειρά οργανισμών, όπου ο ένας τρώει τον άλλο. Αποτελεί δηλαδή την σειριακή μορφή των οργανισμών, όπου το καθένα αποτελεί πηγή τροφής για το επόμενο. Επειδή ο άνθρωπος λαμβάνει την τροφή του από διάφορες τροφικές αλυσίδες – σαρκοφάγα, φυτοφάγα ζώα κοκ. – πρέπει κανονικά να αναφέρεται η τροφική αλυσίδα του ως τροφικό πλέγμα. **(1)**]

4.1.3 Μηχανισμοί τοξικής δράσης των βαρέων μετάλλων.

Τοξικότητα είναι η ικανότητα μιας ουσίας – εν προκειμένω των βαρέων μετάλλων – να επηρεάζει τις ζωτικές λειτουργίες ενός βιολογικού συστήματος ή ενός ζωντανού οργανισμού. **(4)**

Βιοχημικά, ο κυριότερος μηχανισμός της τοξικής δράσης τους οφείλεται στην ισχυρή συγγένεια των μεταλλοκατιόντων με το θείο. Έτσι οι σουφρυδρυλικές ομάδες –SH, οι οποίες συχνά εμφανίζονται στα ένζυμα που ελέγχουν την ταχύτητα των κρίσιμων μεταβολικών αντιδράσεων στο

ανθρώπινο σώμα, ενώνονται εύκολα με τα κατιόντα των βαρέων μετάλλων που προσλήφθηκαν με την τροφή ή με μόρια που περιέχουν μέταλλα. Συνεπακόλουθα ο δεσμός μέταλλου-θείου που προκύπτει επηρεάζει το ένζυμο και συνεπακόλουθα τη λειτουργία του, με αποτέλεσμα ο ανθρώπινος οργανισμός να προσβάλλεται μερικές φορές θανατηφόρα. **(2)**

Επιπλέον, από τα βαρέα μέταλλα αυτά που ανήκουν στα μεταβατικά στοιχεία* και έχουν δύο ή περισσότερους βαθμούς οξειδωσης μπορούν υπό κατάλληλες συνθήκες να συνεισφέρουν στους βιολογικούς οξειδοαναγωγικούς κύκλους και να διευκολύνουν τον σχηματισμό ριζών οξυγόνου ή υδροξυλίου παίζοντας κάποιες φορές καθοριστικό ρόλο στις βλάβες βασικών βιομορίων όπως το κυτταρικό DNA. **(3)**

Παρόλα αυτά η εμφάνιση ή μη της τοξικής δράσης καθώς και η σοβαρότητα και η διάρκεια των συμπτωμάτων σε όλους τους ζωντανούς οργανισμούς, πέρα από την συγκέντρωση της δόσης εξαρτώνται και από την συνεργική δράση πολλών παραγόντων, που διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τους βιολογικούς (πχ Ατομικοί παράγοντες-είδος οργανισμού, βάρος ηλικία, φύλο κτλ-, Τοξικοκινητική των βαρέων μετάλλων στο γαστρεντερικό σύστημα) και τους αβιοτικούς (διάρκεια-συχνότητα έκθεσης, χημική μορφή :speciation, pH, αλατότητα, θερμοκρασία ύδατος κτλ).**(3,4)**

Διευκρινίζεται πως σημαντικό ρόλο στην απορρόφηση ενός βαρέου μετάλλου από τον οργανισμό, διαδραματίζει και το είδος θερμικής ή άλλης επεξεργασίας που έχει υποστεί το τρόφιμο γιατί επηρεάζει την ποσότητα και την μορφή που διατίθεται μια ουσία. Επίσης τοξικότητα από υπερβολικές συγκεντρώσεις των μετάλλων στο σώμα ενός ζωντανού οργανισμού μπορεί να προκληθεί λόγω κληρονομικών γενετικών διαταραχών του μεταβολισμού των μετάλλων. Γενικά πάντως σε κάθε οργανισμό μέσω ομοιοστατικών μηχανισμών, επικρατεί μια σχετική ισορροπία μεταξύ της ποσότητας που εισάγεται και κυκλοφορεί στο αίμα, αυτής που αποθηκεύεται και αυτής που απεκκρίνεται. Παρόλα αυτά ανάλογα με το είδος της χημικής ουσίας η απέκκρισή της μπορεί να γίνει σε διαφορετικό βαθμό και ρυθμό. Συγκεκριμένα συσσωρεύεται με την πάροδο του χρόνου σε ικανές ποσότητες σε διάφορους ιστούς και όργανα, όταν απεκκρίνεται με πολύ αργό ρυθμό (βιοσυσσωρευση) προκαλώντας τοξική δράση η οποία μπορεί να εκτιμηθεί μέσω της τροφικής αλυσίδας που προαναφέρθηκε.

[* Μεταβατικά στοιχεία (transition elements) ή στοιχεία μετάπτωσης : ανήκουν στον d τομέα. Βρίσκονται τοποθετημένα ανάμεσα στα πολύ ηλεκτροθετικά στοιχεία του τομέα S και στα ηλεκτραρνητικά κυρίως στοιχεία του τομέα P δηλώνοντας έτσι πως γίνεται ομαλά από αριστερά προς τα δεξιά του Περιοδικού Πίνακα η μεταβολή ή μετάπτωση των ιδιοτήτων των στοιχείων από ομάδα σε ομάδα. **(10)**]

4.1.4 Επιπτώσεις - Δείκτες τοξικότητας - Ανώτερα επίπεδα πρόσληψης

Η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων διακρίνεται σε οξείας μορφής, όταν γίνεται εισαγωγή μεγάλων ποσοτήτων σε μικρό χρονικό διάστημα, και χρόνιας μορφής που προκαλείται από την συνεχή συσσωρευση μικροποσοτήτων σε μεγάλο χρονικό διάστημα.**(11)** Ανάλογα και οι επιπτώσεις τους μπορούν να διακριθούν σε **(8)** :

- ▶ Ακαριαίες θανάσιμες επιπτώσεις (Acute lethal effects). Ειδικότερα όταν στο σημείο που παρουσιάστηκε διαρροή, προκαλούνται ακαριαίοι θάνατοι διαφόρων οργανισμών.
- ▶ Καθυστερημένες θανάσιμες επιπτώσεις (Delayed lethal effects) όταν συμβαίνουν θάνατοι οργανισμών μετά από μερικές ώρες ή και βδομάδες.

Πρέπει να τονιστεί ότι ο θάνατος παρόλο που είναι η πιο δυσμενής και ακραία επίπτωση δεν είναι η μόνη βέβαιη. Η τοξική δράση των βαρέων μετάλλων και άλλων τοξικών ουσιών περιλαμβάνουν πληθώρα γενικών και ειδικών συμπτωμάτων όπως : μεταβολές στο σωματικό βάρος ή το βάρος οργάνων και ιστού, μεταβολές στην κλινική χημεία, στην ανάλυση ούρων, στις αιματολογικές παραμέτρους, διαταραχές του νευρικού ή ενδοκρινικού ή ανοσοποιητικού συστήματος, διαταραχές διαφόρων οργάνων και ιστών εν γένει, των οποίων οι παθολογικές μεταβολές προκύπτουν από την μακροσκοπική και μικροσκοπική εξέτασή τους κτλ. **(4)**

Κατ' αυτόν τον τρόπο οι επιπτώσεις διακρίνονται **(8)**σε :

- Υποθανατηφόρες επιπτώσεις (sublethal effects) όταν επιδρούν στις λειτουργίες των ζωντανών οργανισμών.
- Κυτταρικές αλλοιώσεις (καρκινογένεση) και βαθμιαίες μεταλλάξεις όταν επιδρούν στον κύκλο αναπαραγωγής.

Για την έκφραση της τοξικότητας χρησιμοποιούνται διάφοροι δείκτες τοξικότητας, μερικοί εκ των οποίων είναι **(4)**:

- **LC50 (Lethal Concentration)**: είναι εκείνη η μέση θανατηφόρα συγκέντρωση της τοξικής ουσίας που προκαλεί το θάνατο στο 50% του πληθυσμού που εκτίθενται στην τοξική ουσία, εντός 24ωρών. Εκφράζεται σε μονάδες συγκέντρωσης (mg/lit ή mg/kg) της τοξικής ουσίας στο διαλύτη της. Όταν τα ζώα εκτίθενται σε χημικές ουσίες μέσω του αέρα που αναπνέουν ή του νερού που διαβιώνουν η δόση που λαμβάνουν δεν είναι εύκολο να προσδιοριστεί ως δόση από το στόμα ή συγκέντρωση στην τροφή. Επομένως η τοξικότητα εκφράζεται ως LC50: συγκέντρωση ουσίας στο νερό ή αέρα.
- **LOAEL (Lowest Observed Adverse Effect Level)**: είναι το χαμηλότερο επίπεδο συγκέντρωσης της τοξικής ουσίας, στην οποία όταν εκτεθεί ο οργανισμός παρατηρούνται δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία του. Εκφράζεται σε mg τοξικής ουσίας/ kg σωματικού βάρους του πειραματόζωου.
- **NOAEL (No Observed Adverse Effect Level)**: είναι το επίπεδο συγκέντρωσης της τοξικής ουσίας στην οποία όταν εκτεθεί ο οργανισμός δεν παρατηρούνται δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία του. Εκφράζεται σε mg τοξικής ουσίας/ kg σωματικού βάρους του πειραματόζωου.

Οι υδρόβιοι οργανισμοί αποτελούν ιδανική περίπτωση για την μελέτη αφενός της συσσώρευσης χημικών ουσιών – συμπεριλαμβανομένων των βαρέων μετάλλων - σε αντίθεση με τις αναλύσεις σε αβιοτικά δείγματα (όπως το νερό από διάφορα υδάτινα οικοσυστήματα) και αφετέρου για την άμεση αξιολόγηση του κινδύνου πρόκλησης τροφικής δηλητηρίασης στον άνθρωπο. Αυτό οφείλεται στο ότι αφενός τα βαρέα μέταλλα και οι οργανοχλωριωμένες ενώσεις βρίσκονται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις σε αυτούς τους οργανισμούς σε σχέση με το νερό, με παράγοντα που κυμαίνονται από 10^3 - 10^6 καθιστώντας την ανάλυση ευκολότερη και αφετέρου οι αναλύσεις των οργανισμών, μετρούν την διαθεσιμότητα του ρύπου που είναι πιο σημαντική για τις βιολογικές επιδράσεις. **(9)**

Όσον αφορά την θεσμοθέτηση ορίων για τον άνθρωπο, διάφορα εθνικά/περιφερειακά ιδρύματα οργανισμοί και αρχές έχουν αναλάβει τις συστηματικές αξιολογήσεις του κινδύνου των θρεπτικών κυρίως ουσιών, σύμφωνα με πρωτόκολλα που έχουν αναπτύξει και δημοσιεύσει. Η αξιολόγηση του κινδύνου των θρεπτικών ουσιών (κυρίως μικροθρεπτικών) ακολουθεί τις γενικές αρχές αξιολόγησης κινδύνου με περιορισμό ότι το παραγόμενο Ανώτερο Ανεκτό Επίπεδο εισαγωγής (**UL= Upper Level intake**) που «θεωρείται απίθανο να προκαλέσει δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία όλων σχεδόν των ατόμων ενός γενικού πληθυσμού», δεν πρέπει να είναι χαμηλότερο από το επίπεδο Ημερήσιων Συνιστώμενων Προσλήψεων (RDA). Διευκρινίζεται ότι αφορούν άτομα όλων των ηλικιακών ομάδων, εξαιρουμένων εκείνων που λαμβάνουν μια θρεπτική ουσία υπό ιατρική επίβλεψη, που έχουν γενετική προδιάθεση ή ορισμένες άλλες ασθένειες.

Αν τα NOAEL ή ελλείψει κατάλληλων στοιχείων τα LOAEL, στα οποία τα UL βασίζονται, προέρχονται από μελέτες σε ζώα και όχι σε ανθρώπους που είναι βέβαια το πιο επιθυμητό, τότε πρέπει να αξιολογείται η σχετικότητα των παρατηρημένων δυσμενών αποτελεσμάτων για τους ανθρώπους.**(12)**

5

Β' ΜΕΡΟΣ

5.1 ~ ΧΑΛΚΟΣ

5.1.1 Ονομασία – Ετυμολογία- Σύμβολο

Η ονομασία Χαλκός (Cuprum) και το σύμβολο Cu προέρχονται από το λατινικό aes Cuprium που σημαίνει από την Κύπρο, επειδή οι Ρωμαίοι έλαβαν για πρώτη φορά χαλκό από την Κύπρο. **(10)** Η νήσος αυτή υπήρξε κατά την αρχαιότητα για την Ρώμη και την Αίγυπτο, η κύρια πηγή ορυκτών χαλκού. **(13α)**

Αγγλικά: Copper, **Γαλλικά :** Cuivre, **Γερμανικά :** Kupfer, **Ιταλικά :** Rame, **Ισπανικά :** Cobre **(13α)**

5.1.2 Ιστορία – Προέλευση

Η αυγή του πολιτισμού, που διαδέχθηκε την λίθινη εποχή, σηματοδεύτηκε από την χρήση του χαλκού, για πρώτη φορά πριν από 10.000 περίπου χρόνια, κάπου στο σημερινό Ιράκ, όπως δείχνουν διάφορα αντικείμενα που βρέθηκαν σε αρχαιολογικούς χώρους. **(14)** Η ανακάλυψη του μετάλλου στην Κύπρο και η συστηματική εξόρυξή του ανάγεται στην 3^η πΧ χιλιετηρίδα. **(15)** Μάλιστα, το 3500 π.Χ. περίπου απομονώθηκε με αναγωγή των ορυκτών του με άνθρακα και λίγο αργότερα κατασκευάστηκαν τα κράματά του με τον κασσίτερο. Αυτή η χιλιετία χαρακτηρίστηκε ως εποχή του Χαλκού ή αλλιώς Χαλκολιθική περίοδος. **(10)**

Μετά τον σίδηρο, ο χαλκός είναι από τα πιο διαδεδομένα μέταλλα στον γήινο φλοιό, όπου κατά μέσον όρο απαντά σε αναλογία 50 ppm. **(14)**

Αν και βρίσκεται αυτοφυής στην φύση, ωστόσο τα κοιτάσματα αυτοφυούς χαλκού σήμερα είναι είτε περιορισμένα (π.χ. Σιβηρία, Ουράλια κτλ) είτε μη οικονομικά εκμεταλλεύσιμα, όπως το «Disseminated Copper Ore» στην Μοντάνα και άλλες πολιτείες των Η.Π.Α. Συνήθως απαντάται σε θειούχο μορφή. **(15)** Με την μορφή κραμάτων απαντά κυρίως στην Βόρεια και Νότια Αμερική (Χιλή, Περού) **(15)**, τη Ρωσία (Σιβηρία), την Κίνα, τον Καναδά την Αυστραλία καθώς και στην περιοχή Κατάγκα του Κονγκό. **(16α)**

Τα κυριότερα από τα ορυκτά του είναι :

1. κουπρίτης ή κυπρίτης – Cu_2O **(13α)**
2. χαλκοσίτης ή χαλκοσίνης ή χαλκολαμπίτης – Cu_2S **(13α)**
3. χαλκοπυρίτης – CuFeS_2 **(13α)**
4. ατακαμίτης – $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ **(14)**
5. χαλκοθίτης - CuSO_4 ή θειικός χαλκός ή γαλαζόπετρα. Όπως φανερώνει η εμπειρική ονομασία του είναι γαλάζιου χρώματος και το οφείλει στα πέντε μόρια νερού με τα οποία συνδέεται το μεταλλικό ιόν. Όταν το νερό απομακρυνθεί, ο άνυδρος θειικός χαλκός γίνεται λευκός. **(14)**



Εικόνα 5-1 Αυτοφυής χαλκός (13α)

5.1.3 Φυσικοχημικές Ιδιότητες

Πίνακας 5-1 Ιδιότητες του χαλκού (10)

Σχετική Ατομική Μάζα		Πυκνότητα (g/cm ³ σε 1 Atm ή 760 Torr στους 20°C)
63,546		8,92
Ηλεκτρονική διαμόρφωση		
[Ar]3d¹⁰4s¹		
Σθένος (μεγαλύτερο =σταθερότερο) ^{2,1}		1 ^ο δυναμικό ιονισμού
	Cu	7,726
Φυσική κατάσταση		Θερμοκρασία τήξης (°C)
Στερεή (S)		1083.4⁰C
Ατομικός αριθμός		Αριθμός φυσικών ισotόπων
29		2

Φυσικές ιδιότητες

1. Από τα πιο γνωστά και εντυπωσιακά χαρακτηριστικά του χαλκού είναι το όμορφο κοκκινωπό του χρώμα*. **(14)**
2. Είναι σχετικά μαλακό μέταλλο (βαθμός σκληρότητας 2,5 – 3 στην κλίμακα Mohs) **(16α)**
3. Είναι ιδιαίτερα ελατό και όλκιμο**(16α)**
4. Θεωρείται το μέταλλο με την μεγαλύτερη ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα μετά τον άργυρο. **(15)**

Χημικές ιδιότητες

1. Ο χαλκός είναι το 29^ο χημικό στοιχείο στον Περιοδικό Πίνακα και βρίσκεται στην 11^η (IB) ομάδα με άλλα δύο μέταλλα τον Ag και τον Au (άργυρος και χρυσός).
2. Τα στοιχεία της ομάδας αυτής αν και έχουν συμπληρωμένα τα (n-1)d ατομικά τροχιακά τους συμπεριλαμβάνονται στα μεταβατικά στοιχεία.**(10)**
3. Ως μέταλλο δεν μετατρέπεται εύκολα σε ηλεκτροθετικό ιόν επειδή στην ηλεκτροχημική σειρά βρίσκεται κάτω από τον υδράργυρο, γι' αυτό δεν αντιδρά με το νερό και δεν ελευθερώνει υδρογόνο κατά την αντίδραση με τα οξέα. Ως αποτέλεσμα τα οξείδια του χαλκού να είναι αδιάλυτα στο νερό και έχουν ασθενή βασικό χαρακτήρα. Παρόλο αυτά ο χαλκός σε σχέση με τα άλλα στοιχεία της ομάδας του είναι πιο δραστικός λόγω του μικρότερου Ατομικού Αριθμού. Για παράδειγμα, αντιδρά με το οξυγόνο ενώ ο άργυρος και ο χρυσός παραμένουν αδρανή.**(10)** Μια αρνητική επίδραση του οξυγόνου είναι ότι ο χαλκός δεν παραμένει αναλλοίωτος με την πάροδο του χρόνου. Συγκεκριμένα αν εκτεθεί σε υγρό ατμοσφαιρικό αέρα **(17α)** σχηματίζει ένα οξείδιο, το οποίο κατόπιν προσλαμβάνει διοξείδιο του άνθρακα και μετατρέπεται σε ένα πράσινο άλας, την πατίνα των χάλκινων αντικειμένων (verdigris). **(14)**
4. Σταθερή οξειδωτική κατάσταση του Cu σε υδατικά διαλύματα είναι η Cu (II) λόγω της μεγαλύτερης θερμότητας εφυδάτωσης από την αντίστοιχη του Cu (I). Ως εκ τούτου η

οξειδωτική κατάσταση του Cu(I) δεν είναι σταθερή παρά μόνο υπό την μορφή συμπλόκων $[Cu(CN)_3]$ ή υπό την μορφή στερεών και δυσδιάλυτων αλάτων όπως τα αλογονίδια CuX (X: Cl, Br, I). **(10)** Άλλα στοιχεία με τα οποία αντιδρά ο χαλκός είναι το θείο και γενικά όλα τα αμέταλλα εκτός από το άζωτο. **(13α)** Σε αντίθεση με τις ενώσεις του Cu (II) που χαρακτηρίζονται από κυανό έως κυανοπράσινο χρώμα, οι ενώσεις του Cu(I) είναι άχρωμες. **(10)**

5. Η προσβολή του χαλκού από διάφορα οξέα γίνεται με ποικίλους τρόπους. Διαλυτοποιείται ταχύτατα με το HNO_3 (ακόμη και όταν είναι αραιό), με το πυκνό θερμό H_2SO_4 , ενώ όσον αφορά το υδροχλωρικό οξύ (HCl), πρακτικά ο χαλκός δεν διαλύεται. **(10)** Τέλος τα οργανικά οξέα επιδρούν στον χαλκό σχηματίζοντας δηλητηριώδεις ενώσεις. **(17α)**
6. Μεταξύ των κυριότερων κραμάτων του συμπεριλαμβάνονται οι ορείχαλκοι, μπρούντζοι, νεάργυροι κτλ. **(10,13^α)**

*[*εκτός του χαλκού και του χρυσού που απορροφούν ακτινοβολία της περιοχής του κυανού, τα περισσότερα μέταλλα εμφανίζουν αργυρόλευκη λάμψη επειδή αντανακλούν το φως σε όλα τα μήκη κύματος του φάσματος ως αποτέλεσμα της αντανάκλασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας του ορατού φάσματος]*

«Μη πιστεύσεις τω εχθρώ σου εις τον αιώνα. Ως γαρ ο χαλκός ιούται (οξειδώνεται) ούτως η πονηρία αυτού»

(Σοφία Σειράχ 12:10)

5.1.4 Εφαρμογές

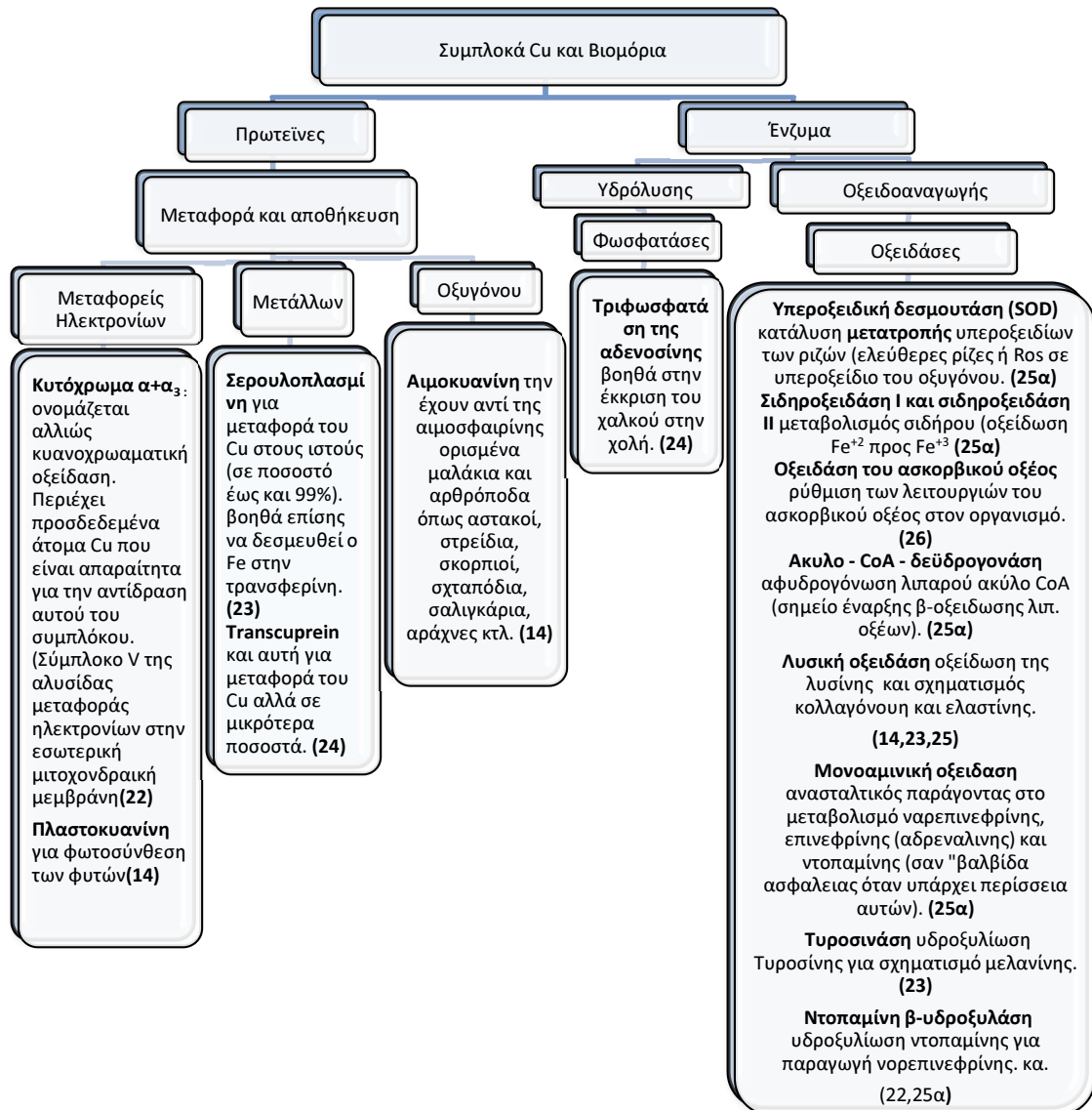
Χρονολογικά ο χαλκός χρησιμοποιήθηκε από τον άνθρωπο ύστερα από τον χρυσό, ακολουθώντας ως τρίτος στην σειρά ο σίδηρος λόγω της δύσκολης κατεργασίας του. **(10,14)** Από άποψη χρησιμότητας και πάλι έρχεται δεύτερος ο χαλκός μετά τον σίδηρο όμως αυτή την φορά. Στον Όμηρο, ο χαλκός εμφανίζεται πολύ συχνά και ενώ φαίνεται να είναι συνώνυμος με τα όπλα και τον θάνατο, εντούτοις είχε και άλλες χρήσεις όπως καζάνια, πανέρια και τρίφτες τυριού. Επίσης από την εποχή εκείνη χρονολογείται η επένδυση των υφάλων των πλοίων με φύλλο χαλκού για την προστασία τους από το σάπισμα. **(14)**

Τα ύστερα χρόνια ο χαλκός εξακολουθούσε να χρησιμοποιείται σε σκεύη μαγειρικής (τα λεγόμενα μπακίρια), στην ναυπηγική και στην πολεμική βιομηχανία. Οι νέες εφαρμογές αφορούν την χρησιμοποίησή του στην γεωργία, κτηνοτροφία, για τον έλεγχο ασθενειών των φυτών και ζώων καθώς και ως αυξητικός παράγοντας σαν πρόσθετο στην διατροφή των τελευταίων. Επίσης ως αντιμικροβιακός παράγοντας στην διανομή του ύδατος και στις ενδονοσοκομειακές μολύνσεις, ως ενισχυτικό χρώματος στις κονσέρβες λαχανικών, στην δημιουργία πιγμέντων και άλλων χρωστικών ουσιών και τέλος κλασικά στην βιομηχανία για την παρασκευή κραμάτων για κατασκευή ηλεκτρικών μηχανών, συρμάτων, δοχείων και σωληνώσεων, στη βιομηχανία αυτοκινήτων κτλ. **(10,13^α,14,16^α,17^α, 19^α,20)**

5.1.5 Βιολογικός ρόλος

Ο ρόλος του Cu και γενικά όλων των μεταλλικών ιόντων διακρίνεται σε δομικό και λειτουργικό. Στην πρώτη περίπτωση αφορά την σταθεροποίηση της δομής μιας πρωτεΐνης, ενώ στην δεύτερη περίπτωση την καταλυτική του επίδραση. **(21)** Δίκαια ο Goldshmidt συμπεριέλαβε τον Cu στην ομάδα των βιομετάλλων (Na, K, Mg, Ca, V, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Zn) αφού μαζί με τα στοιχεία που αποτελούν τις οργανικές ενώσεις (H, O, C, N, P, S, Cl), ανήκουν στα βιόφιλα στοιχεία «χωρίς τα οποία οι κανονικές λειτουργίες της ζωής ύλης είναι ανέφικτες». **(18)** Με βάση μια

γενική ταξινόμηση της βιολογικής σημασίας του Cu που παρατίθενται στο επόμενο σχήμα φαίνεται ότι η δράση του συνδέεται με την δημιουργία συμπλόκων. **(18,21)**



Σχήμα 5-1 Βιολογικός ρόλος του χαλκού στους ζωντανούς οργανισμούς

Οι επιστήμονες αποκαλύπτουν συνεχώς νέες πληροφορίες σχετικά με τις λειτουργίες του χαλκού στο ανθρώπινο σώμα, για παράδειγμα η μεταγραφή συγκεκριμένων γονιδίων όπως για την υπεροξειδική δεσμουτάση ,την καταλάση και τις πρωτεΐνες σχετικά με την κυτταρική αποθήκευση του χαλκού, ρυθμίζονται από παράγοντες μεταγραφής οι οποίοι εξαρτώνται από το χαλκό. Τέλος διάφορες αντιδράσεις ουσιαστικές για την κανονική λειτουργία του εγκεφάλου και του νευρικού συστήματος καταλύονται από ένζυμα του χαλκού. **(25α)**

5.1.6 Διατροφική αξία

Επίσημα αναγνωρισμένος το 1870 ως κανονικό συστατικό του αίματος, ο χαλκός βρίσκεται σε ίχνη στους ζωντανούς οργανισμούς όπως όλα τα βιολογικού ενδιαφέροντος μεταβατικά στοιχεία (με μοναδική εξαίρεση το σίδηρο). Συγκεκριμένα η συνολική ποσότητα του χαλκού στο ανθρώπινο σώμα είναι λιγότερη από ότι περιέχεται σε μια πένα. **(23)**

Πίνακας 5-2 Συνιστώμενες Διαιτητικές Προσλήψεις (RDAs) βάσει των αναφορών DRI για τον χαλκό**(27)**

Ηλικία	Χαλκός (μg/ημέρα)			
	Άντρας	Γυναίκα	Εγκυμοσύνη	Θηλασμός
0-6 μηνών	200*	200*		
7-12 μηνών	200	200		
1-3 ετών	340	340		
4-8 ετών	440	440		
9-13 ετών	700	700		
14-18 ετών	890	890	1000	1300
19-30 ετών	900	900	1000	1300
31-50 ετών	900	900	1000	1300
51-70 ετών	900	900		
≥70 ετών	900	900		

*Επαρκείς προσλήψεις (AIs). Για βρέφη που θηλάζονται είναι η Μέση Πρόσληψη

ΣΗΜΕΙΩΣΗ : Τα RDAs και τα AIs μπορεί να χρησιμοποιούνται ως στόχοι ατομικής πρόσληψης. Τα RDAs καθορίζονται σε τιμές που να συναντούν τις ανάγκες σχεδόν όλων (97-98%) των ατόμων σε μια ομάδα.

Το ιχνοστοιχείο, λοιπόν αυτό πρέπει απαραίτητως να το προσλαμβάνουν οι ζωντανοί οργανισμοί από την τροφή τους, μιας και η έλλειψη του προκαλεί σοβαρότατες διαταραχές. Στα φυτά (λαχανικά, σάρι), η έλλειψη είναι συχνή γιατί προμηθεύονται την τροφή τους από το έδαφος που πολλές φορές δεν έχει την απαιτούμενη ποσότητα εξαιτίας του ότι η περιεκτικότητα του εδάφους σε χαλκό ποικίλει γεωγραφικά αλλά και κατά γενική ομολογία η περιεκτικότητα είναι μικρότερη από ότι ήταν στα μέσα του 20^{ου} αιώνα. **(23)** Στα ζώα όμως και πολύ περισσότερο στον άνθρωπο, η ποικιλία και η πρόσληψη των τροφών τους είναι τέτοια που λογικά δεν πρέπει να αντιμετωπίζεται έλλειψη χαλκού. **(18)**

Εξαιρετικές πηγές χαλκού είναι το συκώτι μοσχαριού ,μανιτάρια crimini , πράσινη ρέβα (γογγύλι) , μαύρη μελάσα , επίσης πολύ καλές πηγές χαλκού είναι το σπανάκι, σουσάμι ,λάχανο κατσαρό , κολοκύθι καλοκαιρινό (πράσινο) , σπαράγγι , μελιτζάνα και τέλος τα κάσιους , ενώ μερικές από τις καλές πηγές χαλκού είναι ώριμη ντομάτα, τζίντζερ, ακτινίδιο , καρύδια , γαρίδα , φακές, σκόρδο κτλ **(23)** Περισσότερες λεπτομέρειες για αυτό το σύστημα εκτίμησης τροφίμων όπως έχει δημιουργηθεί από το FDA (Food and Drug Administration), το οποίο βοηθά να προσδιοριστούν καλύτερα τα τρόφιμα εκείνα που είναι εξαιρετική, πολύ καλή, καλή πηγή χαλκού βρίσκονται στο παράρτημα 10.1. **(23)**

Η κατανάλωση πόσιμου νερού, από σωληνώσεις κυρίως χαλκού, συμβάλλει επίσης στο 6-13% περίπου της μέσης καθημερινής πρόσληψης Cu, ιδίως όταν το νερό είναι μαλακό. **(14,19)**

Άλλες πηγές χαλκού είναι στα διατροφικά συμπληρώματα όπου λόγω καλύτερης απορρόφησης του είναι σε συνδυασμό παραδείγματος χάρη με αμινοξέα (γλυκίνη, λυσίνη), καθώς και ως πρόσθετο (ενισχυτικό χρώματος) στις κονσέρβες λαχανικών. Αυτή η χρωστική του χαλκού που παρασκευάζεται από τροποποιημένη χλωροφύλλη στην οποία την θέση του μαγνησίου έχει καταλάβει ο χαλκός, είναι ανθεκτική στην θέρμανση. Πρέπει να επισημανθεί ότι δεν συνιστά κίνδυνο για την υγεία γιατί εκτός ότι είναι σε ελάχιστη ποσότητα, ο χαλκός είναι επιπλέον και «δεσμευμένος». **(14,23)**

Η επίδραση της επεξεργασίας των τροφίμων έχει αντίκτυπο στην περιεκτικότητά τους σε χαλκό. Συγκεκριμένα μπορεί να υπάρξει απώλεια έως και της μισής αρχικής περιεκτικότητάς τους, όταν μαγειρεύονται τα τρόφιμα για παρατεταμένο χρονικό διάστημα. Μια άλλη τέλος, περίπτωση εντυπωσιακής μείωσης έως και 70% περίπου της περιεκτικότητας του χαλκού, παρατηρείται όταν απομακρύνεται το πίτουρο και το σπέρμα από τον σπόρο του σιταριού κατά την άλεσή του για παραλαβή άσπρου αλευριού. **(23,28)**

Παρόλο που γενικά οι ημερησίως προσλαμβανόμενες ποσότητες χαλκού μπορούν σε ένα ικανοποιητικό βαθμό κατά μέσο όρο να καλύψουν τις ημερήσιες ανάγκες, εντούτοις ορισμένοι παράγοντες που μπορούν να συμβάλλουν σε υποκουπραιμία (ανεπάρκεια χαλκού) είναι οι εξής**(23)**:

1. Ιατρικές καταστάσεις συμπεριλαμβανομένων της χρόνιας διάρροιας, της κοιλιοκάκης και νόσου Crohn επειδή προκαλούν μειωμένη απορρόφηση μεταξύ άλλων και του χαλκού.**(23)**
2. Λήψη αντιόξινων φαρμάκων, σε τακτική βάση ή άτομα με υποχλωρυδρία καθώς για να απορροφηθεί ο χαλκός απαιτεί ικανοποιητικά επίπεδα γαστρικού οξέος.**(23)**
3. Ομάδες υψηλού κινδύνου όπως τα νήπια και τα παιδιά που τρέφονται μόνο με γάλα αγελάδας που ως γνωστό είναι τρόφιμο φτωχό σε χαλκό.**(23)**
4. Ελλιπής διατροφή όπως σε άτομα που πάσχουν από Kwashiorkor (μέτρια έλλειψη θερμίδων με σοβαρή έλλειψη πρωτεϊνών). **(26)**
5. Λήψη για μεγάλο χρονικό διάστημα Zn σε επίπεδα ≥ 50 mg/ημέρα μέσω διατροφικών κυρίως συμπληρωμάτων.**(25^α)**(περισσότερες λεπτομέρειες στο κεφάλαιο της τοξικότητας).
6. Άλλοι ανταγωνιστές του χαλκού είναι το μολυβδαίνιο, το ασβέστιο, ο φώσφορος, ο σίδηρος και η βιταμίνη C, κάνοντας απαραίτητη την ισορροπημένη και με μέτρο πρόσληψη ανόργανων συστατικών από διάφορα διατροφικά συμπληρώματα. **(7,24)**

Επειδή ο χαλκός συμμετέχει σε πολλές λειτουργίες του σώματος, είναι αναμενόμενο στην ανεπάρκεια να εμφανίζονται πληθώρα συμπτωμάτων, όπως :

- Αναιμία που δεν ανταποκρίνεται στην θεραπεία σιδήρου αλλά χαλκού. **(25^α,26)**
- Διαταραχές χρώσης του δέρματος και των τριχών. **(29)**
- Αυξημένη ευαισθησία σε μολύνσεις (φαγοκυτταρική πενία). **(25α)**
- Εμφάνιση κατάθλιψης (δυσλειτουργία στη σύνθεση ντοπαμίνης). **(16α)**
- Δυσλειτουργία στον μεταβολισμό των λιπών και των τριγλυκεριδίων. **(16α)**
- Ισχαιμία (μειωμένη παροχή αίματος στην καρδιά). **(14)**
- Καθυστέρηση στην ανάπτυξη. **(7)**
- Οστεοπόρωση και άλλες ανωμαλίες της ανάπτυξης οστών σε νήπια με χαμηλό βάρος γέννησης και σε μικρά παιδιά. **(30α)**
- Μείωση των επιπέδων του χαλκού του ορού και της σερούλοπλασμίνης έως και 30% σε σοβαρή ανεπάρκεια χαλκού. **(30α)**

Λόγω μετάλλαξης του γονιδίου MNK ή αλλιώς Mc1, ο χαλκός δεν μπορεί να μεταφερθεί από το έντερο σε όλους τους ιστούς του σώματος με επακόλουθο την μειωμένη έως ανεπαρκή λειτουργία Cu-εξαρτώμενων ενζύμων απαραίτητων για την ανάπτυξη του εγκεφάλου, με αποτέλεσμα να εμφανίζουν οι ασθενείς διανοητική καθυστέρηση, νευροεκφυλισμό καθώς και σκελετικές ανωμαλίες. Η γενετική αυτή διαταραχή, γνωστή ως σύνδρομο Mences είναι συνήθως μοιραία στην πρόωρη παιδική ηλικία. **(31^α, 32)**

5.1.7 Τοξικότητα και επιπτώσεις στον άνθρωπο

Το ζήτημα ύπαρξης ή όχι της δυνατότητας πρόκλησης δηλητηρίασης με χαλκό απασχολεί επί έτη πολλούς ερευνητές, οδηγώντας σε πληθώρα πειραματισμών και ενίοτε σε αντιφατικές απόψεις. Παλαιότερα υπήρχε η πεποίθηση ότι προκαλείται δηλητηρίαση από τη βρώση, κυρίως τροφών που είχαν παρασκευαστεί σε ακασσιτέρωτα ή κακώς κασιτερωμένα χάλκινα σκεύη είτε από την βρώση σταφυλιών που είχαν ψεκαστεί προηγουμένως καθώς και από την κατανάλωση τροφίμων νοθευμένων με άλατα του χαλκού. **(15)** Υπεστηρίζετο ακόμη ότι μπορούσε να προκληθεί λόγω της προσβολής του μετάλλου από τα οργανικά οξέα των μαγειρεμένων τροφίμων (οξικό, γαλακτικό, τρυγικό και ιδιαίτερα ελαϊκό) κατά την διατήρηση αυτών σε ατελώς κασιτερωμένα χάλκινα σκεύη, είτε τέλος μέσω κατανάλωσης πόσιμου νερού από χάλκινες υδραυλικές εγκαταστάσεις ιδίως όταν υπήρχε διάβρωση αυτών. **(15,24)**

Σήμερα όμως επανεξετάζονται οι προαναφερόμενοι ισχυρισμοί, αφού περισσότερο βάσιμοι και αποδεκτοί φαίνεται να είναι αυτοί που υποστηρίζουν ότι δηλητηρίαση με ενώσεις του χαλκού δεν είναι δυνατή με οποιονδήποτε τρόπο και αν ληφθεί το μέταλλο **(15,31^a)** και αυτό γιατί:

- Οι ενώσεις του χαλκού έχουν έντονη τοπική ερεθιστική ενέργεια η οποία έχει ως συνέπεια την πρόκληση εμετού και συνεπώς την απομάκρυνση του δηλητηρίου. **(15)**
- Ο οργανισμός των περισσότερων ανθρώπων είναι σε θέση να ελέγχει τα αυξημένα ποσά πρόσληψης χαλκού μέσω ομοιοστατικού μηχανισμού (μειωμένη απορρόφηση αυξημένη έκκριση). **(24)**
- Από τα διαθέσιμα στοιχεία, όσον αφορά τις ανθρώπινες εκθέσεις σε χαλκό, ιδιαιτέρως στην Ευρώπη και Αμερική, πιο μεγάλος κίνδυνος υπάρχει από την ανεπαρκή πρόσληψη χαλκού απ' ότι από την υπερβολική πρόσληψή του. **(31α)**
- Έχει βρεθεί ότι τα ιόντα του Cu^{+2} ανάγονται από τις θειολομάδες της κυτταρικής μεμβράνης σε Cu^+ ο οποίος οξειδώνεται στην συνέχεια από το μοριακό οξυγόνο σε Cu^{+2} με αποτέλεσμα την μετατροπή του οξυγόνου στην τοξική υπεροξειδική ρίζα O^2 και συνεπώς την υπεροξείδωση των λιπιδίων της κυτταρικής μεμβράνης. Παρόλα αυτά όμως δεν έχει διευκρινιστεί πλήρως ο μηχανισμός της τοξικής δράσης του χαλκού. **(15)** Επιπροσθέτως είναι γνωστό ότι επειδή σε φυσιολογικές υγιείς καταστάσεις ο χαλκός συνδέεται ως προσθετική ομάδα σε ένζυμα ή συνδέεται στενά με πρωτεΐνες μεταφοράς και αποθήκευσης, δεν είναι επομένως διαθέσιμος για να συμμετάσχει σε αντιδράσεις οξείδωσης σύμφωνα με τον Burkitt (2001). **(24a)**
- Εκτός αυτού υπάρχει και η άποψη για την ανάπτυξη κάποιας μορφής «εθισμού» όταν για παράδειγμα η κατ επανάληψη χορήγηση της ίδιας δόσης για την πρόκληση εμετού καθίσταται τελικά ανενεργής. **(15)**

Όταν όμως εμφανιστούν συμπτώματα τοξικότητας αυτά οφείλονται είτε σε τυχαία προκληθείσα δηλητηρίαση είτε λόγω επαγγελματικών συνθηκών ή μόλυνσης του περιβάλλοντος καθώς και σε διάφορες συγγενείς διαταραχές του μεταβολισμού του χαλκού στον άνθρωπο. **(15,24)** Δεδομένου ότι ο υπερβολικός χαλκός εκκρίνεται μέσω της χολής είναι πιθανή η εμφάνιση τοξικότητας από Cu σε ασθενείς με προβλήματα στην χολή ή στο ήπαρ, χωρίς όμως να σημαίνει αυτό ότι συνδέεται η τοξικότητα από χαλκό με αυξημένη θνησιμότητα από τις ασθένειες του ήπατος. **(24)** Όπως επίσης η εκδήλωση βαρέως γαστρεντερικού συνδρόμου ή και θανάτου ακόμη, σε μικρά παιδιά **(24)** ή σε ηλικιωμένα άτομα εξαντλημένα ή πάσχοντα από νοσήματα της καρδιάς και των νεφρών, οφείλεται στην προκαλούμενη αφυδάτωση και των εξ αυτής διαταραχών των ηλεκτρολυτών. **(15)**

Θα πρέπει στο σημείο αυτό να τονιστεί ότι μερικοί ερευνητές θεωρούν ότι τα αυξημένα επίπεδα χαλκού κυρίως σε συνδυασμό με χαμηλά επίπεδα ψευδάργυρου μπορούν να συμβάλλουν σε πολλές ιατρικές καταστάσεις όπως της υπέρτασης και άλλες καρδιακές παθήσεις, της γεροντικής άνοιας, της επιλόχειας κατάθλιψης, του προεμμηνορυσιακού συνδρόμου, της αϋπνίας, των πονοκεφάλων, του αυτισμού, σε ορισμένους τύπους καρκίνων κτλ **(23,24)**

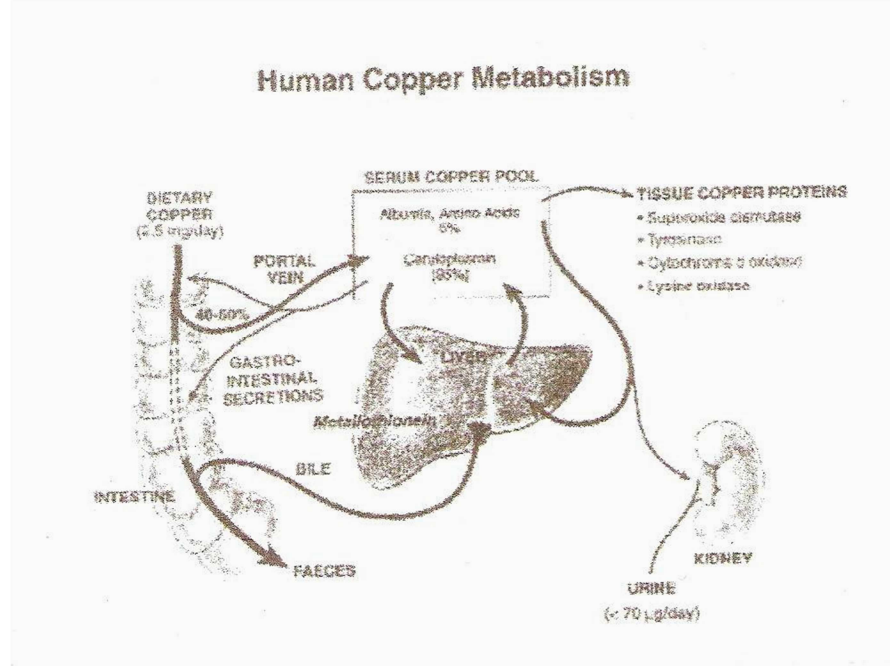
Συνεπώς η εμφάνιση και ειδικότερα η σοβαρότητα των συμπτωμάτων σχετίζεται με την ποσότητα της δόσης αλλά πολύ περισσότερο με την διάρκεια και την συχνότητα έκθεσης καθώς και στην εν γένει κατάσταση της υγείας και ευαισθησίας του κάθε ατόμου. (15,24,31α)

5.1.7.1 Τοξικοκινητική

Ο χαλκός και οι ενώσεις του εισέρχονται στον οργανισμό μέσω κυρίως του γαστρεντερικού σωλήνα και ειδικότερα του δωδεκαδακτύλου με μηχανισμό ενεργού μεταφοράς, σε μικρότερο βαθμό μέσω στομάχου και σπανιότερα μέσω του αναπνευστικού βλεννογόνου και του δέρματος σε ποσότητες που ακόμα δεν έχουν διευκρινισθεί. (15,24,25α)

Ο βαθμός απορρόφησης του χαλκού πάντως στο γαστρεντερικό εξαρτάται κατά ένα μεγάλο μέρος από την χημική κατάσταση καθώς και από την παρουσία άλλων ενώσεων ή στοιχείων (33) όπως ο ψευδάργυρος, το μολυβδαίνιο, ο σίδηρος (βλ. περισσότερες λεπτομέρειες στο κεφάλαιο Διατροφική αξία) κτλ. Συγκεκριμένα το 30-50% του προσλαμβανόμενου χαλκού που απορροφάται είναι συνήθως στην δισθενή του μορφή (Cu^{+2}) και λιγότερο στην μονοσθενή (Cu^{+}). (15,24)

Στον ορό του αίματος ο χαλκός όταν απορροφηθεί από το έντερο, μεταφέρεται συνδεδεμένο με την αλβουμίνη και στην συνέχεια όταν ο χαλκός απελευθερώνεται από το ήπαρ μεταφέρεται στους ιστούς με την σερουλοπλασμίνη σε ποσοστό 95%. (15,24) Η σερουλοπλασμίνη είναι α-2 σφαιρίνη μεγάλου μοριακού βάρους που δεσμεύεται στενά και μεταφέρει 6-8 άτομα δισθενούς χαλκού. Συνθέτεται και ρυθμίζεται η συγκέντρωσή της από το ήπαρ χωρίς να αποκλείονται και άλλοι ιστοί στο σώμα που να μπορούν να την συνθέσουν. (31^α) (Εικόνα 5-2)



Εικόνα 5-2 Μεταβολισμός του χαλκού στον άνθρωπο (31α)

Μια έρευνα των Freedman et al (1989) υποστηρίζει ότι σύμφωνα με ένα μοντέλο κυτταρικού μεταβολισμού του χαλκού στο ήπαρ, το μέταλλο συμπλοκοποιείται πρώτα με την ανηγμένη γλουταθειονίνη (GSH-reduced glutathionine) αμέσως αφότου μπει στο κύτταρο, και ύστερα μεταφέρεται για να συμπλοκοποιηθεί με την μεταλλοθειονίνη (MT). Αυτό συμβαίνει γιατί εφόσον εισέλθει ο χαλκός στο κύτταρο απαιτούνται αρκετές ώρες για να φτάσει σε ικανοποιητικά επίπεδα η συγκέντρωση της MT ώστε να ανασταλεί η τοξικότητα του. Η MT είναι μια δεσμευτική

πρωτεΐνη χαμηλού μοριακού βάρους, πλούσια σε κυστεΐνη και παρέχει προσωρινή αποθήκευση στον κυτταροπλασματικό χαλκό. Ο μηχανισμός κατά τον οποίο η MT συσσωρεύει και μεταφέρει το χαλκό σε άλλες πρωτεΐνες και ένζυμα όπως η σερουλοπλασμίνη και η υπεροξειδική δεσμουτάση δεν έχει διευκρινισθεί πλήρως. **(34)**

Ο χαλκός κατανέμεται κυρίως στο ήπαρ (το οποίο έχει σημαντικό ρόλο στην ομοιοστασία του χαλκού στο σώμα), στον εγκέφαλο, στην καρδιά και στους νεφρούς. **(15,31α)** Η περιεκτικότητα των ιστών και των μυών είναι πολύ χαμηλές, λόγω όμως της μεγάλης τους μάζας περιέχουν >50% του συνολικού χαλκού του σώματος. **(26)** Στο αίμα ο χαλκός απαντά σε συγκεντρώσεις 75-160 μg/dl (μέση τιμή περί τα 100 μg/dl), η περιεκτικότητα δε των έμμορφων στοιχείων είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του πλάσματος. **(15)**

Στα νεογνά το συκώτι και η σπλήνα έχουν την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε χαλκό σε σχέση με τα άλλα όργανα του σώματος τους. **(31^α)** Έχει βρεθεί ότι οι συγκεντρώσεις του χαλκού στους ιστούς μειώνονται σταδιακά μέχρι το δέκατο έτος της ηλικίας, μετά όμως παραμένουν σταθερές καθόλη την διάρκεια της ζωής. **(15)**

Η κατά μέσο όρο περιεκτικότητα του χαλκού στον οργανισμό ενός ενήλικα 75 κιλών είναι $80-120 \cdot 10^{-3}$ g/kg βάρους σώματος. **(21)**

Κύρια οδός αποβολής θεωρούνται τα κόπρανα, μετά την απέκκρισή του από την χολή (0,7-1,7 mg/ημέρα) η οποία θεωρείται η κατεξοχήν απεκκριτική οδός. Η απώλεια χαλκού μέσω ιδρώτα είναι περίπου 50-100 μg/ημέρα ενώ στα ούρα φυσιολογικών ενηλίκων έχει υπολογισθεί ότι απεκκρίνονται περί τα 20 μg/ημέρα. Σε παθολογικές καταστάσεις (αιμοχρωμάτωση, λοιμώξεις, κίρρωση του ήπατος, νόσος Wilson) οι συγκεντρώσεις στα ούρα βρίσκονται κατά πολύ αυξημένες. Σε μικρότερες ποσότητες τέλος απεκκρίνεται ο χαλκός από το σάλιο και το μητρικό γάλα. **(15)**

Είναι γεγονός ότι απαιτούνται αρκετές μέρες για να αφήσει ο χαλκός το σώμα με το χρόνο ημιζωής του στο πλάσμα να υπολογίζεται στις 17-18 ώρες, ενώ του συνολικού σωματικού φορτίου σε «σερουλοπλασμίνη-Cu» στις 145 ώρες. **(15,31α)**

5.1.7.2 Οξεία δηλητηρίαση

Συνήθως η δηλητηρίαση με μεγάλες ποσότητες αλάτων χαλκού τις περισσότερες φορές συμβαίνει τυχαία.

