



Σχολή Επιστημών Υγείας και Πρόνοιας  
Τμήμα Βιοϊατρικών Επιστημών



Εργαστήρια Χημείας, Βιοχημείας και Κοσμετολογίας

ΠΡΟΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Βιοσυσσώρευση μετάλλων σε κουτσομούρες από τον Θερμαϊκό  
κόλπο και εκτίμηση κινδύνου για την υγεία των ανθρώπων από τη  
κατανάλωσή τους**

GRADUATE THESIS

**Bioaccumulation of metals in *Mullus barbatus* (Red mullet) from  
Thermaic Gulf and human health risk assessment from their  
consumption**

ΟΝΟΜΑ ΦΟΙΤΗΤΗ/NAME OF STUDENT

**Γεωργία (Τζωρτζίνα) Παναγιωτουνάκου**

Georgina Panagiotounakou

ΟΝΟΜΑ ΕΙΣΗΓΗΤΗ/NAME OF THE SUPERVISOR

**Ιωάννα Καλαντζή**

Ioanna Kalantzi

ΑΙΓΑΛΕΩ/AIGALEO 2024



Faculty of Health and Caring  
Professions  
Department of Biomedical Sciences



GRADUATE THESIS

**Bioaccumulation of metals in *Mullus barbatus* (Red mullet) from  
Thermaic Gulf and human health risk assessment from their  
consumption**

GEORGINA PANAGIOTOUNAKOU

19678231

[bisc19678231@uniwa.gr](mailto:bisc19678231@uniwa.gr)

FIRST SUPERVISOR

Dr. IOANNA KALANTZI

SECOND SUPERVISOR

MARIA TRAPALI

THIRD SUPERVISOR

PETROS KARKALOUSOS

AIGALEO 2024

## Επιτροπή εξέτασης

Ημερομηνία εξέτασης: 26/02/2024

### Ονόματα εξεταστών

1<sup>ος</sup> Εξεταστής      Ιωάννα Καλαντζή

2<sup>ος</sup> Εξεταστής      Μαρία Τράπαλη

3<sup>ος</sup> Εξεταστής      Πέτρος Καρκαλούσος

## Δήλωση συγγραφέα προπτυχιακής διπλωματικής εργασίας

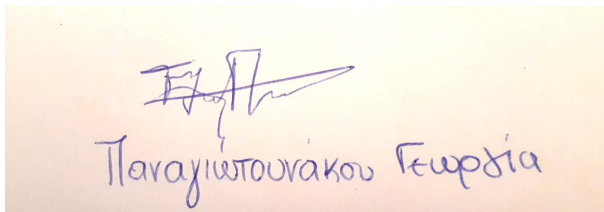
Η κάτωθι υπογεγραμμένη Παναγιωτουνάκου Γεωργία του Δημητρίου, με αριθμό μητρώου 19678231 φοιτήτρια του Τμήματος Βιοϊατρικών Επιστημών της Σχολής Επιστημών Υγείας και Πρόνοιας του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής, δηλώνω ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της πτυχιακής/διπλωματικής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος. Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου».

Όνομα φοιτητή

Παναγιωτουνάκου Γεωργία

Υπογραφή φοιτητή



Παναγιωτουνάκου Γεωργία

Scanned with CamScanner

## Ευχαριστίες

Αρχικά θέλω να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα της εργασίας μου, τη Δόκτορα Ιωάννα Καλαντζή, ερευνήτρια του Ινστιτούτου Ωκεανογραφίας του ΕΛΚΕΘΕ, που με δέχτηκε με μεγάλη χαρά, μου μετέδωσε τις γνώσεις της και την εμπειρία της σε πολλούς τομείς, με εμπιστεύτηκε και πάντα με επιβράβευε με τα πιο ενθαρρυντικά λόγια για την δουλειά μου. Φυσικά οι διορθώσεις της μου είναι πολύτιμες, αλλά κυρίως την ευχαριστώ που με έκανε να νιώθω οικεία, να τολμώ και να μην ντρέπομαι για τα λάθη μου, απολαμβάνοντας έτσι αυτό το ταξίδι. Ιωάννα σε ευχαριστώ!