Τα άλατα του χαλκού που ασκούν έντονη ερεθιστική ενέργεια όταν εφαρμόζονται τοπικά στο δέρμα και στους βλεννογόνους καθώς και επί εσωτερικής λήψεως στο βλεννογόνο του στόματος και του εντέρου, είναι τα ευδιάλυτα κυρίως, όπως ο θειικός χαλκός, ο νιτρικός χαλκός καθώς και τα αρσενικούχα άλατα που είναι τα πιο τοξικά. Η ερεθιστική αυτή ενέργεια προκαλείται λόγω καθίζησης τοπικά των πρωτεϊνών των κυττάρων από την ηλεκτραρνητική ρίζα του άλατος. Δηλαδή όταν λαμβάνεται για παράδειγμα διάλυμα CuSO_4 , η δηλητηρίαση οφείλεται στα SO_4^{-2} , τα οποία ως γνωστόν προκαλούν βλάβες στο βλεννογόνο του γαστρεντερικού, ανάλογες με αυτά που προκαλούν τα διαβρωτικά οξέα.

Παρόλο που η τοξική δόση του χαλκού και των αλάτων του δεν είναι δυνατόν να καθορισθεί με ακρίβεια, θεωρείται ότι η μέση θανατηφόρος δόση είναι 8-10 g CuSO_4 ενώ ποσότητα 0,05g CuSO_4 είναι ικανή να προκαλέσει ακατάσχετους εμετούς. **(15)**

5.1.7.3 Χρόνια δηλητηρίαση

Η χρόνια έκθεση στο χαλκό μπορεί να προκαλέσει πολυάριθμες διαταραχές στην φυσιολογία του ανθρώπου, με πρώτη στο συκώτι, επειδή είναι η πρώτη περιοχή αποθήκευσης του χαλκού αφότου απορροφηθεί και μπει στην κυκλοφορία του αίματος. **(24,33)**

Αν και χρήζει περαιτέρω έρευνας, φαίνεται ότι υπάρχει σχέση μεταξύ μακρόχρονης έκθεσης σε υψηλές συγκεντρώσεις χαλκού με μειωμένα επίπεδα νοημοσύνης στους εφήβους. **(30α)**

Η χρόνια δηλητηρίαση από χαλκό εμφανίζεται είτε λόγω επαγγελματικών συνθηκών (με τη μορφή του "πυρετού εκ μεταλλοχυσίας", με τη μορφή "πνεύμων των αμπελουργών", με την εισπνοή αερολυμάτων που περιέχουν χαλκό κτλ), είτε λόγω κληρονομικών διαταραχών του μεταβολισμού του χαλκού στον οργανισμό (νόσος του Wilson, Ιδιοπαθής τοξίνωση χαλκού-ICT, Ινδική κίρρωση παιδικής ηλικίας- ICC). **(15,24,31^α,33,34)**

Σε καμία επαρκής μελέτη τέλος δεν συσχετίζεται η επαγγελματική έκθεση στο χαλκό με προβλήματα γονιμότητας ή εμβρυικής ανάπτυξης. **(20α)**

Για την αντιμετώπιση και θεραπεία των δηλητηριάσεων από χαλκό χρησιμοποιούνται κυρίως ειδικά μη τοξικά χημικά αντιδραστήρια (CaNa₂, EDTA, BAL,πενικιλλαμίνη κτλ), για σχηματισμό χηλικών συμπλόκων με το χαλκό και απομάκρυνση του από τον οργανισμό μέσω των ούρων. **(15,21)**

5.1.8 Τοξικότητα και επιπτώσεις στο περιβάλλον

Την δεκαετία του '60 και του '70 το ενδιαφέρον των επιστημόνων που ασχολούνταν με την θαλάσσια ρύπανση ήταν ιδιαίτερα αυξημένο, επειδή η παρουσία ορισμένων χημικών στοιχείων, μεταξύ αυτών και του χαλκού, ερμηνευόταν ως αποτέλεσμα ρύπανσης. Σήμερα όμως είναι γνωστό ότι η παρουσία τους είναι φυσική στο θαλασσινό νερό χωρίς να συνιστά αυτό απαραίτητα και ρύπανση. **(35)**

Ο χαλκός είναι παρόν στο έδαφος, στον αέρα και στο νερό λόγω φυσικών αλλαγών πχ από ηφαιστειακές εκρήξεις, από την μεταδιδόμενη μέσω ανέμου σκόνη, από δασικές πυρκαγιές, από την αποσυντιθέμενη βλάστηση, τη φυσική διάβρωση του χώματος κτλ. **(31α,33)**

Εκτός αυτού ο χαλκός ως ουσιαστικός για την ανάπτυξη και μεταβολισμό των περισσότερων υδρόβιων ζώων και φυτών θεωρείται βιοενδιάμεσο ανακυκλούμενο συστατικό στο θαλάσσιο περιβάλλον. Που σημαίνει ότι μέχρι να απομακρυνθεί οριστικά στα ιζήματα που καλύπτουν τον βυθό (μέσω της "σάρωσης"), επανέρχεται και χρησιμοποιείται αρκετές φορές ώστε η επάρκεια του να είναι τέτοια που να μην επηρεάζει την ανάπτυξη κυρίως των υδρόβιων φυτικών οργανισμών. **(35)**

Στο σημείο αυτό πρέπει να επισημανθεί ότι στο θαλασσινό νερό η ρύθμιση της συγκέντρωσής του χαλκού και των υπόλοιπων στοιχείων βέβαια ρυθμίζεται εκτός από την προαναφερόμενη προσρόφηση και εν συνεχεία "σάρωση" του στην επιφάνεια αιωρούμενων στερεών οργανικής ή ανόργανης προέλευσης, αλλά και μέσω άλλων πολύπλοκων φυσικοχημικών και βιολογικών διαδικασιών όπως η συγκαθίζηση με άλλες δυσδιάλυτες ενώσεις, οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις και τέλος η απορρόφηση και βιοσυσσώρευση του από τους θαλάσσιους οργανισμούς. Για παράδειγμα οι συγκεντρώσεις του χαλκού εμφανίζονται μειωμένες στα βάθη εκείνα όπου υπάρχουν μεγάλες συγκεντρώσεις αιωρούμενων στερεών. **(35)**

Όλα αυτά όμως ισχύουν μέσα σε φυσιολογικά πλαίσια και μέχρι ενός ορίου, αν αναλογιστεί κανείς το γεγονός ότι ανιχνεύθηκαν αυξημένες συγκεντρώσεις χαλκού σε ψάρια και σε ιζήματα του βυθού κατά την διάρκεια τριετούς έρευνας (1998-2000) σε ποταμούς που βρίσκονται δίπλα σε εγκαταλελειμμένο από το 1972, μεταλλείο μολύβδου στο Μισούρι των ΗΠΑ. **(36)**

Είναι αποδεδειγμένο πλέον ότι οι παρούσες ανθρωπογενείς εισαγωγές του χαλκού στο περιβάλλον είναι δύο έως πέντε φορές υψηλότερες από τις φυσικές με την ατμόσφαιρα να είναι ο αρχικός παραλήπτης. Η περιεκτικότητα της οποίας σχετίζεται με την ένταση της βιομηχανικής δραστηριότητας και τα τοπικά συστήματα αέρα. **(37)**

Στα μεταλλεία, χυτήρια και εν γένει στις βιομηχανικές περιοχές η πτώση της ατμοσφαιρικής αυτής επιβλαβούς τέφρας αποτελεί μια εξαιρετικά σημαντική πηγή χαλκού στο υδρόβιο

περιβάλλον. Άλλες πηγές χαλκού που συνέβαλαν αισθητά στην αύξηση της εισαγωγής του στα θαλάσσια οικοσυστήματα αποτελούν η επεξεργασία, η ανακύκλωση και η απόθεση των αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων σε αλμυρά ή γλυκά νερά, η χρήση του στην γεωργία-κτηνοτροφία, μέσω διύλισης των αντιρρυπαντικών θαλάσσιων χρωμάτων από τα σκάφη καθώς και όταν εφαρμόζεται σκόπιμα για την θανάτωση αλγών στο νερό. **(31^α,37)**

Μάλιστα είναι αξιοπρόσεκτο το γεγονός ότι μερικές ενώσεις του χαλκού, όπως το θειικό άλας του (CuSO₄), που απολαμβάνει ευρείας και συχνότατης εφαρμογής ενίοτε σε βαθμό υπερβολής, μπορεί να επιμολύνει τα υπόγεια ύδατα σε τέτοιο βαθμό ώστε αυτά με την σειρά τους να μολύνουν τα ήδη επιβαρυμένα ή μη ζώα και προϊόντα αγροκτημάτων. **(33,37)** Στην επίγεια βλάστηση συγκεκριμένα οι συγκεντρώσεις είναι συνήθως λιγότερες από 35 mg Cu/kg ξηρό βάρος, όταν όμως είναι κοντά σε χυτήρια μπορούν να πλησιάσουν τα 700 mg Cu /kg ξηρού βάρους και σε ορισμένες βιομηχανικές εγκαταστάσεις χαλκού τα 13700 mg Cu / kg ξηρού βάρους. **(37)**

Σε μια έρευνα στην Χιλή **(38α)** βρέθηκε ότι τα κρεμμύδια και άλλα βολβώδη λαχανικά, συγκεντρώνουν τον χαλκό αποτελεσματικότερα από άλλα φυτά χωρίς όμως να εμπνέει κάποια ανησυχία αυτό αφού τα επίπεδα χαλκού στο χώμα ήταν πολύ χαμηλά. Οι ντομάτες που αυξάνονται στα μολυσμένα χώματα έχουν συνήθως συγκεντρώσεις μέσα, ή ελαφρώς παραπάνω από τις αντίστοιχες τιμές αναφοράς. Ο καταλληλότερος δείκτης βιομεταφοράς του χαλκού από το χώμα στον ιστό του φυτού θεωρείται το μαρούλι, μια και υπάρχει πληθώρα δεδομένων που δείχνουν ότι η περιεκτικότητα σε χαλκό του εδάφους που αναπτύσσεται το μαρούλι είναι συνήθως αυξημένη **(38b,c)**.

Πίνακας 5-3 Συγκέντρωση του χαλκού στο μαρούλι από επιβαρυμένο περιβάλλον (38^{b,c})

Συγκέντρωση χαλκού στο έδαφος (mg/kg DW)		Συγκέντρωση * χαλκού στο εδάφιμο μέρος του μαρουλιού		Αναφορά
Μέσος όρος	Διακύμανση	Μέσος όρος	Διακύμανση	
204	127–260	45 (1.8)	19–69 (0.76–2.76)	Ylärinta 1994 Φινλανδία, κοντά σε χυτήριο χαλκού
630	181–985	21 (0.84)	14–39 (0.56–1.56)	Ginnochio et al., 2002, Χιλή κοντά σε μεταλλεία χαλκού
428	26–1235	19 (0.76)	15–26 (0.60–1.04)	

* mg/kg DW ενώ σε παρένθεση είναι (mg/kg wet wt)

Σύμφωνα με το πρότυπο EUSES (ECB 2006<http://ecb.jrc.it/euses/>) που χρησιμοποιήθηκε για να αξιολογηθεί ο κίνδυνος από την συγκέντρωση του μετάλλου στον αέρα και το χώμα που προκύπτει από τις εκπομπές της βιομηχανίας χαλκού, τα επίπεδα εκείνα που παρουσιάζουν ενδιαφέρον (αυξημένα) κυμαίνονται στα 24–34 mg/kg DW χώματος**(38)** Παρόλο που η εφαρμογή του προτύπου EUSES για την αξιολόγηση κινδύνου από τον υπερβάλλοντα χαλκό μπορεί να υποτιμήσει μερικούς τομείς καθώς και ότι πολλές φορές ο βαθμός απορρόφησης του μετάλλου στο έδαφος πλησίον βιομηχανικών περιοχών είναι ασαφής τα διαθέσιμα στοιχεία εντούτοις δείχνουν ότι οι αποτελεσματικοί ομοιοστατικοί μηχανισμοί ελέγχου στα φυτά (φρούτα- λαχανικά) περιορίζουν τη λήψη και τη μεταφορά του χαλκού στην ανθρώπινη τροφική αλυσίδα.**(38)** Επίσης οι παράγοντες που επηρεάζουν κατά πόσο θα απορροφηθεί ο χαλκός στο επίγειο περιβάλλον, είναι η φύση του ίδιου του χώματος, η δυνατότητα οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, η οργανική ουσία και η ανταλλαγή κατιόντων. Παραδείγματος χάρη, το μέγιστο ποσοστό διύλισης του χαλκού εμφανίζεται στα αμμώδη όξινα χώματα. **(31α)**

Τα πουλιά και τα θηλαστικά (όπως οι χοίροι) ενώ είναι εκατό φορές ανθεκτικότερα από άλλους οργανισμούς σε σχετικά υψηλές προσλήψεις χαλκού, εντούτοις αυτές είναι μερικές φορές μοιραίες στους κατά πολύ νεότερους εκπροσώπους τους, όταν ταίζονται για εκτεταμένες περιόδους. Τα πιο ευαίσθητα ζώα ανεξαρτήτου ηλικίας είναι τα μηρυκαστικά.**(37)**

Σε μερικές μελέτες κάτω υπό ελεγχόμενες συνθήκες έκθεσης διαφόρων ζώων σε υψηλές ποσότητες χαλκού, πιστεύεται ότι ο χαλκός είναι μια πιθανή καρκινογόνος ουσία στα τρωκτικά, μεταλλαξιγόνο στα τρωκτικά, στα πρόβατα και στις ακρίδες ενώ τερατογενετική ουσία στα μικρά

πειραματόζωα και στα ψάρια, αν και το όλο θέμα χρήζει περαιτέρω έρευνας. Σε πραγματικές συγκεντρώσεις εξάλλου ο χαλκός και οι ενώσεις του δεν είναι καρκινογόνοι, μεταλλαξιογόνοι ή τερατογενετικοί. (37)

Όπως και στα επίγεια ζώα, οι επιπτώσεις που μπορεί να έχει ο χαλκός στους υδρόβιους οργανισμούς εξαρτώνται πρωτίστως από τις αυξημένες συγκεντρώσεις του στο νερό λόγω ανθρωπογενών εισαγωγών, της συχνότητας έκθεσής τους σε αυτές, επίσης από τις αλληλεπιδράσεις του με άλλα στοιχεία και φυσικά από τις ιδιαιτερότητες του οργανισμού του κάθε είδους και του περιβάλλοντος διαβίωσης.(41)

Πίνακας 5-4 Συγκεντρώσεις χαλκού σε επιλεγμένα υδρόβια ζώα

ΥΔΡΟΒΙΑ ΖΩΑ (μg/g FW *)	Συγκέντρωση**	Αναφορά
Πέστροφα ρυακιού (<i>Salvelinus fortinalis</i>)ενήλικη ΗΠΑ, Mere Brook, Naval Air Station, Brunswick, Maine Μολυσμ περιοχή vs περιοχή αναφοράς	2.14 vs 1.49	Mierzykowski St. et al, 1997 (39)
Ψάρι :Black Redhorse Sucker (<i>Moxostom duquesnei</i>), Northern Hogsucker (<i>Hypentelium nigricans</i>) or Golden Redhorse Sucker (<i>Moxostoma erythrurum</i>) Παλιό ορυχείο Pb, Μισούρι, ΗΠΑ	0.390±0.573 (0.111–5.86)	Nord L. Gale et al, 2002 (36)
Ψάρι :Longear sunfish (<i>Lepomis megalotis</i>), Παλιό ορυχείο Pb, Μισούρι, ΗΠΑ	0.464±0.273 (0.22–1.62)	“ , “
Πέρκα (<i>Micropterus salmoides</i>) ή (<i>Micropterus dolomieu</i>). Παλιό ορυχείο Pb, Μισούρι, ΗΠΑ	0.392±0.647 (0.091–6.72)	“ , “
Ψάρι: <i>Tilapia</i> , (μg/g DW ***) Μολυσμ λίμνη Maryut, Αίγυπτος Βόρεια Νότια	20.8 (21-58.5) 17.2(2.8-3.1)	Saad et al, 1981 (40a)
Ψάρι: <i>Tilapia niloticus</i> , (μg/g DW ***) Μολυσμ λίμνη Maryut, Αίγυπτος	15.4	El Nabawi et al, 1987(40b)
Ρέγκα, <i>Clupea harengus</i> , Νότια Βαλτική, Πολωνία Ρέγκα, <i>Sprattus sprattus</i> , Νότια Βαλτική, Πολωνία	0.39±0.10 0.40±0.07	Szefer and Falandysz, 1985(40c)
Τόνος Ατλαντικού, <i>Sarda sarda</i> , κόλπος της Γένοβας, Ιταλία Λευκή σάρκα Σκουρόχρωμη σάρκα	(0.40-0.93) (3.10-5.27)	Capelli et al, 1987 (40d)
Ρέγκα, <i>Clupea harengus</i> , εκβολή ποταμού Loire, Γαλλία Ρέγκα, <i>Sprattus sprattus</i> , εκβολή ποταμού Loire, Γαλλία (μg/g DW **)	0.49 3.5±10	Falandysz, 1986(40e) Amiard et al, 1980 (40f)

*FW = νωπό βάρος, **Οι συγκεντρώσεις παρουσιάζονται ως μέσος όρος, ως διακύμανση (μέσα σε παρένθεση), ***DW = ξηρό βάρος

Για παράδειγμα, πολλά είδη φυτών και ζώων του γλυκού νερού, εμφανίζουν συμπτώματα τοξικότητας μέσα σε 96 ώρες σε συγκεντρώσεις 5-9.8 μg Cu/lit, όπως και τα ευαίσθητα είδη μαλακίων, καρκινοειδών και ψαριών στο ίδιο χρονικό όριο πεθαίνουν σε 0,23-0,91 μg Cu/lit . Στο περιβάλλον της θάλασσας τα ευαίσθητα είδη μαλακίων, καρκινοειδών και ψαριών , έχουν LC50 σε 96 ώρες σε συγκεντρώσεις 28-39 μg Cu/lit, ενώ σημαντικά υποθανατηφόρα αποτελέσματα εμφανίζονται συχνά σε 1-10 μg Cu/lit στα αντιπροσωπευτικά είδη αλγών, μαλακίων και αρθροπόδων στις εκβολές των ποταμών. Επιπλέον, μελέτες που έγιναν σε πέστροφες (rainbow trout-*Oncorhynchus mykiss*) με radio copper-64, έδειξαν ότι η εξωτερική επιθηλιακή επιφάνεια των βραγχίων τους έχει μια σχετική χαμηλή συγγένεια με το χαλκό, επιτρέποντας του έτσι να εισχωρήσει στον ενδοκυττάριο χώρο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την διαταραχή της λειτουργίας των βραγχίων και την συνεπακόλουθη παρεμπόδιση της ρύθμισης της ωσμωτικής πίεσης, ο θάνατος δε που προκαλείται από υποξία, συνδέεται στενά με την διαταραγμένη σύνθεση ATP. Η τοξικότητα του χαλκού στην πέστροφα αυτή έχει άμεση σχέση με την σκληρότητα του νερού κα την συνολική εισαγωγή του χαλκού σε διαλυτή μορφή (ανθρακικό άλας χαλκού CuCO₃ ή/και δισθενής χαλκός Cu⁺²) . Εκτός αυτού στα γλυκά νερά, ο δισθενής χαλκός παραμένει το ίδιο τοξικός στην υδρόβια ζωή, σε αντίθεση με τα είδη των ανθρακικών αλάτων που είναι λιγότερο τοξικά από άλλα σύμπλοκα δισθενούς χαλκού. (37)

Στο σημείο αυτό, είναι απαραίτητο να διευκρινισθεί ότι ο υψηλός χρόνος ημιζωής του χαλκού στο σώμα των ψαριών αποτελεί στην ουσία έναν μηχανισμό αποτοξίνωσης που περιλαμβάνει την αναγωγή της μεταλλοθειονίνης και την κατακράτηση του χαλκού για εβδομάδες ή μήνες μετά την απορρόφηση χωρίς παραγωγή τοξικών αποτελεσμάτων. Μάλιστα, υποστηρίζεται έντονα από τον Hogstrad (1991) να χρησιμοποιηθεί η μεταλλοθειονίνη ως δείκτης συσσώρευσης του χαλκού. **(37a)** Επίσης τα ψάρια του γλυκού νερού είναι γνωστά για την ικανότητα ρύθμισης ενός ευρέως φάσματος συγκεντρώσεων χαλκού στο σώμα τους, όταν βέβαια δεν εκτίθενται συνεχώς σε μεγάλες ποσότητες στο περιβάλλον στο οποίο ζουν. **(39)**

Στον οργανισμό γενικά των υδρόβιων ασπόνδυλων περιέχεται τουλάχιστον 95 mg Cu/kg DW, με μόνες εξαιρέσεις τα αμφίποδα, τους αστακούς των οποίων το ηπατοπάγκρεας μπορεί να περιέχει έως και 335-340 mg Cu/kg DW σε μολυσμένες από το χαλκό περιοχές, και τέλος τα μαλάκια στους ιστούς των οποίων η συγκεντρώσεις χαλκού μπορεί να φτάσουν φυσιολογικά τα 1100-6500 mg Cu/kg DW, που είναι οι μεγαλύτερες όλων των θαλάσσιων οργανισμών. **(37)**

Τα αρχικά αποτελέσματα της επίδρασης του δισθενούς χαλκού στο μύδι *Mytillus SSP* περιλαμβάνουν κλείσιμο των βαλβίδων, μείωση των ποσοστών διήθησης και υπολειτουργία της καρδιάς. Όλα αυτά χρησιμεύουν για να επιβραδύνουν την λήψη του υπερβολικού χαλκού μέσω της μείωσης της επαφής του μυδιού με το επιβαρυμένο περιβάλλον και μέσω της μειωμένης ροής του αίματος μέσα στον οργανισμό του. Σε συνθήκες όμως συνεχούς υψηλής έκθεσης, η δομή και η λειτουργία των κυτταρικών μεμβρανών του εξασθενίζει μέσω υποκίνησης της υπεροξειδωσής των λιπιδίων. Και πάλι όμως τα τελικά προϊόντα αυτής της υπεροξειδωσής μαζί με την μεταλλοθειονίνη και άλλους μηχανισμούς, είναι αρμόδια για τον σύντομο χρόνο ημιζωής του χαλκού στον χωνευτικό του αδένα (6-8 μέρες). Παρόμοιες ιδιότητες εμφανίζει το μύδι-ζέβρα που καταφέρνει και ρυθμίζει την συγκέντρωση του χαλκού στο σώμα του όταν όμως τα επίπεδα συγκέντρωσής του είναι ≤ 13 $\mu\text{g}/\text{lit}$, καθώς και το κοινό μύδι (*Mytillus edulis*) στον οργανισμό του οποίου εμφανίζονται πολύ γρηγορότερα οι τοξικές επιδράσεις των υπερβολικών συγκεντρώσεων του χαλκού, μόνο όταν βρίσκεται κοντά σε εγκαταστάσεις αποβλήτων-λυμάτων ή ζει σε συνθήκες ανοξίας, υψηλών θερμοκρασιών και χαμηλής αλατότητας. **(37)**

Οι συγκεντρώσεις χαλκού στους ιστούς των μαλακίων (*Macoma balthica*) στον κόλπο του Σαν Φρανσίσκο συνδέονται και αυτές πρωτίτως με τις ανθρωπογενείς εισαγωγές χαλκού από κοντινές πηγές, αλλά και με τις εποχιακές μεταβολές του βάρους του ιστού τους όπως και με τις περιεχόμενες συγκεντρώσεις των ιζημάτων σε χαλκό. Στο κυδώνι *Cerastoderma edule* οι συγκεντρώσεις χαλκού στον ιστό του μειώνονται με την αύξηση της ηλικίας, τις εποχές (το καλοκαίρι έχει τις μικρότερες συγκεντρώσεις) ενώ αυξάνονται όταν είναι μεγάλη η περιεκτικότητα των ιζημάτων σε χαλκό. **(37)**

Τα του γλυκού νερού μαλάκια *Anodonta grantis* έχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις χαλκού στους μαλακούς ιστούς τους απ' ότι τα μεγαλύτερα μαλάκια, γιατί λαμβάνουν περισσότερο χαλκό και τον εκκρίνουν πιο αργά. Παρόμοια επιχειρήματα δίνονται για τα στρείδια, όπως και για μερικά ακόμη δίθυρα μαλάκια σύμφωνα με τους Weis et al (1993). **(37b)**

Αυτή λοιπόν η βιοσυσσώρευση στα στρείδια αλλά κυρίως στα κεφαλόποδα **(42,43)** που παρουσιάζουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις χαλκού στον χωνευτικό αδένα από όλα τα μαλάκια, έδωσε το έναυσμα, να χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο σε προγράμματα ελέγχου ως ένα άμεσο μέτρο αφθονίας και διαθεσιμότητας του χαλκού και γενικά των μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον, οδηγώντας έτσι στη υιοθέτηση του όρου του βιοενδείκτη. **(41,42)**

Για παράδειγμα, το Ιαπωνικό καλαμάρι (*Todarodes pacificus*) θεωρείται χρήσιμος βιοενδείκτης μόλυνσης ανεξαρτήτου φύλου και μεγέθους (εφόσον ο μανδύας είναι ≥ 7 εκ.) στα Κορεατικά ύδατα. Και αυτό γιατί μεταναστεύει και στις δύο πλευρές της Κορεατικής χερσονήσου (περίοδος ανάπτυξης: Κίτρινη θάλασσα, περίοδος ωοτοκίας: θάλασσα της ανατολικής Κίνας). Οπότε θεωρείται χρήσιμο αφενός για την διευκρίνιση αλλαγών του μεγέθους της ρύπανσης που προκαλείται στην Κίτρινη θάλασσα εξαιτίας της γρήγορης εκβιομηχάνισης της Κίνας και αφετέρου

στην διαπίστωση ή μη διαφορών στη μόλυνση μεταξύ των δύο πλευρών της Κορεατικής χερσονήσου. (42)

Το μόνο σίγουρο που μπορεί να εξηγηθεί για το φαινόμενο της μετανάστευσης είναι ότι μεταξύ τους οι περιοχές που μεταναστεύουν τα καλαμάρια είναι παρόμοιας χημικής σύστασης. Για αυτό τον λόγο είναι καθοριστικής σημασίας να χρησιμοποιούνται καλαμάρια από ένα είδος ή τουλάχιστον της ίδιας οικογένειας όταν πρόκειται για συγκρίσεις περιβαλλοντικών συγκεντρώσεων των μετάλλων, λόγω των ιδιοτήτων του περιβάλλοντος διαβίωσης, διατροφικών συνηθειών και εν γένει του τρόπου ζωής τους. Στο συμπέρασμα αυτό κατέληξαν οι ερευνητές Martin and Flegal (1975) εξαιτίας της ανεπιτυχούς προσπάθειας τους να συγκρίνουν περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις χαλκού και άλλων στοιχείων σε δύο είδη καλαμαριών από διαφορετικές οικογένειες (*Loligo opalescens*-οικογένεια *Loliginidae*, και *Ommastrephes batrami* + *Symplectoteuthis oualaniensis*-οικογένεια *Ommastrephidae*). (43) Αναμενόμενο είναι επίσης οι διαφορές να είναι μεγαλύτερες όταν συγκρίνονται μεταξύ τους τα κεφαλόποδα όπου η τάξη των *Octopoda* και *Sepioidea* συσσωρεύουν βαριά μέταλλα σε υψηλότερες συγκεντρώσεις απ' ότι τα κεφαλόποδα της τάξης *Teuthoidea* (καλαμάρια), σύμφωνα με τους Bustamante et al (1998).(44) Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ο ακόλουθος πίνακας.

Πίνακας 5-5 Συγκεντρώσεις χαλκού (μg/g ιστού)στα κεφαλόποδα

ΚΕΦΑΛΟΠΟΔΑ	ΠΕΡΙΟΧΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	ΙΣΤΟΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ * (μg/g ιστού)	ΕΡΕΥΝΑ
<i>Loligo opalescens</i> (καλαμάρια)	Κεντρική Καλιφόρνια	Συκώτι	5390±3240 DW**	
	Νότια Καλιφόρνια	» »	8440±3150 DW**	
<i>Ommastrephes batrami</i> (καλαμάρια)	Ακτές Καλιφόρνιας	Συκώτι	197±214 DW**	Martin and Flegal, 1975 (43)
<i>Symplectoteuthis oualaniensis</i> (καλαμάρια)	Ακτές Καλιφόρνιας	Συκώτι	27087±2378 DW**	
<i>Todarodes pacificus</i> (καλαμάρια)	Ανατολική θάλασσα/	Συκώτι (Μεσαίο καλαμ)	989±119DW**	Gi Beum Kim et al (2008) (42)
	Ιαπωνική θάλασσα	(Μεγάλο καλαμ)	793±830DW**	
		Μανδύας (Μεσαίο καλαμ) (Μεγάλο καλαμ)	13±6.3 DW** 13±6.5 DW**	
<i>Nototodarous gouldi</i> (καλαμάρια)	Αυστραλιανές ακτές	Πεπτικός σωλήνας	5716±3748 DW**	Finger and Smith (1987) (45)
<i>Loligo patagonica</i> (καλαμάρια)	Νοτιοδυτικός Ατλαντικός ωκεανός (Αργεντινή)	Ολόκληρο σώμα	22±2 (18-25)	Falandysz , 1989 (46)
<i>Illex argentinus</i> (καλαμάρια)	Νοτιοδυτικός Ατλαντικός ωκεανός (Μπουένος Άιρες)	Πεπτ σωλ.Θηλυκού	5.12±3.58mg/g	Gerpe M.S. et al (2000) (47)
		Αρσενικού	FW***	
		Μανδύας Θηλυκού	3.71±1.13mg/g	
		Αρσενικού	FW***	
			256.93±99.19 DW**	
			221.37±74.27 DW**	
<i>Sepia officinalis</i> , (σουπιδιά)	Κανάλι Αγγλίας (English Channel)	Πεπτικός σωλήνας Ολόκληρο σώμα	(313-317) DW** 59 DW**	Miramand, Bentley,1992 (48)
<i>Octopus vulgaris</i> (χταπόδι)	Πορτογαλικές ακτές	Μανδύας	(194-1554) DW**	J. Raimundo, M. Caetano, C.Vale,2004 (49)
		Πλοκάμα	(62-1128) DW**	
<i>Eledone cirrhosa</i> (μοσχός)	Κανάλι Αγγλίας (English Channel)	Πεπτικός σωλήνας	(2160-49 445)DW**	Miramand , Bentley,1992 (48)
		Ολόκληρο σώμα	456±11 DW** 122±11 DW**	
<i>Graneledone sp.</i> (μοσχός)	Νότιος Ινδικός Ωκεανός	Πεπτικός σωλήνας Ολόκληρο σώμα	1092DW** 68±30DW**	Bustamante P. et al (1998)(44)
<i>Benthoctopus thielei</i> (χταπόδι)	Νότιος Ινδικός Ωκεανός	Πεπτικός σωλήνας Ολόκληρο σώμα	42DW** 68±29DW**	Bustamante P. et al (1998)(44)

*Οι συγκεντρώσεις παρουσιάζονται ως μέσος όρος,μέσος όρος±τυπική απόκλιση, διακύμανση (μέσα σε παρένθεση)

DW: ξηρό βάρος, *FW: υγρό βάρος

Επειδή ο χαλκός όπως αναφέρεται παρακάτω στο κεφάλαιο «Χαλκός και ψευδάργυρος στα καλαμάρια» συσσωρεύεται πιο πολύ στον πεπτικό σωλήνα και κυρίως στο συκώτι θα πρέπει προς αποφυγή λανθασμένων συμπερασμάτων, η πληροφορία αυτή να μην υποεκτιμάται στις σχετικές του είδους έρευνες αλλά να διευκρινίζεται στο αν χρησιμοποιήθηκε για μέτρηση της συγκέντρωσης χαλκού είτε μόνο το εδώδιμο μέρος (μανδύας) του καλαμαριού είτε ολόκληρο το καλαμάρι **(42)** ή μόνο το συκώτι του **(43)**. Στην τελευταία δε περίπτωση πρέπει περαιτέρω να επισημαίνεται αν είχε αφαιρεθεί το αίμα από το συκώτι πριν την μέτρηση, ειδάλλως να συνεκτιμηθεί και αυτός ο παράγοντας στα τελικά αποτελέσματα.**(42)**

Πέραν όμως του χαλκού, στο συκώτι του καλαμαριού (*Loligo opalescens*) συσσωρεύονται και άλλα στοιχεία όπως ο άργυρος ή και το κάδμιο, γνωστά για την τοξικότητά τους στο ζωικό βασίλειο.**(43,50)**. Η παρουσία αυτών σε σχέση με τις υψηλές συγκεντρώσεις χαλκού έχει δύο πιθανές εξηγήσεις. Από την μια θεωρείται ότι πιθανόν δεν υπάρχει συσχέτιση με τον χαλκό, με την παρουσία του αργύρου και του καδμίου να είναι τυχαία, και από την άλλη ότι η παρουσία ιδιαίτερος του αργύρου προκαλεί αύξηση της συγκέντρωσης του χαλκού στο συκώτι, απεικονίζοντας έτσι μια πιθανή υποθανατηφόρα επίδραση.**(43)** Άλλες συσχετίσεις που έχουν παρατηρηθεί σε έρευνες είναι με τον ψευδάργυρο. **(37,43)**

Πρέπει να σημειωθεί ότι δεν έχει διευκρινισθεί αν οι αιτίες για όλους αυτούς τους προαναφερόμενους συσχετισμούς έχουν φυσική ή ανθρωπογενή προέλευση. **(43)** Επίσης παρόλο που έχει βρεθεί στα ζώα ότι ο χαλκός αλληλεπιδρά επιπλέον με το σίδηρο, μολυβδαίνιο, μαγγάνιο, σελήνιο, νικέλιο καθώς και με τον υδράργυρο και μόλυβδο, για τους θαλάσσιους οργανισμούς το μεγαλύτερο μέρος αυτού του τύπου ερευνών έχει γίνει για τα ψάρια, τα δίθυρα μαλάκια και τα γαστερόποδα σε αντίθεση με τα κεφαλόποδα.**(43)**

Κάτι αντίστοιχο σχεδόν παρατηρείται και στις έρευνες που μελετούν τις τοξικές επιπτώσεις του χαλκού στους θαλάσσιους οργανισμούς. Ενδεικτικά αναφέρεται, ότι η μείωση του χρόνου εκκόλαψης και επιβίωσης των αυγών της σουπιάς (*Sepia officinalis*) ήταν ανάλογη της δόσης (50, 100 ή 200 µg/lit για 8 εβδομάδες), ενώ δεν παρατηρήθηκε καμιά εξωτερική δυσμορφία, σύμφωνα με τους Paulij et al (1990).**(37c)** Σε μια άλλη έρευνα των Dinnell et al (1989), η μέση θανατηφόρος συγκέντρωση χαλκού (συγκεκριμένα διχλωρίδιο του χαλκού) που προκάλεσε το θάνατο στο 50% του πληθυσμού (LC50) στα αυγά του καλαμαριού *Loligo opalescens* μέσα σε 96 ώρες, ήταν 309 µg/lit σε αλκαλικό περιβάλλον (pH=8.1) **(31a^a)** Οι Gi Beum Kim et al (2008) ελέγχοντας τους μηχανισμούς αποτοξίνωσης που αφορούσαν μόνο το κάδμιο στο καλαμάρι *Todarodes pacificus* προτείνουν ότι υπάρχουν και άλλοι τύποι πρωτεϊνών αποτοξίνωσης χαμηλού ή υψηλού μοριακού βάρους εκτός της μεταλλοθειονίνης, αφού δεν συσχετίστηκαν τα επίπεδά της με αυτά του καδμίου**(42)** επιβεβαιώνοντας ότι η μεταλλοθειονίνη δεν είναι χαρακτηριστικό του μηχανισμού αποτοξίνωσης των κεφαλόποδων όπως στα άλλα θαλάσσια ασπόνδυλα **(49a)**.

Λόγω της υψηλής βιοσυσσωρεύσης που εμφανίζουν τα κεφαλόποδα, αποτελούν σημαντικό υλικό για την μεταφορά του χαλκού-και γενικά των βαρέων μετάλλων- τόσο στην θαλάσσια όσο και στην ανθρώπινη τροφική αλυσίδα.**(41)** Οι ερευνητές Steven E.Mierzykowski et al θεωρούν πολύ πιθανό το ενδεχόμενο, τα υψηλά επίπεδα χαλκού που ανιχνεύθηκαν στις πέστροφες (*Salvelinus fontinalis*) στο ναυτικό αεροσταθμό του Brunswick, Maine στις ΗΠΑ (Naval Air Station in Brunswick, NASB), να οφείλονται και στην τροφή τους που περιλαμβάνει συνήθως και τα ασπόνδυλα αυτά. **(39)** Ένας ακόμη τρόπος μεταφοράς του υπερβολικού χαλκού από τα κεφαλόποδα σε άλλους θαλάσσιους οργανισμούς είναι όταν χρησιμοποιούνται ολόκληρα για δολώματα ψαριών πχ για σκουμπρί και βακαλάο από τους Πορτογάλους**(43,51)**, καθώς και ως διαιτητικό συμπλήρωμα για τις ιχθυοκαλλιέργειες σύμφωνα με τους Lee Gs et al (1998) και Jeon JK et al(1998).**(42a,b)**

5.1.9 Ανώτερα επίπεδα πρόσληψης και Μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα

Τα ανώτερα επίπεδα πρόσληψης χαλκού για τον άνθρωπο και όπως αυτά έχουν προς το παρόν καθοριστεί από την SCF της Ευρωπαϊκής Ένωσης καθώς και από την EVM στο Ηνωμένο Βασίλειο παρουσιάζονται στον επόμενο συγκριτικό πίνακα:

Πίνακας 5-6 Ανώτερα επίπεδα πρόσληψης χαλκού για τον άνθρωπο (12)

	EU: SCF (2003)	UK: EVM (2003)
ULs *	<p>ULs:</p> <p>Ενήλικοι: 5 mg/ημέρα</p> <p>Παιδιά 1–3 χ: 1 mg/ ημέρα</p> <p>Παιδιά 4–6 χ: 2 mg/ ημέρα</p> <p>Παιδιά 7–10 χ: 3 mg/ ημέρα</p> <p>Παιδιά 11–14 χ: 4 mg/ ημέρα</p> <p>Παιδιά 15–17 χ: 4 mg/ ημέρα</p>	<p>SUL **</p> <p>0.16 mg/kg βάρους σώματος/ ημέρα (ισοδυναμεί με 10 mg/ ημέρα σε ενήλικα 60 kg)</p>
Εισαγωγή -Εκτιμήσεις	<p>Τροφή και συμπληρώματα διατρ: (δημοσιευμένοι πίνακες):</p> <p>Μέσος όρος (3 μελέτες):</p> <ul style="list-style-type: none"> - Αρσενικό: 1.5–1.6 mg/d - Θηλυκό: 1.2 mg/d - Οικογένειες: 1.4 mg/d <p>97.5^η εκατ θέση (3 μελέτες):</p> <ul style="list-style-type: none"> - Αρσενικό: 3.1–3.5 mg/d - Θηλυκό: 2.7–2.8 mg/d - Οικογένειες: 2.8 mg/d <p>Νερό:</p> <p>Διοχέτευση με σωλήνες χαλκού που χρησιμοποιούνται για τη διανομή ύδατος μπορεί να προσθέσει 0,1 mg/ημέρα στην εισαγωγή χαλκού όταν το νερό είναι σκληρό ενώ 10 φορές περισσότερο επί της ποσότητας αυτής όταν το νερό είναι όξινο και μαλακό. Τα τρέχοντα πρότυπα της ΕΕ είναι 2 mg/L για το μέγιστο συγκέντρωση του χαλκού μέσα πόσιμο νερό.</p> <p>Άλλες εκθέσεις:</p> <p>Εκπομπές από τα μεταλλεία, χυτήρια, καύση άνθρακα για παραγωγή ενέργειας από δημοτικούς αποτεφρωτήρες αποβλήτων</p>	<p>Τροφή:</p> <p>Μέσος όρος : 1.4 mg/ ημέρα</p> <p>97.5^η εκ. θέση = 3.0 mg/ ημέρα (NDNS^η, 1986/7)</p> <p>Συμπληρώματα:</p> <p>Μέχρι 2 mg/ημέρα (ΟΤΣ 2001; στοιχεία πωλήσεων)</p> <p>Πόσιμο νερό:</p> <p>Μέχρι 6 mg/ημέρα (σε υποθετική κατανάλωση 2 L/ημέρα νερού με συγκέντρωση χαλκού 3 mg/L)</p> <p>Κατ' εκτίμηση μέγιστη καθημερινή εισαγωγή:</p> <p>3.0 + 2 + 6 = 11 mg/d</p> <p>Καμία πιθανή υψηλή ομάδα εισαγωγής δεν έχει προσδιοριστεί</p>
Συζήτηση	<p>(σαν χαρακτηρισμό κινδύνου)</p> <p>Η 97,5 εκατοστιαία θέση της συνολικής πρόσληψης χαλκού για όλες τις ηλικιακές ομάδες είναι κοντά στο ULs, η οποία σύμφωνα με την άποψη της Επιτροπής δεν είναι θέμα ανησυχίας .</p> <p>Πρόσθετες εισαγωγές χαλκού από το πόσιμο νερό μπορεί να είναι αξιόλογες και μπορεί να χρειαστεί να ληφθεί υπόψη.</p>	<p>(σαν συζήτηση σχετικά με SUL)</p> <p>Τα άτομα στο UK θα μπορούσαν θεωρητικά να καταναλώσουν παραπάνω από 6 mg χαλκού/ημέρα από νερό μόνο εάν καταναλώνεται σε φυσιολογικά πλαίσια. Εντούτοις, στο UK τα επίπεδα χαλκού στο πόσιμο νερό είναι πολύ χαμηλότερα οπότε σε τόσο υψηλό επίπεδο έκθεση είναι απίθανο να εμφανιστεί. Δεν υπάρχει κανένα στοιχείο στο UK σχετικά με τέτοια πρόσληψη χαλκού στο νερό που να παρουσιάζει οποιοδήποτε κίνδυνο για την υγεία.</p>

EU: SCF =European Commission, Scientific Committee on Food/ UK: EVM = United Kingdom, Expert Group on Vitamins and Minerals, Food Standards Agency/ US/Can: IOM = United States of America and Canada, Institute of Medicine

*UL (Upper Level of intake) : **ανώτερο επίπεδο εισαγωγής** = το ανώτατο όριο της συνήθους της συνήθους πρόσληψης ενός μικροθρεπτικού συστατικού που θεωρείται απίθανο να οδηγήσει σε δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία των ανθρώπων. Αντιπροσωπεύει την ολική πρόσληψη από τρόφιμα, νερό και συμπληρώματα, εκτός και αν αναφέρεται διαφορετικά.

**SUL (Safe Upper Level for total daily consumption over a lifetime), ^η NDNS = UK National Diet and Nutrition Survey,

^η EPA = US Environmental Protection Agency

Τα μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα συγκέντρωσης του χαλκού (2003) σε διάφορα τρόφιμα που ισχύουν στην Νότιο Αφρική , παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα:

Πίνακας 5-7 Μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα Cu στα τρόφιμα (52)

Μέταλλο	Τρόφιμα	Μέγιστο επίπεδο συγκέντρωσης (mg/kg or mg/l)
Χαλκός	Ποτά και άλλα υγρά τρόφιμα	5,0
	Οστρακόδερμα (συμπεριλαμβανομένων και των κεφαλόποδων), προϊόντα οστρακόδερμων	50
	Γάλα	2,0
	Οποιοδήποτε άλλο τρόφιμο	30

5.2 ~ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ

5.2.1 Ονομασία - Ετυμολογία - Σύμβολο

Η ελληνική ονομασία του μετάλλου, ψευδάργυρος, υποδηλώνει κάποια ομοιότητα με τον άργυρο, χωρίς ωστόσο να έχουν πολλά κοινά σημεία. Ο Στράβωνας συγκεκριμένα τον 7^ο π.Χ. αιώνα ισχυριζόταν ότι στην Φρυγία υπήρχε ένας λίθος, που κατά την επεξεργασία του με κάποια γαία, έδινε σταγόνες ψευδούς αργύρου. Κατά τους νεότερους χρόνους, ο Παράκελσος του προσέδωσε τον όχι και τόσο κολακευτικό ισχυρισμό, «νόθο χαλκό». Ο ίδιος για άγνωστους λόγους αργότερα επέλεξε να τον ονομάσει τσίγκο (zinc στα γερμανικά) εξ ου και το σύμβολο Zn. **(14)** Ονομασία που ίσως υποδηλώνει συγγένεια με το «zinn» (κασσίτερο στα γερμανικά) **(13β)** ή έχει πιθανή προέλευση παλαιά περσική λέξη. **(16β)**

Αγγλικά : zinc, **Γαλλικά** : zinc, **Γερμανικά** : zinn, **Ιταλικά** : zinco, **Ισπανικά** : cinc. **(16γ)**

5.2.2 Ιστορία - Προέλευση

Στην Δύση, πρώτος ο Παράκελσος (1493 – 1541), αναγνώρισε την μεταλλική φύση του ψευδαργύρου, υποστηρίζοντας ότι είχε ένα χωριστό σύνολο χημικών ιδιοτήτων, από τα επτά μέταλλα που ήταν ήδη γνωστά από την αρχαιότητα (χρυσός, άργυρος, υδράργυρος, σίδηρος, χαλκός, μόλυβδος και κασσίτερος) **(14,16β)**.

Απαντάται σε αναλογία 75ppm, κάνοντας τον το 24^ο αφθονότερο στοιχείο στον γήινο φλοιό. **(16γ)** Δεν βρίσκεται ελεύθερος στην φύση, αλλά σε συνδυασμό με άλλα μέταλλα **(17β)** ενώ απομονώθηκε σε καθαρή κατάσταση γύρω στο 1750 από τον Γερμανό χημικό A.Marggraf **(14)**.

Μερικά από τα ορυκτά στα οποία απαντάται είναι ο σφαλερίτης (σουλφίδιο του Zn)-ZnS, ο σμισθονίτης ή καλαμίνα-ZnCO₃, ο ημιμορφίτης-Zn₄Si₂O₇(OH)₂ (πυριτικό άλας του Zn), ο ψευδαργυρίτης ή ζιγκίτης-ZnO (οξειδίο του ψευδαργύρου) κτλ. **(10,13β,14,15,16γ,18)** Επειδή το κάδμιο παρουσιάζει ομοιότητα με τον ψευδάργυρο, βρίσκεται σε όλα τα ορυκτά του, με την δημιουργία ισόμορφων αλάτων. **(10)**

Ορυχεία ψευδαργύρου υπάρχουν σε όλο τον κόσμο, με τις κυριότερες παραγωγούς χώρες να είναι οι Η.Π.Α., Καναδάς, Αυστραλία, Αυστρία και Ρωσία **(16β)** με την παγκόσμια παραγωγή να αγγίζει τους 5.000.000 τόνους **(13β)**. Στην Ελλάδα, ορυκτά του μετάλλου βρίσκονται στο Λαύριο και στην Θάσο. **(17β)**



Εικόνα 5-3 Καθαρός ψευδάργυρος (13β)

5.2.3 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Πίνακας 5-8 Ιδιότητες του ψευδαργύρου (10)

Σχετική Ατομική Μάζα		Πυκνότητα (g/cm ³ σε 1 Atm ή 760 Torr στους 20°C)
65,39		7,14
Ηλεκτρονική διαμόρφωση		
[Ar]3d¹⁰4s²		
Σθένος (μεγαλύτερο =σταθερότερο) 2	Zn	1 ^ο δυναμικό ιονισμού
Φυσική κατάσταση Στερεή		9,394
(S)		Θερμοκρασία τήξης (°C)
Ατομικός αριθμός		420⁰C
30		Αριθμός φυσικών ισotόπων
		5

Φυσικές ιδιότητες

- Είναι ένα λαμπερό μέταλλο, λευκοκυανίζον ή κυανούν **(15)**
- Είναι σχετικά μαλακό μέταλλο (βαθμός σκληρότητας 2,5 στην κλίμακα Mohs).**(16β)**
- Είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού. **(16γ)**
- Είναι διαμαγνητικό μέταλλο. **(17β)**
- Είναι επίσης πτητικό **(10)**

Χημικές ιδιότητες

- Ο ψευδάργυρος είναι το 30^ο χημικό στοιχείο στον Περιοδικό Πίνακα και βρίσκεται μαζί με το κάδμιο (Cd) και το υδράργυρο (Hg) στην 12^η (IIB) ομάδα που είναι και η τελευταία των μεταβατικών στοιχείων του d τομέα του Περιοδικού Πίνακα, παρόλο που όπως και η προηγούμενη ομάδα (IB) έχουν συμπληρωμένα τα d εσωτερικά τροχιακά τους. **(10,18)**
- Η μόνη σταθερή οξειδωτική κατάσταση του ψευδαργύρου είναι η Zn (II) γιατί αφενός δεν εμφανίζει σε κανονικές συνθήκες μονοφορτισμένα ιόντα όπως και τα υπόλοιπα στοιχεία της ομάδας του (Cd,Hg) καθώς και αυτά της IIA ομάδας παρόλο που η 2^η ενέργεια (ή δυναμικό) ιονισμού τους είναι υψηλή (Zn : 17,96 ev).**(10,13β)**
- Το ότι ο Zn και το Cd σχηματίζουν πιο εύκολα και σε μεγαλύτερο βαθμό ενώσεις καθώς και ότι υδρολύονται οι περισσότερες σχεδόν αμέσως και βίαια απ ότι του Hg που έχει μεγαλύτερη πολωτική ισχύ (δηλ. τάση για ομοιοπολικές ενώσεις), οφείλεται στο ότι ο ιοντικός χαρακτήρας των πρώτων είναι μεγαλύτερος ακολουθώντας την εξής σειρά Zn>Cd>Hg.**(10,18)**
- Ως δραστικό μέταλλο λοιπόν, διαλύεται σε όλα τα αραιά ισχυρά οξέα καθώς επίσης και στο οξικό οξύ με έκλυση υδρογόνου (H₂). Τέλος διαλύεται και σε οξειδωτικά οξέα όπως το πυκνό – θερμό θειικό οξύ (H₂SO₄). **(13β)**
- Το πιο ενδιαφέρον σημείο που αφορά την ταχύτητα αντίδρασης με τα αραιά οξέα, είναι ότι σχετίζεται περισσότερο με την καθαρότητα του μετάλλου, παρά με την

συγκέντρωση του οξέος. Έτσι, ο πολύ καθαρός ψευδάργυρος αντιδρά εξαιρετικά αργά με αυτά όπως και με τον υγρό ατμοσφαιρικό αέρα. **(13β)**

- Διαλυτοποιείται επίσης εύκολα σε διαλύματα ισχυρών βάσεων όπως πχ το KOH, με έκλυση H₂ όπου σχηματίζεται λευκό, ζελατινώδες ίζημα Zn(OH)₂, το οποίο θεωρείται επαμφοτερίζον υδροξείδιο. **(13β)**
- Μεγάλες ποσότητες ψευδαργύρου χρησιμοποιούνται στην παρασκευή κραμάτων με χαλκό (ορείχαλκος), αργίλιο, χρυσό, μόλυβδο, νικέλιο, σίδηρο κτλ **(15, 17β)**

«Από το γεγονός της πεισματικής αντίστασης του καθαρού ψευδαργύρου απέναντι στα οξέα, μπορεί κανείς να βγάλει δύο φιλοσοφικά συμπεράσματα, εντελώς διαφορετικά μεταξύ τους. Να εγκωμιασθεί η καθαρότητα που προστατεύει σαν πανοπλία από το κακό ή να εγκωμιασθεί η μη καθαρότητα που ανοίγει το δρόμο στις αλλαγές, δηλαδή στην ίδια τη ζωή;»

Primo Levi (14)

5.2.4 Εφαρμογές

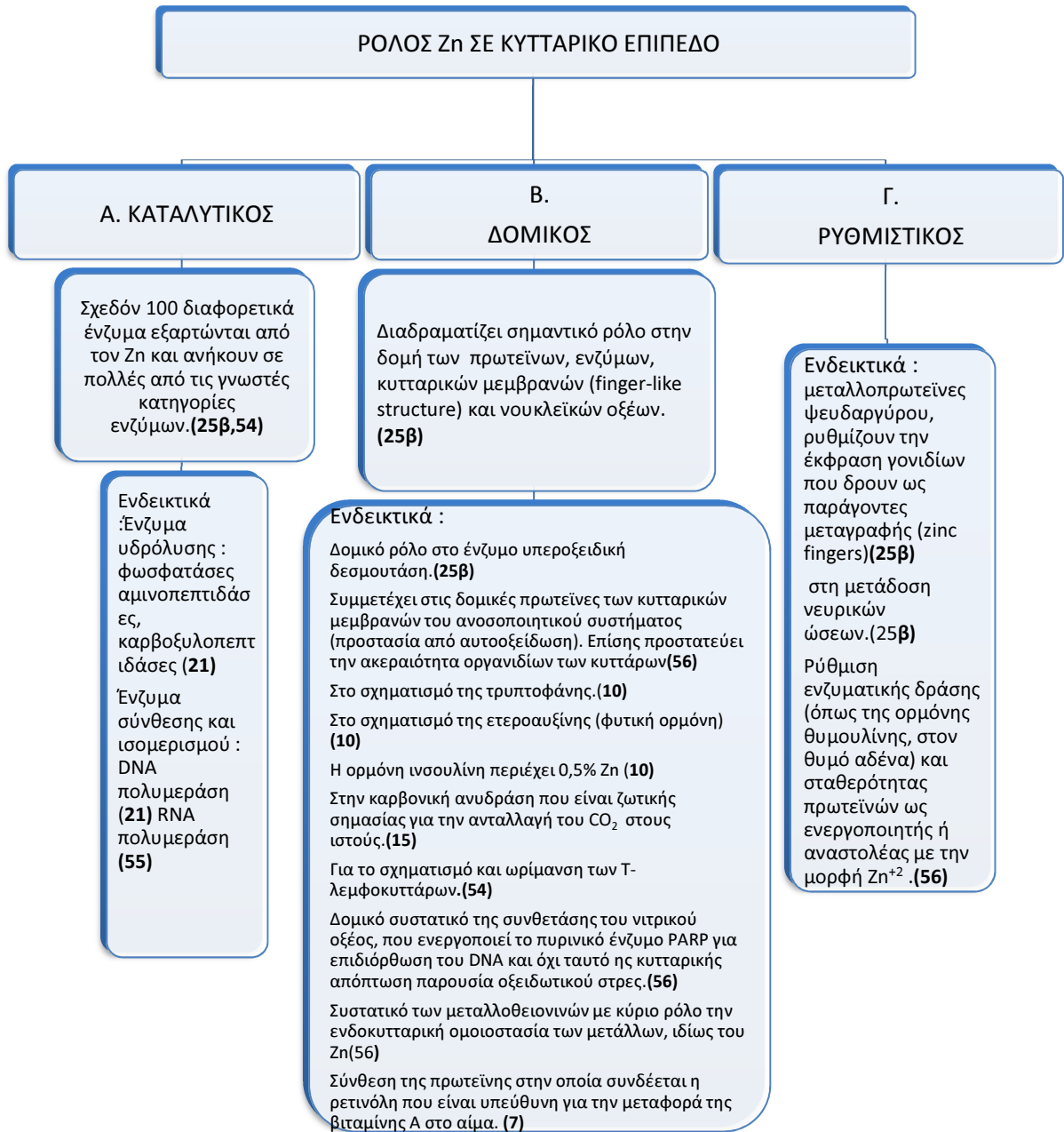
Θεωρείται το 4^ο συχνότερο στη χρήση μέταλλο μετά τον σίδηρο, χαλκό και άργυρο. Από αρχαιοτάτων χρόνων (2000-2500 π.Χ.) έχει χρησιμοποιηθεί τόσο για παρασκευή ανθεκτικών κραμάτων όσο και για θεραπείες πληγών ή καταπραυντικά λόγω της αντιμικροβιακής και επουλωτικής ικανότητάς του. **(14,16β)** Είναι τόσο ισχυρή η αντιμικροβιακή του προστασία, ώστε μόνο το 2006 στις Η.Π.Α. αλλά και παγκόσμια χρησιμοποιήθηκε το 56% και 47% αντίστοιχα του Zn, γι αυτό τον σκοπό. **(16γ)** Όσον αφορά την αντιδιαβρωτική του προστασία, σύμφωνα με κάποιες στατιστικές αναλύσεις, κάθε 90 δευτερόλεπτα στον κόσμο, ένας στους δύο τόνους χάλυβα διαβρώνεται αν δεν έχει ψευδαργυρωθεί. **(53)**

Άλλα πεδία εφαρμογών αφορούν την βιομηχανία χρωμάτων, τα χημικά εργαστήρια, την γεωργία, την χαρτοποιία, την στέγαση, την δημιουργία μπαταριών και φύλλων συσσωρευτών, την υφαντουργική βιομηχανία κτλ, χωρίς βεβαίως να πάψει να χρησιμοποιείται στην ιατρική καθώς και στην φαρμακευτική που δίκαια κατέχει τον τίτλο ως μέταλλο ομορφιάς **(14,15,16β,16γ,17β,53)**.

5.2.5 Βιολογικός ρόλος

Η βιολογική σπουδαιότητα του ψευδαργύρου είναι σημαντική όντας απαραίτητο για τη διατήρηση κάθε μορφής ζωής. **(10,16γ)** Γι αυτό το λόγο ανήκει και αυτό στην μία από τις δύο ομάδες των βιόφιλων στοιχείων που είναι τα βιομέταλλα (βλ. αντίστοιχο κεφάλαιο του χαλκού) σύμφωνα με τον Goldsbmidt. **(18)** Η λίστα των πλεονεκτημάτων του είναι εκτενής και πολλές φορές «φιλόδοξη». Έχει εκτιμηθεί ότι 3000 από τις εκατοντάδες χιλιάδες πρωτεΐνες και πάνω από 12 τύποι κυττάρων του ανθρώπινου σώματος περιέχουν ψευδάργυρο. **(16γ,54)** Από μια γενική ταξινόμηση της βιολογικής σημασίας του ψευδαργύρου που παρουσιάζεται στο επόμενο σχήμα, φαίνεται ότι δημιουργεί σύμπλοκα με αμινοξέα, πεπτιδία, πρωτεΐνες και νουκλεϊκά οξέα. **(25β)**

Ο ψευδάργυρος είναι επίσης απαραίτητος για την διατήρηση και λειτουργία της όσφρησης, της γεύσης, καθώς και της όρασης. **(30β)** Μια άλλη αίσθηση που φαίνεται ότι ίσως επηρεάζεται η λειτουργία της από τον ψευδάργυρο, είναι αυτή της ακοής, αφού σύμφωνα με τους επιστήμονες αν και δεν είναι τόσο σαφής ο ρόλος του Zn στις εμβοές (δηλ. αν οφείλονται αυτές σε έλλειψη του ιχνοστοιχείου), εντούτοις εντοπίζεται και στα ακουστικά νεύρα. **(57)**



Σχήμα 5-2 Βιολογικός ρόλος του Zn στους ζώντες οργανισμούς

Τέλος λόγω της δράσης του στο DNA, που το καθιστά απαραίτητο σε ταχέως πολλαπλασιαζόμενους ιστούς, όπως ο μυελός των οστών, ο θύμος αδένας καθώς και λόγω της συμμετοχής του σε αντιδράσεις σύνθεσης ή αποδόμησης σημαντικών μεταβολιτών (πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, λίπη) δηλαδή στην παραγωγή ενέργειας, συμβάλλει στην φυσιολογική ανάπτυξη κατά την διάρκεια της εγκυμοσύνης, στην παιδική και εφηβική ηλικία. **(30β)**

5.2.6 Διατροφική αξία

Ο ψευδάργυρος ήταν γνωστός ως απαραίτητο ιχνοστοιχείο από το 1869, όταν ο Raunlin παρατήρησε μη κανονική ανάπτυξη του *Aspergillus niger* σε μειωμένες συγκεντρώσεις Zn. Αντίστοιχα η κατανόηση της σημασίας και αξίας του ιχνοστοιχείου για τον άνθρωπο έγινε μόλις το 1962, όταν περιγράφηκαν για πρώτη φορά κλινικά συμπτώματα ανεπάρκειας ψευδαργύρου σε νεαρά παιδιά από το Ιράν και την Αίγυπτο. **(58a, 58)**

Ο ψευδάργυρος βρίσκεται σε μια μεγάλη ποικιλία τροφίμων. Τα στρείδια περιέχουν τον περισσότερο ψευδάργυρο ανά μερίδα από οποιοδήποτε τρόφιμο. Μάλιστα αναφέρεται ότι ένα μόνο στρείδι αρκεί για να καλυφθεί το 70% σχεδόν των ημερήσιων αναγκών ενός ενήλικα. **(30β, 54,59)** Ωστόσο δεν καταναλώνονται τόσο συχνά όσο το κόκκινο κρέας και το κοτόπουλο, κατέχοντας έτσι τα «πρωτεία» στην παροχή ικανοποιητικών ποσοτήτων του ιχνοστοιχείου αυτού. Συγκεκριμένα στο κοτόπουλο η συγκέντρωση του Zn είναι μεγαλύτερη στις σκουρόχρωμες περιοχές απ ό τι στις ανοιχτόχρωμες. Άλλα τρόφιμα που τον περιέχουν είναι τα φασόλια, τα καρύδια, ορισμένα είδη θαλασσινών (όπως το καβούρι και ο αστακός), τα ενισχυμένα δημητριακά πρωινού καθώς και τα γαλακτοκομικά προϊόντα **(59)**

Στο παράρτημα 10.2 παρατίθενται κάποια επιλεγμένα τρόφιμα που είναι από τις πιο ικανοποιητικές πηγές ψευδαργύρου με βάση το DV (ημερήσια αξία που αντιπροσωπεύει μια ποσότητα ψευδαργύρου) όπως έχει δημιουργηθεί από το FDA (Food and Drug Administration). **(59)**

Το ουσιαστικό αυτό ιχνοστοιχείο επίσης είναι όχι μόνο, φυσιολογικά παρόν ή προστιθέμενο σε φυσικά τρόφιμα αλλά διαθέσιμο και ως συμπλήρωμα διατροφής. Τα συμπληρώματα με δισκία ψευδαργύρου, περιέχουν διάφορες μορφές του, συμπεριλαμβανομένου του γλυκονικού ψευδαργύρου καθώς και του θεικού ή του οξικού άλατος του ψευδαργύρου. Ερευνάται πάντως ακόμη αν υπάρχουν διαφορές μεταξύ των μορφών που διατίθεται όσον αφορά την απορρόφηση, την βιοδιαθεσιμότητα ή την ανεκτικότητά τους από τον ανθρώπινο οργανισμό. **(59)** Είναι απαραίτητο να διευκρινισθεί ότι ακόμη και αν γίνει πρόσληψη αρκετών ποσοτήτων ψευδαργύρου, ενδέχεται να μην επαρκούν. **(14)** Αυτό οφείλεται στο ότι διάφοροι διατροφικοί παράγοντες επηρεάζουν την απορρόφηση του. Ειδικότερα η αυξημένη βιοδιαθεσιμότητα του από τις ζωικές τροφές, πιστεύεται ότι οφείλεται στην αλληλεπίδρασή του με διάφορα αμινοξέα, με κυριότερα την μεθειονίνη και κυστεΐνη. **(30β)** Επίσης η ενζυματική δράση της μαγιάς στο ψωμί, κάνει πιο βιοδιαθέσιμο, τον περιεχόμενο ψευδάργυρο, μιας και μειώνονται τα επίπεδα φυτικού οξέος που ως γνωστόν μειώνουν είτε μόνα τους είτε σε συνδυασμό με το ασβέστιο την απορρόφηση του Zn **(25β)**. Άλλοι διατροφικοί παράγοντες που μειώνουν την απορρόφηση ή αυξάνουν την απέκκρισή του από τον ανθρώπινο οργανισμό είναι το φολικό οξύ **(30β)**, η αιθανόλη **(59)** και το κάδμιο **(30β)**. Όσον αφορά τον σίδηρο, έχει βρεθεί ότι εμποδίζει την απορρόφηση του ψευδαργύρου, μόνο όταν λαμβάνεται με την μορφή συμπληρωμάτων και με άδειο στομάχι, σε αντίθεση με αυτόν που περιέχεται φυσικώς στα τρόφιμα ή προστίθεται σε αυτά. **(59)** Προσοχή πρέπει να δοθεί στο γεγονός ότι και η επεξεργασία των τροφίμων επηρεάζει την βιοδιαθεσιμότητα του ψευδαργύρου. Για παράδειγμα, η θέρμανση των τροφών προκαλεί την δημιουργία συμπλόκων που αντιστέκονται στην υδρόλυση και δυσκολεύουν την απορρόφηση του. **(30β)**

Πίνακας 5-9 Συνιστώμενες Διαιτητικές Προσλήψεις (RDAs) βάσει των αναφορών DRI για τον Zn (27)

Ηλικία	Ψευδάργυρος (mg/ημέρα)			
	Άντρας	Γυναίκα	Εγκυμο σύνη	Θηλασμός
0-6μηνών	2*	2*		
7-12μηνών	3	3		
1-3ετών	3	3		
4-8ετών	5	5		
9-13ετών	8	8		
14-18ετών	11	9	13	14
19-30ετών	11	8	11	12
31-50ετών	11	8	11	12
51-70ετών	11	8		
≥70ετών	11	8		

*Επαρκείς προσλήψεις (AIs). Για βρέφη που θηλάζονται είναι η Μέση Πρόσληψη

ΣΗΜΕΙΩΣΗ : Τα RDAs και τα AIs μπορεί να χρησιμοποιούνται ως στόχοι ατομικής πρόσληψης. Τα RDAs καθορίζονται σε τιμές που να συναντούν τις ανάγκες σχεδόν όλων (97-98%) των ατόμων σε μια ομάδα.

Βέβαια, πέρα από τους αυστηρά χορτοφάγους, αλκοολικούς και υποσιτισμένους ανθρώπους, για τους λόγους που αναφέρθηκαν, μειωμένη πρόσληψη ή απορρόφηση του ιχνοστοιχείου, παρουσιάζεται και σε άλλες καταστάσεις όπως χρόνιες παθήσεις, τραύματα, χειρουργικές επεμβάσεις, ανοσολογικές ανεπάρκειες, σύνδρομο δυσαπορρόφησης και άλλες παθήσεις του πεπτικού καθώς και σε εγκυμονούσες ή θηλάζουσες, οι οποίες είχαν ήδη πριν από την εγκυμοσύνη, χαμηλό ψευδάργυρο. **(59)** Επίσης, συγγενείς ανωμαλίες που προκαλούν δυσαπορρόφηση ψευδαργύρου, μπορούν να οδηγήσουν στην ασθένεια που καλείται Ακροδερματική Εντεροπάθεια. **(16γ)**

Η ανεπάρκεια ψευδαργύρου, αν και εμφανίζεται σπάνια, χαρακτηρίζεται από μειωμένο ρυθμό ανάπτυξης (στα παιδιά), απώλεια όρεξης και δυσλειτουργία του ανοσοποιητικού συστήματος. Σε πιο βαριές περιπτώσεις, εμφανίζεται αλωπεκία, διάρροια, καθυστερημένη σεξουαλική ωρίμανση, ανικανότητα, υπογοναδισμός, δυσλειτουργία όρασης, γεύσης και όσφρησης, καθυστερημένη επούλωση των τραυμάτων καθώς και απώλεια μυϊκού ιστού.**(59)**

Στην Ευρώπη η συμπληρωματική χορήγησή του Zn είναι σπάνια αφού δεν αποτελεί εξαίρεση ο κανόνας πως κανένα συμπλήρωμα κυρίως ή εμπλουτισμένο τρόφιμο – εκτός ορισμένων περιπτώσεων – δεν αντικαθιστά μια υγιεινή διατροφή, εξαιτίας του ότι τα περισσότερα άτομα λαμβάνουν επαρκείς ποσότητες ψευδαργύρου, εντός των προτεινόμενων ημερήσιων ορίων, μέσω ισορροπημένης και με ποικιλία διαίτας. **(54)**

5.2.7 Τοξικότητα και επιπτώσεις στον άνθρωπο

Οι δηλητηριάσεις με ψευδάργυρο είναι σπάνιες. Παλαιότερα οι περισσότερες οφείλονταν σε τυχαία λήψη αλάτων του ψευδαργύρου ή σε φαρμακευτικά λάθη, μετά από λήψη ZnSO₄ αντί MgSO₄ ή υψηλών δόσεων κατά τη θεραπευτική χρήση των ενώσεων του μετάλλου. Σήμερα οι δηλητηριάσεις με ψευδάργυρο είναι κυρίως χρόνιες επαγγελματικές,

μολονότι και αυτές ακόμη αμφισβητούνται από ορισμένους ερευνητές, οι οποίοι τις αποδίδουν σε προσμίξεις άλλων μετάλλων και όχι στον ψευδάργυρο. **(15)**

Παρόλα αυτά δεν μπορεί κανείς να αρνηθεί την παρουσία ανεπιθύμητων ενεργειών από την τοξική δράση των αλάτων και ατμών του ψευδαργύρου. Συγκεκριμένα ασκούν έντονη τοπική ερεθιστική ενέργεια τόσο στο δέρμα όσο και στους βλεννογόνους. Με τη λήψη μάλιστα των αλάτων του από το στόμα η πρόκληση εμετού, ως αποτέλεσμα της τοπικής αυτής ερεθιστικής δράσης, περιορίζει αρκετά την τοξικότητα του μετάλλου, λόγω αποβολής του. Σε πολύ μεγαλύτερες ποσότητες δε, είναι δυνατό να προκληθούν αντανακλαστικώς περιφερική κυκλοφορική ανεπάρκεια ή και θάνατος, εξαιτίας και πάλι της έντονης ερεθιστικής επενέργειας. **(15)**

Άλλα όργανα του σώματος στα οποία ασκεί τοξική επίδραση ο ψευδάργυρος, είναι στους νεφρούς, προκαλώντας οξεία σκληρωτική νέκρωση, στους πνεύμονες δημιουργώντας χημική πνευμονίτιδα εξαιτίας εισπνοής $ZnCl_2$ και τέλος στο πάγκρεας με αποτέλεσμα την αύξηση επιπέδων γλυκόζης και αμυλάσης καθώς και μείωση των συγκεντρώσεων του ασβεστίου. **(15)**

Στοιχεία τα οποία να αποδεικνύουν ότι ο ψευδάργυρος ασκεί καρκινογόνο ή τερατογόνο δράση στον άνθρωπο δεν υπάρχουν. **(60)** Αντιθέτως σε περίπτωση ανεπάρκειας του μετάλλου κυρίως στα πρώτα δύο τρίμηνα της κύησης, είναι πιθανόν να παρατηρηθεί τερατογένεση στο έμβρυο. **(58,60)** Επισημαίνεται ότι αν και ο χρωμικός ψευδάργυρος θεωρείται πιθανό καρκινογόνο για τον άνθρωπο, εντούτοις αυτό οφείλεται στην τοξική δράση του εξασθενούς χρωμίου. **(15)**

Γενικά πάντως οι επιβλαβείς επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου αρχίζουν σε επίπεδα πρόσληψης 10-15 φορές πάνω από το RDA δηλ. μεταξύ 100-250 mg/ημέρα. Ιατρικές εξετάσεις που να δείχνουν κατά πόσο ένα άτομο έχει εκτεθεί σε υψηλές δόσεις ψευδαργύρου γίνονται μέσω εργαστηριακών μετρήσεων στο αίμα, στα περιττώματα, στα ούρα, στο σάλιο και στις τρίχες. Μάλιστα το ποσό ψευδαργύρου που περιέχουν οι τρίχες αφορά την μακροπρόθεσμη έκθεση στο μέταλλο, χωρίς ωστόσο να είναι σαφής η σχέση ανάμεσα στα επίπεδα Zn στις τρίχες και του ποσού έκθεσης. **(60)**

Τέλος, είναι άξιο αναφοράς, το γεγονός ότι ο ίδιος ψευδάργυρος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση άλλων ιόντων τοξικών μετάλλων, Cu (II), Pb (II), Bi (III), Cd (II), Hg (II), Co (II), Ag (I) και Ni (II), σε εξαιρετικά μικρές συγκεντρώσεις (submicromolar). Η απλή αυτή μέθοδος βασίστηκε στο γεγονός ότι τα δισθενή ιόντα του Zn δεν είναι ισχυρά συνδεδεμένα με την μεταλλοθειονίνη, με αποτέλεσμα να απελευθερώνονται εύκολα, όταν η μεταλλοπρωτεΐνη αυτή δεσμευτεί με άλλα μέταλλα. Επειδή η αλλαγή στην απορρόφηση που παρατηρήθηκε – λόγω συμπλόκου των ελεύθερων ιόντων Zn (II) και του έγχρωμου αντιδραστήριου υδροδιαλυτής πορφυρίνης – αξιολογήθηκε από μια δοκιμή παρεμπόδισης ακτινοβολίας σε βιοφωτοβόλο βακτήριο *Vibrio fischeri*, θεωρήθηκε η μέθοδος ως ένας καλός δείκτης της τοξικότητας βαρέων μετάλλων με μεγαλύτερη ευαισθησία από τις συμβατικές βιολογικές αναλύσεις. **(61)**

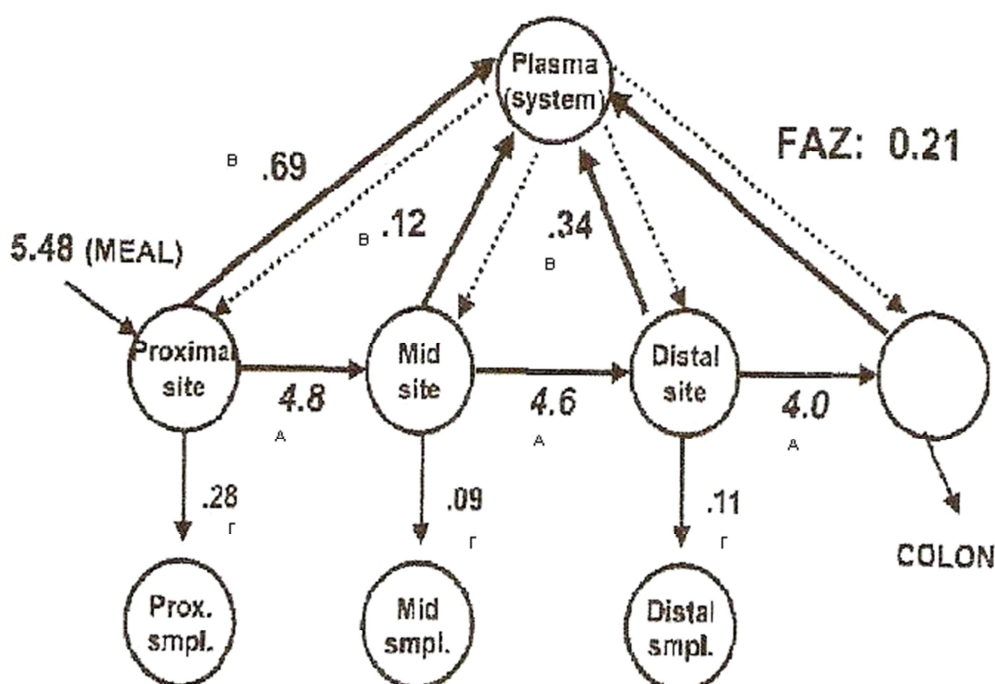
5.2.7.1 Τοξικοκινητική

Η πέψη του ψευδαργύρου πραγματοποιείται εφόσον υδρολυθούν οι πρωτεΐνες και τα νουκλεϊκά οξέα που τον περιέχουν, μέσω των πρωτεασών και νουκλεασών αντίστοιχα, στο στομάχι και στο λεπτό έντερο. Βασικό ρόλο στην προαναφερόμενη διαδικασία διαδραματίζει το HCl, μιας και ελαττώνεται η απορρόφηση του ψευδαργύρου με την αύξηση του γαστρικού pH. **(62)**

Η απορρόφηση του Zn γίνεται σε όλο το μήκος του λεπτού εντέρου και κυρίως στο δωδεκαδάκτυλο και τη νήστιδα, με μηχανισμό ενεργού μεταφοράς, μέσω πρωτεϊνικού φορέα, όταν η διαιτητική πρόσληψη του είναι χαμηλή. Αντίθετα σε αυξημένη διαιτητική πρόσληψη η απορρόφηση του ιχνοστοιχείου γίνεται παθητικά μέσω διάχυσης. **(62)** Η τμηματική εντερική απορρόφηση του ψευδαργύρου αν και κυμαίνεται από 15-29%

εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως η περιεκτικότητα του σ' ένα γεύμα και η παρουσία ενεργοποιητών (πχ ζωικές πρωτεΐνες) ή αναστολέων απορρόφησης (φολικό οξύ) (βλ. περισσότερες λεπτομέρειες στο κεφάλαιο Διατροφική αξία). Επίσης υπόκεινται σε έναν μηχανισμό εντερικής έκκρισης και επαναπορρόφησης (περιορισμένη από το παχύ έντερο μέσω παθητικής μεταφοράς (62) ο οποίος ρυθμίζει την απορροφούμενη ποσότητα ψευδαργύρου ανάλογα με τις ανάγκες του οργανισμού.(56) (βλ Εικόνα 5-4)

Όμως η ομοιοστασία του Zn δεν εξαρτάται άμεσα μόνο από την φυσιολογική λειτουργία του γαστρεντερικού σωλήνα και τη διαδικασία απορρόφησης του εξωγενούς Zn (από διαιτητική πρόσληψη) αλλά και από την έκκριση του ενδογενούς Zn. Ο ενδογενής ψευδάργυρος παράγεται κατά την διάρκεια των παγκρεατικών εκκρίσεων καθώς αρκετά παγκρεατικά ένζυμα εξαρτώνται από την παρουσία Zn. Άλλες πιθανές διαδικασίες παραγωγής είναι οι χολικές και οι γαστροδωδεκαδακτυλικές εκκρίσεις όπως και η διακυτταρική μεταφορά βλέννας του λεπτού εντέρου. (62)



Εικόνα 5-4 Συνολική ροή του εξωγενούς ψευδαργύρου (mg) μετά από 4 ώρες από την λήψη γεύματος δοκιμής (meal=5,48 mg) με βάση την ροή του ισότοπου Zn⁶⁷ (68)

A: Τα ποσά εξωγενούς ψευδαργύρου (mg) που ρέουν μεταξύ των περιοχών του εντέρου (proximal site=κεντρική περιοχή, mid site= μεσαία περιοχή, distal site=ακραία περιοχή). Από τα 4 mg που ρέουν προς το κόλον ένα μικρό μέρος απορροφείται

B: Τα ποσά ψευδαργύρου (mg) που ρέουν από τα εντερικά διαμερίσματα στο πλάσμα . Η μέγιστη απορρόφηση φαίνεται ότι έγινε από το proximal site (το 12,5 % της ληφθείσας ποσότητας)

Γ: Τα ποσά εξωγενούς ψευδαργύρου (mg) που ρέουν από το κάθε ένα εντερικό διαμέρισμα σε άλλα μέρη του σώματος (όχι στο πλάσμα)—απορρόφηση

Τα διακεκομμένα βέλη είναι ένδειξη προφανούς επαναπορρόφησης

FAZ: λογάριθμος τμηματικής απορρόφησης

Η ενδοκυτταρική ομοιοστάση του Zn γίνεται μέσω των μεταλλοθειονίνων που απαντώνται σε τέσσερις ισομορφές (I,II,III,IV) με την κάθε μία να δεσμεύει επτά άτομα ψευδαργύρου και να τα αποδίδει ενδοκυτταρικά όπου χρειάζεται (ένζυμα, θυμουλίνη, κυτ.μεμβράνες).(56) Μεταφέρεται στο αίμα, συνδεδεμένο χαλαρά με την αλβουμίνη καθώς και με άλλους πρωτεϊνικούς φορείς όπως η ανοσοσφαιρίνη G, η τρανσφερίνη ή με αμινοξέα (56).

Ο ψευδάργυρος περιέχεται στο ανθρώπινο σώμα σε ποσότητα 1,5-2,5 gr.(55) Είναι γνωστό ότι δεν υπάρχει εξειδικευμένο σύστημα αποθήκευσης του Zn, στον οργανισμό, αλλά ανευρίσκεται σε όλα τα όργανα, ιστούς και υγρά του ανθρώπινου οργανισμού, με την μεγαλύτερη συγκέντρωση να είναι στα οστά (28%), στο ήπαρ, στα νεφρά και στο δέρμα. Οι μυς του σώματος αν και περιέχουν λιγότερο Zn, εξαιτίας της μεγάλης τους έκτασης θεωρείται ότι το 50-60% του Zn βρίσκεται εκεί. (56) Ακολουθούν το πάγκρεας, ο προστάτης και ο εγκέφαλος. (15) Σύμφωνα μάλιστα με πολυάριθμες μελέτες, ο ψευδάργυρος είναι ένα από τα επικρατέστερα ιχνοστοιχεία στον ανθρώπινο εγκέφαλο και συγκεκριμένα στην περιοχή του υποκάμπου. Στην πραγματικότητα τα επίπεδα Zn στο τμήμα αυτό του εγκεφάλου είναι τα μεγαλύτερα από οποιοδήποτε άλλο στοιχείο, συμπεριλαμβανομένου του σιδήρου ή του ασβεστίου. (58) Το ολικό αίμα περιέχει 900μg/dl, εξ' αυτών δε ο ορός περιέχει 80-160μg/dl. Στα κύτταρα του αίματος ανευρίσκεται σε ποσοστό 75-88% (της συνολικής ποσότητας Zn του αίματος) στα ερυθρά αιμοσφαίρια ενώ μόλις 3% περιέχεται στα λευκά αιμοσφαίρια. (15,55) Το μητρικό γάλα, τέλος περιέχει σημαντικές ποσότητες Zn. Αποβάλλεται κυρίως από τα κόπρανα (70-80%) και δευτερευόντως μέσω ιδρώτα και ούρων (15%), με το ποσοστό αυτό όμως να αυξάνεται στο 25% σε θερμά κλίματα. (15)

Ο βιολογικός χρόνος ημιζωής του ιχνοστοιχείου στον οργανισμό ανέρχεται σχεδόν σ' έναν χρόνο (300 μέρες).(15)

5.2.7.2 Οξεία δηλητηρίαση

Η οξεία δηλητηρίαση μπορεί να οφείλεται είτε σε λήψη μεγάλων ποσοτήτων αλάτων του ψευδαργύρου (ίσως μέσω κατανάλωσης μολυσμένων τροφίμων ή ποτών κυρίως στους νεφροπαθείς-31β), είτε σε εισπνοή ατμών ενώσεων του. (15)

Κατά την λήψη από το στόμα, μεγάλων ποσοτήτων αλάτων του ψευδαργύρου εκδηλώνονται συμπτώματα παρεμφερή σχεδόν με αυτά που παρατηρούνται σε δηλητηρίαση με χαλκό.(15)

Από τοξικολογικής πλευράς, η ένωση εκείνη του ψευδαργύρου που θεωρείται η πλέον τοξική είναι ο χλωριούχος ψευδάργυρος (ZnCl₂). Συγκεκριμένα, διάφορα εργαστηριακά ευρήματα όπως η αύξηση του Zn του ορού της γλυκόζης, της αμυλάσης, της λιπάσης, της αλκαλικής φωσφατάσης καθώς και υποκαλιαμία, μικροαιματουρία διαπιστώνονται μετά από λήψη ZnCl₂, με τον θάνατο να επέρχεται μέσα σε 10-30 ώρες περίπου. Εξίσου θανατηφόροι (σε ποσοστό 10-40%) μπορεί να αποβούν και οι ατμοί της ίδιας ένωσης σε υψηλές συγκεντρώσεις λόγω πνευμονικού οιδήματος. (15)

5.2.7.3 Χρόνια δηλητηρίαση

Χρόνια λήψη υπερβολικών ποσοτήτων (150-450 mg/ημέρα) ψευδαργύρου από διαιτητικά συμπληρώματα κυρίως (59), προκαλεί γενικά :

- ▶ Διαταραχές στην απορρόφηση χαλκού και συνεπακόλουθα την πρόκληση αναιμίας
- ▶ Δυσσπορρόφηση του σιδήρου
- ▶ Διαταραχές στην λειτουργία των λεμφοκυττάρων και των ουδετερόφιλων πολυμορφοπύρηνων
- ▶ Μείωση των επιπέδων της HDL χοληστερόλης του ορού
- ▶ Παροδική αύξηση της LDL χοληστερόλης κ.α.

Όπως ανεφέρθη, πολλοί ερευνητές αμφισβητούν την πρόκληση χρόνιας επαγγελματικής δηλητηρίασης μόνο από Zn. Μάλιστα σε μια πρόσφατη έρευνα των Malekirad et al (2010), που είχε ως στόχο να ελέγξει την βιοχημική τοξικότητα και τους κλινικούς δείκτες σε εργαζόμενους σε ορυχεία ψευδαργύρου-μολύβδου συγκρινόμενοι με μια ομάδα ελέγχου, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η έκθεση σε Pb και Zn αυξάνει την συνολική αντιοξειδωτική ικανότητα του σώματος ως άμυνα απέναντι στο οξειδωτικό στρες. Ως εκ τούτου δεν αναιρείται μεν η ύπαρξη τοξικότητας στον οργανισμό τους (αφού η τοξική

επίδραση του Pb ήταν μεγαλύτερη από την αντιοξειδωτική ικανότητα του Zn) αλλά δεν είναι τόσο σοβαρή δε, λόγω του συνδυασμού έκθεσης σε Pd-Zn. **(64)**

Παρά ταύτα όμως, είναι αδιαμφισβήτητο το γεγονός ότι εμφανίζονται ανεπιθύμητες ενέργειες ποικίλης σοβαρότητας και διάρκειας σε εργαζόμενους στις βιομηχανίες ψευδαργύρου. Ιδιαίτερα σε εκείνους που εργάζονται σε περιβάλλον με ZnO, ερεθίζονται οι βλεννογόνοι του αναπνευστικού και του γαστρεντερικού ή εμφανίζουν συνήθως δερματικές βλάβες.**(15)**

Για την αντιμετώπιση της οξείας όσο και της χρόνιας δηλητηρίασης από ψευδάργυρο, χορηγείται συνήθως το CaNa₂EDTA, ως χηλικός παράγοντας.**(15)**

5.2.8 Τοξικότητα και επιπτώσεις στο περιβάλλον

Ο ψευδάργυρος είναι ένα από τα πιο κοινά στοιχεία στον φλοιό της γης. Βρίσκεται στο χώμα, στα ιζήματα, στο νερό και στον αέρα όπου απελευθερώνεται στο περιβάλλον μέσω της βροχής και του χιονιού από τα σωματίδια σκόνης που ήταν ενωμένο. **(60)**

Στους ωκεανούς, θάλασσες και γενικά στο υγρό στοιχείο συνήθως βρίσκεται διαλυμένο σε φυσιολογικό εξαιρετικά μικρές συγκεντρώσεις της τάξης των μg/lit ή μg/kg (ppb), όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στον επόμενο πίνακα.**(35)**

Πίνακας 5-10 Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων στο θαλασσινό νερό (35)

Στοιχείο	Σύμβολο	Συγκέντρωση (μg/kg-ppb)
Αρσενικό	As	1,7
Αργίλιο	Al	0,5
Νικέλιο	Ni	0,5
Ψευδάργυρος	Zn	0,4
Χαλκός	Cu	0,25
Αντιμόνιο	Sb	0,15
Βάριο	Ba	0,14
Μολυβδαίνιο	Mo	0,1
Σελήνιο	Se	0,1
Κάδμιο	Cd	0,08
Σίδηρος	Fe	0,06
Μαγγάνιο	Mn	0,03
Χρώμιο	Cr	0,02

Οι εισαγωγές όμως στο περιβάλλον που προέρχονται αποκλειστικά από τις ανθρώπινες δραστηριότητες είναι κατά πολύ μεγαλύτερες από τις φυσικές σε αναλογία 20 προς 1 αντίστοιχα. Κατά την παραγωγή σουλφωδικών μεταλλευμάτων ψευδαργύρου παράγονται μεγάλα ποσά διοξειδίου του θείου (SO₂) και καδμίου σε αέρια μορφή. Επίσης η σκουριά των χυτηρίων και άλλα υπολείμματα της διαδικασίας περιέχουν σημαντικές ποσότητες βαρέων μετάλλων.**(16γ)** Για να καταστεί το μέγεθος της ρύπανσης γενικά στο περιβάλλον πιο εμφανές, φτάνει να αναλογιστεί κανείς ότι ενώ το 1850 η εξαγωγή του ψευδαργύρου ήταν 100 κιλोटόνοι ετησίως (1 κιλोटόνος=1.000 τόνοι), την δεκαετία του '80 έφτασε τους 3,4 μεγατόνους το χρόνο (1 μεγατόνος=1.000.000 τόνοι). **(16γ)**

Είναι γνωστό ότι τα φυτά δεν ευδοκούν σε εδάφη με περιεκτικότητα σε Zn πάνω από 0,1% **(14)**. Εκτός αυτού η κατανάλωση μολυσμένων φυτών που βρίσκονται κοντά σε βιομηχανικές ή αστικές πηγές ρύπανσης, μπορεί να αποτελέσει ενδεχομένως κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία. Παρόλα αυτά με βάση έρευνα των Βουτσά και Σαμαρά (1998) στην μεγαλύτερη βιομηχανική περιοχή της Θεσσαλονίκης (Σίνδο-Ιωνία) βρέθηκε ότι η περιεκτικότητα των λαχανικών σε Zn ήταν μέσα στα φυσιολογικά πλαίσια και ακολούθως η συμβολή τους στην εισαγωγή ψευδαργύρου με την έννοια ως βαρύ μέταλλο, στην διατροφή του ανθρώπου ήταν σχετική χαμηλή. **(65)**

Αυτή η ιδιαιτερότητα των φυτών πέρα από την διαφορετική σύσταση του εδάφους σε Zn ανά γεωγραφική θέση(65), οφείλεται και σε άλλους παράγοντες όπως ότι γενικά ο ψευδάργυρος κατά ένα μεγάλο μέρος στο χώμα και στα πετρώματα βρίσκεται δεσμευμένος (60) καθώς επίσης λόγω αυξημένης χρήσης λιπασμάτων που περιέχουν μόνο άζωτο, κάλιο και φώσφορο, παρεμποδίζεται σταδιακά η διαθεσιμότητα και λήψη άλλων απαραίτητων μικροστοιχείων όπως ο Zn από το έδαφος.(58)

Μελέτες σε πειραματόζωα έδειξαν ότι οι υψηλές δόσεις ψευδαργύρου (>480mg/kg βάρους σώματος/ημέρα) μπορούν να προκαλέσουν αναιμία και μείωση του αιματοκρίτη – λόγω ανταγωνιστικής δράσης με το χαλκό και το σίδηρο – καθώς και μείωση του αριθμού των λευκών αιμοσφαιρίων στο αίμα και μείωση της δραστηριότητας σημαντικών ενζύμων σε διάφορους ιστούς. Επίσης σε δόσεις >200mg/kg βάρους σώματος/ημέρα παρουσιάστηκε τοξική δράση στην αναπαραγωγική απόδοση των αρουραίων. Κανένα στοιχείο δεν έχει προσδιοριστεί για πρόκληση καρκινογένεσης και τερατογένεσης από Zn σε πειραματόζωα.(66)

Το χαρακτηριστικό γνώρισμα των πιο κοινών ενώσεων (ZnCl₂, ZnO, ZnSO₄) του Zn που εντοπίζονται στα απόβλητα είναι ότι μπορούν να κινηθούν με ευκολία στα υπόγεια νερά, λίμνες και ποτάμια, λόγω ότι μπορεί με μεγάλη ευκολία να υδρολυθούν. (60) Από αυτές η πιο επικίνδυνη για τους υδρόβιους οργανισμούς είναι η ένυδρη μορφή του θειικού ψευδαργύρου (ZnSO₄) γιατί αθροίζεται στο σώμα τους με ενδεχόμενο να μεταφερθεί διαμέσου της τροφικής αλυσίδας στον άνθρωπο. (15) Επισημαίνεται όμως ότι ο μεταλλικός ψευδάργυρος δεν θεωρείται τοξικός παρά μόνο τα ελεύθερα ιόντα Zn (όπως τα ιόντα χαλκού ή σιδήρου) στα διαλύματα είναι ιδιαίτερος τοξικά τόσο για τα υδρόβια ασπόνδυλα όσο και για τα σπονδυλωτά ψάρια. (16β, 16γ)