Ύστερα θέλω να ευχαριστήσω τη καθηγήτριά μου και συνεπιβλέπουσα, κυρία Μαρία Τράπαλη, μέλος ΔΕΠ του Τμήματος Βιοϊατρικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής, που με στήριξε με πολύ χαρά κατά τη διάρκεια των σπουδών μου, ήταν δίπλα μου στην επιλογή μου να ταξιδέψω στη Κρήτη για τη πτυχιακή μου εργασία, και να ανοίξω τους ορίζοντες μου αλλά και για το ανιδιοτελές ενδιαφέρον της μέχρι και σήμερα.

Ευχαριστώ τον καθηγητή και μέλος ΔΕΠ του Τμήματος Βιοϊατρικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής, κύριο Πέτρο Καρκαλούσο που βοήθησε στη πραγματοποίηση της πτυχιακής μου εργασίας.

Επίσης ένα μεγάλο ευχαριστώ στη Δόκτορα Μαργαρίτα Καψή, στην Υποψήφια Διδάκτορα Γεωργία Πανάγου καθώς και στο εργαστήριο Αλιείας του ΕΛΚΕΘΕ της Κρήτης, για τις γνώσεις τους, τη βοήθειά τους, τις συμβουλές τους και τη παρέα τους.

Ευχαριστώ το Ελληνικό Ίδρυμα Έρευνας και Καινοτομίας (ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ.) στο πλαίσιο της Δράσης «2<sup>η</sup> Προκήρυξη ερευνητικών έργων ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ. για την ενίσχυση Μεταδιδακτορικών Ερευνητών/τριών» (Αριθμός Έργου: 692, METAFRISKS) για την χρηματοδότηση της εργασίας μου.

Ευχαριστώ τις φίλες μου Δάφνη, Αλίνα και Νεφέλη που με γεμίζουν χαρά πολλά χρόνια τώρα, καθώς και τις παρέες μου στη Κρήτη, που έκαναν τη διαμονή μου ευχάριστη.

Τέλος, νιώθω τυχερή που έχω στη ζωή μου τον Παύλο, που κάνει τη κάθε μου μέρα ομορφότερη και που με κάνει να θέλω να γίνομαι η καλύτερη εκδοχή του εαυτού μου. Σε ευχαριστώ!

*Την πτυχιακή μου την αφιερώνω στους γονείς μου, που πάντα με στηρίζουν και μου λένε  
πόσο περήφανοι είναι για μένα και ότι έχω καταφέρει, ακόμα κι αν χρειαστεί να τους  
εξηγήσω πολλές φορές ακόμα το αντικείμενο της έρευνάς μου, και που χωρίς αυτούς δεν θα  
ήμουν ο άνθρωπος που είμαι.... Σας αγαπώ!*

## Πίνακας περιεχομένων

Περίληψη .....	1
Abstract .....	2
1. Εισαγωγή .....	3
1.1 Θαλάσσια ρύπανση, βιοσυσσώρευση και επίδραση στον άνθρωπο .....	3
1.2 Πηγές και αποθήκευση μετάλλων στη θάλασσα .....	4
1.3 Περιγραφή της Κουτσομούρας .....	5
1.4 Περιγραφή του Θερμαϊκού κόλπου .....	8
1.5 Στόχοι της εργασίας .....	10
2. Υλικά και Μέθοδοι .....	11
2.1 Δειγματοληψία και προετοιμασία δειγμάτων .....	11
2.2 Χημική επεξεργασία .....	12
2.3 Ανάλυση δειγμάτων .....	13
2.4 Στατιστική επεξεργασία .....	14
2.5 Εκτίμηση κινδύνων και οφελών στη δημόσια υγεία από την κατανάλωση κουτσομούρας .....	14
2.5.1. Πρότυπα ασφαλείας (safety standards) .....	14
2.5.2. Εκτιμώμενη Ημερήσια Πρόσληψη (Estimated Daily Intake) .....	15
2.5.3. Μέγιστη Ασφαλής Κατανάλωση (Maximum Safe Consumption) .....	16
2.5.4. Λόγος επικινδυνότητας (Hazard Quotient) .....	16
2.5.5. Δείκτης Μεταλλικής Ρύπανσης (Metal Pollution Index) .....	16
2.5.6. Επικινδυνότητα Καρκινογένεσης λόγω Αρσενικού (As carcinogenic risk) .....	17
2.5.7. Τοξικότητα Υδραργύρου – Οφέλη Σεληνίου .....	18
2.5.8. Διατροφική αξία .....	18
3. Αποτελέσματα .....	20
3.1 Κατανομή των μετάλλων στους ιστούς της κουτσομούρας .....	20
3.2 Επίδραση του μεγέθους στη κατανομή των μετάλλων στους ιστούς της κουτσομούρας .....	27
3.3 Εκτίμηση επικινδυνότητας για τον άνθρωπο από τη κατανάλωση κουτσομούρας .....	33
4. Συζήτηση .....	42
4.1 Κατανομή των μετάλλων στους ιστούς της κουτσομούρας .....	42
4.2 Επίδραση του μεγέθους στη κατανομή των μετάλλων στους ιστούς της κουτσομούρας .....	43
4.3 Εκτίμηση επικινδυνότητας για τον άνθρωπο από τη κατανάλωση κουτσομούρας .....	46
Αναφορές .....	50