Πίνακας 5-11 Συγκεντρώσεις ψευδαργύρου σε επιλεγμένα υδρόβια ζώα

ΥΔΡΟΒΙΑ ΖΩΑ	Συγκέντρωση*	Αναφορά
Ψάρι :Black Redhorse Sucker (<i>Moxostom duquesnei</i>), Northern Hogsucker (<i>Hypentelium nigricans</i>) or Golden Redhorse Sucker (<i>Moxostoma erythrurum</i>) Παλιό ορυχείο Pb, Μισούρι, ΗΠΑ (μg/g FW **)	14.9±4.9 (6.3–31.3)	Nord L. Gale, et al 2002(36)
Ψάρι :Longear sunfish (<i>Lepomis megalotis</i>), Παλιό ορυχείο Pb, Μισούρι, ΗΠΑ	49.5±21.8 (23.6–173)	
Πέρκα (<i>Micropterus salmoides</i>) / (<i>Micropterus dolomieu</i>). Παλιό ορυχείο Pb, Μισούρι, ΗΠΑ	9.66±2.15(4.8–22.7)	
Ψάρι: <i>Tilapia</i> , (μg/g DW **) Μολυσμ λίμνη Maryut, Αίγυπτος Βόρεια Νότια	43.8 (16.5-72,.9) 31.3(14.1-56.8)	Saad et al, 1981 (40a)
Ψάρι: <i>Tilapia niloticus</i> , (μg/g DW **) Μολυσμ λίμνη Maryut, Αίγυπτος	39.0	El Nabawi et al, 1987(40b)
Ψάρι: <i>Tilapia zilhi</i> , (μg/g DW **) Μολυσμ λίμνη Maryut, Αίγυπτος	40.5	
Ψάρι: <i>Platichays flesus</i> (μg/g DW **) εκβολή ποταμού Loire, Γαλλία	115±10	Amiard et al, 1980 (40f)
Ρέγγα, <i>Sprattus sprattus</i> , (μg/g DW **) εκβολή ποταμού Loire, Γαλλία	120±4	

*Παρουσιάζονται ως μέσος όρος, ως μέσος όρος ±τυπική απόκλιση, ως διακύμανση (μέσα σε παρένθεση), **FW = νωπό βάρος, ***DW = ξηρό βάρος,

Σύμφωνα όμως με μια έρευνα των Ebrahimpour et al (2010) η σκληρότητα του ύδατος μπορεί να ασκήσει σημαντική επίδραση στην τοξικότητα του Zn στα ψάρια. Συγκεκριμένα καθορίστηκε η οξεία τοξικότητα του Zn στο ψάρι *Carpoeta fusca* σε μαλακό, σκληρό και πολύ σκληρό νερό (40, 150 και 380mg/lit ως CaCO₃). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η τοξικότητα του Zn μειώθηκε με την αυξανόμενη σκληρότητα του ύδατος (η LC50 για το ψάρι *C.fusca* ήταν χαμηλότερη στο μαλακό νερό έναντι του σκληρού και πολύ σκληρού νερού και αντίστοιχα η LC50 του Zn ήταν 13,7mg/lit στο μαλακό νερό, 74,4mg/lit για το σκληρό νερό και 102,9mg/lit για το πολύ σκληρό νερό.) (67)

Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας είναι το είδος της τροφής που λαμβάνουν τα ψάρια, αφού πλήθος ερευνών βρήκαν ότι τα παμφάγα λιμναία ψάρια είχαν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Zn από τα σαρκοφάγα λιμναία ψάρια. **(40g,h,i,j)** Άλλοι ερευνητές επίσης, μελέτησαν τις συγκεντρώσεις Zn και άλλων στοιχείων στα ψάρια Tilapia από την μολυσμένη από γεωργικά απόβλητα, λίμνη Maryut στην Αίγυπτο, διαπιστώνοντας ότι ήταν κατά πολύ αυξημένες. **(40a,b)**

Παρόλο που οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στα ιζήματα, θεωρούνται από τους καλύτερους δείκτες ρύπανσης λόγω των αμελητέων χρονικών μεταβολών και των υψηλών συσσωρεύσεων σε σχέση με την υδάτινη στήλη **(35)**, εντούτοις οι βενθικοί οργανισμοί που ζουν στο συγκεκριμένο αυτό μέρος του υδρόβιου περιβάλλοντος, παρουσιάζουν τέτοια ικανότητα συσσώρευσης μερικών μετάλλων στους ιστούς τους, ώστε εμφανίζουν υψηλές συγκεντρώσεις ακόμη και σε βιότοπους που χαρακτηρίζονται από χαμηλή περιεκτικότητα, χωρίς ωστόσο να αποκλείεται και η αντίθετη περίπτωση όπως φάνηκε στην έρευνα των Everaarts et al(1989). **(68)** Δείχνοντας έτσι ότι η ικανότητα αυτή της συσσώρευσης είναι τελικά συνδυασμός πολλών παραμέτρων, πέρα από την ιδιαιτερότητα του κάθε οργανισμού που μελετήθηκε (αρθρόποδα, εχινόδερμα, μαλάκια, pisces) και του είδους του χημικού στοιχείου. **(68)**

Στα κεφαλόποδα οι πιο σημαντικές πηγές συσσώρευσης του Zn και άλλων μετάλλων στο σώμα τους είναι πρωτίστως η τροφή τους και έπονται οι περιβαλλοντικές συνθήκες (πχ επίπεδα των μετάλλων στο νερό, ρύπανση, θερμοκρασία ύδατος κ.α.) και διάφοροι βιολογικοί παράγοντες (πχ μέγεθος, φύλο, στάδιο ανάπτυξης). **(49)** Όσον αφορά την ρύπανση του υδρόβιου περιβάλλοντος όπως στα ευρωπαϊκά ύδατα από βιομηχανικά απόβλητα, είναι γνωστό ότι οι συγκεντρώσεις Zn και Cu στο χωνευτικό αδένα ή σε ολόκληρο το σώμα των κεφαλόποδων επηρεάζεται. Ωστόσο μεγάλος αριθμός ερευνών **(42,43,44,47,49,69)** έχουν δείξει ότι τα επίπεδα του Zn δεν ξεπερνούν τα φυσιολογικά όρια ακόμα και στα χταπόδια ή σουπιές που κατά κανόνα έχουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Zn και άλλων μετάλλων στο σώμα τους, απ' ότι τα καλαμάρια. **(44)**

Πίνακας 5-12 Συγκεντρώσεις ψευδάργυρου(μg/g ιστού) στα κεφαλόποδα

ΚΕΦΑΛΟΠΟΔΑ	ΠΕΡΙΟΧΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	ΙΣΤΟΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ * (μg/g ιστού)	ΕΡΕΥΝΑ
<i>Loligo opalescens</i> (καλαμάρι)	Κεντρική Καλιφόρνια	Συκώτι	253±130 DW**	Martin and Flegal, 1975 (43)
	Νότια Καλιφόρνια	» »	460±200 DW**	
<i>Ommastrephes batrami</i> (καλαμάρι)	Ακτές Καλιφόρνιας	Συκώτι	167±54.7 DW**	
<i>Symplectoteuthis oualaniensis</i> (καλαμάρι)	Ακτές Καλιφόρνιας	Συκώτι	513±288 DW**	
<i>Todarodes pacificus</i> (καλαμάρι)	Ανατολική θάλασσα/	Συκώτι (Μεσαίο καλαμ)	221±131DW**	Gi Beum Kim et al (2008) (42)
	Ιαπωνική θάλασσα	Μανδύας (Μεσαίο καλαμ) (Μεγάλο καλαμ)	194±111DW** 56±9.6 DW** 49±9.9 DW**	
<i>Nototodarous gouldi</i> (καλαμάρι)	Αυστραλιανές ακτές	Πεπτικός σωλήνας	5716±3748 DW**	Finger and Smith (1987) (45)
<i>Loligo patagonica</i> (καλαμάρι)	Νοτιοδυτικός Ατλαντικός ωκεανός (Αργεντινή)	Ολόκληρο σώμα	22±2 (18-25)	Falandysz , 1989 (46)
<i>Illex argentinus</i> (καλαμάρι)	Νοτιοδυτικός Ατλαντικός ωκεανός (Μπουένος Άιρες)	Πεπτ σωλ.Θηλυκού	4.54±2.64mg/g FW***	Gerpe M.S. et al (2000) (47)
		Αρσενικού	1.80±0.33mg/g FW***	
		Μανδύας Θηλυκού Αρσενικού	2162.26±428.18 DW** 1681.58±347.02 DW**	
<i>Sepia officinalis</i> , (σουπιά)	Κανάλι Αγγλίας (English Channel)	Πεπτικός σωλήνας	(313-317) DW**	Miramand, Bentley,1992 (48)
		Μανδύας	141 DW**	
		Ολόκληρο σώμα	59 DW**	

ΚΕΦΑΛΟΠΟΔΑ	ΠΕΡΙΟΧΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	ΙΣΤΟΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ * (μg/g ιστού)	ΕΡΕΥΝΑ
<i>Octopus vulgaris</i> (χταπόδι)	Πορτογαλικές ακτές	Μανδύας Πλοκάμια Πεπτικός σωλήνας	(897–1847) DW** (573–1825) DW** (3032–22509)DW**	J. Raimundo et al (2004)(49)
<i>Eledone cirrhosa</i> (μοσχιός)	Κανάλι Αγγλίας (English Channel)	Πεπτικός σωλήνας Ολόκληρο σώμα	646±86DW** 234±20DW**	Miramand, Bentley (1992)(48)
<i>Graneledone sp.</i> (μοσχιός)	Νότιος Ινδικός Ωκεανός	Πεπτικός σωλήνας Ολόκληρο σώμα	102DW** 131±19DW**	Bustamante P. et al (1998)(44)
<i>Benthoctopus thielei</i> (χταπόδι)	Νότιος Ινδικός Ωκεανός	Πεπτικός σωλήνας Ολόκληρο σώμα	416DW** 166±39DW**	Bustamante P. et al (1998)(44)

*Οι συγκεντρώσεις παρουσιάζονται ως μέσος όρος, μέσος όρος±τυπική απόκλιση, διακύμανση (μέσα σε παρένθεση) **DW: ξηρό βάρος, ***FW: νωπό βάρος

Η αφθονία των κεφαλόποδων στο υδρόβιο περιβάλλον επιβεβαιώνει ότι διαθέτουν επαρκείς μηχανισμούς αποτοξίνωσης που τα προστατεύουν από τις υπερβολικές συγκεντρώσεις διαφόρων χημικών στοιχείων, συμπεριλαμβανομένου και του Zn. (45) Σε βιοχημικό επίπεδο, διάφορα στοιχεία σε αδιάλυτη ή διαλυτή μορφή διαδραματίζουν ένα ρόλο αποτοξίνωσης, δεσμεύοντας τα τοξικά μέταλλα και καθιστώντας τα μη διαθέσιμα. (47) Αν και χρήζει περαιτέρω συστηματικής έρευνας, διάφοροι ερευνητές (42,45,47,49,70) υποστηρίζουν ότι στα καλαμάρια υπάρχουν πιθανώς και άλλοι τύποι πρωτεϊνών αποτοξίνωσης εκτός της μεταλλοθειονίνης που συναντάται και σε άλλα ασπόνδυλα. Συγκεκριμένα αναφέρουν τρεις τύπους : υψηλού μοριακού βάρους (HMW), ενδιάμεσου ή μέτριου μοριακού βάρους (IMW) και χαμηλού μοριακού βάρους (LMW), με τον ψευδάργυρο να δεσμεύεται πέρα της μεταλλοθειονίνης στις πρωτεΐνες υψηλού και χαμηλού μοριακού βάρους.

Τέλος επισημαίνεται ότι η εμφάνιση καθώς και η δριμύτητα των τοξικών επιπτώσεων ενός χημικού στοιχείου – εν προκειμένω του Zn – σχετίζεται με την παρουσία και αλληλεπίδραση με άλλα στοιχεία. Συγκεκριμένα στο καλαμάρι *Nototodarus gouldi* βρέθηκαν μεταξύ άλλων οι εξής στατιστικά σημαντικοί ($p < 0,001$) συσχετισμοί : Cd-Zn, Zn-Cu. (69)

5.2.9 Ανώτερα επίπεδα πρόσληψης και Μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα

Τα μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα συγκέντρωσης του ψευδάργυρου (2003) σε διάφορα τρόφιμα, που ισχύουν στην Νότιο Αφρική, παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα:

Πίνακας 5-13 Μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα Zn στα τρόφιμα (52)

Μέταλλο	Τρόφιμα	Μέγιστο επίπεδο συγκέντρωσης (mg/kg or mg/l)
Ψευδάργυρος	Γάλα, ποτά και άλλα υγρά τρόφιμα	5,0
	Οστρακόδερμα (συμπεριλαμβανομένων και των κεφαλόποδων), προϊόντα οστρακόδερμων	300
	Ζελατίνη	100
	Οποιοδήποτε άλλο τρόφιμο	40

Τα ανώτερα επίπεδα πρόσληψης Zn για τον άνθρωπο και όπως αυτά έχουν προς το παρόν καθοριστεί από την SCF της Ευρωπαϊκής Ένωσης καθώς και από την EVM στο Ηνωμένο Βασίλειο παρουσιάζονται στον επόμενο συγκριτικό πίνακα:

Πίνακας 5-14 Ανώτερα επίπεδα πρόσληψης Zn για τον άνθρωπο (12)

	EU: SCF (2003)	UK: EVM (2003)
ULs *	<p>ULs: Ενήλικοι: 25 mg/ημέρα Παιδιά 1–3 χ: 7 mg/ ημέρα Παιδιά 4–6 χ: 10 mg/ ημέρα Παιδιά 7–10 χ: 13 mg/ ημέρα Παιδιά 11–14 χ: 18 mg/ ημέρα Παιδιά 15–17 χ: 22 mg/ ημέρα</p>	<p>SUL ** 25 mg zinc/d για συμπλήρωμα ψευδάργυρου</p>
Εισαγωγή -Εκτιμήσεις	<p>Τροφή και συμπληρώματα διατρ: (δημοσιευμένοι πίνακες): Μέσος όρος (3 μελέτες): - Αρσενικό: 10.8–11.4 mg/d - Θηλυκό: 7.5–8.4 mg/d - Οικογένειες: 11 mg/d 97.5^η εκατ θέση (3 μελέτες): - Αρσενικό: 19.0–23.5 mg/d - Θηλυκό: 13.6–22.1 mg/d - Οικογένειες: 19.0 mg/d</p> <p>Νερό: Συγκεντρώσεις ψευδάργυρο στο νερό βρύσης μπορεί να είναι ανυψωμένες ως αποτέλεσμα διάβρωσης των σωλήνων και μολυσμένων φρεατίων και έτσι μπορούν να οδηγήσουν σε υψηλή έκθεση. Τα πρότυπα ποιότητας πόσιμου νερού των ευρωπαϊκών χωρών παρέχουν μια περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο όχι περισσότερο από 5 mg/L.</p> <p>Άλλες εκθέσεις: Εισποχή από τους καπνούς μετάλλων ή οξειδίων ψευδάργυρου στις βιομηχανικές περιοχές και αποθήκευση των τροφίμων και ποτών μέσα σε γαλβανισμένα εμπορευματοκιβώτια</p>	<p>Τροφή: Μέσος όρος : 9.8 mg/ ημέρα 97.5^η εκ. θέση = 17 mg/ ημέρα (NDNS^η, 1986/7)</p> <p>Συμπληρώματα: Μέχρι 50 mg/ημέρα (OTC 2001; στοιχεία πωλήσεων)</p> <p>Πόσιμο νερό: Μέχρι 10 mg/ημέρα (σε υποθετική κατανάλωση 2 L/ημέρα νερού με συγκέντρωση χαλκού 5 mg/L)</p> <p>Κατ' εκτίμηση μέγιστη καθημερινή εισαγωγή: 17 +10 +50 = 77 mg/d Καμία πιθανή υψηλή ομάδα εισαγωγής δεν έχει προσδιοριστεί</p>
Συζήτηση	<p>(σαν χαρακτηρισμό κινδύνου) Οι διαθέσιμες μελέτες δείχνουν ότι η 97,5^η εκατοστιαία θέση της συνολικής πρόσληψης ψευδάργυρου για όλες τις ηλικιακές ομάδες είναι κοντά στο ULs, το οποίο, σύμφωνα με την άποψη της Επιτροπής δεν εμπνέει κάποια ανησυχία</p>	<p>(σαν συζήτηση σχετικά με SUL) Αν υποτεθεί μια μέγιστη πρόσληψη 17 mg/ημέρα από τα τρόφιμα, τότε μια συνολική πρόσληψη 42 mg/ημέρα δεν αναμένεται να οδηγήσει σε οποιοδήποτε δυσμενές αποτέλεσμα</p>

EU: SCF =European Commission, Scientific Committee on Food/ UK: EVM = United Kingdom, Expert Group on Vitamins and Minerals, Food Standards Agency/ US/Can: IOM = United States of America and Canada, Institute of Medicine/ *UL (Upper Level of intake): **ανώτερο επίπεδο εισαγωγής** = το ανώτατο όριο της συνήθους της συνήθους πρόσληψης ενός μικροθρεπτικού συστατικού που θεωρείται απίθανο να οδηγήσει σε δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία των ανθρώπων. Αντιπροσωπεύει την ολική πρόσληψη από τρόφιμα, νερό και συμπληρώματα, εκτός και αν αναφέρεται διαφορετικά./ **SUL (Safe Upper Level for total daily consumption over a lifetime), ^η NDNS = UK National Diet and Nutrition Survey, / ^η EPA = US Environmental Protection Agency

6

Γ' ΜΕΡΟΣ

6.1 ~ ΚΑΛΑΜΑΡΙΑ

6.1.1 Γενικά χαρακτηριστικά (Μαλάκια)

Μαλάκια σημαίνει ζώα με μαλακό σώμα αν και τα περισσότερα καλύπτονται με σκληρό κέλυφος από ανθρακικό ασβέστιο. Το όνομά τους οφείλεται σε λάθος του Ευρωπαίου φυσιολόγου Linnaeus (αυτός είχε τοποθετήσει κάτω από αυτόν τον όρο τα μαλάκια χωρίς κέλυφος όπως και τα ολοθούρια, θαλάσσιες ανεμώνες, μέδουσες κλπ) και του Johnstone το 1650 που αγνοούσε τα μαλάκια με κέλυφος. Το μέγεθός τους ποικίλει από τα γιγάντια καλαμάρια (20 μέτρα) μέχρι τα πολύ μικρά σαλιγκάρια (~1 χιλιοστό) **(71)**

Αν και παρουσιάζουν μια πολύ μεγάλη ποικιλομορφία στην δομή (εσωτερική, εξωτερική) και στον τρόπο ζωής τους, έχουν τα εξής γενικά χαρακτηριστικά :

- Δεν έχουν μεταμέρεια δηλ. το σώμα τους δεν χωρίζεται σε τμήματα.**(72)**
- Έχουν αμφίπλευρη συμμετρία.**(72)**
- Έχουν την ίδια βασική κατασκευή : κεφάλι, σπλαχνικός σάκος (περικλείει το πεπτικό σωλήνα, νεφρά, κτλ), πόδι.**(11)**
- Το σώμα τους καλύπτεται πλήρως ή κατά το μεγαλύτερο μέρος από ένα στρώμα ιστού, τον μανδύα. Εκκρίνει το κέλυφος ή όστρακο ή κοχύλι (συνήθως το εξωτερικό) το οποίο διαφέρει από είδος σε είδος πχ στα δίθυρα είναι εξωτερικό ενώ στα κεφαλόποδα μικρό και εσωτερικό. **(11,71)**
- Εμφανίζουν όλες τις γνωστές μεθόδους τροφοληψίας **(74)** (ωμότροφα, φυτοφάγα, σαρκοφάγα, αρπακτικά)**(71)**

Τα μαλάκια διαιρούνται σε επτά κλάσεις **(71,72)** :

- ▶ Τα γαστερόποδα (*gastropoda*)
- ▶ Τα δίθυρα (*bivalvia* ή *pelecypoda*)
- ▶ Τα κεφαλόποδα ή σιφωνόποδα (*cephalopoda* ή *siphonopoda*)
- ▶ Τα πολυπλακοφόρα (*polyplacophora*)
- ▶ Τα σκαφόποδα (*scaphopoda*)
- ▶ Τα μονοπλακοφόρα (*monophacophora*)
- ▶ Τα απλακοφόρα (*aplacophora*)

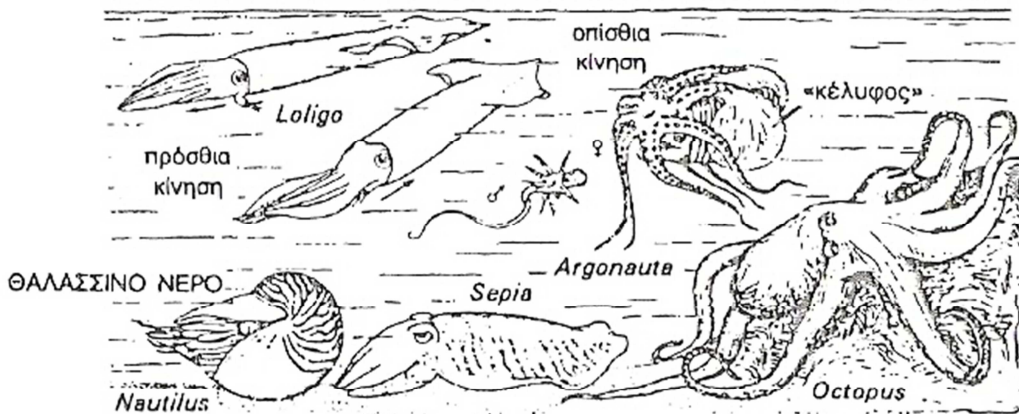
[Εικόνα 0.1 στο παράρτημα 10.3]

6.1.2 Κεφαλόποδα ή σιφωνόποδα (*cephalopoda or siphonopoda*)

Η κλάση των κεφαλόποδων περιλαμβάνει εξελιγμένες μορφές μαλακίων που έχουν προσαρμόσει το πρότυπο δομής τους για ένα πιο δραστήριο τρόπο ζωής **(72)**, που αντανακλάται όχι μόνο στην σωματική τους κατασκευή αλλά και στην ενεργητικότητα και τελειότητα των ενστίκτων. **(73)**

Στις πλευρές του μεγάλου κεφαλιού τους βρίσκονται σύνθετοι και καταφανείς οφθαλμοί, όμοιοι με αυτούς του ανθρώπου (μόνο το *Nautilus* φέρει απλούς οφθαλμούς), η πολυπλοκότητα των οποίων είναι απόρροια της ανάπτυξης του νευρικού τους συστήματος. **(71,72)** Διαθέτουν επίσης όργανα ακοής, όσφρησης (2 μικρές κοιλότητες κοντά στα μάτια) και γεύσης (θηλές στο μπροστινό τμήμα της γλώσσας).**(73)** Το στόμα, μέσα στο οποίο υπάρχει το ξύστρο, περιβάλλεται από 8 (*octopus*), 10(*sepia, loligo*) ή περισσότερους βραχίονες που μπορεί να φθάσουν τους 90 (*Tetabranchia*). **(71)** Οι βραχίονες αυτοί που είναι εξοπλισμένοι με μυζητικές κοτύλες (βεντούζες) για την σύλληψη της λείας, προέρχονται από το πόδι, το οποίο έχει συνενωθεί με το κεφάλι, εξ ου και η ονομασία κεφαλόποδα (*cephalopoda*)**(71,72,73)**. Απ' ότι απέμεινε από το πόδι, σχηματίστηκε κοντά στην βάση του κεφαλιού, ένας μυώδης σωλήνας, ο λεγόμενος σίφωνας ή χοάνη (*siphonopoda*). Μέσω αυτού εξέρχεται το νερό από την μανδουακή κοιλότητα που είχε εισέλθει προκαλώντας ένα είδος υδατο-ωθούμενης μετακίνησης καθιστώντας τα κεφαλόποδα πολύ καλούς κολυμβητές (ιδίως τα καλαμάρια) **(71,72)** Βοηθητικά της

μετακίνησης τους θεωρούνται τα πτερύγια στον μανδύα που προσφέρουν κατεύθυνση και σταθερότητα καθώς και το κατώτερο σημείο των βραχιόνων όταν απαιτείται σύρσιμο όπως στα χταπόδια και περιστασιακά στις σουπιές. (51)



Εικόνα 6-1 Αντιπρόσωποι κεφαλόποδων στους φυσικούς τους βιότοπους (71) –προσοχή δεν σχεδιάστηκαν με την ίδια κλίμακα-

Η μανδουακή κοιλότητα πίσω από το κεφάλι περικλείει δύο ή τέσσερα βράγχια (*dibranchia* ή *tetrabranchia* αντίστοιχα). Σχηματίζεται από έναν παχύ και μυώδη μανδύα που προστατεύει το στρογγυλεμένο (χταπόδι), επιμηκυμένο (καλαμάρι) ή πεπλατυσμένο (σουπιά) σώμα τους. (72)

Τα περισσότερα κεφαλόποδα μπορούν να αποπροσανατολίσουν τους θηρευτές τους, εκτοξεύοντας ένα σκούρο υγρό, την μελάνη. Η ουσία αυτή συγκεντρώνεται και εκκρίνεται από μια κύστη, τον μελανηφόρο σάκο που βρίσκεται στο σπλαχνικό σάκο. (71,73) Ο χρωματισμός του μανδύα τους, ποικίλει ανάλογα με το είδος και το βιότοπο που βρίσκονται. Συγκεκριμένα, στο επιθήλιο του μανδύα κάποια ειδικά χρωματοφόρα κύτταρα ή λαμπρά αντανακλαστικά αιμοπετάλια (*iridocytes*) προκαλούν γρήγορες αλλαγές και σχέδια στο χρώμα τους εξυπηρετώντας συγκεκριμένες συμπεριφορές και διαθέσεις πχ παραλλαγή. (51,71)

Το όστρακο στα κεφαλόποδα είναι ατροφικό ή λείπει σε ορισμένα είδη. Όταν υπάρχει είναι σχεδόν πάντοτε εσωτερικό, με εξαίρεση το *Nautilus* που είναι εξωτερικό. (73)

Και τα 650 είδη κεφαλόποδων είναι θαλάσσια, βενθικά ή πελαγικά. (72) [Εικόνα 0.2 στο παράρτημα 10.3]

Είναι δραστήρια αρπακτικά ζώα με ιδιαίτερη ικανότητα στον εντοπισμό και σύλληψη της λείας τους. Τα θηράματά τους περιλαμβάνουν γαρίδες, καβούρια, ψάρια, δίθυρα μαλάκια. Από την άλλη πλευρά, αποτελούν τροφή για τις φάλαινες, για άλλα βενθικά ή πελάγια ψάρια πχ (πέρκα, καρχαρίας, σαλάχι, τόνος κα) όπως και για διάφορα πελάγια πουλιά πχ άλμπατρος, πιγκουΐνοι κα. (71,72)

Έχουν χωριστά γένη, με την διαφοροποίηση του φύλου να γίνεται αντιληπτή τόσο από δομικής πλευράς (τα αρσενικά διαθέτουν 1-2 πλοκάμια που τροποποιούνται σε όργανα αναπαραγωγής) όσο και από πλευράς μεγέθους (τα θηλυκά είναι γενικά μεγαλύτερα από τα αρσενικά). (51,73)

Η χρησιμοποίηση των κεφαλόποδων ως τροφή είναι ποικίλη, περιλαμβάνοντας είτε την κατανάλωση ως φρέσκων (στην Ιαπωνία τρώγονται ωμά ως «sashimi») είτε με διάφορους τύπους επεξεργασίας (ξήρανση, κονσερβοποίηση, κατάψυξη, προσθήκη σε ιχθυάλευρα κλπ). (51)

Οι E.Varela, A.Pujoι και O.Mareinas (1962) προσδιόρισαν την βιολογική αξία ορισμένων μαλακίων, μεταξύ αυτών και 2 είδη κεφαλόποδων. Όπου του *Octopus vulgaris* ήταν $83,5 \pm 0,4$ και του *Loligo vulgaris* (καλαμάρι) ήταν $81,7 \pm 0,6$ ενώ σε δύο είδη βακαλάων (*Merluccius merluccius* και *Gadus morrhua*) ήταν $88,7 \pm 0,3$ και $82,2 \pm 1,5$

αντίστοιχα. Η μεταξύ τους σύγκριση έδειξε ότι η υψηλή βιολογική αξία των κεφαλόποδων είναι συγκρίσιμη με αυτή των ψαριών. **(74a)**

Τα κεφαλόποδα μπορεί να φέρονται στο εμπόριο και νεκρά (σε αντίθεση με τα δίθυρα) καθιστώντας τα καλύτερα από άποψη διατροφής μιας και έχει επέλθει ένας σχετικός βαθμός ωρίμανσης, διατηρώντας όλα εκείνα τα χαρακτηριστικά της φρεσκότητας. Αυτά ορίζονται από την ελληνική νομοθεσία (Π.Δ. 786/78 ΦΕΚ, τεύχος πρώτον Νο 182 της 1-11-1978, άρθρο 3) για τα νωπά κεφαλόποδα ως εξής :

- I. Σάρκα : συμπαγής, ελαστική, όψεως μαρμαρώδους.
- II. Πλοκάμια: ανθεκτικά στην πίεση.
- III. Οσμή : ευχάριστη, να διαπιστώνεται εξωτερικώς και στην μανδυακή κοιλότητα.
- IV. Επιφάνεια σώματος : υγρή λαμπερή με ιδιάζουσα στιλπνότητα του εξωτερικού χρωματισμού.
- V. Οφθαλμοί : λαμπεροί, ζηηροί, χωρίς κηλίδες. **(11)**

6.1.3 Καλαμάρια (Τάξη Teuthoidea)

Η τάξη *Teuthoidea* ή αλλιώς τα αληθινά καλαμάρια, χωρίζεται σε δυο υποτάξεις, την *Myopsida* και την *Oegopsida*.

Η υπόταξη *Myopsida* ή παράκτια καλαμάρια (νηριτικά) ονομάστηκαν έτσι λόγω της παρουσίας μιας κερατοειδούς μεμβράνης που καλύπτει τα μάτια τους, γεγονός που βοηθά να ανεχτούν υψηλότερα φορτία ιζημάτων. Περιλαμβάνει μία μόνο οικογένεια, την *Loliginidae*, που αποτελεί το σημαντικότερο αλίευμα σχετικά με άλλα είδη, στην αλιεία μικρής και βιομηχανικής κλίμακας. Ζουν σε παράκτια ύδατα όλων των θαλασσών και ωκεανών του κόσμου (πχ το είδος *Loligo vulgaris*, Lamarck εκτός από τον Ατλαντικό εντοπίζεται στην Ελλάδα και σχεδόν σε όλη την Μεσόγειο).

Η υπόταξη *Oegopsida* ή ωκεάνια καλαμάρια (πελάγια) δεν έχουν κερατοειδή μεμβράνη στα μάτια τους αλλά φέρουν επιπλέον ειδικά εξαρτήματα (γάντζοι) σε δύο πλοκάμια τους πέρα από τις βεντούζες, απόδειξη ότι προορίζονται για θηράματα κάποιου είδους. Η υπόταξη αυτή περικλείει ένα, μεγάλο αριθμό οικογενειών αλλά αυτή με την μεγαλύτερη οικονομική σπουδαιότητα είναι η οικογένεια *Ommastrephidae*. Ζουν σε ανοιχτές θάλασσες, σε μεγάλα βάθη των ωκεανών και συνήθως κάνουν μεγάλης κλίμακας μεταναστεύσεις. **(51,74,75)**

Τα γενικά διαγνωστικά χαρακτηριστικά τους, διακρίνονται από μια μεγάλη προσαρμοστικότητα, που οφείλεται και σχετίζεται με τον πολύ δραστήριο τρόπο ζωής τους, την γρήγορη αύξηση του σώματος και την σύντομη διάρκεια ζωής τους **(75)**

Τα κυριότερα που αφορούν και τις δύο υποτάξεις είναι :

- Το σώμα τους είναι επιμηκυμένο, μαλακό, γλοιώδες, με εσωτερικό χιτινώδες όστρακο σε σχήμα φτερού. **(72,73,75)**
- Είναι γνωστό για την δυνατότητά τους να εμφανίζουν ή να κρύβουν ορισμένα χρώματα στο σώμα τους όπως κόκκινο, κίτρινο, μαύρο, πράσινο, μπλε κλπ. Υπεύθυνα είναι τα χρωματοφόρα κύτταρα που περιέχουν μελανίνες ή παρεμφερείς χρωστικές σύμφωνα με τους Tanikawa E. και Akiba M. Βρίσκονται μεταξύ του πρώτου και δεύτερου μεμβρανώδους στρώματος από τα τέσσερα που αποτελείται το δέρμα του σώματός τους. Οι χρωματικές αυτές αλλαγές χρησιμεύουν για προσέλκυση συντρόφου ή για λόγους προστασίας και φαίνεται ότι είναι υπεύθυνες για τον αποχρωματισμό του κρέατος των διάφορων προϊόντων των καλαμαριών. **(11,74b,76)**
- Το δέρμα των πλοκαμιών στα περισσότερα είδη είναι ίδιο με αυτό του σώματός τους.
- Ο χαρακτηρισμός τους ως δεινοί κολυμβητές, στην υδάτινη στήλη (νηκτό) όπου κυρίως εμφανίζονται, οφείλεται σε έναν ευκίνητο σίφωνα που διαθέτουν. Αυτός

κινείται ολόγυρα και μπορούν πρακτικά τα καλαμάρια να κινούνται προς κάθε κατεύθυνση ή να μένουν ακίνητα σε ένα μέρος. (72)

- Ζουν σε σμήνη και μεταναστεύουν σε μικρή ή μεγάλη κλίμακα, κυρίως σε περιόδους ωοτοκίας.(72)
- Είναι ικανότατοι θηρευτές, γεγονός που αποδεικνύεται από τα συλληπτήρια «όπλα», τα πλοκάμια και το εξελιγμένο αισθητήριο σύστημα (μάτια κλπ) που διαθέτουν. Συγκεκριμένα από τα δέκα πλοκάμια (ή αλλιώς βραχίονες) που περιβάλλουν το κεφάλι τους σαν «στεφάνι», τα οκτώ είναι ίσα και μυζητικά με βεντούζες μόνο στα ροπαλοειδή άκρα τους που είναι πιο πλατιά.(73,76) Στο κέντρο του «στεφανιού» βρίσκεται το ξύστρο που μοιάζει με ράμφος παπαγάλου με μια σκληρή ανώτερη και κατώτερη γνάθο.(76) Υπάρχει περίπτωση, όπως στο καλαμάρι *Vampyroteuthis infernalis*, τα δύο από τα δέκα πλοκάμια να είναι τροποποιημένα σε συσταλτούς «αισθητήρες» αντί να χρησιμοποιούνται για σύλληψη τροφής. Αυτό σημαίνει ότι στην πραγματικότητα δεν είναι καλαμάρι (ούτε φυσικά χταπόδι) αλλά ανήκει σε μια άλλη κατηγορία (*Vampyromorpha*). (72)(Εικόνα 0.3 στο παράρτημα 10.3)
- Η διατροφή τους περιλαμβάνει από μικρά καρκινοειδή, ψάρια μέχρι και κεφαλόποδα. Αυτή η κανιβαλιστική συμπεριφορά παρουσιάζεται σε μεγάλες μεταναστεύσεις όταν οι πόροι τροφής είναι λιγοστοί.(75) Οι θηρευτές των καλαμαριών είναι άλλα αρπακτικά ζώα όπως φάλαινες και διάφορα ψάρια, θαλασσοπούλια κτλ. (76)
- Το μέγεθος των ενηλίκων ατόμων ποικίλει από λίγα εκατοστά μέχρι 20m στο γιγάντιο καλαμάρι (γένος *Arciteuthis*), το μεγαλύτερο ζωντανό ασπόνδυλο που ζει στα βαθιά νερά και στο οποίο ανήκει το μεγαλύτερο νευρικό σύστημα του ζωικού βασιλείου. Είναι πολύ σπάνιο και αδιάφορο για την αλιεία επειδή τα περισσότερα είδη του καλαμαριού αυτού είναι αμμωνιακά και άρα δυσάρεστα στον ανθρώπινο ουρανίσκο.(75,76)



Εικόνα 6-2 Σωματική κατασκευή καλαμαριού *Loligo* (75)

Στο παράρτημα 10.3 στο σχήμα 0.1 παρατίθεται η συστηματική ταξινόμηση του καλαμαριού.

6.1.3.1 Χημική σύσταση - Διατροφική αξία - Πεδίο εφαρμογών

Πίνακας 6-1 Χημική σύσταση καλαμαριού (77)

Καλαμάρι Χημική σύσταση/100 g		Αναφορά
Ενέργεια Kcal/J	92 / 385	USDA
Πρωτεΐνη (g)	15,58	National
Ολικά λιπίδια (g)	1,38	Nutrient
Κορεσμένα λιπαρά (g)	0,36	Database for
Μονοακόρεστα λιπαρά (g)	0,11	Standard
Πολυακόρεστα λιπαρά (g)	0,52	Reference,
Χοληστερόλη (mg)	233	Release 21
Υδατάνθρακες (g)	3,08	(2008).

Επισημαίνεται ότι η σύσταση των καλαμαριών σε μακροθρεπτικά και μικροθρεπτικά συστατικά, εξαρτάται από το είδος, τον χρόνο και το τόπο αλιεύσής τους. Για παράδειγμα ένα καλαμάρι που αλιεύεται το φθινόπωρο περιέχει λιγότερο νερό και περισσότερη πρωτεΐνη στο κρέας του απ' αυτό που αλιεύεται το καλοκαίρι. **(74,77)**

Παλαιότερα αλλά και πρόσφατα επιστημονικά δεδομένα καταδεικνύουν ότι η κατανάλωση καλαμαριών και κατ' επέκταση των θαλασσινών αποτελεί, μέσα στα πλαίσια ενός διαιτολογίου που χαρακτηρίζεται από ισορροπία, μέτρο και ποικιλία, μια πλούσια και πολύτιμη διατροφική πηγή. Συμβάλλοντας έτσι στην κάλυψη των αναγκών του ανθρώπου σε σημαντικά θρεπτικά συστατικά και στην διατήρηση της ομαλής λειτουργίας του οργανισμού του. Έχουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε νερό απ' ότι σε λίπη με συνέπεια η θερμιδική τους αξία να ισοδυναμεί σχεδόν με αυτήν των άπαχων ψαριών σύμφωνα με τους Tanikawa και Suno (1952) – Hayashi και Takagi (1979). **(74c,d, 77,76)**

Οι ίδιοι ερευνητές επίσης, αν και βρήκαν ότι η πεπτικότητα των προϊόντων καλαμαριών είναι καλύτερη μόνο όταν είναι βρασμένα σε σχέση με ένα είδος ψαριού (flatfish) που παρουσίασε γενικά οριακά υψηλότερες τιμές, εντούτοις τα καλαμάρια ως έχουν δεν θεωρούνται και πολύ εύπεπτα. Η αιτία βρίσκεται στις ιδιότητες των διάφορων πρωτεϊνών τους και συγκεκριμένα στην θερμική τους συμπεριφορά, παρόλο που η πρωτεϊνική τους περιεκτικότητα είναι ίδια με αυτή των ψαριών. **(11)**

Ομοίως η σύνθεση των λιπιδίων ενός ώριμου καλαμαριού (*Illex illecebrosus*) σύμφωνα με τους Jangaard και Ackman (1965) μοιάζει με αυτήν των ψαριών. **(74e)** Όσον αφορά την περιεκτικότητά των καλαμαριών σε χοληστερόλη αν και είναι αυξημένη (100-200 mg χοληστερόλης/ 100 gr ωμού προϊόντος) σε σχέση με τα ψάρια και άλλα θαλασσινά, εντούτοις η δυνατότητα για αύξηση του επιπέδου χοληστερόλης στο αίμα είναι πολύ μικρότερη από άλλα τρόφιμα. Αυτό αιτιολογείται αφενός στην χαμηλή περιεκτικότητά τους σε κορεσμένα λιπαρά των οποίων η περίσσεια έχει άμεση σχέση με την αύξηση της χοληστερόλης του πλάσματος και αφετέρου ότι έχουν μια υψηλή συγκέντρωση σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (μειώνουν την χοληστερόλη). **(78)**

Πίνακας 6-2 Περιεκτικότητα των καλαμαριών και άλλων κεφαλόποδων σε ω3 λιπαρά (78)

Κεφαλόποδα	Είδος λιπ οξέος	/100 g ωμού προϊόντος	Αναφορά
Καλαμάρι		496 mg	United States
Χταπόδι	Ω-3 λιπαρό οξύ	163 mg	Department of
Σουπιά	(λινολενικό οξύ)	112 mg	Agriculture(USDA)

Λίγα είναι τα διαθέσιμα στοιχεία για τις βιταμίνες στα κεφαλόποδα. Τα καλαμάρια πάντως έχουν κατά μέσο όρο μικρότερη περιεκτικότητα απ' ότι άλλα κεφαλόποδα (πχ χταπόδι) και ψάρια όσον αφορά τις υδατοδιαλυτές βιταμίνες. **(74)**

Αξίζει να τονιστεί ότι η περιεκτικότητα των καλαμαριών όπως και των άλλων θαλασσινών και γενικότερα των τροφίμων σε ορισμένες βιταμίνες (όπως Β1, Β12 κτλ) και ιχνοστοιχεία μειώνεται κατά την θερμική επεξεργασία. **(74)** Στις κονσερβοποιημένες τους μορφές λόγω χάρη, η απώλεια οφείλεται στην διάχυσή τους στο υγρό (κυρίως τα ιχνοστοιχεία) και στην θερμοκρασία αποστείρωσης χωρίς αυτό να σημαίνει ότι γενικά η θρεπτική τους ποιότητα δεν παραμένει πολύ υψηλή. **(78)**

Οι Takahashi(1959) και Kuhnu(1962) υπογραμμίζουν ότι παρόλο που στα καλαμάρια τα περισσότερα ιχνοστοιχεία είναι σε μεγαλύτερες ποσότητες στα εντόσθια παρά στον μανδύα τους, εντούτοις **(74f,g)**:

- Τα εδώδιμα μέρη τους περιέχουν όλα σχεδόν τα ιχνοστοιχεία και μέταλλα αποτελώντας μια αρκετά καλή πηγή ορισμένων από αυτά, όπως για παράδειγμα ο φώσφορος.
- Έχουν ιδιαίτερη αξία ως τρόφιμο σε καταστάσεις υποσιτισμού που οφείλεται κυρίως σε έλλειψη ζωικής πρωτεΐνης σε συνδυασμό με αυξημένη κατανάλωση επεξεργασμένων αμυλούχων τροφίμων που είναι φτωχά σε ιχνοστοιχεία.

- Ο χαλκός που βρίσκεται στα καλαμάρια (*Todarodes pacificus*) και κατ' επέκταση στα θαλασσινά απορροφάται εντελώς και χρησιμοποιείται πλήρως από τον ανθρώπινο οργανισμό.

Πίνακας 6-3 Περιεκτικότητα του καλαμαριού σε μέταλλα και ιχνοστοιχεία (77)

Μέταλλα & ιχνοστοιχεία /100 g καλαμαριού	Αναφορά	
Κάλιο	246 mg	USDA
Φώσφορος	221 mg	National
Νάτριο	44 mg	Nutrient
Μαγνήσιο	33 mg	Database for
Ασβέστιο	32 mg	Standard
Ψευδάργυρος	1,53 mg	Reference,
Σίδηρος	0,68 mg	Release
		21(2008)

Τέλος αξίζει να επισημανθεί ότι τα τελευταία χρόνια γίνονται έρευνες για το πώς θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί πλήρως το καλαμάρι και ειδικότερα τα μη εδώδιμα μέρη του για την ανάπτυξη προϊόντων που θα καλύψουν και άλλους τομείς εκτός από την διατροφή.

Συγκεκριμένα οι Silva T.H. et al (2009) απομόνωσαν από το όστρακο των καλαμαριών, την β-χιτίνη για να την χρησιμοποιήσουν ως εναλλακτική πηγή για παραγωγή χιτοζάνης αντί της εμπορικής α-χιτίνης. Η χιτοζάνη παρουσιάζει αξιόλογες βιολογικές ιδιότητες, όπως η βιοδιάσπαση στο ανθρώπινο σώμα καθώς και ανοσολογικές, αντιβακτηριδιακές και θεραπευτικές δραστηριότητες. Έτσι θεωρείται ως ένα πολύ καλό βοήθημα για την μεταφορά φαρμάκων και για την εφαρμοσμένη μηχανική ιστού. Όταν μάλιστα η χιτοζάνη προέρχεται από αυτήν την β-χιτίνη, τότε οι δυνατότητές της να χρησιμοποιηθεί ως βιολογικό υλικό (βιομεμβράνες) στον βιοϊατρικό τομέα είναι κατά πολύ μεγαλύτερες.(79)

Πίνακας 6-4 Είδη καλαμαριών και καταναλωτική χρήση

Ελληνική Ονομασία	Επιστημονική Ονομασία	Ξένη Ονομασία	Παρατηρήσεις	ΑΝΑΦΟΡΑ
Καλαμάρι κοινό (*)	<i>Loligo vulgaris</i> , <i>Lamarck</i>	Αγγλ. Squid Γαλλ. Calmar Γερμ. Kalmar	Το κρέας του είναι εξαιρετικής γεύσης και η σύστασή του δεν είναι σκληρή. Καταναλώνεται πολύ στις μεσογειακές χώρες και στις χώρες κατά μήκος των ακτών του Ατλαντικού.	(11, 51, 74)
Καλαμάρι της Β. Αμερικής	<i>Loligo opalescens</i>	Αγγλ. Squid Γαλλ. Calmar Γερμ. Kalmar	Αλιεύεται εντατικά στις ακτές της Καλιφόρνιας. Το μέγεθός του είναι μικρό και στενεύει εντυπωσιακά κατά την διάρκεια του μαγειρέματος.	(11, 51, 74)
Ιαπωνικό καλαμάρι ή καλαμάρι του Ειρηνικού	<i>Todarodes pacificus</i> (συνώνυμο : <i>Ommastrephes sloani pacificus</i>)	Αγγλ. Squid Γαλλ. Calmar Γερμ. Kalmar Ιαπ. Surume – ika (καλαμάρι)	Είναι το δημοφιλέστερο καλαμάρι της Ιαπωνίας. Αυτό το είδος στην Ιαπωνία ήταν τακτικά διαθέσιμο και σχεδόν αποκλειστικά χρησιμοποιήθηκε για την επεξεργασία "surume", έτσι ώστε έγινε συνώνυμο και προσδιορισμένο με το προϊόν που χρησιμοποιήθηκε και κλήθηκε surume-ika.	(51, 74)
Θράψαλο ή ψευτοκαλάμαρο (*)	<i>Todarodes sagittatus</i> , <i>Lamarck</i> (συνώνυμο : <i>Ommastrephes sagittatus</i>)	Αγγλ. Squid Γαλλ. Calmar Γερμ. Kalmar	Μοιάζει με το κοινό καλαμάρι αλλά διακρίνεται από το τριγωνικό του πτερύγιο που είναι πολύ μικρότερο και στο ότι δεν έχει εσωτερικό όστρακο (6). Το κρέας του δεν είναι νόστιμο τόσο όσο του κοινού καλαμαριού αλλά η ευρωπαϊκή νομοθεσία θεωρεί το κοινό καλαμάρι και το θράψαλο ως ίδια.	(51, 74)
-	<i>Ommastrephes batrami</i>	Αγγλ. Squid Γαλλ. Calmar Γερμ. Kalmar	Το κρέας του είναι παχύ και η σύστασή του πιο σκληρή από αυτή του κρέατος του <i>T.Pacificus</i> αλλά γίνεται αποδεκτό στα επεξεργασμένα προϊόντα.	(51, 74)
Καλαμάρι της νέας γης	<i>Illex illecebrosus</i>	Αγγλ. Squid Γαλλ. Calmar Γερμ. Kalmar	Είχε αυξημένη αποδοχή στην Ισπανία αντί του <i>Loligo vulgaris</i> λόγω της πολύ χαμηλής τιμής του. Τώρα έχει αρχίσει να αντικαθίσταται από το <i>Illex argentinus</i> .	(51, 74)

ΤΑ ΤΡΙΑ ΠΡΩΤΑ ΕΙΔΗ ΑΦΟΡΟΥΝ ΒΑΣΙΚΑ ΤΗΝ ΚΟΝΣΕΡΒΟΠΟΙΗΣΗ (*) εικόνα 0.4 στο παράρτημα 10.3

6.1.3.2 Χαλκός και ψευδάργυρος στα καλαμάρια

Οι υψηλές συγκεντρώσεις χαλκού και ψευδάργυρου, που αποτελούν σύνηθες φαινόμενο στα καλαμάρια και εν γένει στα κεφαλόποδα, οφείλονται στο ότι συμμετέχουν τα στοιχεία αυτά σε διάφορες μεταβολικές διεργασίες αποτελώντας σημαντικά συστατικά ή ενεργοποιητές διαφόρων ενζύμων και μεταλλοπρωτεϊνών. **(49)**

Επειδή ο πεπτικός σωλήνας των καλαμαριών περιέχει πλήθος τέτοιων ενζύμων, οι απαιτήσεις τους σε χαλκό και ψευδάργυρο είναι κατά πολύ μεγαλύτερες. **(47)** Με βάση την αναλογία των μετάλλων, στο πεπτικό σωλήνα γενικά και εκείνων στους μυς (μανδύα) των κεφαλόποδων - εν προκειμένω των καλαμαριών- , διακρίνονται τα μέταλλα σε τρεις ομάδες **(48)**:

- Ελάχιστα συγκεντρωμένα μέταλλα (αναλογία < 10) : Zn, Cr, Mn, Ni
- Μέτρια συγκεντρωμένα μέταλλα (αναλογία 10 με 50) : Co, Cu, Fe
- Υψηλά συγκεντρωμένα μέταλλα (αναλογία >50) : Ag, Cd

Το συκώτι που θεωρείται πιθανώς ένα όργανο όπου απλώς και μόνο αποθηκεύονται όλα τα μέταλλα **(70)**, έχει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε χαλκό μαζί με τα βράγχια, λόγω της παρουσίας αίματος αφού αποτελεί σημαντικό συστατικό μιας πρωτεΐνης-μεταφορέα οξυγόνου, της αιμοκυανίνης **(34,42,50)**.

Ο ψευδάργυρος απ' την άλλη μεριά βρίσκεται κυρίως στο όστρακο, ακολούθως στο μελάνι, συκώτι και αβγά του καλαμαριού (*Todarodes pacificus*, *Illex argentinus*), με χαμηλότερες συγκεντρώσεις στα εντόσθια και τον μανδύα **(50)**

Στο σημείο αυτό πρέπει να επισημανθούν τα εξής:

- Η περιεκτικότητα του μανδύα (μυς) των καλαμαριών, στην ουσία το εδώδιμο μέρος τους, είναι γενικά χαμηλή σε μέταλλα, λόγω όμως της μεγάλης του έκτασης περιέχει για παράδειγμα $Zn > Cu > Cd$. **(47)**
- Την ίδια περιεκτικότητα παρουσιάζουν τα γεννητικά όργανα τους, με τις ωοθήκες περισσότερο από τους όρχεις, μιας και ο Zn είναι συστατικό σημαντικών ενζύμων, όπως η DNA- πολυμεράση και η RNA- πολυμεράση. **(47)**
- Το μελάνι τους περιέχει και άλλα μέταλλα σε μικρότερες συγκεντρώσεις, συμπεριλαμβανομένου και του χαλκού **(44)**.

Κάποιοι ερευνητές θεωρούν πως και τα μάτια των καλαμαριών πρέπει να περιέχουν ποσότητες Zn, λόγω ότι το μέταλλο αυτό απαντάται συνήθως εκεί σε πολλούς ζωντανούς οργανισμούς. **(70)**.

Συνήθως οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στους ιστούς των καλαμαριών και γενικά των μαλακίων, παρουσιάζουν μεταβλητότητα ως συνέπεια της υψηλής συγκέντρωσης μετάλλων στο σύντομο κύκλο της ζωής τους (1 έτος) . **(47)** Έτσι το μέγεθος και βάρος του σώματος, το φύλο, η ηλικία και το στάδιο ανάπτυξης τους διαδραματίζουν λίγο ή πολύ, σημαντικό ρόλο στην συγκέντρωση Cu και Zn στα διάφορα όργανα τους. **(42,47,80)**

7

Δ' ΜΕΡΟΣ

7.1 ~ ΚΟΝΣΕΡΒΟΠΟΙΗΣΗ

7.1.1 Γενικά

Με τον όρο κονσερβοποίηση (canning) εννοείται η θερμική επεξεργασία (παστερίωση ή εμπορική αποστείρωση) των τροφίμων τα οποία βρίσκονται μέσα σε ερμητικά κλεισμένους περιέκτες. Την κονσερβοποίηση ανακάλυψε για πρώτη φορά ο Νικόλαος Appert (1750-1840) στη Γαλλία το 1790. **(81)**

Ως εμπορική αποστείρωση ορίζεται η θερμική επεξεργασία (>100°C) με την οποία καταστρέφονται οι μικροοργανισμοί εκείνοι μαζί με τα σπόρια τους που θα ήταν ικανοί να πολλαπλασιαστούν κατά την συντήρηση των τροφίμων σε συγκεκριμένες συνθήκες και να επιφέρουν την αλλοίωσή τους ή να θέσουν σε κίνδυνο την υγεία των καταναλωτών. **(11)**

Διαφοροποιείται από την παστερίωση, με βάση την υψηλότερη θερμοκρασία στην οποία υποβάλλεται το προϊόν λόγω του ότι αυτό προορίζεται κατόπιν να συντηρηθεί σε συνθήκες περιβάλλοντος και όχι ψύξης, για μεγάλο χρονικό διάστημα. Είναι προφανές λοιπόν ότι μια επιπλέον επιδίωξη της εμπορικής αποστείρωσης, πέραν της καταστροφής των παθογόνων μικροοργανισμών, είναι η μέγιστη δυνατή διατήρηση των θρεπτικών στοιχείων (μακροθρεπτικών-μικροθρεπτικών) και των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των τροφίμων, ώστε να περιορισθεί στο ελάχιστο δυνατό η υποβάθμιση της ποιότητας τους υπό την επίδραση της θερμότητας. **(81)**

7.1.2 Τεχνολογία κονσερβοποίησης καλαμαριών

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την κονσερβοποίηση παρουσιάζουν όλα τα είδη κεφαλόποδων. Από τα καλαμάρια συγκεκριμένα αυτά που έχουν εμπορική αξία είναι : το *Loligo vulgaris*, το *Loligo opalescens*, το *Todarodes pacificus* και το *Todarodes sagittatus*. **(82)**
Η τεχνολογία της κονσερβοποίησής τους περιλαμβάνει τα εξής στάδια **(11,82)** :

1. Έλεγχος της πρώτης ύλης : ως προς την νωπότητα, το μέγεθος, το μέσο βάρος του ατόμου, την παρουσία ξένων ειδών, την καθαρότητα και το χρώμα τους (επιφάνεια σώματος λαμπερή, υγρή με χρώμα λευκό ή ρόδινο και μάτια ζυγιά και λαμπερά).
2. Καθαρισμός : αφαιρούνται τα δύο μεγάλα πλοκάμια με τις βεντούζες από την βάση τους (κοντά στα μάτια) και συνήθως ο σπλαχνικός σάκος της κοιλιάς.
3. Πλύσιμο : πολύ καλό με άφθονο νερό, κατά προτίμηση θαλασσινό.
4. Προβρασμός : σε ελαφρά άλμη 2-5% επί 5 λεπτά στους 20°C.
5. Πλήρωση των κονσερβών – Προσθήκη του υγρού πλήρωσης : το στραγγισμένο βάρος του τελικού προϊόντος πρέπει να είναι κατ' ελάχιστον 60% του συνολικού καθαρού βάρους του περιέκτη. Το υγρό πλήρωσης αποτελείται από ελαφρά άλμη (1,5-2,5%) στην οποία προστίθεται και μικρή ποσότητα κιτρικού οξέος (0,3-0,4%) ώστε το pH του τελικού προϊόντος να είναι <6.0 με optimum το pH 5.0. Επίσης το υγρό πλήρωσης προστίθεται πάντα καυτό.
6. Απαέρωση – Σφράγισμα κονσερβών : δημιουργία κενού (25-55 cm Hg) στο ελεύθερο διάστημα της κονσερβας, όταν η θερμοκρασία του προϊόντος κατά την φάση του σφραγίσματος είναι 77°C.
7. Αποστείρωση : πραγματοποιείται στους 115-116°C ως εξής :
 - Δοχεία 1/4 χαμηλά, χωρητικότητας 212 cm³ επί 40'
 - Δοχεία 1/3 χαμηλά, χωρητικότητας 283 cm³ επί 45'
 - Δοχεία 1/2 χαμηλά, χωρητικότητας 425 cm³ επί 50'
 - Δοχεία 1/1 χαμηλά, χωρητικότητας 850 cm³ επί 70'
8. Ψύξη – Στέγνωμα κονσερβών : με την συμπλήρωση 30' στον αποστειρωτήρα και την άμεση εκκένωση του ατμού, ακολουθεί ταχεία ψύξη τους, με κρύο νερό έως να κατέβει η θερμοκρασία στους 35°C.

9. Ετικετάρισμα – εγκιβωτισμός

Η διατήρηση των προς κονσερβοποίηση προοριζόμενων καλαμαριών γίνεται συνήθως με πάγο, η ποσότητα του οποίου κυμαίνεται μεταξύ 40-75% επί της ποσότητας αυτών. Τα ολόκληρα και μη εκσπλαχνισμένα καλαμάρια διατηρούνται σε καλή κατάσταση για 8 μέρες, ενώ την 13^η-14^η μέρα καθίστανται μη βρώσιμα, λόγω της έντονης μικροβιακής αλλοίωσης. Αντίστοιχα σε ψυχρό θαλασσινό νερό διατηρούνται για 6 μέρες σε καλή κατάσταση και με το πέρας της 9^{ης} μέρας καθίστανται μη βρώσιμα. Τα πρώτα συμπτώματα της σήψης αναφέρονται στην αλλαγή χρώματος του δέρματός τους. Το λευκό γίνεται υποκίτρινο, ρυπαρό, μαύρο μολυβδούχο και το ερυθρό αποχρωματίζεται (εικόνα 0.1 στο παράρτημα 10.4). Επίσης τα μάτια δεν είναι ζωηρά, λαμπερά ενώ το κρέας είναι ξηρό με όξινη διαπεραστική οσμή. **(11)**

Για την παρασκευή των κονσερβών καλαμαριών οι βιομηχανίες κονσερβοποίησης αλιευμάτων χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη, κατεψυγμένο προϊόν από διάφορες χώρες προέλευσης της Ευρωπαϊκής Ένωσης ή τρίτες χώρες. **(82)**

Η πλήρωση της κονσέρβας με θερμό προϊόν και θερμό διάλυμα πλήρωσης (hot filling) –την άλμη δηλαδή-αποτελεί στην ουσία έναν από τους πλέον αποτελεσματικούς τρόπους απαέρωσης αυτής. Η προσθήκη της άλμης συμβάλλει μεταξύ άλλων, στην βελτίωση της μεταφοράς θερμότητας στο κονσερβοποιημένο τρόφιμο, στην καλύτερη συντήρησή του λόγω της ωσμωτικής δράσης που ασκεί και επίσης στην ενσωμάτωση διάφορων συστατικών σε απειροελάχιστες ποσότητες. **(81)**

Οι συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου, στις οποίες πραγματοποιείται η εμπορική αποστείρωση, πέρα από τις παραμέτρους εκείνες που καθορίζουν τον ρυθμό μετάδοσης της θερμότητας στο προϊόν (φύση του προϊόντος, το μέγεθος, σχήμα και φύση του περιέκτη κτλ), εξαρτώνται και από το pH του προϊόντος –βάση του οποίου διακρίνονται τα τρόφιμα σε ισχυρά όξινα (pH<4.0), όξινα (pH 4.0-4.5) και χαμηλής οξύτητας (pH>4.5)- καθώς και από την θερμοανθεκτικότητα των παθογόνων μικροοργανισμών που απαντούν στο προϊόν, όπως του πλέον θερμοανθεκτικού, σπορογόνου και παθογόνου αναερόβιου βακτηρίου, του *Clostridium botulinum*, που απαντάται σε όλα γενικά τα τρόφιμα χαμηλής οξύτητας (πχ τα αλιεύματα). **(81)**

Το pH του κονσερβοποιημένου τροφίμου καθορίζει επιπλέον σε σημαντικό βαθμό και την επιλογή κατάλληλου βερνικιού επιστρώσεως του εσωτερικού των κονσερβών. Έτσι στα καλαμάρια, και γενικά στα αλιεύματα (χαμηλής οξύτητας τρόφιμα), χρησιμοποιούνται ειδικά βερνίκια που περιέχουν οξειδίο του ψευδαργύρου (ZnO). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, να αποφεύγεται ο σχηματισμός μικρών έγχρωμων κηλίδων από θειούχο κασσίτερο ή θειούχο σίδηρο –το θείο προέρχεται από τις πρωτεΐνες του τροφίμου-αφού ο σχηματιζόμενος θειούχος ψευδάργυρος δεν διακρίνεται. **(81)** Τονίζεται όμως, ότι επειδή τα μεγάλα μεγέθους καλαμάρια τεμαχίζονται πριν κονσερβοποιηθούν και προστίθεται σάλτσα ντομάτας το pH μειώνεται, με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται κονσέρβες εσωτερικά χρυσοβερνικωμένες, μιας και ο ψευδάργυρος μπορεί να περάσει σε διάλυση στο προϊόν. **(11,82)**

Όσον αφορά την φύση του περιέκτη, οι S.P.Gopinath et al (2007) πρότειναν πως οι κονσέρβες από χάλυβα που έχουν προστατευτικό επίστρωμα είτε με το μέταλλο χρώμιο ή οξειδίο του χρωμίου είτε επίστρωμα νικελίου (indigenous polymer – sated easy opened – tin free cans – TFS) είναι καλύτερες σε σχέση με τις κονσέρβες κασσίτερου και αλουμινίου σε ότι αφορά την αντίσταση στην διάβρωση, στην εμφάνιση (πιο φωτεινή), στην προσκόλληση βερνικιών, στην ευκολία ανοίγματος με τα δάχτυλα από τους χρήστες, την μεγάλη ανθεκτικότητα στην θερμική επεξεργασία χωρίς την ανάπτυξη γεύσης και αποχρωματισμό του προϊόντος όπως και τις πιο φτηνής τιμής ως υλικό. Με αποτέλεσμα όλα αυτά τα πλεονεκτήματα να τις καθιστούν ως τις πιο ιδανικές για την κονσερβοποίηση καλαμαριών πάνω στα οποία έγινε η έρευνα και γενικά όλων των αλιευμάτων. **(83)**

Μια από τις συχνότερες αποκλίσεις των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών που συμβαίνουν στα καλαμάρια είναι η αίσθηση της παρουσίας άμμου ή μικρών θραυσμάτων γυαλιού που γίνονται αντιληπτές κατά τη μάζηση του προϊόντος. Η αίσθηση αυτή οφείλεται στο σχηματισμό κρυστάλλων στρουβίτη (εναμμώνιο φωσφορικό μαγνήσιο) κατά την ένωση του μαγνησίου (χρήση θαλασσινού νερού) και αμμωνίας (αποδόμηση πρωτεϊνών κατά την θερμική επεξεργασία).**(82)** Όμως οι Taguchi, Suzuki and Osakabe (1969) θεώρησαν ότι εκτός από το μαγνήσιο, ένα άλλο στοιχείο που παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στον σχηματισμό στρουβίτη είναι και το ασβέστιο. Έτσι η έρευνά τους επικεντρώθηκε στον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του Mg και Ca σε ιστούς ψαριών και κεφαλόποδων (*Todarodes pacificus*). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η περιεκτικότητα των δύο αυτών στοιχείων, ήταν μεγαλύτερη στον μανδύα και στα πλοκάμια απ' ό,τι στα σπλάχνα των καλαμαριών.**(74h)** Να σημειωθεί ότι οι κρύσταλλοι στρουβίτη μειώνουν απλώς την εμπορική αξία των κονσερβών χωρίς να είναι επικίνδυνοι για την ανθρώπινη υγεία. Η αποτροπή σχηματισμού τους, επιτυγχάνεται με την προσθήκη πολυφωσφορικών και κιτρικών αλάτων στο υγρό πλήρωσης του προϊόντος πριν από την αποστείρωση.**(84)**

7.1.3 Χαλκός και ψευδάργυρος στα κονσερβοποιημένα καλαμάρια

Οι μόνες χώρες που παρατηρείται μια σταθερή και αυξημένη καταναλωτική αποδοχή στα καλαμάρια και άλλα κεφαλόποδα, είναι η ανατολική-νοτιοανατολική Ασία συμπεριλαμβανομένων των νησιών του Ειρηνικού και των χωρών που οριοθετούν την Μεσόγειο θάλασσα.**(74)**

Τα καλαμάρια για τον άνθρωπο διατίθενται προς κατανάλωση ως νωπά, κατεψυγμένα ή κονσερβοποιημένα, με τα τελευταία να κατέχουν ηγετική θέση. **(51)** Για παράδειγμα στην Ελλάδα που θεωρείται ο μεγαλύτερος εισαγωγέας καλαμαριών από την Νέα Ζηλανδία, η πλειοψηφία αυτών κονσερβοποιείται.**(41)**

Από μια έρευνα του Falandysz (1991) **(50)**, σχετικά με την ανακατανομή του χαλκού, του ψευδαργύρου και άλλων στοιχείων στους ιστούς του καλαμαριού *Loligo opalescens* μετά την κονσερβοποίησή του, προέκυψαν τα εξής ενδιαφέροντα συμπεράσματα:

- ▶ Το καλαμάρι *Loligo opalescens* κονσερβοποιείται συνήθως ολόκληρο μαζί με τα εντόσθια λόγω του μικρού μεγέθους του.
- ▶ Ανεξαρτήτως βάρους σώματος ο μέσος όρος συγκέντρωσης χαλκού και ψευδαργύρου στο κονσερβοποιημένο καλαμάρι ήταν σχετικά χαμηλότερος απ' ό,τι στο ωμό δείχνοντας ότι η μετανάστευση χαλκού στο υγρό πλήρωσης της κονσέρβας (άλμη) πραγματοποιείται όταν κονσερβοποιείται ολόκληρο. Συγκεκριμένα, τα εντόσθια του κονσερβοποιημένου καλαμαριού περιείχαν πολύ χαμηλότερα επίπεδα από το ωμό δείχνοντας ακριβώς αυτή την μετανάστευση κατά την διάρκεια της επεξεργασίας.
- ▶ Ο χαλκός –μαζί με το κάδμιο- ήταν ο περισσότερο επιρρεπής στην μετανάστευση από τα εντόσθια στο εδώδιμο μέρος (μανδύας) του κονσερβοποιημένου καλαμαριού απ' ό,τι ο ψευδάργυρος. Η αύξηση μάλιστα του περιεχόμενου χαλκού στον μανδύα έφτασε το 163% (4.3 έως 6.7 mg/kg φρέσκου ιστού και 11-22 mg/kg κονσερβοποιημένου ιστού), επιβεβαιώνοντας μια προγενέστερη μελέτη (1989) **(46)** του ίδιου ερευνητή, όπου διαπιστώθηκε η τάση αυτή και στο καλαμάρι *Loligo patagonica* με την συγκέντρωση του χαλκού στον μανδύα να έχει αυξηθεί κατά 323%.
- ▶ Η μετανάστευση του ψευδαργύρου από τα εντόσθια στο μανδύα ήταν σχετικά μικρότερη, της τάξης του 76% (17±2 mg/kg φρέσκου ιστού και 22±3 - 41±7 mg/kg κονσερβοποιημένου ιστού), επιβεβαιώνοντας και εδώ μια ανάλογη τάση (58%) στο καλαμάρι *Loligo patagonica* **(46)**. Αυτό οφείλεται στο ότι τα εντόσθια και γενικά ο πεπτικός σωλήνας περιέχουν μικρότερη ποσότητα ψευδαργύρου απ' ό,τι σε χαλκό.

- ▶ Μια άλλη πιθανή πηγή μόλυνσης του εδώδιμου μέρους του καλαμαριού με χαλκό ή με ψευδάργυρο κυρίως θα μπορούσε να θεωρηθεί και το μελάνι του, σύμφωνα πάλι με προγενέστερη μελέτη του ίδιου ερευνητή (1988)(50a).

Οι Martin and Flegal (1975), επεσήμαναν επίσης ότι η επαναλαμβανόμενη διαδικασία παγώματος-ξεπαγώματος κατά την διάρκεια της συντήρησης του καλαμαριού *Loligo opalescens*, επιτρέπει στον χαλκό να μεταναστεύσει στον μανδύα του όπως και όταν δεν καταψυχθεί αμέσως μόλις αλιευτεί(43).

Ζητήματα ασφάλειας της δημόσιας υγείας τίθενται πιθανόν στις περιπτώσεις εκείνες όπου το καλαμάρι χρησιμοποιείται συχνά μαζί με τα εντόσθιά του, είτε για παρασκευή διαφόρων σαλτσών όπως η σάλτσα σόγιας στην Κορέα, είτε κατά την κονσερβοποίηση.(42) Πέραν της αναγκαιότητας να μην διαιωνίζεται το πρόβλημα της μόλυνσης του υδρόβιου περιβάλλοντος, είναι σκόπιμο να ληφθούν μακροπρόθεσμα και βραχυπρόθεσμα μέτρα για ασφαλή κατανάλωση:

- Λόγω της βιοσυσσώρευσης βαρέων μετάλλων που παρουσιάζουν, πρέπει να εντατικοποιηθούν οι έρευνες για τα καλαμάρια και για τα άλλα κεφαλόποδα από την σκοπιά της αξιολόγησης τους ως ασφαλή ή μη τρόφιμα και υπό ποιες προϋποθέσεις ώστε να καθοριστεί επίσημα το επιτρεπόμενο και ασφαλές όριο κατανάλωσης αυτών και του περιεχόμενου χαλκού, ψευδαργύρου και άλλων μετάλλων. (42)
- Να προληφθούν επιπλέον σοβαρά προβλήματα, αν στο μέλλον αναπτυχθούν προϊόντα (για τροφή ή λίπασμα) που θα βασίζονται στο συκώτι των καλαμαριών.(42) Στην περίπτωση δε αυτή, μπορούν να απομακρυνθούν τα μέταλλα μέσω όξινης διύλισης με ηλεκτροεναπόθεση (acid leaching-electrodeposition). Συγκεκριμένα για να διυλιστεί ο Zn πρέπει το pH του διαλύματος διύλισης να είναι ≤ 2 , ενώ για τον Cu < 3 σύμφωνα με τους ερευνητές Wakasugi Motoomi et al (2002). (85)
- Να δοθεί η δέουσα προσοχή και τήρηση από όλους όσους ασχολούνται με την αλιεία και επεξεργασία των καλαμαριών και γενικά των κεφαλόποδων, για την άμεση, ταχύτατη και συνεχόμενη ψύξη τους από την στιγμή της αλίευσής τους στις ιδανικές θερμοκρασίες καθώς και της αφαίρεσης των εντοσθίων τους πριν επεξεργαστούν πχ για κονσερβοποίηση και για οποιαδήποτε άλλη διαθέσιμη καταναλώσιμη μορφή, πρακτική που ακολουθείται παραδοσιακά σε μερικές χώρες της Άπω Ανατολής όπως η Ταϊλάνδη. (50)

8

Ε΄ ΜΕΡΟΣ

8.1 ~ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΤΡΟΦΙΜΑ

8.1.1 Δειγματοληψία - Ομογενοποίηση

Πριν από την εφαρμογή της κατάλληλης αναλυτικής μεθόδου, το τρόφιμο υφίσταται ορισμένες απαραίτητες προκατεργασίες. Αυτή, από την οποία εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό η επιτυχία και αξιοπιστία της χημικής ανάλυσης, είναι η δειγματοληψία. Ο βασικός της σκοπός είναι να ληφθεί από το προς εξέταση μεγαλοδείγμα, το πιο αντιπροσωπευτικό (ως προς τη σύσταση) δείγμα προς ανάλυση. Η σωστή δειγματοληψία και ο τρόπος που θα γίνει εξαρτάται από το αν το δείγμα έχει την ίδια σύσταση και τις ίδιες ιδιότητες σε όλη του την μάζα δηλαδή αν είναι ομογενές (πχ γάλα, λάδια) ή ετερογενές. Γι' αυτό το λόγο, το τελευταίο υποβάλλεται πάντα σε ομογενοποίηση.

Μετά την δειγματοληψία, ζυγίζεται κατάλληλη ποσότητα δείγματος η οποία υποβάλλεται σε διαδικασία διαλυτοποίησης για να παρασκευαστεί το άγνωστο διάλυμα. Η διαδικασία διαλυτοποίησης που θα ακολουθηθεί εξαρτάται από το είδος του προσδιοριζόμενου συστατικού. Για τον προσδιορισμό μόνο ανόργανων συστατικών όπως τα μέταλλα και τα ιχνοστοιχεία επιλέγεται η διαδικασία ξηρής ή υγρής πέψης του δείγματος. **(86)**

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η υγρή πέψη.

8.1.2 Υγρή πέψη (Wet Digestion)

Ο όρος υγρή πέψη περιλαμβάνει όλες εκείνες τις μεθόδους με τις οποίες καταστρέφονται οι οργανικές και άλλες ύλες του δείγματος (εκτός των μετάλλων) με την χρήση διαλύματος οξέος (HNO_3 ή H_2SO_4) ή μίγματος οξέων και προσθήκη οξειδωτικού όπως το H_2O_2 . Πραγματοποιείται κυρίως σε ειδικές συσκευές, τους χωνευτές μικροκυμάτων όπου το δείγμα και το οξύ (ή οξέα) τοποθετούνται σε αυτόκλειστες φιάλες (οβίδες) από τεφλόν (TFH), όπου εν συνεχεία θερμαίνονται υπό πίεση, με την βοήθεια μικροκυμάτων (Microwave Digestion). **(41,86)**

Αυτός ο συνδυασμός (υγρή πέψη με τη βοήθεια μικροκυμάτων) επιτρέπει να γίνεται η διαλυτοποίηση :

- Με λήψη μικρής ποσότητας δείγματος και αντίστοιχα μικρές ποσότητες ισχυρών οξέων.
- Με μεγαλύτερη ταχύτητα ώστε να αποφευχθεί ή μερική ή και ολική ορισμένες φορές απώλεια πτητικών ενώσεων όπως τα υδραλογόνα, το βορικό οξύ και το θείο.
- Με ασφάλεια αφού ο χωνευτής μικροκυμάτων διαθέτει γενικώς :
 - ▶ Σύστημα ασφαλείας ώστε να διακόπτεται αυτόματα η εκπομπή μικροκυμάτων όταν η πόρτα δεν είναι καλά κλεισμένη ή ανοίγει κατά την διάρκεια της λειτουργίας του ή τέλος όταν ανιχνεύσει διαρροή σε δοχείο δείγματος.
 - ▶ Κοιλότητα μικροκυμάτων από ανοξειδωτο χάλυβα που έχει επιστρωθεί με κατάλληλο υλικό PTFE (PFA) ανθεκτικό στην χρήση οξέων και οργανικών διαλυτών.
 - ▶ Σύστημα απαγωγής αερίων του οποίου η επιφάνεια είναι κατασκευασμένη από υλικά επίσης ανθεκτικά σε διάβρωση από οξέα και οργανικούς διαλύτες.

Επιπλέον οι οβίδες είναι ανθεκτικές σε εφαρμογή μέγιστης πίεσης έως 7bar και θέρμανσης έως 200°C. Το πλαστικό υλικό υψηλής καθαρότητας (Teflon) από το οποίο είναι κατασκευασμένες είναι κατάλληλο για χρήση διαλυμάτων ισχυρών οξέων και οργανικών διαλυτών, ενώ είναι εξασφαλισμένο το ασφαλές κλείσιμό τους (εφόσον γίνει σωστά) καθώς και η δυνατότητα εκτόνωσης της πίεσης όταν ξεπεράσει το όριο ασφαλείας.

Μετά το πέρας της διαδικασίας, το διαυγές διάλυμα του δείγματος που προκύπτει αραιώνεται με απεσταγμένο νερό σε ογκομετρική φιάλη κατάλληλου όγκου (ανάλογα με την αναμενόμενη περιεκτικότητά του) ώστε να μετατραπεί στο τελικό άγνωστο διάλυμα. **(86)**

8.1.2.1 Δράση οξέων

Η δράση των οξέων στην διαλυτοποίηση των μετάλλων είναι στην ουσία μια οξειδοαναγωγική αντίδραση κατά την οποία το μέταλλο οξειδώνεται προς κατιόν και το υδρογόνο ανάγεται προ στοιχειακό Η το οποίο εκλύεται. Με αυτόν τον τρόπο διαλυτοποιούνται μόνο τα στοιχεία που είναι ηλεκτροθετικότερα από το υδρογόνο, σύμφωνα με το τυπικό δυναμικό οξειδοαναγωγής. Η διαλυτοποίηση ενώσεων των μετάλλων που βρίσκονται μέσα σε υλικά οργανικής φύσης είναι συνδυασμός αντιδράσεων εξουδετέρωσης και οξειδοαναγωγής για την οξείδωση της οργανικής ύλης. **(87)**

8.1.2.2 Διαλυτοποίηση με νιτρικό οξύ (HNO_3) και υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2)

Το νιτρικό οξύ διαλύεται στο νερό πλήρως, οξειδώνει σχεδόν όλα τα μέταλλα εκτός των ευγενών, είναι ισχυρό οξύ και οξειδωτικό μέσο. Χρησιμοποιείται για την διαλυτοποίηση ανόργανων και οργανικών δειγμάτων αν και τις περισσότερες φορές η αποσύνθεση της οργανικής ύλης δεν είναι ικανοποιητική. Διαλύει επίσης αρκετά ανθρακικά και θειικά άλατα καθώς και τα περισσότερα θειούχα και φωσφορικά.

Τα νιτρικά άλατα των μετάλλων είναι ευδιάλυτα στο νερό και χρησιμοποιούνται για την παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων. Στο εμπόριο το πυκνό νιτρικό οξύ περιέχει 65-69% HNO_3 . Στο ατμίζον νιτρικό οξύ η περιεκτικότητά του είναι >69%. Συγκεκριμένα όταν η περιέχει >97,5% HNO_3 ονομάζεται λευκό νιτρικό οξύ ενώ αντίστοιχα το ερυθρό ατμίζον περιέχει >86% HNO_3 καθώς και 6-15% οξείδια του αζώτου. Το υπερβολικά συμπυκνωμένο νιτρικό οξύ είναι ασταθές γι' αυτό αποσυντίθεται κάτω από την επίδραση του φωτός και θέρμανσης δίνοντας O_3 , H_2O και HNO_2 . Το τελευταίο ευθύνεται για το χρωματισμό των διαλυμάτων του οξέος.

Το H_2O_2 είναι ισχυρό οξειδωτικό μέσο και ο ρόλος του στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής εξαρτάται από την σχετική ισχύ του οξειδωτικού ή αναγωγικού μέσου με το οποίο αντιδρά, καθώς επίσης και από το pH του διαλύματος. **(87,88)**

8.1.3 Αναλυτική μέθοδος

8.1.3.1 Γενικά

Ο ποσοτικός προσδιορισμός ενός συστατικού με βάση τη μέτρηση μιας φυσικής ιδιότητας η οποία εμφανίζει θετική συσχέτιση με την συγκέντρωση του προσδιοριζόμενου συστατικού γίνεται με την βοήθεια των μεθόδων ενόργανης ανάλυσης (δηλ. με την βοήθεια επιστημονικών οργάνων). Από αυτές, οι σημαντικότερες είναι οι «οπτικές» μέθοδοι που βασίζονται στη μέτρηση της απορροφούμενης ή εκπεμπόμενης ακτινοβολίας και περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων και την ατομική φασματοσκοπία.

Τα τρία είδη της οποίας είναι :

- Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης
- Η φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής
- Η φασματοσκοπία ατομικού φθορισμού. **(86)**

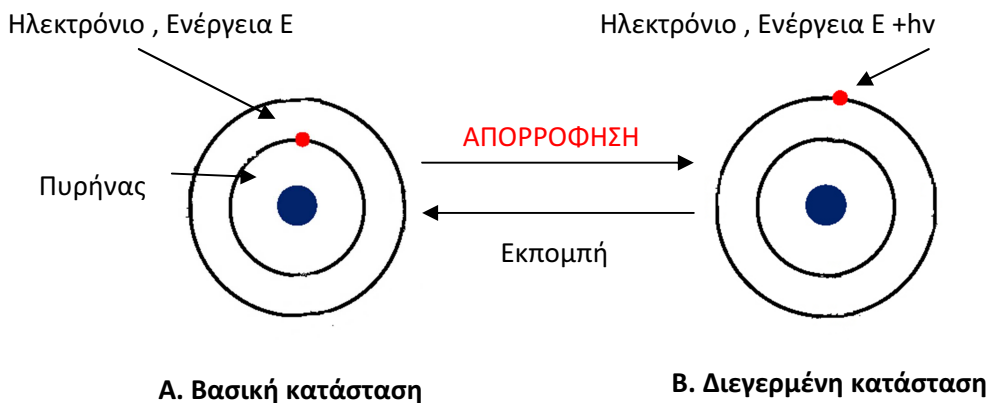
Χαρακτηρίζονται από υψηλή ευαισθησία, μεγάλη ταχύτητα και ευκολία στην ανάλυση, κατέχοντας δίκαια τις πρώτες θέσεις των κυριότερων αναλυτικών τεχνικών για συγκεντρώσεις της τάξης των ppm (mg/kg ή mg/lit ή $\mu\text{g/g}$) και των ppb ($\mu\text{g/kg}$ ή $\mu\text{g/lit}$).

Η αρχή των ατομικών φασματοσκοπικών μεθόδων σε γενικές γραμμές περιλαμβάνει την ατομοποίηση του δείγματος σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες και τον

προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ατόμων με μέτρηση της απορρόφησης, της εκπομπής ή του φθορισμού στο χαρακτηριστικό μήκος κύματος του κάθε στοιχείου. **(88)**

Η λειτουργία τους επομένως βασίζεται στην εξής ιδιότητα που εμφανίζουν τα άτομα των μετάλλων : Τα ελεύθερα μεταλλικά άτομα που δημιουργούνται κατά την φάση της ατομοποίησης διαλυμάτων μεταλλοκατιόντων, μπορούν να διεγερθούν όταν ηλεκτρόνιο της εξωτερικής στοιβάδας απορροφήσει ποσό ενέργειας κατάλληλης έντασης και προωθηθεί σε μια ανώτερη νέα ηλεκτρονική στοιβάδα. Λόγω της αστάθειας της νέας κατάστασης, το ηλεκτρόνιο επανέρχεται άμεσα και αυθόρμητα στην αρχική του τροχιακή θέση (βασική κατάσταση) εκπέμποντας την απορροφούμενη ενέργεια. **(86)** (βλ σχήμα 8-1)

Καθώς κάθε στοιχείο έχει μια μοναδική ηλεκτρονική δομή, το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας (άρα και της απορροφούμενης) είναι χαρακτηριστικό για το κάθε ένα. **(88)**



Σχήμα 8-1 Ιδιότητα στην οποία στηρίζεται η λειτουργία της Ατομικής απορρόφησης & εκπομπής

8.1.3.2 Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy - AAS)

Η ASS αναπτύχθηκε από τον Walsh**(41)** και χρησιμοποιείται ευρέως για την ανίχνευση και ποσοτικό προσδιορισμό σε περισσότερα από 60 μέταλλα και μεταλλοειδή, γιατί παρουσιάζει συγχρόνως καλή ευαισθησία, ιδιαίτερη ακρίβεια και επαναληψιμότητα. Τα μειονεκτήματα της μεθόδου πέρα από το υψηλό κόστος του απαιτούμενου οργάνου είναι η αδυναμία ταυτόχρονου προσδιορισμού πολλών στοιχείων και η χρονοβόρα και επίφοβη προς επιμόλυνση προκατεργασία των δειγμάτων λόγω της χρήσης πολλών αντιδραστηρίων καθ' όλη τη διαδικασία.**(86)** Παρόλα αυτά βρίσκει πολυάριθμες εφαρμογές σε διάφορους τομείς**(88)** :

- Στον περιβαλλοντικό έλεγχο (πχ ανάλυση πόσιμου νερού).
- Στον έλεγχο τροφίμων (όπως στην παρούσα εργασία στα καλαμάρια).
- Στην ανάλυση βιομηχανικών προϊόντων (πχ χρώματος, γυαλί, τσιμέντο, χημικά προϊόντα).
- Στην γεωλογία (πχ ανάλυση ορυκτών).
- Στην πετροχημεία (πχ για ανάλυση προϊόντων πετρελαίου).
- Στην μεταλλουργία (πχ για ανάλυση χάλυβα).
- Στην γεωργία (πχ για ανάλυση εδάφους) καθώς και
- Στην βιομηχανία, αρχαιολογία και τοξικολογία.

Βασίζεται στην μέτρηση της απορρόφησης ακτινοβολίας χαρακτηριστικού μήκους ενέργειας από ελεύθερα ουδέτερα άτομα ενός στοιχείου που βρίσκονται στη βασική κατάσταση. Κατά συνέπεια η αρχή στην οποία βασίζεται η μέθοδος είναι ότι κάθε χημικό στοιχείο σε ελεύθερη ατομική κατάσταση απορροφά μόνο την ακτινοβολία που το ίδιο

εκπέμπει. Αυτό σημαίνει ότι αν σε μια σταθερή μονοχρωματική δέσμη (από μονοχρωματική πηγή πχ κοίλη καθοδική λυχνία) παρεμβληθούν ατμοί που προέρχονται από εξαέρωση του υπό ανάλυση δείγματος μεταλλοκατιόντος και υπάρξει ελάττωση της έντασης αυτής τότε στο δείγμα που εξατμίστηκε υπάρχει το στοιχείο από το οποίο έχει κατασκευαστεί η κάθοδος της λυχνίας. Το στοιχείο αυτό περιέχεται σε ποσότητα ανάλογη της ελάττωσης της μονοχρωματικής δέσμης. **(41)** Η απορρόφηση A επομένως ακολουθεί το **νόμο του Beer** :

$$A = -\log T = (\epsilon \cdot d) \cdot c$$

Όπου :

T = διαπερατότητα (Ι διαλύματος / Ι διαλύτη)

ϵ = μοριακός συντελεστής απόσβεσης

d = πάχος στοιβάδας διαλύματος (πλάτος κυψελίδας*) ή το μήκος της διαδρομής της ακτινοβολίας

c = συγκέντρωση του διαλύματος (moles/lit) **(41)**

[*ως κυψελίδα μπορεί να θεωρηθεί ο χώρος της φλόγας **(89)**]

Με βάση την τεχνική που χρησιμοποιείται στα στάδια της ατομοποίησης, η AAS διακρίνεται σε :

- ▶ Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (Flame-AAS = FAAS).
- ▶ Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη (Graphite Furnace-AAS = GFAAS).
- ▶ Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης ψυχρού ατμού (Cold Vapor-AAS = CVAAS) για τον Hg.

με την κάθε μία να διαφέρει ως προς το μέγεθος της ευαισθησίας της και το είδος των παρεμποδίσεων **(88)**.

Επισημαίνεται ότι παρόλο που η μέθοδος FAAS δεν υπερτερεί απέναντι στην GFAAS –τόσο για την απώλεια δείγματος, όσο και για τον μικρό χρόνο παραμονής των ατόμων στην διαδρομή της φωτεινής δέσμης **(88)**- εντούτοις χαρακτηρίζεται από μια σχετικά καλή ευαισθησία, μεγάλη ταχύτητα και ευκολία στην ανάλυση. **(88)**

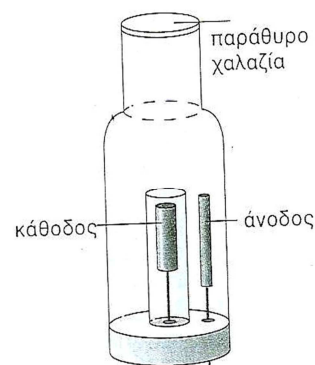
Για την υλοποίηση της παρούσας πτυχιακής επιλέχθηκε η FAAS.

8.1.3.3 Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (FAAS)

8.1.3.3.1 Οργανολογία

Η οργανολογία του φασματοφωτόμετρου Ατομικής Απορρόφησης με την βοήθεια του οποίου πραγματοποιείται η μέθοδος της Ατομικής Απορρόφησης με φλόγα (F-AAS) περιλαμβάνει τα εξής μέρη **(89)**:

➤ **ΚΟΙΛΗ ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΛΥΧΝΙΑ (HOLLOW CATHODE LAMP = HCL) ή ΛΥΧΝΙΑ ΕΚΚΕΝΩΣΗΣ ΧΩΡΙΣ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ (EDL)**. Η πρώτη λυχνία αποτελείται από γυάλινο κύλινδρο γεμισμένο με ευγενές αέριο, στον οποίο έχουν προσαρμοσθεί με σύντηξη η άνοδος και η κάθοδος. Η κάθοδος κατασκευάζεται από το προσδιοριζόμενο μέταλλο ή είναι γεμισμένη με αυτό και προστατεύεται από γυάλινο περίβλημα. Έτσι μέσω της λυχνίας εκπέμπεται ακτινοβολία χαρακτηριστικού μήκους κύματος με το εξεταζόμενο μέταλλο (εκλεκτικότητα). Η λυχνία (EDL) υπερτερεί έναντι της άλλης λόγω της μεγαλύτερης διάρκειας ζωής και εντονότερης εκπομπής της

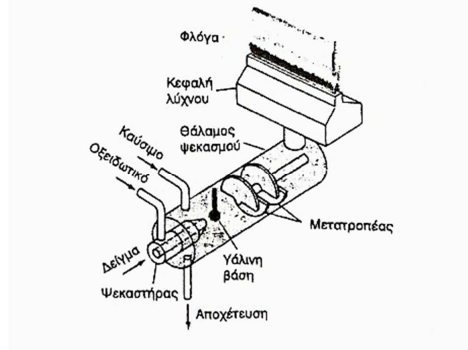


Εικόνα 8-1 Κοίλη καθοδική λυχνία **(89)**

ακτινοβολίας με αποτέλεσμα την μεγαλύτερη ευαισθησία και ακρίβεια στον προσδιορισμό. **(86,89)**

➤ **ΣΥΣΤΗΜΑ ΑΤΟΜΟΠΟΙΗΣΗΣ ή ΑΤΟΜΟΠΟΙΗΤΗΣ (ΑΤΟΜΙΖΕΡ) : ΚΑΥΣΤΗΡΑΣ ΜΕ ΘΑΛΑΜΟ (ή αλλιώς ΛΥΧΝΟ) ΠΡΟΑΝΑΜΙΞΗΣ.**

Στα περισσότερα φασματοφωτόμετρα Ατομικής Απορρόφησης με φλόγα χρησιμοποιείται ο λύχνος προανάμειξης (όπως αυτός στην εικόνα 8-2) στον οποίο το δείγμα, το οξειδωτικό και καύσιμο αέριο αναμιγνύονται και με σταθερή ταχύτητα κατευθύνονται προς την φλόγα με την μορφή μικρών σταγονιδίων (αερόλυμα). Η φλόγα εξέρχεται συνήθως μέσω καυστήρα σχισμής με μήκος 10cm και πλέον. **(88)**



Εικόνα 8-2 Λύχνος προανάμειξης (88)

➤ **ΟΠΤΙΚΟ ΤΜΗΜΑ:**

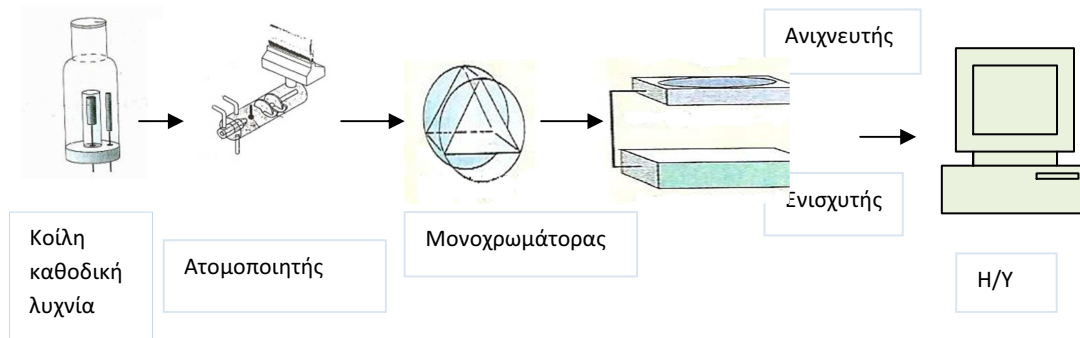
1.1 Μονοχρωμάτορας. Είναι συνήθως διάταξη με φράγματα περίθλασης και λειτουργεί ως φίλτρο για τις ακτινοβολίες που δεν προέρχονται από το υπό ανάλυση μέταλλο. Γι' αυτό το φασματικό εύρος σχισμής του είναι 0,2nm. **(89)**

1.2 Ανιχνευτής & Ενισχυτής (=Φωτοπολλαπλασιαστής). Χρησιμοποιείται για την μετατροπή της ακτινοβολίας σε ηλεκτρικό σήμα και παράλληλα για την ενίσχυση αυτού του σήματος. **(88)**

1.3 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΑΤΑΓΡΑΦΗΣ. Είναι ηλεκτρονικός υπολογιστής με κατάλληλο λογισμικό, ώστε να είναι δυνατή η ρύθμιση του οργάνου καθώς και η καταγραφή και επεξεργασία των αποτελεσμάτων. **(87)**

Αυτά αποτελούν γενικά την βασική οργανολογία ενός φασματοφωτόμετρου AAS. Επισημαίνεται ότι το σύστημα ατομοποίησης είναι διαφορετικό για τις άλλες δύο μεθόδους της AAS.

Η διάταξη της συσκευής δίνεται παραστατικά στην επόμενη εικόνα.