## Περίληψη

Με την αύξηση της θαλάσσιας ρύπανσης, οι οργανισμοί του θαλάσσιου περιβάλλοντος δέχονται έντονες πιέσεις. Ειδικότερα τα ψάρια που βρίσκονται στο υψηλότερο σημείο της τροφικής αλυσίδας, είναι αποδέκτες των ρύπων και με φυσικό τρόπο αλλά και λόγω της βιοσυσσώρευσης. Ένας από τους πιο επικίνδυνους ρύπους που βιοσυσσωρεύεται είναι τα μέταλλα, καθώς κάποια από αυτά είναι απαραίτητα για τις βιολογικές διαδικασίες των ψαριών ενώ ταυτόχρονα άλλα είναι τοξικά. Η βιοσυσσώρευση αλλάζει ανάλογα με το είδος του ψαριού, το μέγεθος τους ιστούς, την εποχή και τη γεωγραφική περιοχή. Το είδος *Mullus barbatus* ή αλλιώς κουτσομούρα, ως βενθικό ψάρι, αποτελεί σημαντικό βιοδείκτη για το επίπεδο ρύπανσης μετάλλων της θάλασσας καθώς είναι αποδέκτης των μετάλλων στα μόρια του νερού αλλά και στο ίζημα. Ο Θερμαϊκός κόλπος απασχολεί πολύ σαν περιοχή καθώς δέχεται ποσότητες διαφορετικών παραγόντων ρύπανσης, ένας από τους οποίους είναι η ανθρωπογενής δραστηριότητα. Ταυτόχρονα ο άνθρωπος, καταναλώνοντας υπερβολική ποσότητα ψαριών, τα οποία έχουν εκτεθεί σε μέταλλα, μπορεί να θέσει την υγεία του σε κίνδυνο. Η παρούσα μελέτη έδειξε ότι η κατανομή των μετάλλων στη κουτσομούρα από τον Θερμαϊκό κόλπο, διαφέρει από ιστό σε ιστό με το μεγαλύτερο ποσοστό αυτών να βρίσκεται στα βράγχια. Αρκετά πιο χαμηλά ποσοστά βρέθηκαν στο συκώτι και στις γονάδες ενώ τα χαμηλότερα ποσοστά μετάλλων ήταν στη σάρκα. Ως προς τον δεύτερο σκοπό της έρευνας, το μέγεθος και η συσσώρευση μετάλλων είναι αντιστρόφως ανάλογα μεγέθη. Δηλαδή, όσο μικρότερο ήταν το ψάρι, τόσο μεγαλύτερη ήταν και η συγκέντρωση μετάλλων στους ιστούς του. Εξαιρέση σε αυτό αποτέλεσαν ο Zn, ο Cu, το Se, και το U στα οποία η συσσώρευση των μετάλλων ήταν ανάλογη με το μέγεθος του ψαριού. Τέλος βρέθηκε ότι όσον αφορά τα μέταλλα, συμπεριλαμβανομένων του As και του Hg, η κατανάλωση κουτσομούρας, που προέρχεται από τον Θερμαϊκό κόλπο, δεν κρύβει κίνδυνο για την υγεία του ανθρώπου (364 γραμμάρια/εβδομάδα), πόσο μάλλον, φάνηκε ότι τα οφέλη από την κατανάλωσή της είναι πολλά, κυρίως εξαιτίας του Se.