Εικόνα 8-3 Τυπική διάταξη φασματοφωτόμετρου για FAAS (89)

Τέλος, αναφέρεται ότι τα φασματοφωτόμετρα Ατομικής Απορρόφησης διακρίνονται σε απλής και διπλής δέσμης, με τα δεύτερα να υπερτερούν γενικά έναντι των πρώτων. **(86)**

8.1.3.3.2 Περιγραφή μεθόδου FASS

Το υγρό δείγμα προς ανάλυση αναρροφάται, σε ποσότητα της τάξης των ml, στον ψεκαστήρα (nebulizer) (βλέπε εικόνα 7-2) με ταχεία ροή οξειδωτικού αερίου (συνήθως αέρα) και μετατρέπεται σε λεπτής υφής νέφος στην έξοδό του. Το νέφος κατευθύνεται με μεγάλη ταχύτητα σε διάταξη, στην οποία τα σταγονίδια διασπώνται σε ακόμη μικρότερα σωματίδια. Η όλη διεργασία αποτελεί τον ψεκασμό. **(88)**

Στην συνέχεια το νέφος του δείγματος, το οξειδωτικό και το καύσιμο αέριο διέρχονται από μια σειρά εμποδίων που έχουν ως αποτέλεσμα την ανάμειξη και τη δέσμευση των σταγόνων μεγαλύτερου μεγέθους. Το υγρό που συγκεντρώνεται στον πυθμένα του θαλάμου ψεκασμού απομακρύνεται στην αποχέτευση. Έτσι ένα νέφος που περιέχει 10% του αρχικού δείγματος φθάνει στην φλόγα. **(88)** Τα σταγονίδια πρέπει να έχουν όσο το δυνατόν μικρότερο μέγεθος και να είναι ομοιόμορφα. **(89)**

Επισημαίνεται ότι παρόλο που η απόδοση αυτού του τύπου ψεκαστήρα είναι σαφώς μικρότερη, εντούτοις θεωρείται αξιόπιστος όσον αφορά την αναπαραγωγιμότητα και την ομοιομορφία λειτουργίας. **(89)**

Στον πίνακα 8-1 δίνονται αέρια, καύσιμα και οξειδωτικά, που συνήθως χρησιμοποιούνται στην FASS, καθώς επίσης και οι μέγιστες θερμοκρασίες που επιτυγχάνουν. **(88)**

Πίνακας 8-1 Είδη καυσίμων και οξειδωτικών αερίων με τις μέγιστες θερμοκρασίες **(88)**

Αέριο καύσης	Οξειδωτικό αέριο	Θερμοκρασία (Κ)
Ακετυλένιο	Αέρας	2400-2700
Ακετυλένιο	N ₂ O *	2900-3100
Ακετυλένιο	Οξυγόνο	3300-3400
Υδρογόνο	Αέρας	2300-2400
Υδρογόνο	Οξυγόνο	2800-3000
Κυάνιο	Οξυγόνο	4800

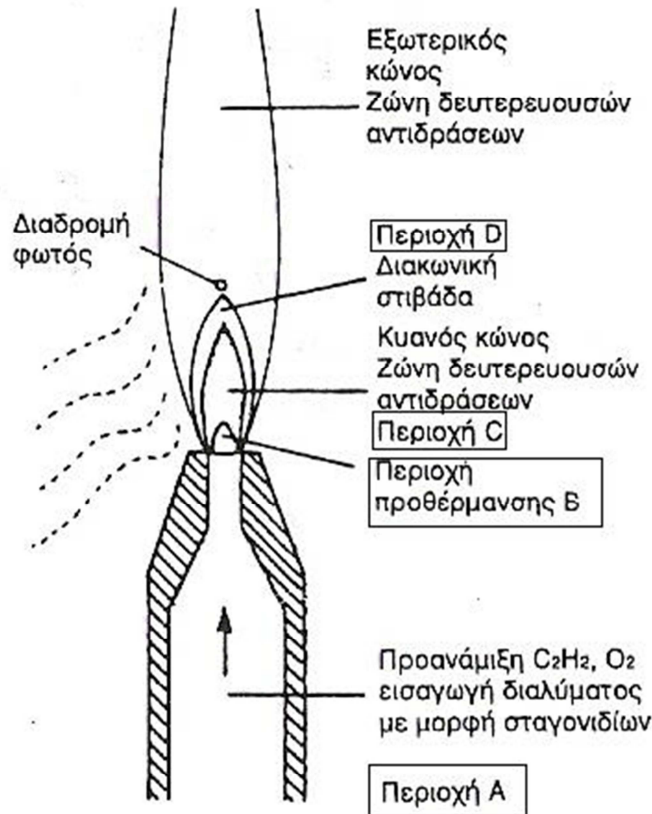
*Πρωτοξείδιο αζώτου **(89)**

Ιδιαίτερα κατάλληλος και συνήθως χρησιμοποιούμενος συνδυασμός είναι αυτός του ακετυλενίου-αέρα η ταχύτητα του οποίου είναι 1,6m/sec περίπου. **(89)** Για υψηλότερες θερμοκρασίες που απαιτούνται για την ατομοποίηση στοιχείων που σχηματίζουν σταθερά οξείδια (refractory elements) χρησιμοποιείται ο συνδυασμός ακετυλενίου - N₂O (αναγωγικές συνθήκες **(89)**). **(88)** Όταν το αέριο εισέρχεται στην προθερμασμένη περιοχή της κεφαλής του λύχνου, θερμαίνεται από την πρωταρχική ζώνη αντίδρασης (μπλε κώνος) (Εικόνα 8.4) Η καύση ολοκληρώνεται στον εξωτερικό κώνο, όπου αντλείται αέρας από το περιβάλλον μέσα στην φλόγα. Όταν τα σταγονίδια εισέρχονται στην φλόγα, εξατμίζεται το νερό και ακολούθως το εναπομείναν δείγμα εξατμίζεται και διασπάται σε άτομα. **(88)**

Επιγραμματικά οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα από τη στιγμή που φθάνει το δείγμα στην φλόγα είναι οι εξής **(88,89)** :

1. εξάτμιση του διαλύτη,
2. εξάχνωση(μετατροπή του στερεού σε αέρια κατάσταση) : στο αέριο ρεύμα μπορεί να παραμείνουν στερεά σωματίδια ως αερόλυμα.
3. διάσπαση των μορίων σε ουδέτερα άτομα ή ρίζες,
4. θερμική διέγερση μέρους των ουδέτερων ατόμων λόγω συγκρούσεων ή ιονισμός τους,
5. πιθανός σχηματισμός οξειδίων των μετάλλων που οδηγεί σε χημικές παρεμποδίσεις (βλ. επόμενο κεφάλαιο), αν δεν περιορισθούν οι δευτερογενείς αντιδράσεις* με αριστοποίηση της φλόγας

[* Δευτερογενείς αντιδράσεις είναι η εξάτμιση του διαλύτη και η εξάχνωση **(89)**]



Εικόνα 8-4 Σχηματική δομή μιας φλόγας (88)

Ένας ακόμη τρόπος αύξησης της ευαισθησίας της μεθόδου είναι η χρησιμοποίηση καυστήρων τύπου σχισμής ώστε η διαδρομή του φωτός μέσω της απορροφώσης ζώνης της φλόγας να είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερη, δεδομένου ότι η ακτινοβολία διατρέχει τη φλόγα κατά την διεύθυνση του επιμήκους άξονά της. (89)

Στην οπτική δέσμη του μονοχρωμάτορα ο χρόνος παραμονής είναι πολύ μικρός (10^{-3} sec) αν ληφθεί υπόψη ότι ο χρόνος που απαιτείται για ισορροπία σταθερής κατάστασης ατομοποίησης και μέτρησης της απορρόφησης είναι 10sec. (88)

Τέλος, μέσω του ανιχνευτού καταγράφεται το σήμα απορρόφησης ως μείωση της έντασης της πρωτογενούς ακτινοβολίας μετά από αντίστοιχη ενίσχυση και μετατροπή. (89)

Η κατασκευή καμπύλης αναφοράς γίνεται αυτόματα από τον Η/Υ του οργάνου, όταν πριν από την μέτρηση του άγνωστου διαλύματος, γίνει η ρύθμιση του 0,0 με το λευκό διάλυμα και μέτρηση 2 ή περισσότερων πρότυπων διαλυμάτων. (86)

8.1.3.3.3 Παρεμπόδισεις

Με τον όρο παρεμπόδιση ή παρεμβολή (interference) εννοείται κάθε αντίδραση που προκαλεί θετική ή αρνητική μεταβολή του σήματος (λαμβανόμενη μέτρηση όταν η συγκέντρωση του προσδιοριζόμενου συστατικού παραμένει αμετάβλητη. (86,87)

Τα κυριότερα είδη παρεμπόδισεων είναι:

- Φυσικές παρεμπόδισεις (ή αλλιώς παρεμπόδισεις λόγω εκνεφωτών). Ανάλογα με το εάν το δείγμα προς ανάλυση εμφανίζει υψηλή συγκέντρωση σε ανόργανα οξέα ή άλατα, υψηλό ιξώδες, πυκνότητα ή επιφανειακή τάση ή η επιφάνεια του εκνεφωτή είναι μεγάλη, είναι δυνατόν να παρατηρηθεί μη ομοιόμορφη εξαέρωση του

δείγματος. Απαιτείται οι ιδιότητες όλων των διαλυμάτων (προτύπων και αγνώστων) να είναι ίδιες και αμετάβλητες. **(86)**

- ▶ Φασματικές παρεμποδίσεις. Οι παρεμποδίσεις αυτές αναφέρονται στην αλληλοεπικάλυψη του σήματος του προσδιοριζόμενου συστατικού με σήματα άλλων διεγερμένων μορίων, ιόντων και ριζών ή με σήματα που οφείλονται στη φλόγα. Η επιλογή άλλου αναλυτικού μήκους μπορεί να δώσει λύση ειδάλλως εφαρμόζεται η τεχνική διόρθωσης υπόβαθρου σήματος (λυχνία τόξου δευτερίου ως πηγή συνεχούς ακτινοβολίας εκτός της κοίλης καθοδικής λυχνίας (89)). **(88)**
- ▶ Χημικές παρεμποδίσεις. Μπορούν να προκληθούν από οποιοδήποτε συστατικό του δείγματος, το οποίο ελαττώνει το ποσοστό ατομοποίησης του προσδιοριζόμενου συστατικού, με χημική αντίδραση. Συνιστάται η χρήση φλόγας είτε πλούσιας σε καύσιμο για ελάττωση ορισμένων οξειδωμένων ειδών είτε «φτωχής» δηλ. με περίσσεια οξειδωτικού για υψηλότερες θερμοκρασίες ώστε να περιοριστούν πολλά είδη των παρεμποδίσεων αυτών. Μια άλλη τεχνική που εφαρμόζεται στην GFAAS κυρίως, είναι εκείνη της τροποποίησης του υποστρώματος του δείγματος (matrix modification) όπου προστίθεται σε περίσσεια στο δείγμα, κατάλληλο αντιδραστήριο (matrix modifier). **(88)**
- ▶ Παρεμποδίσεις ιονισμού. Οφείλονται στον ιονισμό των ατόμων του προσδιοριζόμενου συστατικού, ο οποίος περιορίζει την συγκέντρωση των ουδέτερων ατόμων τόσο στη βασική όσο και στη διεγερμένη κατάσταση. Οι παρεμποδίσεις αυτές εμφανίζονται συνήθως στην ανάλυση αλκαλιμετάλλων. Η άρση τους παρατηρείται με την προσθήκη σε περίσσεια στοιχείου που ιονίζεται εύκολα όπως K, Cs, Sr τόσο στα άγνωστα διαλύματα όσο και στα πρότυπα. **(88)**

9.1 ~ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

9.1.1 Σκοπός

Σκοπός της παρούσας πτυχιακής εργασίας ήταν η ανίχνευση και ο ποσοτικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων (χαλκού και ψευδάργυρου) στα καλαμάρια, πριν και μετά την επεξεργασία τους στην κονσερβοποίηση, δεδομένου ότι η ευεργετική βιολογική επίδραση αυτών των μετάλλων εξαρτάται από την περιεκτικότητά τους στο τρόφιμο, αφού ως γνωστόν σε αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις είναι τοξικά.

9.1.2 Μεθοδολογία

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε ήταν :

- Δειγματοληψία
- Κατεργασία δειγμάτων (ομογενοποίηση, διαλυτοποίηση)
- Ανίχνευση και Ποσοτικός προσδιορισμός των μετάλλων
- Στατιστική επεξεργασία με το πρόγραμμα Excel (Microsoft Office, 2007)

9.1.2.1 Δειγματοληψία

Η προμήθεια της πρώτης ύλης έγινε από το εργοστάσιο «Κονσερβοποιία Β. Αιγαίου Α.Ε.» (ΚΟΝΒΑ) το οποίο την εισάγει σε κατεψυγμένη μορφή (-18°C).

Το σύνολο σχεδόν των δειγμάτων ήταν από την περιοχή της Καλιφόρνιας των Η.Π.Α.

Το μέγεθος των καλαμαριών κυμαινόταν από 10-20cm και σχεδόν όλα ανήκαν στο γένος *Loligo vulgaris*.

Σε κάθε περίπτωση η πρώτη ύλη πληρούσε τις προδιαγραφές ποιότητας που εφάρμοζε η ΚΟΝΒΑ.

ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Λήψη μεγαλοδείγματος – Συντήρηση : για κάθε παρτίδα εισαγόμενου προϊόντος (container) στη ΚΟΝΒΑ πάρθηκε δείγμα βάρους 2kg περίπου (=μεγαλοδείγμα), από ένα τυχαίο κατεψυγμένο «μπλοκ» των 10kg (σύνολο: 14 μεγαλοδείγματα). Κατόπιν μεταφέρθηκε με θερμοστατούμενο δοχείο στον καταψύκτη του τμήματος Τεχνολογίας Τροφίμων Α.Τ.Ε.Ι.Θ., όπου παρέμεινε στους -18°C μέχρι την επεξεργασία του.

Απόψυξη μεγαλοδείγματος : προκειμένου να επεξεργασθεί το κάθε κατεψυγμένο δείγμα έπρεπε να υποβληθεί σε απόψυξη, η οποία γινόταν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, έως ότου επιτευχθεί το λιώσιμο του πάγου και ο πλήρης διαχωρισμός του δείγματος.

Κατά τον διαχωρισμό των μεγαλοδειγμάτων σε 3 όσο το δυνατόν ομοίμορφα δείγματα νωπών καλαμαριών βάρους 250-400gr επιλέχθηκε και χαρακτηρίστηκε μόνο το ένα από αυτά ως «**ΝΩΠΟ**» (**N**). Κατόπιν, κλείστηκε αεροστεγώς σε σακουλάκι πολυαιθυλενίου για να διατηρηθεί στην κατάψυξη στους -18°C μέχρι την περαιτέρω επεξεργασία του (πολτοποίηση + πέψη).

Και στα τρία δείγματα πάντως δεν αφαιρέθηκαν τα εντόσθια από τα καλαμάρια.

Κονσερβοποίηση

Για την κονσερβοποίηση χρησιμοποιήθηκαν τα υπόλοιπα 2 δείγματα νωπών καλαμαριών. Η διαδικασία έγινε στο εργαστήριο με την ίδια μέθοδο παραγωγής που εφαρμόζεται στο εργοστάσιο, δηλαδή κονσέρβες καλαμαριού σε φυσικό χυμό (άλμη), βάρους 400gr (καθαρό βάρος 240gr). Επίσης τα κουτιά κονσέρβας ήταν τα ίδια που χρησιμοποιεί το συγκεκριμένο εργοστάσιο για την κονσερβοποίηση καλαμαριών.

1^ο στάδιο: Βράσιμο («ψήσιμο»)

Τποποθετήθηκαν τα δύο δείγματα σε δύο μεγάλες κατσαρόλες αντίστοιχα, που περιείχαν θερμό νερό βρύσης (90°C περίπου)

Διατηρήθηκαν για 12'-15' στους 85°C (ο έλεγχος και παρακολούθηση της θερμοκρασίας έγινε με υδραργυρικό θερμομέτρο καθ' όλη την διάρκεια της θέρμανσης).

Μετά το βράσιμο και τα 2 δείγματα αποστραγγίστηκαν και ζυγίστηκαν. Κατόπιν μόνο το ένα χαρακτηρίστηκε «**ΒΡΑΣΜΕΝΟ**» (B) και κλείστηκε αεροστεγώς σε σακουλάκι πολυαιθυλενίου. Διατηρήθηκε έτσι στην κατάψυξη (-18 °C) μέχρι την περαιτέρω επεξεργασία του (πολτοποίηση + πέψη).

2^ο στάδιο: Πλήρωση κονσερβών

Σε κάθε κουτί κονσέρβας τοποθετήθηκαν 240gr καθαρού βάρους βρασμένων καλαμαριών από το εναπομείναν τρίτο δείγμα. Αν όμως το βάρος του δείγματος αυτού ήταν λιγότερο από το απαιτούμενο, τότε γινόταν προσθήκη υλικού από το 2^ο δείγμα («**ΒΡΑΣΜΕΝΟ**»).

3^ο στάδιο: Προσθήκη άλμης και Σφράγισμα κονσερβών

Η κονσέρβα αφού συμπληρώθηκε με θερμό (75°C) διάλυμα άλμης (NaCl 4%) κλείστηκε στο ειδικό μηχάνημα.

4^ο στάδιο: Αποστείρωση

Έγινε σε ειδικό αποστειρωτήρα με ατμό υπό πίεση στους 121°C για 30' λεπτά. Ο συνεχής έλεγχος της θερμοκρασίας (119-121°C) στο ψυχρότερο σημείο της κονσέρβας, κατά την διάρκεια της αποστείρωσης γινόταν με τον αισθητήρα θερμοκρασίας του αποστειρωτήρα, ο οποίος με στεγανή διάταξη είχε τοποθετηθεί σε κατάλληλη οπή (δημιουργήθηκε πριν την πλήρωση της κονσέρβας) στο κέντρο του πλευρικού τοιχώματος του κουτιού. Συνήθως στον αποστειρωτήρα έμπαινε μόνο μία κονσέρβα αλλά σε κάποιες περιπτώσεις προστίθετο μία ή και δύο κονσέρβες για αποστείρωση όπως γίνεται και στην παραγωγή στο εργοστάσιο (σε κάθε παρτίδα κονσερβών η θερμοκρασία ελεγχόταν σε μία ή δύο από αυτές). Ο έλεγχος πίεσης του ατμού γινόταν με την βοήθεια της βάνας εκτόνωσης ατμού ώστε να διατηρείται η πίεση στα 1-1,2 bar.

5^ο στάδιο: Ψύξη κονσερβών

Μετά την συμπλήρωση 30' και την άμεση εκκένωση του ατμού ακολούθησε ταχεία ψύξη της κονσέρβας ή των κονσερβών με νερό έως ότου κατέβει η θερμοκρασία στους 35°C περίπου.

Οι κονσέρβες αφού παρέμειναν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, την επόμενη ημέρα έγινε αποστράγγιση και ζύγιση του βρώσιμου μέρους τους, το οποίο χαρακτηρίστηκε «**ΚΟΝΣΕΡΒΑ**» (K), κλείστηκε σε σακουλάκι πολυαιθυλενίου και διατηρήθηκε στην κατάψυξη (-18°C) μέχρι την περαιτέρω επεξεργασία του (πολτοποίηση και πέψη).

Από κάθε δείγμα καλαμαριού (παρτίδα) επομένως παρασκευάστηκε 1 κονσέρβα από την οποία πάρθηκαν 3 δείγματα που χαρακτηρίστηκαν «**ΝΩΠΟ**» (N), «**ΒΡΑΣΜΕΝΟ**» (B) και «**ΚΟΝΣΕΡΒΑ**» (K).

Συνολικά : 14 κονσέρβες → 14 δείγματα ως «**ΝΩΠΟ**»
14 δείγματα ως «**ΒΡΑΣΜΕΝΟ**»
14 δείγματα ως «**ΚΟΝΣΕΡΒΑ**».

9.1.2.2 Κατεργασία των δειγμάτων

9.1.2.2.1 Ομογενοποίηση

Τα σακουλάκια με τα κατεψυγμένα δείγματα «ΝΩΠΟ» (N), «ΒΡΑΣΜΕΝΟ» (B), «ΚΟΝΣΕΡΒΑ» (K), αποψύχθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και απομακρύνθηκε από κάθε καλαμάρι το εσωτερικό του όστρακο. Ύστερα πολτοποιήθηκαν και ομογενοποιήθηκαν (πούλπα) με την βοήθεια ενός μικρού πολτοποιητή τροφίμων (blender).

Για την λήψη ομογενούς (χωρίς μικροτεμάχια υλικού) και λεπτόρρευστης πούλπας στα δείγματα «ΒΡΑΣΜΕΝΟ» (B) και «ΚΟΝΣΕΡΒΑ» (K), προστέθηκε ανάλογη ζυγισμένη ποσότητα νερού.

9.1.2.2.2 Υγρή πέψη με την βοήθεια φούρνου μικροκυμάτων

ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

- ο Πυκνό διάλυμα νιτρικού οξέος (HNO_3) 65% του υψηλότερου βαθμού καθαρότητας (Supra pure) της εταιρείας Carlo Erba Reagents SpA (Rodano, Italy)
- ο Πυκνό διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) 30% χημικώς καθαρό.

ΟΡΓΑΝΑ

- ο Αναλυτικός ζυγός (4 δεκαδικά ψηφία)
- ο Συσσκευή χώνευσης δειγμάτων με μικροκύματα της εταιρείας QUESTRON, τύπος QWAVE 2000, με τα εξής χαρακτηριστικά :
 - Ολική ισχύς μικροκυμάτων 1000 Watt.
 - Αυτόματος έλεγχος της ισχύος σε σχέση με την ποσότητα του δείγματος.
 - Τοποθέτηση δοχείων δείγματος (αυτόκλειστες φιάλες από τεφλόν) σε ρότορα 12 θέσεων.
 - Εφαρμογή προγραμμάτων πολλαπλών βημάτων (προγραμματισμένες μέθοδοι) μέσω ηλεκτρονικού επεξεργαστή, που ελέγχει τη συσκευή.
- ο Συσσκευή υπερκάθαρου νερού SG Ultra Clear TWF UV του οίκου SG Wasseraufbereitung und Regenerierstation GmbH (Barsbüttel, Germany), για παραγωγή νερού υψηλής καθαρότητας και αγωγιμότητας 0,055 $\mu\text{S}/\text{cm}$

ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Για κάθε ένα δείγμα (N, B, K) της εκάστοτε κονσέρβας ζυγίστηκαν 3 μεταχειρίσεις βάρους των οποίων οι τιμές κυμαίνονταν μέχρι τα 0,5-0,6-0,7gr πούλπας αντίστοιχα, με την βοήθεια του αναλυτικού ζυγού.

Για κάθε μεταχείριση, στην φιάλη τεφλόν, της συσκευής χώνευσης με μικροκύματα, προστέθηκαν 12ml πυκνού διαλύματος HNO_3 και 2ml πυκνού διαλύματος H_2O_2 .

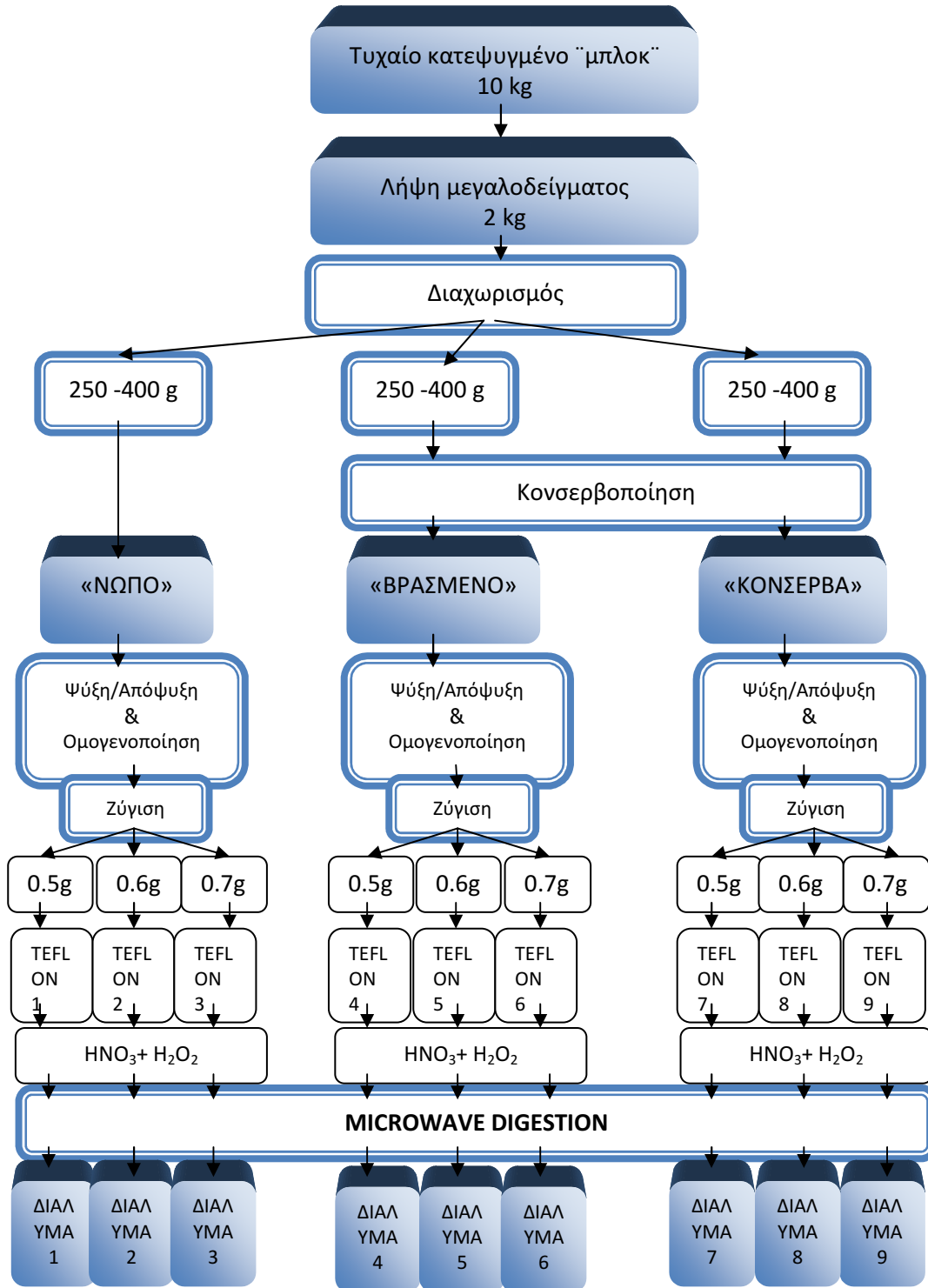
Η θέρμανση έγινε για 15' στο 50% της ισχύος του οργάνου.

Ακολούθησε ποσοτική μεταφορά του κάθε διαυγούς διαλύματος και αραιώση με υπερκάθαρο νερό σε ογκομετρική φιάλη των 50ml, εφόσον οι φιάλες τεφλόν είχαν έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Για κάθε κονσέρβα παρασκευάστηκαν 9 διαλύματα για ανάλυση, δηλαδή 3 διαλύματα για το «ΝΩΠΟ», 3 διαλύματα για το «ΒΡΑΣΜΕΝΟ» και 3 διαλύματα για το δείγμα «ΚΟΝΣΕΡΒΑ». (βλ.σχήμα 9-1)

Για κάθε κονσέρβα επίσης, παρασκευάστηκε επίσης και ένα λευκό διάλυμα (12 ml HNO_3 Supra, 2 ml H_2O_2).

Γενικά όλα τα γυάλινα σκεύη πριν χρησιμοποιηθούν είχαν καθαριστεί καλά με διάλυμα HNO_3 2% - οι ογκομετρικές φιάλες των προαναφερόμενων διαλυμάτων είχαν επιπλέον παραμείνει όλη την προηγούμενη νύκτα με διάλυμα HNO_3 2%- και ξεπλυθεί με άφθονο υπερκάθαρο νερό (αγωγιμότητας 0,055 $\mu\text{S}/\text{cm}$).



Σχήμα 9-1 Διάγραμμα ροής παρασκευής των δειγμάτων (N, B, K) μιας κονσέρβας και των 9 διαλυμάτων της (η παρασκευή του λευκού διαλύματος δεν απεικονίζεται εδώ)

9.1.2.3 Ανίχνευση και Ποσοτικός προσδιορισμός με την μέθοδο της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα (FAAS)

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης χαλκού και ψευδαργύρου στα άγνωστα διαλύματα χρησιμοποιήθηκαν :

ΟΡΓΑΝΑ

1. Φασματόμετρο Ατομικής Απορρόφησης (AAS) M Series-Solaar AA System του οίκου Thermo Electron Corporation (Cambridge, UK) με σύστημα φλόγας. Το όργανο συνδεόταν με Η/Υ, εφοδιασμένο με κατάλληλο λογισμικό (Solaar Series Software 2003) για τις ρυθμίσεις του οργάνου και καταγραφή των αποτελεσμάτων.
2. Χρησιμοποιήθηκε λάμπα κοίλης καθόδου (πολυστοιχειακή : Cu/Fe/Mn/Zn) των 10 Ma της εταιρείας Thermo Electron Corporation (Cambridge, UK).
3. Συσκευή υπερκάθαρου νερού SG Ultra Clear TWF UV του οίκου SG Wasseraufbereitung und Regenerierstation GmbH (Barsbüttel, Germany), για παραγωγή νερού υψηλής καθαρότητας και αγωγιμότητας 0,055 $\mu\text{S}/\text{cm}$

ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

1. Πρότυπο διάλυμα χαλκού (Cu) συγκέντρωσης $1000 \pm 2 \text{ mg Cu/L}$ [έγινε με διάλυση $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ σε HNO_3 0,5N] για ατομική απορρόφηση, της εταιρείας Panreac Quimica SA (Barcelona, Spain)
2. Πρότυπο διάλυμα ψευδαργύρου (Zn) συγκέντρωσης $1000 \pm 2 \text{ mg Zn/L}$ [έγινε με διάλυση $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ σε HNO_3 0,5N] για ατομική απορρόφηση, της εταιρείας Panreac Quimica SA (Barcelona, Spain)
3. Πυκνό διάλυμα νιτρικού οξέος (HNO_3) 65% του υψηλότερου βαθμού καθαρότητας (Supra pure) της εταιρείας Carlo Erba Reagents SpA (Rodano, Italy)

ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων

Τα πρότυπα διαλύματα τόσο για τον Cu όσο και για τον Zn ήταν των ιδίων συγκεντρώσεων (1, 3 και 5 mg/l), οπότε η διαδικασία παρασκευής τους με διαδοχικές αραιώσεις από το αντίστοιχο πυκνό πρότυπο διάλυμα, αφορά εξίσου και τα δύο μέταλλα.

- ▶ 10 ml διαλύματος 1000 mg Cu/l ή αντίστοιχα 1000 mg Zn/l , μεταφέρθηκαν σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml.
- ▶ Κατόπιν προστέθηκαν 30 ml διαλύματος HNO_3 0.2% v/v και η φιάλη συμπληρώθηκε μέχρις όγκου με υπερκάθαρο νερό. Προέκυψε έτσι διάλυμα συγκέντρωσης 100 mg/l .
- ▶ 5, 15 και 25 ml του τελευταίου διαλύματος, μεταφέρθηκαν διαδοχικά σε τρεις ογκομετρικές φιάλες των 500 ml.
- ▶ Στην συνέχεια προστέθηκαν 150 ml διαλύματος HNO_3 0.2% v/v σε κάθε φιάλη και οι φιάλες συμπληρώθηκαν μέχρις όγκου με υπερκάθαρο νερό. Έτσι παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα συγκεντρώσεων 1, 3 και 5 mg Cu/l καθώς και 1, 3 και 5 mg Zn/l .

Παρασκευή διαλύματος Blank

Μεταφέρθηκαν 30 ml διαλύματος νιτρικού οξέος (HNO_3) 0.2% v/v, σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml και συμπληρώθηκε μέχρις όγκου με υπερκάθαρο νερό.

Μέτρηση (αφορά και τα 2 μέταλλα)

Τοποθετήθηκε η ίδια λάμπα κοίλης καθόδου και για τα δύο μέταλλα , αφού ήταν πολυστοιχειακή η συγκεκριμένη, και στην συνέχεια επιλέχθηκε μέσω του Η/Υ η κατάλληλη μέθοδος, η σειρά της ανάλυσης και οι υπόλοιποι παράμετροι για τον προσδιορισμό του κάθε στοιχείου.

Ποσότητα διαδοχικά από το διάλυμα Blank, τα πρότυπα διαλύματα χαλκού ή αντίστοιχα του ψευδαργύρου, καθώς και από τα άγνωστα διαλύματα, αναρροφήθηκε μέσω

ειδικού σωλήνα στον ψεκαστήρα (εκνεφωτή) και μετατράπηκε σε νέφος, το οποίο αναμειχθηκε με ακετυλένιο (καύσιμο) και αέρα (οξειδωτικό μέσο), τα οποία παρήγαγαν φλόγα στον καυστήρα με την βοήθεια σπινθήρα. Στις παρούσες συνθήκες έλαβε χώρα η ατομοποίηση των μετάλλων στα άγνωστα διαλύματα.

Τα άτομα χαλκού ή του ψευδαργύρου αντίστοιχα, ήταν υπεύθυνα για την απορρόφηση της ακτινοβολίας από την λάμπα κοίλης καθόδου.

Το σήμα μεταφέρθηκε και κατεγράφη στον Η/Υ μέσω του κατάλληλου λογισμικού.

Λόγω της προσθήκης νερού στα δείγματα «ΒΡΑΣΜΕΝΟ» και «ΚΟΝΣΕΡΒΑ» κατά την ομογενοποίηση τους, ήταν απαραίτητο τα αντίστοιχα αποτελέσματα των αναλύσεων κατά τον προσδιορισμό του Cu και Zn που προέκυψαν, να επεξεργαστούν πρώτα μέσω κατάλληλων υπολογισμών, ώστε να αντιπροσωπεύσουν την πραγματική περιεκτικότητα των καλαμαριών (καθαρό βάρος) σε mg Cu/kg ή mg Zn/kg υγρού δείγματος αντίστοιχα.

Αναλυτικά:

1. Ο υπολογισμός του καθαρού βάρους των εκάστοτε μεταχειρίσεων βάρους στα αντίστοιχα δείγματα «B» και «K» έγινε με τον τύπο

$$(A * \Gamma) / B = \Delta$$

Όπου: A=βάρος πούλπας δείγματος (μόνο το καλαμάρι) σε g

B= βάρος πούλπας δείγματος με το νερό(αραιή* πούλπα) σε g

Γ= μεταχειρίσεις βάρους αραιής πούλπας σε g

Δ= καθαρό βάρος των μεταχειρίσεων (καλαμάρι) σε g

**η σημασία της λέξης αυτής στα νωπά δείγματα ή σε κάποιο δείγμα «B» ή «K» που δεν χρειάστηκε να προστεθεί νερό είναι διαφορετική*

2. Ο υπολογισμός της τελικής περιεκτικότητας του καλαμαριού σε mg Cu/kg ή mg Zn/kg υγρού δείγματος αντίστοιχα έγινε με τον εξής τύπο:

$$(50 * E) / \Delta = Z$$

Όπου :

E= συγκέντρωση του μετάλλου με βάση την απορρόφηση που καταγράφηκε κατά την διάρκεια των μετρήσεων στο όργανο (με την βοήθεια των καμπύλων αναφοράς-βλ επόμενο κεφάλαιο)

Δ= είτε το καθαρό βάρος των μεταχειρίσεων (καλαμάρι) των δειγμάτων «ΒΡΑΣΜΕΝΟ» και «ΚΟΝΣΕΡΒΑ» που προέκυψε, είτε των μεταχειρίσεων βάρους των «ΝΩΠΩΝ» δειγμάτων ως έχουν, σε g

Z= η περιεκτικότητα του καλαμαριού σε mg Cu/kg ή mg Zn/kg υγρού δείγματος αντίστοιχα

Ακολουθούν σχετικοί πίνακες, ένας για κάθε μέταλλο (Cu, Zn), με τα αποτελέσματα των προαναφερόμενων υπολογισμών στις μεταχειρίσεις βάρους και των 14 κονσερβών.

ΚΟΝΣΕΡΒΑ	ΔΕΙΓΜΑ	ΔΙΑΛΥΜΑ	Α		Β		Γ	Δ		Ε		Ζ
			ΒΑΡΟΣ ΠΟΥΛΠΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (ΚΑΛΑΜΑΡΙ) (g)	ΒΑΡΟΣ ΝΕΡΟΥ (g)	ΒΑΡΟΣ ΑΡΑΙΗΣ ΠΟΥΛΠΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (g)	ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ ΒΑΡΟΥΣ ΑΡΑΙΗΣ ΠΟΥΛΠΑΣ (g)	ΚΑΘΑΡΟ ΒΑΡΟΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΩΝ (ΚΑΛΑΜΑΡΙ) (g)	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΛΑΜΑΡΙΟΥ (mg Cu/kg υγρού βάρους)		
1 ^η	«ΝΩΠΟ»	11	-	-	-	0,4988	0,4988	0,018	0,4027	40,366		
		12	-	-	-	0,6387	0,6387	0,024	0,5361	41,968		
		13	-	-	-	0,7385	0,7385	0,026	0,5966	40,392		
	«ΒΡΑΣΜΕΝΟ»	14	100,1	98,5	198,6	0,5092	0,2566	0,007	0,1502	29,267		
		15	100,1	98,5	198,6	0,6071	0,3069	0,008	0,1749	28,587		
		16	100,1	98,5	198,6	0,7232	0,3645	0,010	0,2155	29,561		
	«ΚΟΝΣΕΡΒΑ»	17	181	-	-	0,5355	0,5355	0,017	0,3745	34,967		
		18	181	-	-	0,6105	0,6105	0,024	0,5423	44,414		
		19	181	-	-	0,7206	0,7206	0,066	1,4931	103,601		
2 ^η	«ΝΩΠΟ»	21	-	-	-	0,4765	0,4765	0,017	0,3818	40,062		
		22	-	-	-	0,5068	0,5068	0,019	0,4174	41,179		
		23	-	-	-	0,6413	0,6413	0,023	0,5260	41,010		
	«ΒΡΑΣΜΕΝΟ»	24	123	-	-	0,4900	0,4900	0,008	0,1759	17,948		
		25	123	-	-	0,5561	0,5561	0,008	0,1801	16,193		
		26	123	-	-	0,6271	0,6271	0,010	0,2112	16,839		
	«ΚΟΝΣΕΡΒΑ»	27	225	-	-	0,4974	0,4974	0,013	0,2951	29,664		
		28	225	-	-	0,5433	0,5433	0,015	0,3443	31,685		
		29	225	-	-	0,6445	0,6445	0,019	0,4177	32,404		

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ: Cu ΚΑΙ Zn ΣΕ ΚΟΝΣΕΡΒΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΚΑΛΑΜΑΡΙΑ

ΚΟΝΣΕΡΒΑ	ΔΕΙΓΜΑ	ΔΙΑΛΥΜΑ	Α		Β		Γ	Δ		Ε		Ζ
			ΒΑΡΟΣ ΠΟΥΛΠΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (ΚΑΛΑΜΑΡΙ) (g)	ΒΑΡΟΣ ΝΕΡΟΥ (g)	ΒΑΡΟΣ ΑΡΑΙΗΣ ΠΟΥΛΠΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (g)	ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ ΒΑΡΟΥΣ ΑΡΑΙΗΣ ΠΟΥΛΠΑΣ (g)	ΚΑΘΑΡΟ ΒΑΡΟΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΩΝ (ΚΑΛΑΜΑΡΙ) (g)	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΛΑΜΑΡΙΟΥ (mg Cu/kg υγρού βάρους)		
3 ⁿ	«ΝΩΠΟ»	31	-	-	-	0,4739	0,4739	0,018	0,4107	43,331		
		32	-	-	-	0,5816	0,5816	0,023	0,5189	44,609		
		33	-	-	-	0,6991	0,6991	0,026	0,5973	42,719		
	«ΒΡΑΣΜΕΝΟ»	34	112,42	99,63	212,05	0,4986	0,2643	0,008	0,1710	32,349		
		35	112,42	99,63	212,05	0,5346	0,2834	0,008	0,1691	29,834		
		36	112,42	99,63	212,05	0,6058	0,3211	0,009	0,1877	29,227		
	«ΚΟΝΣΕΡΒΑ»	37	103,25	108,45	211,7	0,4736	0,2309	0,010	0,2168	46,946		
		38	103,25	108,45	211,7	0,5849	0,2852	0,011	0,2428	42,566		
		39	103,25	108,45	211,7	0,6712	0,3273	0,014	0,3031	46,303		
4 ⁿ	«ΝΩΠΟ»	41	-	-	-	0,4410	0,4410	0,010	0,2233	25,317		
		42	-	-	-	0,4994	0,4994	0,012	0,2708	27,386		
		43	-	-	-	0,5541	0,5541	0,014	0,3043	27,458		
	«ΒΡΑΣΜΕΝΟ»	44	60,54	28,99	89,53	0,4376	0,2959	0,006	0,1358	22,946		
		45	60,54	28,99	89,53	0,5170	0,3495	0,008	0,1682	24,062		
		46	60,54	28,99	89,53	0,5666	0,3831	0,010	0,2118	27,642		
	«ΚΟΝΣΕΡΒΑ»	47	47,8	-	-	0,4477	0,4477	0,013	0,2896	32,343		
		48	47,8	-	-	0,5022	0,5022	0,016	0,3545	35,294		
		49	47,8	-	-	0,5481	0,5481	0,016	0,3528	32,183		

ΚΟΝΣΕΡΒΑ	ΔΕΙΓΜΑ	ΔΙΑΛΥΜΑ	Α		Β		Γ	Δ		Ε		Ζ
			ΒΑΡΟΣ ΠΟΥΛΠΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (ΚΑΛΑΜΑΡΙ) (g)	ΒΑΡΟΣ ΝΕΡΟΥ (g)	ΒΑΡΟΣ ΑΡΑΙΗΣ ΠΟΥΛΠΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (g)	ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ ΒΑΡΟΥΣ ΑΡΑΙΗΣ ΠΟΥΛΠΑΣ (g)	ΚΑΘΑΡΟ ΒΑΡΟΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΩΝ (ΚΑΛΑΜΑΡΙ) (g)	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΛΑΜΑΡΙΟΥ (mg Cu/kg υγρού βάρους)		
5 ^η	«ΝΩΠΟ»	51	-	-	-	0,4634	0,4634	0,016	0,3652	39,404		
		52	-	-	-	0,4907	0,4907	0,018	0,3918	39,922		
		53	-	-	-	0,5723	0,5723	0,021	0,4701	41,071		
	«ΒΡΑΣΜΕΝΟ»	54	138,7	48,72	187,42	0,4446	0,3290	0,008	0,1828	27,781		
		55	138,7	48,72	187,42	0,5023	0,3717	0,009	0,1932	25,988		
		56	138,7	48,72	187,42	0,5536	0,4096	0,010	0,2157	26,330		
	«ΚΟΝΣΕΡΒΑ»	57	250,05	49,3	299,35	0,4398	0,3673	0,011	0,2481	28,835		
		58	250,05	49,3	299,35	0,5146	0,4302	0,013	0,2872	33,379		
		59	250,05	49,3	299,35	0,5644	0,4714	0,015	0,3284	34,832		
6 ^η	«ΝΩΠΟ»	61	-	-	-	0,5608	0,5608	0,019	0,4351	38,792		
		62	-	-	-	0,6446	0,6446	0,021	0,4793	37,178		
		63	-	-	-	0,7169	0,7169	0,024	0,5284	36,853		
	«ΒΡΑΣΜΕΝΟ»	64	163,68	49,8	213,48	0,5915	0,4538	0,015	0,3289	36,238		
		65	163,68	49,8	213,48	0,6459	0,4952	0,017	0,3816	38,529		
		66	163,68	49,8	213,48	0,7425	0,5692	0,019	0,4314	37,895		
	«ΚΟΝΣΕΡΒΑ»	67	242,92	50,39	293,31	0,5462	0,4523	0,011	0,2529	27,975		
		68	242,92	50,39	293,31	0,6415	0,5312	0,015	0,3399	31,993		
		69	242,92	50,39	293,31	0,7144	0,5916	0,015	0,3439	29,065		

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ: Cu ΚΑΙ Zn ΣΕ ΚΟΝΣΕΡΒΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΚΑΛΑΜΑΡΙΑ

ΚΟΝΣΕΡΒΑ	ΔΕΙΓΜΑ	ΔΙΑΛΥΜΑ	Α		Β		Γ	Δ		Ε		Ζ
			ΒΑΡΟΣ ΠΟΥΛΠΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (ΚΑΛΑΜΑΡΙ) (g)	ΒΑΡΟΣ ΝΕΡΟΥ (g)	ΒΑΡΟΣ ΑΡΑΙΗΣ ΠΟΥΛΠΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (g)	ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ ΒΑΡΟΥΣ ΑΡΑΙΗΣ ΠΟΥΛΠΑΣ (g)	ΚΑΘΑΡΟ ΒΑΡΟΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΩΝ (ΚΑΛΑΜΑΡΙ) (g)	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΛΑΜΑΡΙΟΥ (mg Cu/kg υγρού βάρους)		
7 ⁿ	«ΝΩΠΟ»	71	-	-	-	0,5106	0,5106	0,016	0,3506	34,332		
		72	-	-	-	0,6273	0,6273	0,019	0,4247	33,851		
		73	-	-	-	0,7097	0,7097	0,022	0,5044	35,536		
	«ΒΡΑΣΜΕΝΟ»	74	205,56	-	-	0,5228	0,5228	0,007	0,1618	15,474		
		75	205,56	-	-	0,6412	0,6412	0,008	0,1806	14,082		
		76	205,56	-	-	0,7202	0,7202	0,011	0,2472	17,161		
	«ΚΟΝΣΕΡΒΑ»	77	238,54	49,52	288,06	0,5187	0,4295	0,011	0,2336	27,194		
		78	238,54	49,52	288,06	0,6079	0,5033	0,013	0,2918	28,988		
		79	238,54	49,52	288,06	0,7206	0,5967	0,015	0,3348	28,054		
8 ⁿ	«ΝΩΠΟ»	81	-	-	-	0,4650	0,4650	0,012	0,3998	42,989		
		82	-	-	-	0,5141	0,5141	0,013	0,4352	42,326		
		83	-	-	-	0,5491	0,5491	0,014	0,4657	47,423		
	«ΒΡΑΣΜΕΝΟ»	84	128,83	49,16	177,99	0,4750	0,3438	0,010	0,3318	48,254		
		85	128,83	49,16	177,99	0,5101	0,3692	0,012	0,3909	52,938		
		86	128,83	49,16	177,99	0,5539	0,4009	0,013	0,4330	54,003		
	«ΚΟΝΣΕΡΒΑ»	87	237,55	49,7	287,25	0,4460	0,3688	0,008	0,2814	38,150		
		88	237,55	49,7	287,25	0,5052	0,4177	0,009	0,3061	36,641		
		89	237,55	49,7	287,25	0,5564	0,4601	0,010	0,3537	38,457		

ΚΟΝΣΕΡΒΑ	ΔΕΙΓΜΑ	ΔΙΑΛΥΜΑ	Α		Β		Γ	Δ		Ε		Ζ
			ΒΑΡΟΣ ΠΟΥΛΠΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (ΚΑΛΑΜΑΡΙ) (g)	ΒΑΡΟΣ ΝΕΡΟΥ (g)	ΒΑΡΟΣ ΑΡΑΙΗΣ ΠΟΥΛΠΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (g)	ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ ΒΑΡΟΥΣ ΑΡΑΙΗΣ ΠΟΥΛΠΑΣ (g)	ΚΑΘΑΡΟ ΒΑΡΟΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΩΝ (ΚΑΛΑΜΑΡΙ) (g)	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΛΑΜΑΡΙΟΥ (mg Cu/kg υγρού βάρους)		
9 ⁿ	«ΝΩΠΟ»	91	-	-	-	0,4541	0,4541	0,011	0,3258	35,873		
		92	-	-	-	0,5101	0,5101	0,012	0,3663	35,904		
		93	-	-	-	0,5592	0,5592	0,014	0,4290	38,358		
	«ΒΡΑΣΜΕΝΟ»	94	84,71	-	-	0,4618	0,4618	0,006	0,1910	20,679		
		95	84,71	-	-	0,5217	0,5217	0,008	0,2363	22,647		
		96	84,71	-	-	0,5876	0,5876	0,008	0,2537	21,587		
	«ΚΟΝΣΕΡΒΑ»	97	251,39	49,61	301,0	0,4613	0,3852	0,005	0,1432	18,587		
		98	251,39	49,61	301,0	0,5144	0,4296	0,006	0,1766	20,554		
		99	251,39	49,61	301,0	0,5670	0,4735	0,006	0,1765	18,637		
10 ⁿ	«ΝΩΠΟ»	101	-	-	-	0,4776	0,4776	0,011	0,3261	34,139		
		102	-	-	-	0,5010	0,5010	0,011	0,3515	35,079		
		103	-	-	-	0,5661	0,5661	0,014	0,4200	37,095		
	«ΒΡΑΣΜΕΝΟ»	104	121,08	50,02	171,1	0,4557	0,3224	0,005	0,1689	26,194		
		105	121,08	50,02	171,1	0,5296	0,3747	0,006	0,1910	25,487		
		106	121,08	50,02	171,1	0,5579	0,3948	0,008	0,2394	30,319		
	«ΚΟΝΣΕΡΒΑ»	107	246,01	50,31	296,32	0,4488	0,3726	0,006	0,1887	25,322		
		108	246,01	50,31	296,32	0,5206	0,4322	0,007	0,2089	24,167		
		109	246,01	50,31	296,32	0,5677	0,4713	0,007	0,2291	24,305		

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ: Cu ΚΑΙ Zn ΣΕ ΚΟΝΣΕΡΒΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΚΑΛΑΜΑΡΙΑ

ΚΟΝΣΕΡΒΑ	ΔΕΙΓΜΑ	ΔΙΑΛΥΜΑ	Α		Β		Γ	Δ		Ε		Ζ
			ΒΑΡΟΣ ΠΟΥΛΠΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (ΚΑΛΑΜΑΡΙ) (g)	ΒΑΡΟΣ ΝΕΡΟΥ (g)	ΒΑΡΟΣ ΑΡΑΙΗΣ ΠΟΥΛΠΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (g)	ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ ΒΑΡΟΥΣ ΑΡΑΙΗΣ ΠΟΥΛΠΑΣ (g)	ΚΑΘΑΡΟ ΒΑΡΟΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΩΝ (ΚΑΛΑΜΑΡΙ) (g)	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΛΑΜΑΡΙΟΥ (mg Cu/kg υγρού βάρους)		
11 ⁿ	«ΝΩΠΟ»	111	-	-	-	0,4414	0,4414	0,010	0,3392	38,423		
		112	-	-	-	0,5111	0,5111	0,012	0,4019	39,317		
		113	-	-	-	0,5782	0,5782	0,013	0,4354	37,651		
	«ΒΡΑΣΜΕΝΟ»	114	170,65	49,73	220,38	0,4741	0,3671	0,009	0,2909	39,621		
		115	170,65	49,73	220,38	0,5135	0,3976	0,009	0,3039	38,216		
		116	170,65	49,73	220,38	0,5708	0,4419	0,011	0,3647	41,264		
	«ΚΟΝΣΕΡΒΑ»	117	241,23	49,37	290,60	0,4777	0,3965	0,008	0,2596	32,736		
		118	241,23	49,37	290,60	0,5031	0,4176	0,008	0,2846	34,075		
		119	241,23	49,37	290,60	0,5430	0,4507	0,009	0,3169	35,156		
12 ⁿ	«ΝΩΠΟ»	121	-	-	-	0,4645	0,4645	0,009	0,2755	29,655		
		122	-	-	-	0,5077	0,5077	0,009	0,2780	27,378		
		123	-	-	-	0,5650	0,5650	0,011	0,3525	31,194		
	«ΒΡΑΣΜΕΝΟ»	124	264,1	49,2	313,3	0,4292	0,3617	0,007	0,1987	27,467		
		125	264,1	49,2	313,3	0,4995	0,4210	0,007	0,2267	26,923		
		126	264,1	49,2	313,3	0,5467	0,4608	0,008	0,2446	26,540		
	«ΚΟΝΣΕΡΒΑ»	127	221,27	49,34	270,61	0,4595	0,3757	0,006	0,1806	24,035		
		128	221,27	49,34	270,61	0,5049	0,4128	0,007	0,2113	25,593		
		129	221,27	49,34	270,61	0,5607	0,4584	0,008	0,2419	26,385		

ΚΟΝΣΕΡΒΑ	ΔΕΙΓΜΑ	ΔΙΑΛΥΜΑ	Α		Β		Γ	Δ		Ε		Ζ
			ΒΑΡΟΣ ΠΟΥΛΠΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (ΚΑΛΑΜΑΡΙ) (g)	ΒΑΡΟΣ ΝΕΡΟΥ (g)	ΒΑΡΟΣ ΑΡΑΙΗΣ ΠΟΥΛΠΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (g)	ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ ΒΑΡΟΥΣ ΑΡΑΙΗΣ ΠΟΥΛΠΑΣ (g)	ΚΑΘΑΡΟ ΒΑΡΟΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΩΝ (ΚΑΛΑΜΑΡΙ) (g)	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΛΑΜΑΡΙΟΥ (mg Cu/kg υγρού βάρους)		
13η	«ΝΩΠΟ»	131	-	-	-	0,4618	0,4618	0,013	0,4002	43,330		
		132	-	-	-	0,5063	0,5063	0,013	0,4046	39,956		
		133	-	-	-	0,5680	0,5680	0,015	0,4681	41,205		
	«ΒΡΑΣΜΕΝΟ»	134	184,35	49,29	233,64	0,4432	0,3497	0,006	0,1754	25,078		
		135	184,35	49,29	233,64	0,5153	0,4065	0,005	0,1667	20,504		
		136	184,35	49,29	233,64	0,5545	0,4375	0,007	0,2287	26,137		
	«ΚΟΝΣΕΡΒΑ»	137	241,61	49,32	290,93	0,4567	0,3792	0,004	0,1277	16,838		
		138	241,61	49,32	290,93	0,5046	0,4190	0,005	0,1514	18,066		
		139	241,61	49,32	290,93	0,5482	0,4552	0,004	0,1357	14,905		
14 ^η	«ΝΩΠΟ»	141	-	-	-	0,4692	0,4692	0,010	0,3170	33,780		
		142	-	-	-	0,4975	0,4975	0,010	0,3188	32,040		
		143	-	-	-	0,5659	0,5659	0,012	0,3733	32,982		
	«ΒΡΑΣΜΕΝΟ»	144	170,92	49,89	220,81	0,4738	0,3667	0,007	0,2239	30,529		
		145	170,92	49,89	220,81	0,5050	0,3908	0,007	0,2097	26,829		
		146	170,92	49,89	220,81	0,5496	0,4254	0,007	0,2079	24,435		
	«ΚΟΝΣΕΡΒΑ»	147	225,23	49,2	274,43	0,4583	0,3761	0,007	0,2142	28,476		
		148	225,23	49,2	274,43	0,5112	0,4195	0,007	0,2281	27,187		
		149	225,23	49,2	274,43	0,5535	0,4542	0,008	0,2367	26,056		

ΚΟΝΣΕΡΒΑ	ΔΕΙΓΜΑ	ΔΙΑΛΥΜΑ	Α		Β		Γ		Δ		Ε		Ζ
			ΒΑΡΟΣ ΠΟΥΛΠΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (ΚΑΛΑΜΑΡΙ) (g)	ΒΑΡΟΣ ΝΕΡΟΥ (g)	ΒΑΡΟΣ ΑΡΑΙΗΣ ΠΟΥΛΠΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (g)	ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ ΒΑΡΟΥΣ ΑΡΑΙΗΣ ΠΟΥΛΠΑΣ (g)	ΚΑΘΑΡΟ ΒΑΡΟΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΩΝ (ΚΑΛΑΜΑΡΙ) (g)	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΛΑΜΑΡΙΟΥ (mg Zn/kg υγρού βάρους)			
1 ^η	«ΝΩΠΟ»	11	-	-	-	0,4988	0,4988	0,003	0,0914	9,162			
		12	-	-	-	0,6387	0,6387	0,003	0,1307	10,232			
		13	-	-	-	0,7385	0,7385	0,011	0,4502	30,480			
	«ΒΡΑΣΜΕΝΟ»	14	100,1	98,5	198,6	0,5092	0,2566	0,002	0,0726	14,146			
		15	100,1	98,5	198,6	0,6071	0,3069	0,003	0,0919	14,972			
		16	100,1	98,5	198,6	0,7232	0,3645	0,003	0,1010	13,854			
	«ΚΟΝΣΕΡΒΑ»	17	181	-	-	0,5355	0,5355	0,007	0,2317	21,633			
		18	181	-	-	0,6105	0,6105	0,010	0,3425	28,050			
		19	181	-	-	0,7206	0,7206	0,024	0,9035	62,690			
2 ^η	«ΝΩΠΟ»	21	-	-	-	0,4765	0,4765	0,006	0,1851	19,422			
		22	-	-	-	0,5068	0,5068	0,004	0,1230	12,134			
		23	-	-	-	0,6413	0,6413	0,007	0,2194	17,105			
	«ΒΡΑΣΜΕΝΟ»	24	123	-	-	0,4900	0,4900	0,003	0,0991	12,112			
		25	123	-	-	0,5561	0,5561	0,002	0,0810	7,283			
		26	123	-	-	0,6271	0,6271	0,002	0,0892	7,112			
	«ΚΟΝΣΕΡΒΑ»	27	225	-	-	0,4974	0,4974	0,007	0,2189	22,004			
		28	225	-	-	0,5433	0,5433	0,008	0,2616	24,075			
		29	225	-	-	0,6445	0,6445	0,008	0,2564	19,891			

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ: Cu ΚΑΙ Zn ΣΕ ΚΟΝΣΕΡΒΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΚΑΛΑΜΑΡΙΑ

ΚΟΝΣΕΡΒΑ	ΔΕΙΓΜΑ	ΔΙΑΛΥΜΑ	Α		Β		Γ	Δ		Ε		Ζ
			ΒΑΡΟΣ ΠΟΥΛΠΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (ΚΑΛΑΜΑΡΙ) (g)	ΒΑΡΟΣ ΝΕΡΟΥ (g)	ΒΑΡΟΣ ΑΡΑΙΗΣ ΠΟΥΛΠΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (g)	ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ ΒΑΡΟΥΣ ΑΡΑΙΗΣ ΠΟΥΛΠΑΣ (g)	ΚΑΘΑΡΟ ΒΑΡΟΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΩΝ (ΚΑΛΑΜΑΡΙ) (g)	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΛΑΜΑΡΙΟΥ (mg Zn/kg υγρού βάρους)		
3 ⁿ	«ΝΩΠΟ»	31	-	-	-	0,4739	0,4739	0,004	0,1275	13,452		
		32	-	-	-	0,5816	0,5816	0,004	0,1001	8,605		
		33	-	-	-	0,6991	0,6991	0,006	0,1772	12,673		
	«ΒΡΑΣΜΕΝΟ»	34	112,42	99,63	212,05	0,4986	0,2643	0,004	0,1277	24,158		
		35	112,42	99,63	212,05	0,5346	0,2834	0,004	0,1175	20,730		
		36	112,42	99,63	212,05	0,6058	0,3211	0,004	0,1230	19,152		
	«ΚΟΝΣΕΡΒΑ»	37	103,25	108,45	211,7	0,4736	0,2309	0,003	0,0761	16,478		
		38	103,25	108,45	211,7	0,5849	0,2852	0,006	0,1905	33,397		
		39	103,25	108,45	211,7	0,6712	0,3273	0,006	0,1745	26,657		
4 ⁿ	«ΝΩΠΟ»	41	-	-	-	0,4410	0,4410	0,002	0,0360	4,081		
		42	-	-	-	0,4994	0,4994	0,003	0,0858	8,590		
		43	-	-	-	0,5541	0,5541	0,002	0,0457	4,123		
	«ΒΡΑΣΜΕΝΟ»	44	60,54	28,99	89,53	0,4376	0,2959	0,004	0,0947	16,002		
		45	60,54	28,99	89,53	0,5170	0,3495	0,002	0,0429	6,137		
		46	60,54	28,99	89,53	0,5666	0,3831	0,004	0,1064	13,886		
	«ΚΟΝΣΕΡΒΑ»	47	47,8	-	-	0,4477	0,4477	0,004	0,1174	13,111		
		48	47,8	-	-	0,5022	0,5022	0,005	0,1355	13,490		
		49	47,8	-	-	0,5481	0,5481	0,006	0,1797	16,392		

ΚΟΝΣΕΡΒΑ	ΔΕΙΓΜΑ	ΔΙΑΛΥΜΑ	Α		Β		Γ	Δ		Ε		Ζ
			ΒΑΡΟΣ ΠΟΥΛΠΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (ΚΑΛΑΜΑΡΙ) (g)	ΒΑΡΟΣ ΝΕΡΟΥ (g)	ΒΑΡΟΣ ΑΡΑΙΗΣ ΠΟΥΛΠΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (g)	ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ ΒΑΡΟΥΣ ΑΡΑΙΗΣ ΠΟΥΛΠΑΣ (g)	ΚΑΘΑΡΟ ΒΑΡΟΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΩΝ (ΚΑΛΑΜΑΡΙ) (g)	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΛΑΜΑΡΙΟΥ (mg Zn/kg υγρού βάρους)		
5 ^η	«ΝΩΠΟ»	51	-	-	-	0,4634	0,4634	0,005	0,1428	15,407		
		52	-	-	-	0,4907	0,4907	0,006	0,1860	18,952		
		53	-	-	-	0,5723	0,5723	0,006	0,2060	17,997		
	«ΒΡΑΣΜΕΝΟ»	54	138,7	48,72	187,42	0,4446	0,3290	0,004	0,1341	20,379		
		55	138,7	48,72	187,42	0,5023	0,3717	0,006	0,1868	25,127		
		56	138,7	48,72	187,42	0,5536	0,4096	0,006	0,1815	22,155		
	«ΚΟΝΣΕΡΒΑ»	57	250,05	49,3	299,35	0,4398	0,3673	0,006	0,1872	25,483		
		58	250,05	49,3	299,35	0,5146	0,4302	0,006	0,1837	21,350		
		59	250,05	49,3	299,35	0,5644	0,4714	0,009	0,3164	33,559		
6 ^η	«ΝΩΠΟ»	61	-	-	-	0,5608	0,5608	0,005	0,1752	15,620		
		62	-	-	-	0,6446	0,6446	0,005	0,1590	12,333		
		63	-	-	-	0,7169	0,7169	0,006	0,1933	13,481		
	«ΒΡΑΣΜΕΝΟ»	64	163,68	49,8	213,48	0,5915	0,4538	0,006	0,1855	20,438		
		65	163,68	49,8	213,48	0,6459	0,4952	0,006	0,1939	19,577		
		66	163,68	49,8	213,48	0,7425	0,5692	0,006	0,1969	17,296		
	«ΚΟΝΣΕΡΒΑ»	67	242,92	50,39	293,31	0,5462	0,4523	0,005	0,1650	18,240		
		68	242,92	50,39	293,31	0,6415	0,5312	0,005	0,1585	14,919		
		69	242,92	50,39	293,31	0,7144	0,5916	0,006	0,2134	18,035		

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ: Cu ΚΑΙ Zn ΣΕ ΚΟΝΣΕΡΒΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΚΑΛΑΜΑΡΙΑ

ΚΟΝΣΕΡΒΑ	ΔΕΙΓΜΑ	ΔΙΑΛΥΜΑ	Α		Β		Γ	Δ		Ε		Ζ
			ΒΑΡΟΣ ΠΟΥΛΠΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (ΚΑΛΑΜΑΡΙ) (g)	ΒΑΡΟΣ ΝΕΡΟΥ (g)	ΒΑΡΟΣ ΑΡΑΙΗΣ ΠΟΥΛΠΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (g)	ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ ΒΑΡΟΥΣ ΑΡΑΙΗΣ ΠΟΥΛΠΑΣ (g)	ΚΑΘΑΡΟ ΒΑΡΟΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΩΝ (ΚΑΛΑΜΑΡΙ) (g)	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΛΑΜΑΡΙΟΥ (mg Zn/kg υγρού βάρους)		
7 ⁿ	«ΝΩΠΟ»	71	-	-	-	0,5106	0,5106	0,004	0,1613	15,795		
		72	-	-	-	0,6273	0,6273	0,005	0,1869	14,897		
		73	-	-	-	0,7097	0,7097	0,005	0,2102	14,809		
	«ΒΡΑΣΜΕΝΟ»	74	205,56	-	-	0,5228	0,5228	0,001	0,0438	4,189		
		75	205,56	-	-	0,6412	0,6412	0,003	0,1108	8,640		
		76	205,56	-	-	0,7202	0,7202	0,004	0,1546	10,733		
	«ΚΟΝΣΕΡΒΑ»	77	238,54	49,52	288,06	0,5187	0,4295	0,003	0,1075	12,515		
		78	238,54	49,52	288,06	0,6079	0,5033	0,005	0,1819	18,070		
		79	238,54	49,52	288,06	0,7206	0,5967	0,004	0,1599	13,399		
8 ⁿ	«ΝΩΠΟ»	81	-	-	-	0,4650	0,4650	0,007	0,2048	22,021		
		82	-	-	-	0,5141	0,5141	0,008	0,2302	22,388		
		83	-	-	-	0,5491	0,5491	0,008	0,2342	21,325		
	«ΒΡΑΣΜΕΝΟ»	84	128,83	49,16	177,99	0,4750	0,3438	0,006	0,1546	22,484		
		85	128,83	49,16	177,99	0,5101	0,3692	0,007	0,1923	26,042		
		86	128,83	49,16	177,99	0,5539	0,4009	0,006	0,1661	20,715		
	«ΚΟΝΣΕΡΒΑ»	87	237,55	49,7	287,25	0,4460	0,3688	0,006	0,1794	24,322		
		88	237,55	49,7	287,25	0,5052	0,4177	0,007	0,2036	24,371		
		89	237,55	49,7	287,25	0,5564	0,4601	0,006	0,1830	19,886		

ΚΟΝΣΕΡΒΑ	ΔΕΙΓΜΑ	ΔΙΑΛΥΜΑ	Α		Β		Γ	Δ		Ε		Ζ
			ΒΑΡΟΣ ΠΟΥΛΠΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (ΚΑΛΑΜΑΡΙ) (g)	ΒΑΡΟΣ ΝΕΡΟΥ (g)	ΒΑΡΟΣ ΑΡΑΙΗΣ ΠΟΥΛΠΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (g)	ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ ΒΑΡΟΥΣ ΑΡΑΙΗΣ ΠΟΥΛΠΑΣ (g)	ΚΑΘΑΡΟ ΒΑΡΟΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΩΝ (ΚΑΛΑΜΑΡΙ) (g)	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΛΑΜΑΡΙΟΥ (mg Zn/kg υγρού βάρους)		
9 ⁿ	«ΝΩΠΟ»	91	-	-	-	0,4541	0,4541	0,009	0,2637	29,035		
		92	-	-	-	0,5101	0,5101	0,008	0,2277	22,319		
		93	-	-	-	0,5592	0,5592	0,014	0,4513	40,352		
	«ΒΡΑΣΜΕΝΟ»	94	84,71	-	-	0,4618	0,4618	0,007	0,2120	22,953		
		95	84,71	-	-	0,5217	0,5217	0,009	0,2850	27,314		
		96	84,71	-	-	0,5876	0,5876	0,008	0,2287	19,460		
	«ΚΟΝΣΕΡΒΑ»	97	251,39	49,61	301,0	0,4613	0,3852	0,008	0,2394	31,074		
		98	251,39	49,61	301,0	0,5144	0,4296	0,009	0,2685	31,25		
		99	251,39	49,61	301,0	0,5670	0,4735	0,008	0,2407	25,417		
10 ⁿ	«ΝΩΠΟ»	101	-	-	-	0,4776	0,4776	0,007	0,2181	22,832		
		102	-	-	-	0,5010	0,5010	0,006	0,1631	16,277		
		103	-	-	-	0,5661	0,5661	0,007	0,2126	18,777		
	«ΒΡΑΣΜΕΝΟ»	104	121,08	50,02	171,1	0,4557	0,3224	0,006	0,1556	24,131		
		105	121,08	50,02	171,1	0,5296	0,3747	0,007	0,2063	27,528		
		106	121,08	50,02	171,1	0,5579	0,3948	0,007	0,1910	24,189		
	«ΚΟΝΣΕΡΒΑ»	107	246,01	50,31	296,32	0,4488	0,3726	0,004	0,1102	14,787		
		108	246,01	50,31	296,32	0,5206	0,4322	0,007	0,1885	21,807		
		109	246,01	50,31	296,32	0,5677	0,4713	0,006	0,1596	16,931		

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ: Cu ΚΑΙ Zn ΣΕ ΚΟΝΣΕΡΒΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΚΑΛΑΜΑΡΙΑ

ΚΟΝΣΕΡΒΑ	ΔΕΙΓΜΑ	ΔΙΑΛΥΜΑ	Α		Β		Γ	Δ		Ε		Ζ
			ΒΑΡΟΣ ΠΟΥΛΠΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (ΚΑΛΑΜΑΡΙ) (g)	ΒΑΡΟΣ ΝΕΡΟΥ (g)	ΒΑΡΟΣ ΑΡΑΙΗΣ ΠΟΥΛΠΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (g)	ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ ΒΑΡΟΥΣ ΑΡΑΙΗΣ ΠΟΥΛΠΑΣ (g)	ΚΑΘΑΡΟ ΒΑΡΟΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΩΝ (ΚΑΛΑΜΑΡΙ) (g)	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΛΑΜΑΡΙΟΥ (mg Zn/kg υγρού βάρους)		
11 ^η	«ΝΩΠΟ»	111	-	-	-	0,4414	0,4414	0,006	0,1692	19,166		
		112	-	-	-	0,5111	0,5111	0,006	0,1708	16,709		
		113	-	-	-	0,5782	0,5782	0,007	0,2171	18,773		
	«ΒΡΑΣΜΕΝΟ»	114	170,65	49,73	220,38	0,4741	0,3671	0,006	0,1540	20,975		
		115	170,65	49,73	220,38	0,5135	0,3976	0,007	0,1904	23,943		
		116	170,65	49,73	220,38	0,5708	0,4419	0,007	0,2003	22,663		
	«ΚΟΝΣΕΡΒΑ»	117	241,23	49,37	290,60	0,4777	0,3965	0,005	0,1409	17,767		
		118	241,23	49,37	290,60	0,5031	0,4176	0,004	0,1129	13,517		
		119	241,23	49,37	290,60	0,5430	0,4507	0,006	0,1691	18,759		
12 ^η	«ΝΩΠΟ»	121	-	-	-	0,4645	0,4645	0,005	0,1801	19,386		
		122	-	-	-	0,5077	0,5077	0,004	0,1247	12,280		
		123	-	-	-	0,5650	0,5650	0,004	0,1416	12,530		
	«ΒΡΑΣΜΕΝΟ»	124	264,1	49,2	313,3	0,4292	0,3617	0,004	0,1409	19,477		
		125	264,1	49,2	313,3	0,4995	0,4210	0,005	0,2024	24,038		
		126	264,1	49,2	313,3	0,5467	0,4608	0,004	0,1595	17,306		
	«ΚΟΝΣΕΡΒΑ»	127	221,27	49,34	270,61	0,4595	0,3757	0,004	0,1519	20,215		
		128	221,27	49,34	270,61	0,5049	0,4128	0,006	0,2370	28,706		
		129	221,27	49,34	270,61	0,5607	0,4584	0,006	0,2318	25,283		

ΚΟΝΣΕΡΒΑ	ΔΕΙΓΜΑ	ΔΙΑΛΥΜΑ	Α		Β		Γ	Δ		Ε		Ζ
			ΒΑΡΟΣ ΠΟΥΛΠΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (ΚΑΛΑΜΑΡΙ) (g)	ΒΑΡΟΣ ΝΕΡΟΥ (g)	ΒΑΡΟΣ ΑΡΑΙΗΣ ΠΟΥΛΠΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (g)	ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΙΣ ΒΑΡΟΥΣ ΑΡΑΙΗΣ ΠΟΥΛΠΑΣ (g)	ΚΑΘΑΡΟ ΒΑΡΟΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΧΕΙΡΙΣΕΩΝ (ΚΑΛΑΜΑΡΙ) (g)	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΛΑΜΑΡΙΟΥ (mg Zn/kg υγρού βάρους)		
13η	«ΝΩΠΟ»	131	-	-	-	0,4618	0,4618	0,006	0,2209	23,917		
		132	-	-	-	0,5063	0,5063	0,005	0,1850	18,269		
		133	-	-	-	0,5680	0,5680	0,007	0,2670	23,503		
	«ΒΡΑΣΜΕΝΟ»	134	184,35	49,29	233,64	0,4432	0,3497	0,005	0,1785	25,521		
		135	184,35	49,29	233,64	0,5153	0,4065	0,004	0,1608	19,778		
		136	184,35	49,29	233,64	0,5545	0,4375	0,005	0,1784	20,388		
	«ΚΟΝΣΕΡΒΑ»	137	241,61	49,32	290,93	0,4567	0,3792	0,003	0,1163	15,334		
		138	241,61	49,32	290,93	0,5046	0,4190	0,004	0,1186	14,152		
		139	241,61	49,32	290,93	0,5482	0,4552	0,005	0,1887	20,727		
14 ^η	«ΝΩΠΟ»	141	-	-	-	0,4692	0,4692	0,005	0,1748	18,627		
		142	-	-	-	0,4975	0,4975	0,004	0,1453	14,603		
		143	-	-	-	0,5659	0,5659	0,005	0,1857	16,407		
	«ΒΡΑΣΜΕΝΟ»	144	170,92	49,89	220,81	0,4738	0,3667	0,004	0,1391	18,966		
		145	170,92	49,89	220,81	0,5050	0,3908	0,005	0,1755	22,453		
		146	170,92	49,89	220,81	0,5496	0,4254	0,004	0,1251	14,703		
	«ΚΟΝΣΕΡΒΑ»	147	225,23	49,2	274,43	0,4583	0,3761	0,004	0,1219	16,205		
		148	225,23	49,2	274,43	0,5112	0,4195	0,003	0,1006	11,990		
		149	225,23	49,2	274,43	0,5535	0,4542	0,003	0,1010	11,118		

9.2 ~ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

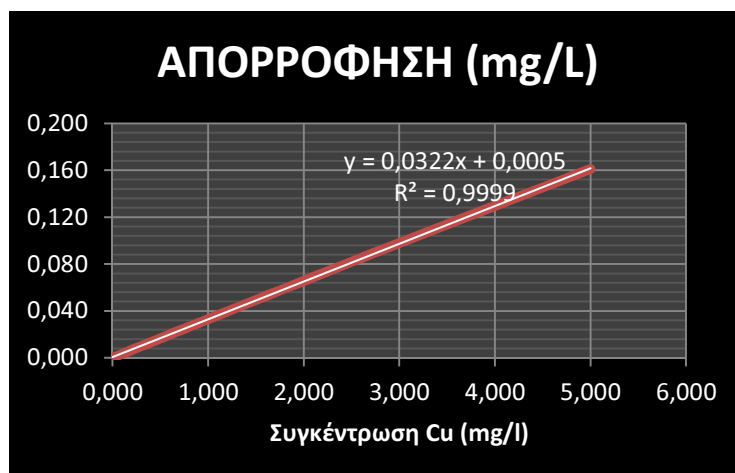
9.2.1 Προσδιορισμός του χαλκού (Cu)

Οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του χαλκού ήταν :

Μήκος κύματος (nm):	324,8
Ποσοστό (%) ρεύματος λάμπας Cu:	75
Χαμηλή σχισμή (band pass)(nm):	0,5
Τύπος σήματος (signal):	Συνεχής (continuous)
Διόρθωση σήματος υποβάθρου:	Χρήση λάμπας δευτερίου (D2 Quadline)
Χρόνος μέτρησης (sec)	4,0
Αριθμός μετρήσεων δείγματος (number of resamples)	3
Τύπος φλόγας	Μίγμα αέρα-ακετυλενίου
Ροή καυσίμου (L/min)	1,1
Ύψος καυστήρα (mm)	7,0

Με την βοήθεια δύο πρότυπων καμπύλων αναφοράς χαλκού, οι οποίες προέκυψαν από τις τιμές των απορροφήσεων που λήφθηκαν από τα πρότυπα διαλύματα του Cu (δίνονται στον ακόλουθο πίνακα), λήφθηκαν τα αποτελέσματα των αναλύσεων .

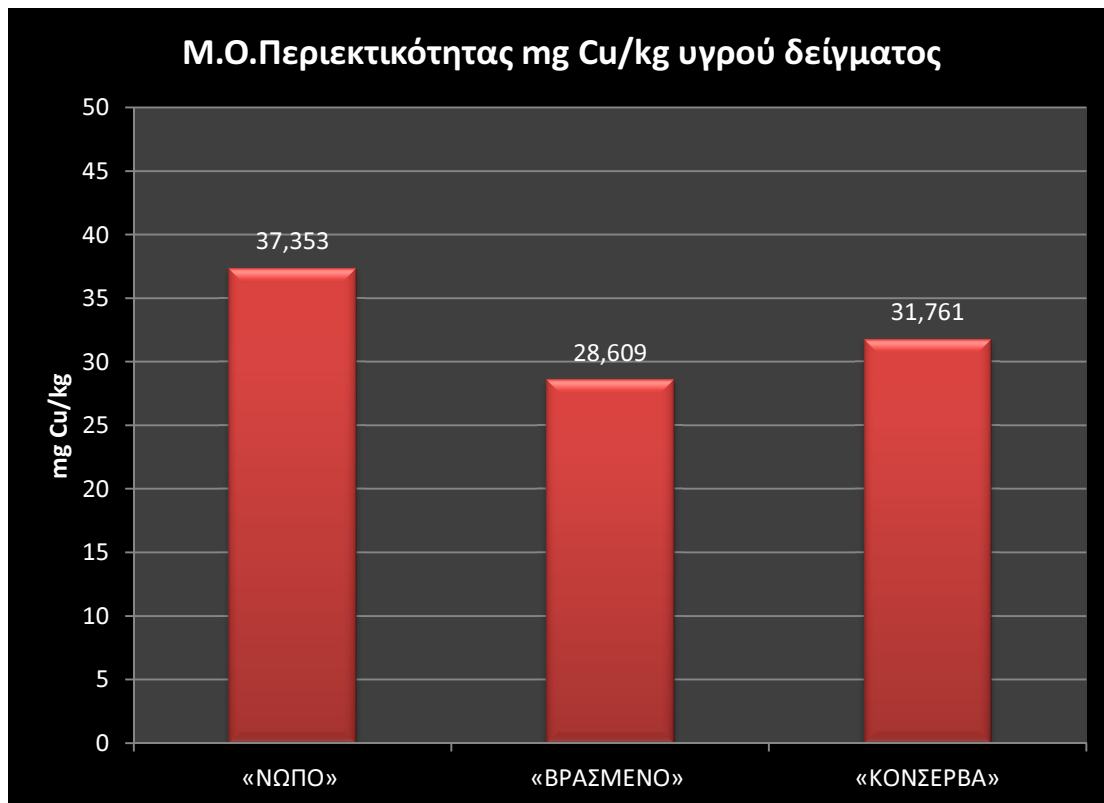
ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ		
Συγκέντρωση Cu (mg/l)	Καμπύλες αναφοράς	
	1 ^η	2 ^η
	$y=0.03239x+0,0003$ $R^2=0,9996$	$y=0,02992x+0,0007$ $R^2=0,9983$
0,0000	0,000	0,000
1,0000	0,035	0,033
3,0000	0,099	0,098
5,0000	0,169	0,161



Τα αποτελέσματα των αναλύσεων που παρατίθενται στον επόμενο πίνακα εκφράζουν την περιεκτικότητα της κάθε κονσέρβας σε mg/l , από την μέτρηση των άγνωστων διαλυμάτων. Για το κάθε δείγμα της κονσέρβας («ΝΩΠΟ», «ΒΡΑΣΜΕΝΟ», «ΚΟΝΣΕΡΒΑ») έχει υπολογισθεί ο μέσος όρος των τριών μεταχειρίσεων.

Πίνακας 9-1 Αποτελέσματα προσδιορισμού του χαλκού (Cu) σε mgCu/kg υγρού δείγματος

Αριθμός κονσέρβας	Δείγματα		
	«ΝΩΠΟ» (N)	«ΒΡΑΣΜΕΝΟ» (B)	«ΚΟΝΣΕΡΒΑ» (K)
1	40,908	29,138	60,994
2	40,750	16,993	31,251
3	43,553	31,136	45,271
4	26,720	24,883	32,273
5	40,132	26,699	32,348
6	37,607	37,554	29,677
7	34,573	15,572	28,078
8	44,246	51,731	37,742
9	36,711	21,637	19,259
10	35,437	27,333	24,598
11	38,463	39,700	33,989
12	29,409	26,976	25,337
13	41,497	23,906	16,603
14	32,934	27,264	27,239
M.O. ± stdev	37,353 ± 5,143	28,609 ± 5,143	31,761 ± 11,079



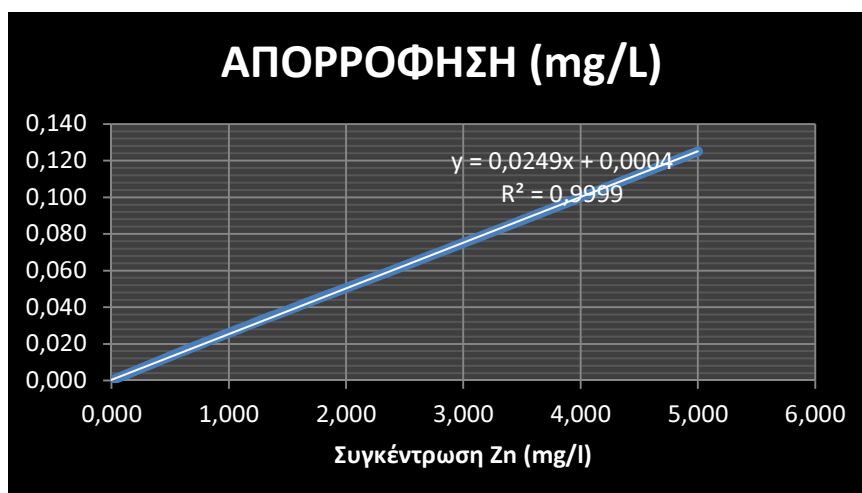
9.2.2 Προσδιορισμός του ψευδαργύρου (Zn)

Οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν για το προσδιορισμό του ψευδαργύρου ήταν :

Μήκος κύματος (nm):	213,9
Ποσοστό (%) ρεύματος λάμπας Cu:	75
Χαμηλή σχισμή (band pass)(nm):	0,2
Τύπος σήματος (signal):	Συνεχής (continuous)
Διόρθωση σήματος υποβάθρου:	Χρήση λάμπας δευτερίου (D2 Quadline)
Χρόνος μέτρησης (sec)	4,0
Αριθμός μετρήσεων δείγματος (number of resamples)	3
Τύπος φλόγας	Μίγμα αέρα-ακετυλενίου
Ροή καυσίμου (L/min)	1,2
Ύψος καυστήρα (mm)	7,0

Με την βοήθεια πέντε πρότυπων καμπύλων αναφοράς ψευδαργύρου, οι οποίες προέκυψαν από τις τιμές των απορροφήσεων που λήφθηκαν από τα πρότυπα διαλύματα του Zn (δίνονται στον ακόλουθο πίνακα), λήφθηκαν τα αποτελέσματα των αναλύσεων .

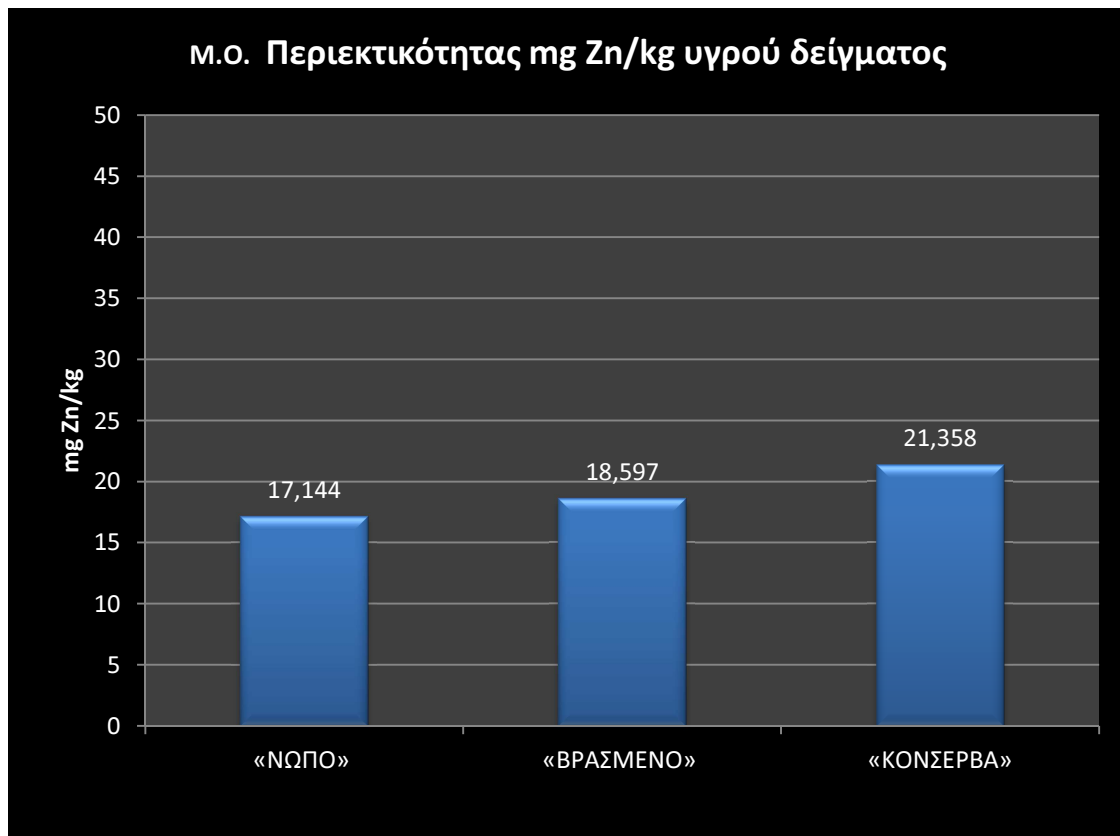
ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ					
Καμπύλες αναφοράς					
Συγκέντρωση Zn (mg/l)	1 ⁿ y=0,02490x+0,007 R ² =1,0000	2 ⁿ y=0,023341x+0,0003 R ² =0,9999	3 ⁿ y=0,02537x+0,0001 R ² =1,0000	4 ⁿ y=0,02715x+0,0010 R ² =0,9999	5 ⁿ y=0,023170x+0,0004 R ² =1,0000
0,0000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1,0000	0,026	0,023	0,026	0,028	0,025
3,0000	0,075	0,069	0,076	0,083	0,075
5,0000	0,125	0,117	0,127	0,136	0,126

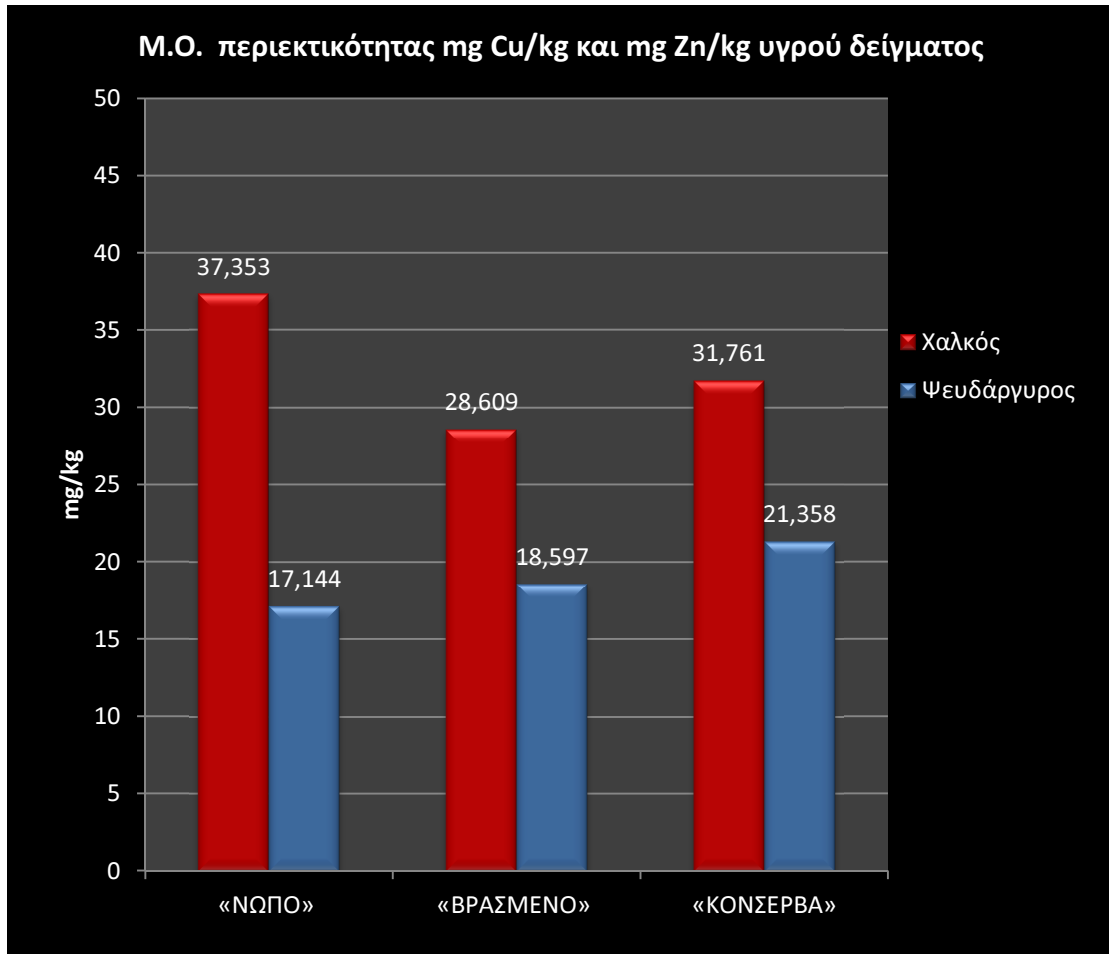


Τα αποτελέσματα των αναλύσεων που παρατίθενται στον επόμενο πίνακα εκφράζουν την περιεκτικότητα της κάθε κονσέρβας σε mg/l , από την μέτρηση των άγνωστων διαλυμάτων. Για το κάθε δείγμα της κονσέρβας («ΝΩΠΟ», «ΒΡΑΣΜΕΝΟ», «ΚΟΝΣΕΡΒΑ») έχει υπολογισθεί ο μέσος όρος των τριών μεταχειρίσεων.

Πίνακας 9-2 Αποτελέσματα προσδιορισμού ψευδαργύρου (Zn) σε mg/kg υγρού δείγματος

Αριθμός κονσέρβας	Δείγματα		
	«ΝΩΠΟ» (N)	«ΒΡΑΣΜΕΝΟ» (B)	«ΚΟΝΣΕΡΒΑ» (K)
1	16,624	14,324	37,457
2	16,620	8,169	21,99
3	11,576	21,346	25,510
4	5,598	12,008	14,331
5	17,452	22,553	26,797
6	13,811	19,103	17,064
7	15,167	7,854	14,661
8	21,911	23,080	22,859
9	30,568	23,242	29,247
10	19,295	25,282	17,841
11	18,216	22,527	16,681
12	14,732	20,273	24,734
13	21,896	21,895	16,737
14	16,545	18,707	13,104
M.O. ± stdev	17,144 ± 5,667	18,597 ± 5,716	21,358 ± 6,899





9.3 ~ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

9.3.1 Χαλκός

Η περιεκτικότητα του χαλκού (Cu) στα νωπά καλαμάρια βρέθηκε ότι ήταν 37.353 ± 5.143 mg Cu/kg υγρού δείγματος, με εύρος τιμών 26.720-44.246.

Οι παραπάνω τιμές δεν έρχονται σε συμφωνία με αντίστοιχες άλλων ερευνών **(90)**, **(91)** (Lourenco H.M. et al $\rightarrow 1.5 \pm 0.2$ mgCu/kg νωπού βάρους και Karakoltsidis P.A. et al, $\rightarrow 12 \pm 4$ mgCu/kg νωπού βάρους) για το είδος *Loligo vulgaris*, που είναι πολύ χαμηλότερες. Αυτό οφείλεται κατά πάσα πιθανότητα, στο γεγονός πως στις προαναφερόμενες έρευνες, ο προσδιορισμός του χαλκού έγινε μόνο στο εδώδιμο μέρος των καλαμαριών και όχι με τα εντόσθιά τους, όπως στην παρούσα πτυχιακή εργασία, αφού εκεί βιοσυσσωρεύεται σε μεγαλύτερο ποσοστό ο χαλκός, ιδίως στο συκώτι. **(34,42,43,45)** Οι συγκεντρώσεις χαλκού όμως σε ολόκληρο καλαμάρι πριν την κονσερβοποίησή, το είδος *Loligo opalescens* (24 ± 9 mgCu/kg νωπού βάρους), στην έρευνα του Falandysz J., **(50)** είναι σχετικά πλησίον με αυτές της παρούσας εργασίας.

Η περιεκτικότητα των καλαμαριών σε Cu, μετά την θερμική επεξεργασία τους («ΒΡΑΣΜΕΝΟ», «ΚΟΝΣΕΡΒΑ»), βρέθηκε να είναι στα 28.609 ± 5.143 mgCu/kg υγρού δείγματος και 31.761 ± 11.079 mgCu/kg υγρού δείγματος αντίστοιχα. Το εύρος τιμών για το «ΒΡΑΣΜΕΝΟ» κυμαινόταν από 15.572-39.700 ενώ για το δείγμα «ΚΟΝΣΕΡΒΑ» από 16.603-60.994.

Τα παραπάνω συμφωνούν με τα αναφερόμενα στην έρευνα του Falandysz J., **(50)**, για κονσερβοποιημένο αυτή την φορά, ολόκληρο καλαμάρι του είδους *Loligo opalescens* (16 ± 13 mgCu/kg νωπού βάρους με εύρος τιμών 8.5-59, το οποίο κονσερβοποιείται συνήθως μαζί με τα εντόσθιά του. Η παρατηρούμενη μείωση της περιεκτικότητας του Cu στα καλαμάρια μετά την θερμική επεξεργασία, κάτι που επιβεβαιώνει και η προαναφερόμενη έρευνα, δεν ήταν αναμενόμενη, αφού λόγω σημαντικής απώλειας νερού από το νωπό, έπρεπε να ήταν αυξημένη. Η περισσότερο πιθανή εξήγηση φαίνεται να είναι αυτή της μεγάλης τάσης του χαλκού να μεταναστεύει από τα εντόσθια του καλαμαριού, τόσο στο εδώδιμο μέρος του **(50)**, όσο και στο υγρό πλήρωσης της κονσέρβας κατά την επεξεργασία. Αυτό θα επιβεβαιωνόταν όμως αν γινόταν επιπλέον μέτρηση της συγκέντρωσης χαλκού στο νερό βρασίματος και στο υγρό πλήρωσης της κονσέρβας.

Επισημαίνεται ότι η παρατηρούμενη αύξηση της συγκέντρωσης του χαλκού στο κονσερβοποιημένο καλαμάρι έναντι του βρασμένου, δεν υφίσταται στην ουσία, αφού εξαιτίας της μεγάλης τυπικής απόκλισης που παρουσιάζει, «εξισώνεται» κατά κάποιο τρόπο με το βρασμένο.

Τα Ασφαλή Ανώτερα Επίπεδα Πρόσληψης (ULs) της Ευρωπαϊκής Ένωσης για το χαλκό, έχει καθοριστεί στα 5 mg/ημέρα για τους ενήλικες **(12)**. Με βάση όμως τις προαναφερόμενες συγκεντρώσεις που βρέθηκαν, η ποσότητα χαλκού που αναλογεί σε ένα άτομο με την κατανάλωση 240 g καλαμαριού (όσο και το στραγγισμένο βάρος κονσερβοποιημένου καλαμαριού), είναι 8.965mg για το «ΝΩΠΟ», 6.866mg για το «ΒΡΑΣΜΕΝΟ» και 7.622mg για το δείγμα «ΚΟΝΣΕΡΒΑ». Αυτό όμως δεν πρέπει να εμπνέει κάποια ιδιαίτερη ανησυχία στο καταναλωτικό κοινό, γιατί αφενός δεν καταναλώνονται ωμά τα καλαμάρια και σε τόση ποσότητα και αφετέρου υπεισέρχεται και ο παράγοντας "απορρόφηση", αφού ως γνωστόν το ποσοστό απορρόφησης χαλκού από τον ανθρώπινο οργανισμό που κυμαίνεται στο 30-50%, επηρεάζεται από την παρουσία άλλων θρεπτικών ουσιών, από την μεταβολική ικανότητα του ατόμου, από το αν είναι βιοδιαθέσιμη η μορφή του στο τρόφιμο μετά από θερμική επεξεργασία κτλ.

9.3.2 Ψευδάργυρος

Στα νωπά ολόκληρα καλαμάρια, η περιεκτικότητα του ψευδαργύρου ήταν 17.144 ± 5.667 mg Zn/kg υγρού δείγματος, με εύρος τιμών 5.598-30.568.

Τα αποτελέσματα αυτά συγκρίνονται με εκείνα του Lourenco H.M., et al (90) (12.6 ± 1.3 mg Zn/kg νωπού βάρους) παρόλο που τα τελευταία αφορούν μετρήσεις μόνο στο εδώδιμο μέρος του καλαμαριού *Loligo vulgaris*. Κάτι αντίστοιχο δεν παρατηρείται με την έρευνα των Karakoltsidis P.A. et al, (91), όπου οι συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στο εδώδιμο μέρος του καλαμαριού *Loligo vulgaris* ήταν 31 ± 10 mg Zn/kg νωπού βάρους. Οι συγκεντρώσεις ψευδαργύρου σε ολόκληρο καλαμάρι το είδος *Loligo opalescens*, πριν την κονσερβοποίηση του στην έρευνα του Falandysz J., (50), (17 ± 3 mg Zn/kg νωπού βάρους), συμφωνούν απολύτως με αυτές της παρούσας έρευνας, επιβεβαιώνοντας πως ο ψευδάργυρος δεν βρίσκεται σε τόσες υψηλές συγκεντρώσεις στον πεπτικό σωλήνα όσο ο χαλκός.(50) Αντιθέτως, ανευρίσκεται στο όστρακο του καλαμαριού(50) –το οποίο στην παρούσα εργασία είχε αφαιρεθεί πριν την ομογενοποίηση του-καθώς και στο μελάνι(50), του οποίου η απώλεια κατά την επεξεργασία των καλαμαριών δικαιολογεί πιθανότατα την μειωμένη αυτή συγκέντρωση.

Μετά την θερμική επεξεργασία των καλαμαριών, οι συγκεντρώσεις του Zn κυμαίνονταν στα 18.597 ± 5.716 mg Zn/kg υγρού δείγματος (εύρος τιμών 7.854-25.282) για το «ΒΡΑΣΜΕΝΟ» και 21.358 ± 6.899 mg Zn/kg υγρού δείγματος (εύρος τιμών 13.104-37.457) για το κονσερβοποιημένο καλαμάρι.

Οι παραπάνω τιμές επιβεβαιώνουν μεν την τάση που έχει ο ψευδάργυρος να είναι αυξημένες οι συγκεντρώσεις του ύστερα από την θερμική επεξεργασία σύμφωνα με την έρευνα του Falandysz J.,(50) (30 ± 8 mg Zn/kg νωπού βάρους με εύρος τιμών 23-52) για το κονσερβοποιημένο ολόκληρο καλαμάρι *Loligo opalescens*, αλλά είναι σχετικά χαμηλότερες. Και αυτό γιατί η παρατηρούμενη αύξηση της συγκέντρωσης του Zn στα δείγματα «Β» και «Κ», σε σχέση με τα νωπά δεν ήταν ανάλογη της σημαντικής απώλειας νερού των νωπών καλαμαριών κατά την θερμική επεξεργασία. Παρόλα αυτά, ένας σημαντικός παράγοντας που συμβάλλει πιθανώς και αυτός στην αύξηση της συγκέντρωσης, είναι η τάση του Zn να δημιουργεί σύμπλοκα που αντιστέκονται στην υδρόλυση κατά την θέρμανση των τροφών(30β), με αποτέλεσμα να μην δύναται να μεταναστεύσει στο υγρό πλήρωσης της κονσέρβας, αλλά και να απορροφηθεί κατ' επέκταση από τον ανθρώπινο οργανισμό.