**Λέξεις κλειδιά:** Μέταλλα, ιχνοστοιχεία, *Mullus barbatus*, Θερμαϊκός κόλπος, ιστός, μέγεθος, κίνδυνοι, οφέλη, υγεία, βιοσυσσώρευση



## Abstract

With the increase in marine pollution, the organisms of the marine environment are under intense pressure. In particular, fish, which are at the highest point of the food chain, are recipients of pollutants both naturally and due to bioaccumulation. One of the most dangerous pollutants that bioaccumulate is metals because some are necessary for the biological processes of fish while others are toxic. Bioaccumulation varies with fish species, tissue size, season, and geographical area. As a benthic fish species, *Mullus barbatus*, or the red mullet, is an important bio-indicator for the level of metal pollution in the sea as it is a recipient of metals in both water molecules and sediment. Thermaikos Gulf is of great concern since it receives quantities of different pollution factors, one of which is anthropogenic activity. At the same time, humans who consume excessive amounts of fish, which have been previously exposed to metals, can put their health at risk. The present study showed that the distribution of metals in the red mullet from the Thermaikos Gulf differs from tissue to tissue with the highest percentage found in the gills. Much lower percentages were observed in the liver and gonads while the lowest percentages of metals were in the muscle.

Regarding the second purpose of the research, the size and accumulation of metals were inversely proportional quantities. This means that the smaller the fish, the higher the concentration of metals in its tissues. Exceptions to this were Zn, Cu, Se, and U in which, metal accumulation was proportional to fish size. Finally, regarding metals, including As and Hg, the consumption of red mullets, originating from the Thermaikos Gulf, does not pose a risk to human health (364 grams/week). Moreover, it appears that the benefits of its consumption are a lot, mainly because of Selenium (Se).

**Keywords:** Metals, trace elements, *Mullus barbatus*, Thermaikos Gulf, tissue, size, health, risks, benefits, bioaccumulation.

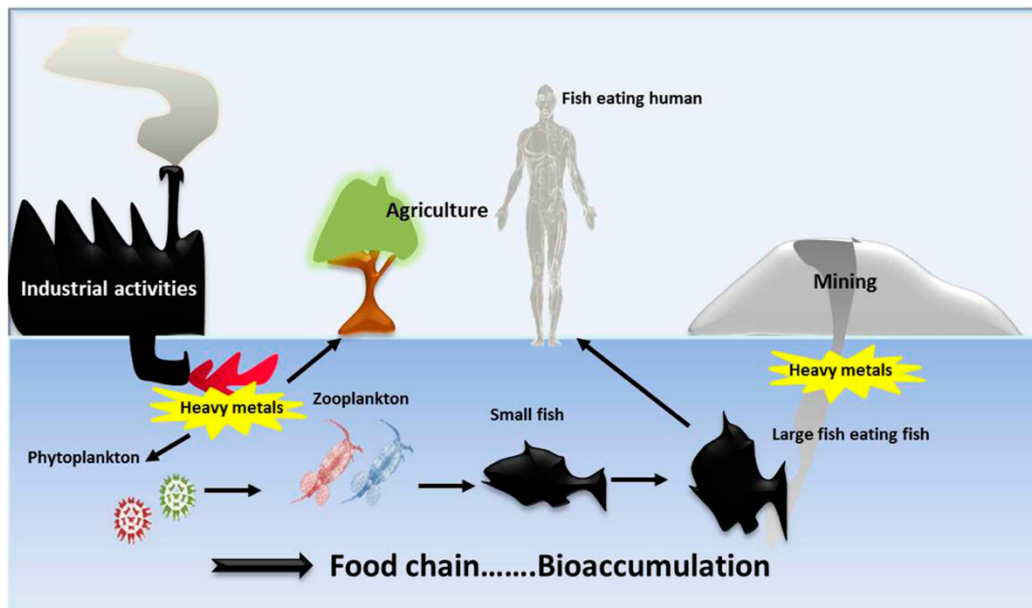
# 1. Εισαγωγή

## 1.1 Θαλάσσια ρύπανση, βιοσυσσώρευση και επίδραση στον άνθρωπο

Η θαλάσσια ρύπανση αναμένεται να συνεχίσει να αυξάνεται τα επόμενα χρόνια. Η βιομηχανική ανάπτυξη, οι γεωργικές δραστηριότητες και οι εξορύξεις πετρελαίου (Olmedo, Pla, et al., 2013; Renieri et al., 2014; Zhou et al., 2008) αλλά και γενικότερα η απερισκεψία και η κακοδιαχείριση του περιβάλλοντος από τον άνθρωπο, έχουν οδηγήσει στη δύσκολα αναστρέψιμη καταστροφή του υδάτινου οικοσυστήματος. Ενισχυτικός παράγοντας είναι οι κλιματικές μεταβολές, συγκεκριμένα η υπερθέρμανση του πλανήτη, γεγονός που επηρεάζει τις θερμοκρασίες των ωκεανών και συνεπώς το πληθυσμό θαλάσσιων οργανισμών και όχι μόνο, που είναι πολύτιμοι.

Ένας τέτοιος οργανισμός είναι τα ψάρια, τα οποία μπορούν να χαρακτηριστούν ως σύμβολο ζωής και ανάπτυξης, καθώς αποτελούν μια από τις βασικότερες πηγές τροφής και εισοδήματος για τον άνθρωπο για τις αναπτυσσόμενες χώρες και τις κυριότερες αντίστοιχες πηγές για τις τριτοκοσμικές χώρες. Αυτό συμβαίνει επειδή είναι τρόφιμα πλούσια σε πρωτεΐνες (Findik & Çiçek, 2011) και συνεχώς ενθαρρύνεται η κατανάλωσή τους (Gu et al., 2017).

Τα ψάρια ανήκουν επίσης στο υψηλότερο σημείο της υδρόβιας τροφικής αλυσίδας και συνεπώς είναι κορυφαίοι καταναλωτές των ρύπων που καταλήγουν στη θάλασσα (Εικόνα 1.1) (Yilmaz et al., 2010). Ο βιότοπός τους, ο τρόπος που κινούνται σε αυτόν, η διατροφή τους αλλά και η ηλικία τους, συντελούν σημαντικά στη βιοσυσσώρευση μετάλλων και ιχνοστοιχείων στους ιστούς τους (Anandkumar et al., 2018; Hosseini et al., 2015; Le Croizier et al., 2016). Ειδικότερα, τα βενθικά ψάρια χρησιμοποιούνται ως δείκτες της ρύπανσης από μέταλλα σε προγράμματα παρακολούθησης (N. Alkan et al., 2012; Harmelin-Vivien et al., 2009; Has-Schön et al., 2008; Mendil et al., 2010), διότι κάποια μέταλλα, είναι από τους πιο επικίνδυνους ρύπους στα υδάτινα οικοσυστήματα (Boran & Altinok, 2010; Tepe, 2009). Αυτά, αν δεν απεκκριθούν, μένουν στο σώμα των ψαριών και βιοσυσσωρεύονται (Dallinger et al., n.d.; Varol & Kaçar, 2023). Συνεπώς, η αυξημένη κατανάλωση τέτοιων ψαριών θα έχει ως αποτέλεσμα την συσσώρευση μετάλλων στον ανθρώπινο οργανισμό και άρα κίνδυνο για την υγεία του (Copat et al., 2013; Kalantzi et al., 2016; Sofoulaki et al., 2019).