Όλες οι αναφερόμενες συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου που ανιχνεύθηκαν στην παρούσα εργασία, δεν ενέχουν κανένα απολύτως κίνδυνο για τον άνθρωπο, μιας και οι ποσότητες Zn, που αναλογούν σε ένα άτομο με την κατανάλωση 240 g καλαμαριού (στραγγισμένο βάρος κονσερβοποιημένου καλαμαριού), τόσο του «ΝΩΠΟΥ»: 4.14 mg Zn, όσο του «ΒΡΑΣΜΕΝΟΥ»: 4.463 mg Zn και «ΚΟΝΣΕΡΒΑ»: 5.125 mg Zn, είναι κατά πολύ μικρότερες από το Ανώτερο Ασφαλές Επίπεδο (ULs) που έχει θεσπίσει η Ευρωπαϊκή Ένωση το οποίο είναι 25 mg Zn/ημέρα για τους ενήλικες(12).

Αναφέρεται απλώς, χωρίς να εξηγηθεί περαιτέρω, πως ορισμένες κονσέρβες παρουσίασαν την ίδια ακριβώς τάση μειωμένης ή αυξημένης συγκέντρωσης και στα δύο μέταλλα εξίσου. Συγκεκριμένα από το δείγμα «ΝΩΠΟ» η 4^η κονσέρβα όπως και από το δείγμα «ΒΡΑΣΜΕΝΟ» η 7^η κονσέρβα είχαν την μικρότερη περιεκτικότητα και στο χαλκό και στο ψευδάργυρο. Αντίθετα από το δείγμα «ΚΟΝΣΕΡΒΑ» η 1^η κονσέρβα είχε σαφώς την υψηλότερη συγκέντρωση και στα δύο μέταλλα.

9.4 ~ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η συγκέντρωση του χαλκού σε σχέση με αυτήν του ψευδαργύρου στα καλαμάρια, πριν και μετά την επεξεργασία τους στην κονσερβοποίηση, ήταν γενικά υψηλότερη και στα 3 δείγματα («N», «B», «K») όλων των κονσερβών, ιδιαίτερος όμως στα νωπά δείγματα.

Επισημαίνεται όμως, ότι αν και οι συγκεκριμένες σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις χαλκού στα καλαμάρια, δεν αποτελούν στην ουσία κίνδυνο για την υγεία των καταναλωτών, εντούτοις προτείνεται για μεγαλύτερη ασφάλεια να αφαιρούνται τα εντόσθια από τα καλαμάρια πριν υποστούν οποιαδήποτε επεξεργασία ή τουλάχιστον μετά ώστε να μην καταναλώνονται, μιας και το συκώτι των καλαμαριών έχει την ικανότητα να συσσωρεύει σε υψηλές συγκεντρώσεις τον χαλκό, από οποιοδήποτε άλλο όργανο του σώματός τους.

Η θερμική τέλος, επεξεργασία όπως αυτής της κονσερβοποίησης, φαίνεται πως είναι δυνατόν, ανάλογα με το μέταλλο, να επηρεάσει την συγκέντρωσή του στο τελικό προϊόν-μέσω διάχυσης στο υγρό πλήρωσης της κονσέρβας- καθώς και την βιοδιαθεσιμότητα του –μέσω σχηματισμού αδιάλυτων συμπλόκων.

10.1 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Υγιεινά τρόφιμα που ταξινομούνται ως ποιοτικές πηγές χαλκού :

Τρόφιμα	Μετρούμενο μέγεθος	Ποσότητα Cu σε mg	DV% *	Θρεπτική πυκνότητα %	Πηγή **
Συκώτι μοσχαριού, ωμό	113 gr	9,01	450,5	43,3	Εξαιρετική
Μανιτάρια crimini, ωμά	142 gr	0,71	35,5	20,5	Εξαιρετική
Πράσινη ρέβα (γογγύλι) μαγειρεμένη	1 κούπα	0,36	18,0	11,3	Εξαιρετική
Μαύρη μελάσα	2 κ.σ.	0,28	14,0	7,8	Εξαιρετική
Swiss chard, βρασμένο	1 κούπα	0,29	14,5	7,5	Πολύ καλή
Σπανάκι βρασμένο	1 κούπα	0,31	15,5	6,7	Πολύ καλή
Σουσαμιού σπόροι	¼ κούπας	1,48	74,0	6,5	Πολύ καλή
Λάχανο κατσαρό, βρασμένο	1 κούπα	0,20	10,0	4,9	Πολύ καλή
Κολοκύθι καλοκαιρινό μαγειρεμένο, τεμαχισμένο	1 κούπα	0,20	10,0	4,2	Πολύ καλή
Σπαράγγι βρασμένο	1 κούπα	0,11	5,5	3,6	Πολύ καλή
Μελιτζάνα μαγειρεμένη, τεμαχισμένη σε κύβους	1 κούπα	0,11	5,5	3,6	Πολύ καλή
Κάσιους άψητα	¼ κούπας	0,76	38,0	3,5	Πολύ καλή
Ντομάτα ώριμη	1 κούπα	0,13	6,5	3,1	Καλή
Ηλιόσποροι άψητοι	¼ κούπας	0,63	31,5	2,8	Καλή
Τζίντζερ (ρίζα)	28 gr	0,06	3,0	2,8	Καλή
Πατάτα φούρνου μαζί με την φλούδα	1 κούπα	0,37	18,5	2,5	Καλή
Ακτινίδιο	1 τεμάχιο	0,12	6,0	2,3	Καλή
Καρύδια	¼ κούπας	0,40	20,0	2,2	Καλή
Κολοκύθα πορτοκαλί, στο φούρνο, τεμαχισμένη σε κύβους	1 κούπα	0,19	9,5	2,1	Καλή
Ελιές	1 κούπα	0,34	17,0	2,0	Καλή
Φακές μαγειρεμένες	1 κούπα	0,50	25,0	2,0	Καλή
Λιναρόσπορος	2 κ.σ.	0,20	10,0	1,9	Καλή
Γαρίδα βρασμένη στο ατμό	113 gr	0,22	11,0	1,8	Καλή
Σκόρδο	28 gr	0,08	4,0	1,7	Καλή
Δαμάσκηνα ξερά	¼ κούπας	0,18	9,0	1,6	Καλή
Κρεμμύδια ωμά	1 κούπα	0,10	5,0	1,5	Καλή
Φράουλες	1 κούπα	0,07	3,5	1,5	Καλή

*Daily Value %: Ημερήσια εκτιμώμενη αξία % που αυτή η ποσότητα Cu αντιπροσωπεύει.

** : Εξαιρετική : DV ≥ 75% ή Πυκνότητα ≥ 7,6% και DV ≥ 10% Πολύ καλή : DV ≥ 50% ή

Πυκνότητα ≥ 3,4 και DV ≥ 5% Καλή : DV ≥ 25% ή Πυκνότητα ≥ 1,5 και DV ≥ 2,5%

Η πραγματική συγκέντρωση χαλκού στα τρόφιμα ποικίλει από χώρα σε χώρα, λόγω διαφορετικής σύστασης του χώματος καθώς και διαφορετικών γεωργικών πρακτικών και μετέπειτα επεξεργασιών των προϊόντων όπως θέρμανση, επίπεδο pH κτλ

10.2 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

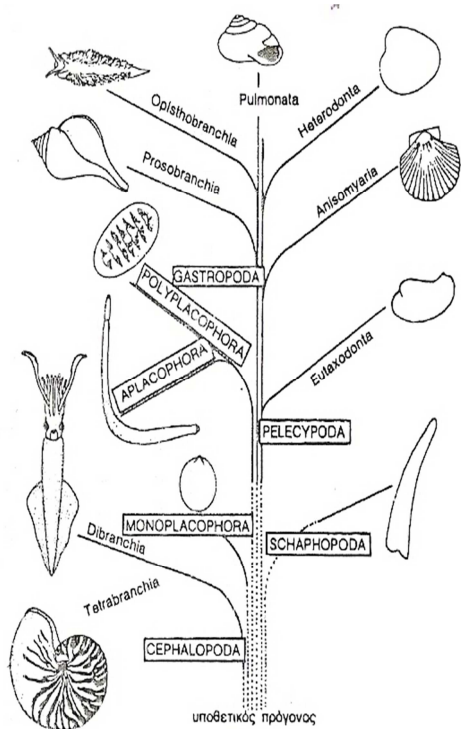
Περιεκτικότητα επιλεγμένων τροφίμων σε ψευδάργυρο

Τρόφιμο	Mg Zn/ μερίδα	DV % *
Στρείδια (6 μεσαίου μεγέθους)	76,7	513
Μοσχαρίσια πόδια μαγειρεμένα, 84gr (3 ουγγιές)	8,9	59
Καβούρι μαγειρεμένο, 84gr (3 ουγγιές)	6,5	43
Χοιρινή σπάλα, μαγειρεμένη, 84gr (3 ουγγιές)	4,2	28
Δημητριακά πρωινού, ενισχυμένα (κατά 25%) ¾ φλιτζ.	3,8	25
Πόδι κοτόπουλο, ψημένο (1τεμ)	2,7	18
Χοιρινό ψαρονέφρι, μαγειρεμένο, 84gr (3 ουγγιές)	2,5	17
Αστακός μαγειρεμένος, 84gr (3 ουγγιές)	2,5	17
Φασόλια κονσέρβας ½ φλιτζ	1,7	11
Κάσιους ψημένα, 28gr (1 ουγγιά)	1,6	11
Γιαούρτι με φρούτα, με χαμηλά λιπαρά, 1 φλιτζ	1,6	11
Σταφίδες ¾ φλιτζ	1,3	9
Ελβετικό τυρί, 28gr (1 ουγγιά)	1,1	7
Αμύγδαλα ψημένα, 28gr (1 ουγγιά)	1,0	7
Γάλα 1 φλιτζ	0,9	6
Στήθος κοτόπουλο, ψημένο, ½ στήθος χωρίς πέτσα	0,9	6
Τυρί Cheddar ή Μοτσαρέλα, 28gr (1 ουγγιά)	0,9	6
Μπιζέλια βρασμένα, ½ φλιτζ	0,8	5
Κουάκερ (στιγμαίο), 1 πακέτο	0,8	5
Ψάρι γλώσσα, μαγειρεμένο, 84gr (3 ουγγιές)	0,5	3

*DV= ημερήσια αξία που αυτή η ποσότητα Zn αντιπροσωπεύει. Το DV ψευδαργύρου για παιδιά (4 ετών), ενήλικες και ηλικιωμένους είναι 15mg. Επομένως, τρόφιμα που παρέχουν $\geq 20\%$ του DV θεωρούνται υψηλής πηγής μιας θρεπτικής ουσίας (στην προκειμένη περίπτωση, του ψευδαργύρου)

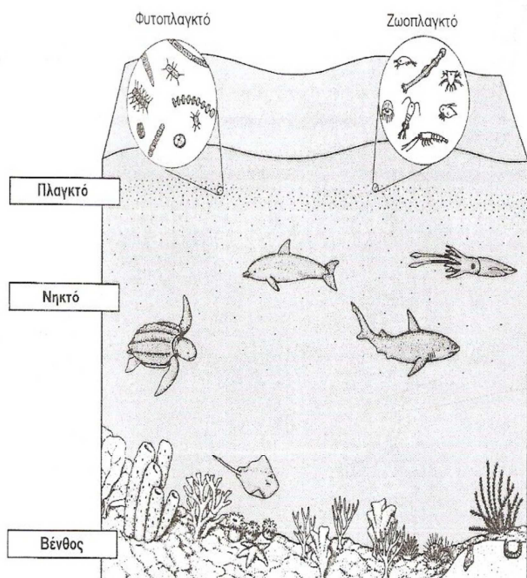
Η πραγματική συγκέντρωση χαλκού στα τρόφιμα ποικίλει από χώρα σε χώρα, λόγω διαφορετικής σύστασης του χώματος καθώς και διαφορετικών γεωργικών πρακτικών και μετέπειτα επεξεργασιών των προϊόντων όπως θέρμανση, επίπεδο pH κτλ

10.3 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



Εικόνα 0-4 *Vampyroteuthis infernalis* (77)

Εικόνα 0-1 Χαρακτηριστικότεροι αντιπρόσωποι των 7 κλάσεων του φύλου των μαλακίων(76).

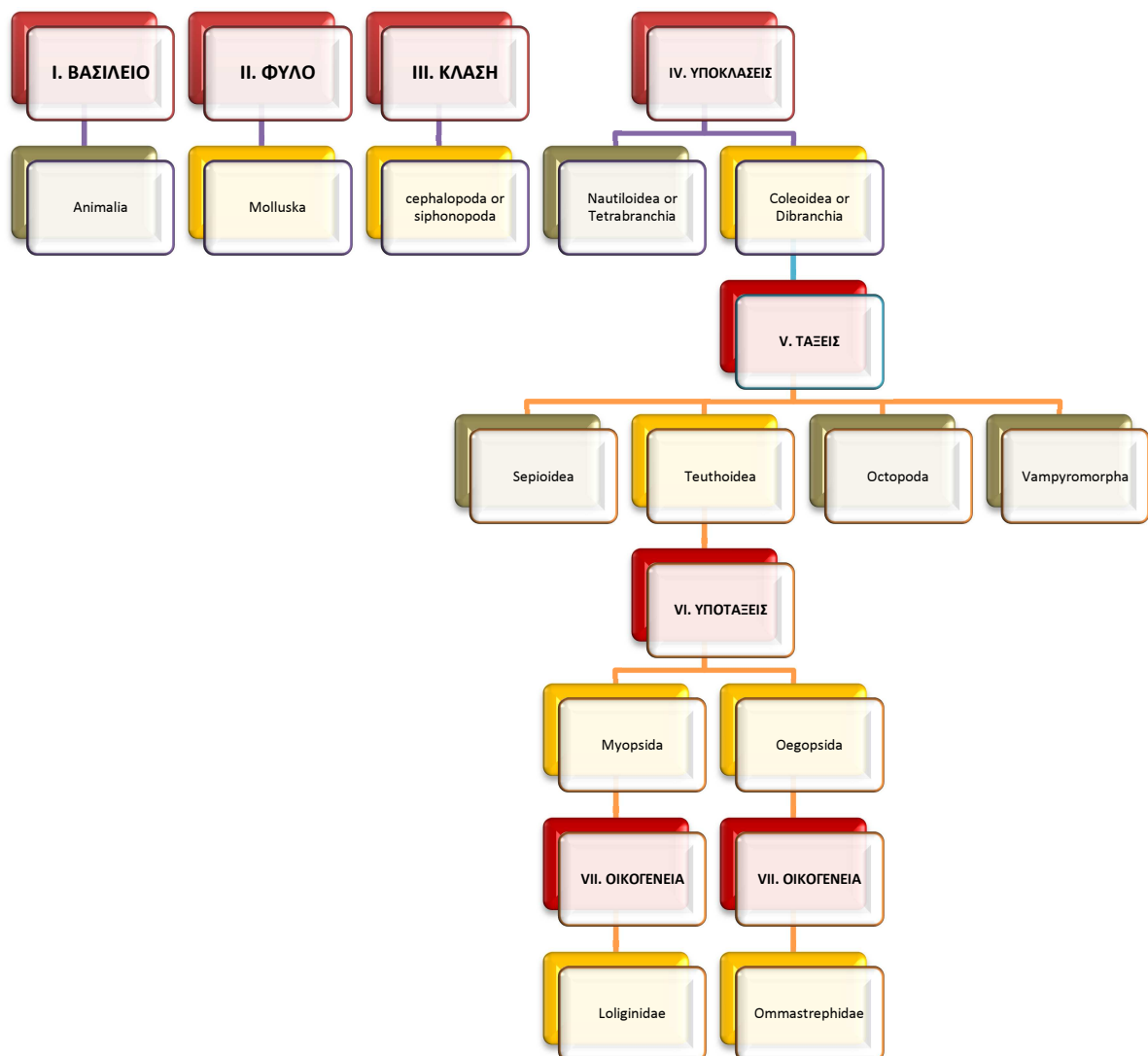


Εικόνα 0-3 Η διάκριση των υδρόβιων οργανισμών με βάση τον τρόπο ζωής τους(77)

1. *Loligo vulgaris*
2. *Todarodes sagittatus*



Εικόνα 0-2 Καλαμάρια *Loligo vulgaris* και *Todarodes sagittatus* (θράψαλο) (87)



Σχήμα 0-1 Συστηματική ταξινόμηση* για τα καλαμάρια

*Τα ταξινομικά σχήματα αλλάζουν (παλαιότερα τα καλαμάρια ανήκαν στην τάξη των δεκάποδων μαζί με τις σουπιές) καθώς νέες πληροφορίες και νέα επιχειρήματα εμφανίζονται στο προσκήνιο.

10.4 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



30 sec αφότου αλιεύτηκαν



5 min αφότου αλιεύτηκαν



1 ημέρα αφότου αλιεύτηκαν



3 ημέρες αφότου αλιεύτηκαν



6 μέρες αφότου αλιεύτηκαν



10 μέρες αφότου αλιεύτηκαν

Εικόνα 0-1 Αλλοίωση των καλαμαριών μετά την αλίευσή τους

ΠΗΓΗ: California Seafood Council, 2001, "The colors of California squid", Western United States Seafood, promotion program στην ιστοσελίδα: <http://ca-seafood.ucdavis.edu/squid/squidcol.htm>

11 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Κίρλαππου Μ., (2004). **«Οι επιπτώσεις της ρύπανσης του περιβάλλοντος στην τροφική αλυσίδα. Η περίπτωση των παραμενόντων οργανικών ρύπων και των βαρέων μετάλλων.»**, Πτυχιακή εργασία. Τμήμα Οικιακής Οικονομίας και Οικολογίας. Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο, Αθήνα
2. Κουϊμτζής Θ., Φυτιάνος Κ., Σαμαρά-Κωνσταντίνου Κ., (1998) **«Χημεία Περιβάλλοντος»**, Εκδόσεις:UNIVERSITY STUDIO PRESS, Θεσσαλονίκη
3. Βαλαβανίδης Αθ., (2007). **«Οικοτοξικολογία και Περιβαλλοντική Τοξικολογία. Ερευνητική μεθοδολογία για την εκτίμηση οικολογικού κινδύνου από επικίνδυνες χημικές ουσίες.»**, Εκδόσεις: Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών
4. Κυρανάς Ευστ., (2010). **Συμπληρωματικές σημειώσεις** για το βιβλίο «Επιστήμη Τροφίμων II – Φουρτούνου Δημ.», Τμήμα Διατροφής-Διαιτολογίας Α.Τ.Ε.Ι.Θ., Εκδόσεις: τμήμα εκδόσεων Α.Τ.Ε.Ι.Θ., Θεσσαλονίκη
5. 11^ο Σεμινάριο για την προστασία του περιβάλλοντος, 20-23 Νοεμβρίου 2000, (Εργαστήριο Ελέγχου Ρύπανσης Περιβάλλοντος Α.Π.Θ., Δήμος Θεσσαλονίκης, Γερμανικό Ινστιτούτο GOETHE Θεσσαλονίκης, «Ευροδιάγνωση» Σύγχρονη Ιατρική Διάγνωση Α.Ε.), Θεσσαλονίκη
 - α . Μπλέκας Γ., Μπόσκου Δ., (2000). **«Επίδραση της χημικής ρύπανσης του περιβάλλοντος στην ποιότητα των τροφίμων.»**
 - β . Κουϊμτζής Θ. (2000). **«Χημική ρύπανση περιβάλλοντος:Χαρακτηρισμός της τοξικότητας και επικινδυνότητας. Καθορισμός ορίων.»**
6. Καραφωτίας Π., Κτιστάκης Γ., (1997). **«Το δικαίωμα στο περιβάλλον. Προσβολές και προστασία του-Ίδρυμα Μαραγκοπούλου για τα δικαιώματα του ανθρώπου»**, Εκδόσεις: Αντ. Ν. Σακκουλα, Αθήνα
7. Μπόσκος Δ. (2004). **«Χημεία Τροφίμων»**, Ε΄έκδοση, Εκδόσεις: Γαρταγάνη, Θεσσαλονίκη
8. Σαμπατακάκης Η. Δ., (1991). **«Ρύπανση του περιβάλλοντος από χημικές ουσίες»**, Εκδόσεις: Παπασωτηρίου, Πειραιάς
9. Βαλαβανίδης Αθ., Βλαχογιάννη Θ., (2008). **«Περιβαλλοντική Χημεία και Οικοτοξικολογία. Διαχείριση οικοσυστημάτων-Εκτίμηση οικολογικού κινδύνου»**, Εκδόσεις:Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών.
10. Καραγιαννίδης Π., (2002). **«Ειδική Ανόργανη Χημεία»**, Β΄έκδοση, Εκδόσεις:Ζητη, Θεσσαλονίκη
11. Παπαναστασίου Δ., (19....). **«Τεχνολογία και Ποιοτικός έλεγχος αλιευμάτων»**, Εκδόσεις «ΙΩΝ», Αθήνα, Τόμος Β΄
12. FAO/WHO, (2005). **“A model for establishing upper levels of intake for nutrients and related substances: Report of a Joint FAO/WHO”**, Technical Workshop on Food Nutrient Risk Assessment, WHO Headquartes, Geneva, Switzerland, 2-6 May

13. www.chem.uoa.gr
α .«Χαλκός: Γενικές πληροφορίες, Γενικές Χημικές Ιδιότητες των ενώσεων του Cu»
 στην ιστοσελίδα: www.chem.uoa.gr/quali/quali_CO2_Cu.htm
β . «Ψευδάργυρος: Γενικές πληροφορίες, Γενικές χημικές ιδιότητες των ενώσεων του Zn, Ειδικά χαρακτηριστικά», στην ιστοσελίδα:
www.chem.uoa.gr/quali_CO3_Zn.htm
14. Βαρβογλης Αν., (2001). **«Πορτρέτα των χημικών στοιχείων»**, Εκδόσεις: Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο
15. Κουτσελίνης Αντ., (1997). **«Τοξικολογία»**, Εκδόσεις: Επιστημονικές εκδόσεις "Γρ.Παρισιάνος" Μαρία Γρ.Παρισιάνου, Αθήνα, Τόμος Α΄
16. www.wikipedia.org
α .«Χαλκός: Προέλευση, Φυσικές-Χημικές ιδιότητες, Βιολογική σημασία, Χρήσεις»
β .«Ψευδάργυρος:Ονομασία, Ξεχωριστά χαρακτηριστικά, Εφαρμογές, Ιστορία, Αφθονία, Παραγωγή, Προφυλάξεις», στην ιστοσελίδα:
www.wikipedia.qwika.com/en2el/zinc
γ . «Ψευδάργυρος: Χαρακτηριστικά, Προέλευση, Βιολογία, Ανεπάρκεια, Τοξικότητα, Ανοσοποιητικό σύστημα, Χρήσεις, Επίδραση στο περιβάλλον»
17. www.Live-Pedia.gr
α . «Χαλκός: Προέλευση, Ιδιότητες, Χρήσεις»
β . «Ψευδάργυρος: Προέλευση, Ιδιότητες, Χρήσεις»
18. Χαριστός Δημ. Α., Γιούρη-Τσοχατζή Αικ. Μανουσάκης Γ.Ε., (1998). **«Γενική και Ανόργανη Χημεία Γεωλόγων»**, Β΄έκδοση, Εκδόσεις: Ζητη, Θεσσαλονίκη, Μέρος Β΄
19. www.iatronet.gr
α .«Αντιμικροβιακός παράγοντας ο χαλκός» στην ιστοσελίδα:
www.iatronet.gr/newsarticle.asp?art_id=4831
β . «Η σημασία του ψευδαργύρου στην διατροφή μας», στην ιστοσελίδα:
www.iatronet.gr/article
20. **«Χαλκός:ασπίδα στην απειλή των μικροβίων, με επιστημονικές αποδείξεις»**, στις ιστοσελίδες: www.enet.gr/online/online_text και www.copper.org.gr
21. Πνευματικάκης Γ., Μητσοπούλου Χ., Μεθενίτης Κ., (2006). **«Βασικές Αρχές Ανόργανης Χημείας»**, Εκδόσεις: Αθ. Σταμούλης, Αθήνα
22. Champe P.C., Harvey R.A., (1997). **«Εικονογραφημένες Ανασκοπήσεις του Lipincott: Βιοχημεία»**, Α΄έκδοση, Εκδόσεις: Επιστημονικές εκδόσεις "Γρ.Παρισιάνος" Μαρία Γρ.Παρισιάνου, Αθήνα
23. **"Copper: Description, Function, Deficiency symptoms, Toxicity symptoms, Cooking-Storage-Processing, Factors that affect function, Nutrient interaction, Health conditions, Supplements, Food Sources"** στην ιστοσελίδα: www.whfoods.com
24. Gaetke Lisa M., Ching Kuang Chow, (2003). **"Copper toxicity, oxidative stress and antioxidant nutrients"**, Toxicology ,189, (1-2):147-163
 a. Burkitt MJ, (2001). "A critical overview of the chemistry of copper-dependent low density lipoprotein oxidation: roles of lipid hydroperoxides, alpha-tocopherol, thiols and ceruloplasmin", Arch. Biochem., Biophys., (394):117-135

25. www.food-info.net/
α . «Χαλκός: Ανασταλτικές/Υποκινητικές ουσίες, Λειτουργίες στο σώμα, Έλλειψη, Τοξικότητα, Ρύθμιση», στην ιστοσελίδα: www.food-info.net/gr/min/copper/htm
β . “Zinc: Inhibitors/Stimulators, Functions in the Body”, στην ιστοσελίδα: www.food-info.net/UK/min/zinc.html
26. Πανέρας Ευάγγ. Δ., (1996). «**Επιστήμη και Τεχνολογία τροφίμων**», Εκδόσεις: UNIVERSITY STUDIO PRESS, Θεσσαλονίκη
27. «**Διατροφικές Συστάσεις ΗΠΑ και Καναδά: Διαιτητικές Ενδείξεις Πρόσληψης (Dietary Reference Intake, DRI s) – Συστάσεις πρόσληψης για Μέταλλα, Ιχθυοστοιχεία. (Food and Nutrition Board, Institute of Medicine, National Academies, 2004)**», στην ιστοσελίδα: www.nutr.teithe.gr/~mtsigga/usa.htm
28. Βαφοπούλου-Μαστρογιαννάκη Α., (2003). «**Βιοχημεία Τροφίμων**», Εκδόσεις: Ζητη, Θεσσαλονίκη
29. «**Χαλκός: Βιοχημική λειτουργία, Περιεκτικότητα στις τροφές, Απαραίτητη ποσότητα, Ειδικές προφυλάξεις, Ομάδες υψηλού κινδύνου, Συμπτώματα έλλειψης, Υπερδοσολογία**», στην ιστοσελίδα: www.vitamigen.gr/gr/Main/Product/Tracelements/copper/copperfull.htm
30. www.mednutrition.gr
α .«Χαλκός: Απορρόφηση, Ανεπάρκεια, Τοξικότητα», στην ιστοσελίδα: www.mednutrition.gr/content/view/1133/146
β . «Ψευδάργυρος: Απορρόφηση, Λειτουργίες, Ανεπάρκεια», στην ιστοσελίδα: www.mednutrition.gr/content/view/1131/170/
31. www.inchem.org/documents/jefca
α . Dameron C., Howe P.D., (1998). “Monographs: Environmental Health Criteria 200, Copper”, WHO, Geneva
 a. Dinnell PA, Link JM, Stober QJ, Letourneau MW, Roberts WE, (1989). “Comparative sensitivity of sea urchin sperm bioassays to metals and pesticides”, Archives of Environmental Contamination and Toxicology, (18):748-755
β . Jefca Evaluation, (1966). “Zinc”, WHO
32. Strausak D., Mercer J.F., Dieter H.H., Stremmel W., Multhaup G., (2001). “**Copper in disorders with neurological symptoms: Alzheimer, Mences and Wilson diseases**”, Brain Res Bull-55, (2): 175-185
33. “**Toxic Heavy Metals: Sources and Specific Effect**” στην ιστοσελίδα: www.extremehealthusa.com/source.html
34. Freedman J. H., Ciriolo M., Peisach J., (1989). “**The Role of Glutathione in Copper Metabolism and Toxicity**”, The Journal of Biological Chemistry – 264, (10): 5598-5605
35. Ζαφειρόπουλος Δ., (2001). «**Ο γαλάζιος πλανήτης. Εισαγωγή στην Ωκεανογραφία**», Α΄ έκδοση, Εκδόσεις: Leader Books A.E., Αθήνα
36. Nord L. Gale, Craig D. Adams, Bobby G. Wixson, Keith A. Loftin & Yue-wern Huang, (2004). “**Lead, zinc, copper and cadmium in fish and sediments from the Big River**

- and Flat River Creek of Missouri 's Old Lead Belt"**, Environmental Geochemistry and Health, (26): 37-49
37. Eisler R., (1998). **"Copper hazards to fish, wildlife and invertebrates: A synoptic review."** U.S. Geological Survey, Biological Resources Division, Biological Science Report USGS/BRD/BSR—1998—0002
 - b. Hogstand C., Lithner G., Haux C., (1991). "The importance of metallothionein for the *accumulation* of copper, zinc and cadmium in environmentally exposed perch, *Perca fluviatilis*" Pharmacology & Toxicology, (69):492-501
 - c. Weis P., Weis JS, Couch J., (1993). "Histopathology and bioaccumulation in oysters *Crassostrea virginica* living on wood preserved with chromate copper arsenate", Diseases of Aquatic Organisms, (17):41-46
 - d. Paulij WP, Zurberg W, Denuce JM, Hannen J.van, (1990). "The effect of copper on the embryonic development and hatching of *Sepia officinalis L*", Archives of Environmental Contamination and Toxicology, (19):797-801

 38. Sadhra St. S., Wheatley A.D., Cross H.J., (2007). **"Dietary exposure to copper in the European Union and its assessment for EU regulatory risk assessment"**, Science of the Total Environment, (374): 223-234
 - a. Badilla-Ohlbaum R., Ginocchio R, Rondriguez H, Cespedes A, Gonzales S, Allen HE, et al (2002). "Relationship between soil copper content and copper content of selected plants in central Chile" Environ. Toxicol. Chem, (20): 2749-2757
 - b. Ylaranta T., (1996). "Uptake of heavy metals by plants from airborne deposition and polluted soils", Agric Food Sci Finl, (5):431-437
 - c. Ginocchio R, Rondriguez PH, Badilla-Ohlboum R., Allen H, Lagos GE, (2002). "Effect of soil copper content and pH on copper uptake of selected vegetables grown under controlled conditions", Environ. Toxicol. Chem, (20): 1736-1744

 39. Mierzykowski St.E. Prior F.T., Munney K.L., Carr K.C., (1997). **"Environmental contaminants in fish from Mere Brook, U.S. Naval Air Station Brunswick, Maine"**, New England field Office, Special Project Report: FY97-MEFO-3-EC

 40. Benemariya H., Robberecht H., Deelstra H., (1991). **"Atomic Absorption spectrometric determination of zinc, copper and selenium in fish from Lake Tanganyika, Burundi, Africa"**, The Science of the Total Environment, (105): 73-85
 - a. Saad M.AH. Ezzat AA, Rayis OA, Hafez H, (1981). "Occurrence and distribution of chemical pollutants in Lake Maryut, Egypt" II. Heavy metals. Water, Air, Soil Pollut., (16):401-407
 - b. El Nabawi A, Heinzow B, Kruse H., (1987). "As, Cd, Cu, Pb, Hg and Zn in fish from the Alexandria region, Egypt", Bull. Environ. Contam. Toxicol., (39): 889-897
 - c. Szefer P, Falandysz J, (1985). "Trace metals in muscle tissue of fish taken from the Southern Baltic", Z. Lebensm Unters Forsch., (181):217-220
 - d. Capelli R, Minganti V, Bernhard M, (1987). "Total mercury, organic mercury, copper, manganese, selenium and zinc in *Sarda sarda* from the Gulf of Genoa" Total Environ., (63): 83-89
 - e. Falandysz J., (1986). "Trace metals in herring from the Southern Baltic", Z. Lebensm Unters Forsch.,(182):36-39
 - f. Amiard JC, Amiard-Triquet C, Metayer C, Marchand J, (1980). "Etude du transfert de Cd, Pb, Cu et Zinc dans l'estuaire interne de la Loire (France) au cours de l'été 1978" Water Res., (14) : 665-673

- g. Mathis BJ, Cummings TF, (1973). "Selected metals in sediments water, and biota in the Illinois River", J Water Pollut. Control Fed., (45):1573-1583
- h. Brown JR, Chow LV, (1977). "Heavy metal concentrations in Ontario fish" Bull. Environ. Contam. Toxicol. (17): 190-195
- i. Badsha KS, Goldspink CR., (1982). "Preliminary observations on the heavy metal content of four species of fresh water fish in NW England" J Fish Biol., (21): 251-268
- j. Murphy BR, Atchison GJ, McIntash AW, Kolar DJ, (1978). "Cadmium and zinc content of fish from an industrially contaminated lake", J Fish Biol., (13):327-335
41. Ελευθεριάδου Α., Ζαντόπουλος Ν., Σαμούρης Γ., Ραϊκος Ν., (2004). «**Ανίχνευση και Ποσοτικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων (καδμίου και μολύβδου), στους ιστούς κεφαλόποδων πριν και μετά την επεξεργασία τους στην κονσερβοποιία**», Εργαστήριο Τεχνολογίας κρέατος, Τμήμα Ζωικής Παραγωγής, Σχολή Τεχνολογίας Γεωπονίας Α.Τ.Ε.Ι.Θ., Εκδόσεις: τμήμα εκδόσεων Α.Τ.Ε.Ι.Θ., Θεσσαλονίκη
42. Gi Beum Kim, Mi Ran Kang, Jae Won Kim, (2008). "**Specific accumulation of heavy metals in squid collected from offshore Korean waters: preliminary results for offshore biomonitoring and food assessment.**", Fisheries Science, (74): 882-886
- a. Lee GS, Kim YB, Park KY, Yoo BJ, Jeon JK, Jeong IH, (1998). "Effect of diet supplemented with squid intestine on growth and body composition of the catfish (*Parasilurus asotus*)". J Kor Fish Soc , (31):31-36
- b. Jeon JK, Kim YB, Joo DS, Cho SY, (1998). "Characteristics of squid viscera components as feed material for mandarin fish, *Siniperca scherzen*", J East Coast Rest., (8): 1-10
43. Martin J.H., Flegal A.R., (1975). "**High Copper Concentrations in Squid Livers in Association with Elevated Levels of Silver, Cadmium and Zinc.**" Marine Biology, (30): 51-55
44. Bustamante P., Cherel Y., Caurant F., Miramand P., (1998). "**Cadmium, copper and zinc in octopuses from Kerguelen Islands, Southern Indian Ocean**", Polar Biol., (19): 264-271
45. Finger J.M., Smith J.D., (1987). "**Molecular association of Cu, Zn, Cd and ²¹⁰Po in the digestive gland of the squid *Nototodarus gouldi***", Marine Biology, (95): 87-91
46. Falandysz J., (1989). "**Trace metals in the raw and tinned squid *Loligo patagonica***", Food Addit. Contam.-6, (4): 483-488
47. M.S. Gerpe, J.E.A. de Moreno, V.J. Moreno, M.L. Patat, (2000). "**Cadmium, zinc and copper accumulation in the squid *Illex argentinus* from the Southern Atlantic Ocean**", Marine Biology, (136): 1039-1044
48. Miramand P., Bentley D., (1992). "**Concentration and distribution of heavy metals in tissues of two cephalopods, *Eledone cirrhosa* and *Sepia officinalis*, from the French coast of the English Channel**", Marine Biology, (114), 407-414
49. Raimundo J., Caetano M., Vale C., (2004). "**Geographical variation and partition of metals in tissues of *Octopus vulgaris* along the Portuguese coast**", Science of the Total Environment, (325): 71-81

- a. Bustamante P, Cosson R, Gallien I, Caurant F, Miramand P, (2002). "Cadmium detoxification processes in the digestive gland of cephalopods in relation to accumulated cadmium concentrations", *Mar. Environ., Res.*, (53): 227-241
50. Falandysz J., (1991). "**Concentrations of Trace Metals in Various Tissues of the squid *Loligo opalecens* and their Redistribution after Canning**", *J Sci Food Agric*, (54): 79-87
- a. Falandysz J., (1988). "trace metals in squid *Illex argentinus*", *Z. Lebensm Unter Forsch*, (187):359-361
51. Roper C.F.E., Nayen C.E., (1984). "**Cephalopods of the world. An annotated and illustrated catalogue of species of interest to Fisheries**", *FAO-Fisheries Synopsis* (125), Vol. 3
52. "**Regulation R358 of 2003: Relating to maximum levels for metals in food-stuffs**" στην ιστοσελίδα: <http://doh.gov.za>
53. «Ψευδαργύρωση και περιβάλλον», στη ιστοσελίδα: www.cynkmal.rs/gr/Cinkovanje-i-okolina.html
54. "**Zinc-A super nutrient?**", στην ιστοσελίδα: www.eufic.org/article/e1/nutrition/vitamins-minerals-phytonutrients/artid/zinc-supernutrient/
55. «Ψευδάργυρος: Παθοφυσιολογία», στην ιστοσελίδα: www.clinical.bioiatriki.gr/analysis/pdfs/b154.pdf
56. Κανόνη Στ., (2005). «**Διατροφή και ψευδάργυρος στην Τρίτη ηλικία. Εκτίμηση βιοχημικών, γενετικών και παραγόντων του τρόπου ζωής στην υγιή γήρανση**», Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Επιστήμης Διαιτολογίας-Διατροφής, Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών σπουδών: "Κλινική Διατροφή", Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο, Αθήνα
57. «**Ψευδάργυρος σε χάπι δοκιμάζεται για την θεραπεία της εμβοής**» στην ιστοσελίδα: <http://healthview.gr>
58. Tuula E. Tuormaa, (1995). "**Adverse Effects of Zinc Deficiency: A Review from Literature**", *Journal of Orthomolecular Medicine*-10, (3&4): 149-164
- a. Raulin J., (1896). "Etudes cliniques syr la vegetation" *Ann Sci Natl. Botan Biol Vegetable*, (11):93
59. Office of Dietary Supplements-National Institute of Health, (2009), "**Zinc: Health Professional Fact Sheet**", στην ιστοσελίδα: <http://ods.od.nih.gov/factsheets/zinc.asp>
60. ToxFAQs-Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), (1995). "**Zinc**", στην ιστοσελίδα: www.emla.hu/prtr/chems/toxfaq.html
61. Asano T., Wong P.C., Iwasaki A., (2010). "**Spectrophotometric detection labile zinc (II) released from metallothionein: A simple method to evaluate heavy metal toxicity**" *J Biosci Bioeng* – 109, (6): 638-644
62. Κανελλοπούλου Β., (2004). «**Κυστική ίνωση και Μικροθρεπτικά συστατικά**», Πτυχιακή εργασία, Τμήμα Επιστήμης Διαιτολογίας-Διατροφής, Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο, Αθήνα

63. Krebs N.F., Hambidge K.M., (2001). **“Zinc metabolism and homeostasis: The application of tracer techniques to human zinc physiology”**, *Biometals*, (14): 397-412
64. Malekirad A.A., Oryan S., Fani A., Babapor V., Hashemi M., Baeeri M., Bayarami Z., Abdollahi M., (2010). **“Study on clinical and biochemical toxicity biomarkers in zinc-lead mine workers”**, *Toxicol Ind Health*-26, (6): 331-337
65. D.Voutsas, C.Samara, 1998. **“Dietary intake of trace elements and polycyclic aromatic hydrocarbons via vegetables grown in an industrial Greek area”**, *The Science of the Total Environment*, (218): 203-216
66. Expert Group on Vitamins and Minerals (evm)-UK, (2003). **“Risk Assessment: Zinc”**, στην ιστοσελίδα: www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/evm_zinc.pdf
67. Ebrahimpour M., Alipour H., Rakhshah S., (2010). **“Influence of water hardness on acute toxicity of copper and zinc on fish”**, *Toxicol Ind Health*-26, (6): 361-365
68. Everaarts J.M., Boon J.P., Kastoro W., Fischer C.V., Razak H., Sumanta I., (1989). **“Copper, zinc and cadmium in benthic organisms from the Java sea and estuarine and coastal areas around east Java”**, *Netherlands Journal of Sea Research* -23, (4): 415-426
69. Smith D.J., Plues L., Heyraud M., Cherry R.D., (1984). **“Concentrations of the elements Ag, Al, Ca, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb and Zn, and radionuclide’s ²¹⁰Pb and ²¹⁰Po in the digestive gland of the squid *Nototodarus gouldi*”**, *Marine Environmental Research* – 13, (1): 55-68
70. Craig St., Overnell J., (2003). **“Metals in squid, *Loligo forbesi*, adults, eggs and hatchlings. No evidence for a role for Cu or Zn-metallothionein”** *Biochemistry and Physiology*, (134): 311-317
71. Λαζαρίδου-Δημητριάδου Μ., (1991). **«Ζωολογία ασπόνδυλων»**, Γ΄ έκδοση, Εκδόσεις: Γιαχούδη-Γιαπούλη Ο.Ε., Θεσσαλονίκη
72. Castro P., Huber M.E., (1999). **«Θαλάσσια Βιολογία»**, Εκδόσεις: UNIVERSITY STUDIO PRESS, Θεσσαλονίκη
73. Παπαναστασίου Δ., (19...). **«Αλιεύματα»**, Εκδόσεις “ΙΩΝ”, Τόμος Β΄
74. Kreuzer R., (1984). **“Cephalopods: handling, processing and products”**, FAO-Fisheries Technical Paper No 254, Rome
 - a. Varela G, Pujoi A, Moreinas O, (1962).“Valor biologico de pescados en Espana” In fish in nutrition-edited by Heen E., Kreuzer R, Fishing News(books) Ltd, 259-260
 - b. Tanikawa E, Akiba M, (1952).“Studies on the complete utilization of squid (*Ommastrephes sloani pacificus*). 6. Te cause and the method of prevention on of so-called ‘morning burn’ of; surume’ (dried squid)”, *Bull. Fish Fac. Hokkaido Univ.*, (3):81-94
 - c. Tanikawa E, Suno M, (1952).“Studies on the complete utilization of squid (*Ommastrephes sloani pacificus*). 5. Nutritive and digestibility of squid meat”, *Bull. Fish Fac. Hokkaido Univ.*-1, (3):75-80

- d. Hayashi K, Takagi T, (1979). "Browning of dried-seasoned squid product. 1. On the chemical constituents for amino acids and fatty squids of squid mantles" Bull. Jap. Soc. Sci. Fish,-46, (1):87-90
- e. Jangaard PM, Ackman R.G., (1965). "Lipids and component fatty acids on the Newfoundland squid, *Illex illecebrosus (Le Sueur)*", J. Fish Res. Board Ca.,-22, (1):131-137
- f. Takahashi T., (1969). "Biochemical studies on the viscera of *Ommastrephes sloani pacificus*. 1. Contents of inorganic substances in viscera", Bull. Jap. Soc. Sci. Fish,-25, (1):44-47
- g. Kuhnau J., (1962). "Importance of minor elements in food, especially in fish.", In Food in nutrition, edited by R. Kreuzer, London, Fishing News (Books) Ltd, for FAO
- h. Taguchi T, Suzuki K, Osakabe I., (1969). "Magnesium and calcium contents of fish and squid tissues", Bull. Jap. Soc. Sci. Fish-35, (4):405-409
75. FAO-Marine Resources Service, Fishery Resources Division, (2005). "**Review of the state of world marine fishery resources**", FAO-Fisheries Technical Paper No 457, Rome, στην ιστοσελίδα: <ftp://ftp-fao.org/docrep/fao/007/y5852e/Y5852E19.pdf>
76. Seonaid D., (2006). "**A brief profile on squids – squid 11**", Εκδόσα αρχή: Three of life & Partners uses only-Version 1.0, Havergall College, Toronto, Ontario Canada
77. α . Παπαλαζάρου Αν., (2009). «**Τα καλά λιπαρά των ψαριών και των θαλασσινών: ω3 λιπαρά οξέα**», Nutri Life, Εκδότης:AB Βασιλόπουλος ΑΕ, (17): 20-29, Αθήνα
β . Παπαλαζάρου Αν., (2009). «**Πίνακες θρεπτικής αξίας ψαριών και θαλασσινών**», Nutri Life, Εκδότης:AB Βασιλόπουλος ΑΕ, (17): 48, Αθήνα
78. Ελληνικό Ινστιτούτο Διατροφής (ΕΙΔ), (2009). «**Ψάρια και θαλασσινά-Επιστημονικά Δεδομένα**», Ενημερωτικό έντυπο, Εκδότης: Κονσερβοποιία Βορείου Αιγαίου (ΚΟΝΒΑ)
79. Silva T.H., Silva S.S., Oliveira J.M., Mano J.F., Sousa R.A., Reis R.L., (2009). "**Chitosan derived from squid pens on the development of biomedical membranes**", 6th European Conference on Marine Natural Products, 19-23 May, Porto Portugal
80. Bustamante P., Gonzalez A.F., Rocha F., Miramand P., Guerra A., (2008). "**Metal and metalloid concentrations in the giant squid *Architeuthis dux*, from Iberian waters**", Marine Environmental Research – 66, (2): 278-287
81. Μπλούκας Ι.Γ., (2004). «**Επεξεργασία και συντήρηση τροφίμων**», Εκδόσεις: Αθ. Σταμούλη, Αθήνα
82. Βαρελτζής Κυρ., (1999). «**Ποιοτικός έλεγχος και Τεχνολογία αλιευμάτων**», Εκδόσεις: Σύγχρονη Παιδεία, Θεσσαλονίκη
83. Sreenath Pathiyaparambil Gopinath, Martin Xavier Kochery Anthony, Ravishankar Chandragiri Nagarajarao, Bindu Japanath, Srinivasa Gopal Teralandur Krishnaswamy, (2007). "**Standardization of process parameters for ready-to-eat squid masala in indigenous polymer-coated tin-free steel cans**", International Journal of Food Science and Technology, (42):1148-1155
84. Ντερλίκης Εμ., (2002). «**Εργαστηριακές ασκήσεις Τεχνολογίας και Ποιοτικού Ελέγχου τροφίμων**», Διδακτικές Σημειώσεις για το τμήμα Διατροφής-Διαιτολογίας Α.Τ.Ε.Ι.Θ., Εκδόσεις: Τμήμα εκδόσεων Α.Τ.Ε.Ι.Θ., Θεσσαλονίκη, Μέρος Α΄

85. Wakasugi Motoomi, Tomita Keiichi, Nagano Nobuhiro, Sakuta Yoichi, (2002). **“Development of Processing and Utilizing Technology of squid viscera (part I). Fundamental study on the separation of oil and the removal of heavy metals”**, Reports of the Hokkaido Industrial Research Institute, (301): 39-47
86. Βλάχσιος Γ., (2008). **«Αναλυτική Χημεία & ενόργανη Ανάλυση στον τομέα της Διατροφής (Θεωρία και Εργαστηριακές Ασκήσεις)»**, Α΄ έκδοση, Τμήμα Διατροφής-Διαιτολογίας Α.Τ.Ε.Ι.Θ., Εκδόσεις: Τμήμα εκδόσεων Α.Τ.Ε.Ι.Θ., Θεσσαλονίκη
87. Θέμελης Δ.Γ., (1998). **«Αρχές αναλυτικής Χημείας»**, Εκδόσεις: Ζητη, Θεσσαλονίκη
88. Παπαδογιάννης Ι., Σαμανίδου Β.Φ., (1996), **«Ενόργανη Χημική Ανάλυση»**, Α΄ έκδοση, Εκδόσεις: Α.Σιμώνη –Σ.Χατζηπάνου Ο.Ε., Θεσσαλονίκη
89. Georg Schwedt, (1998). **«Εγχειρίδιο των φυσικών και χημικών μεθόδων ανάλυσης»**, Εκδόσεις: Επιστημονικές εκδόσεις “Γρ.Παρισιάνος” Μαρία Γρ. Παρισιάνου, Αθήνα
90. Lourenco H.M., Anacleto P., Alfonso C., Ferraria V., Martins M.F., Carvalho M.L., Lino A.R., Nunes M.L., (2009). **“Elemental composition of cephalopods from Portuguese continental waters”**, Food Chemistry, (113): 1146-1153
91. Karakoltsidis P.A., Zotos A., Constantinides S.M., (1995). **“Composition of the Commercially Important Mediterranean Finfish, Crustaceans and Molluscs”**, Journal of Food Composition and Analysis, (8): 258-273