Εικόνα 1.1 Βιοσυσσώρευση μετάλλων με τελικό καταναλωτή τον άνθρωπο (Mehana et al., 2020)

## 1.2 Πηγές και αποθήκευση μετάλλων στη θάλασσα

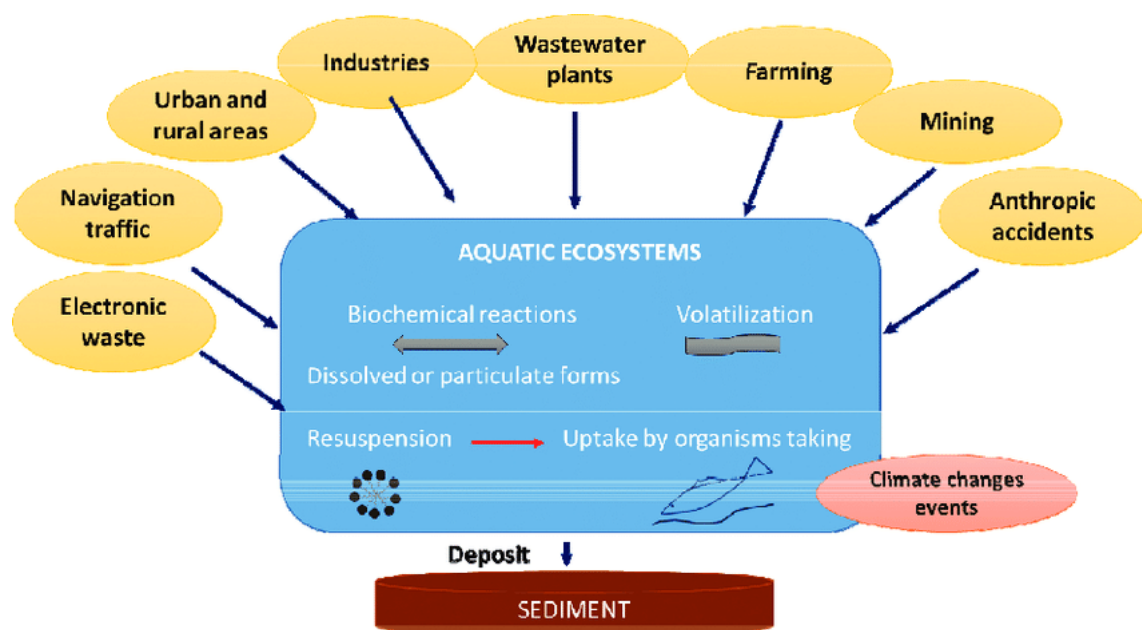
Τα μέταλλα είναι χημικά στοιχεία που εμφανίζουν κοινές ιδιότητες μεταξύ τους. Αντιπροσωπεύουν μία κατηγορία ρύπων που συχνά συνδέεται με ανθρώπινες πράξεις, συμπεριλαμβανομένης της παραγωγής ενέργειας με τη καύση ορυκτών καυσίμων, της λανθασμένης ή ανεπαρκούς διαχείρισης απορριμμάτων από χωματερές καθώς και της αλόγιστης χρήσης και φθοράς των μέσων μεταφοράς. Ωστόσο, μπορούν να εμφανιστούν και φυσικά στο περιβάλλον από διαδικασίες όπως είναι η ηφαιστειακή δραστηριότητα αλλά και η εναπόθεση αερομεταφερόμενων σωματιδίων (Wang et al., 2022; Lin et al., 2023).

Τα μέταλλα καταλήγουν στη θάλασσα μέσω των υγρών αποβλήτων, των αερολυμάτων καθώς και από λύματα αστικών περιοχών και από οτιδήποτε παρασύρουν οι βροχές (Dean, 2005). Ακόμη, στο θαλάσσιο περιβάλλον απελευθερώνονται απευθείας μέταλλα από τα ναυπηγεία και από τις ιχθυοκαλλιέργειες. Η γνώση της προέλευσης των μετάλλων κρίνεται απαραίτητη για την αποτελεσματική διαχείριση και άμβλυνση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων και τη προστασία της δημόσιας υγείας (Εικόνα 1.2).

Εκτός από τις πηγές ρύπανσης, η διαθεσιμότητα των μετάλλων εξαρτάται από το βιογεωχημικό τους κύκλο. Τα μέταλλα μπορούν να συσσωρευτούν στους οργανισμούς, να καταλήγουν στο ίζημα με το θάνατό αυτών και στη συνέχεια να καταναλώνονται από άλλους οργανισμούς. Το ίζημα, αποτελεί ταυτόχρονα αποθήκη και πηγή μετάλλων (Rejman et al., 2015) καθώς, όταν αλλάζει ο υδροδυναμισμός, τα μέταλλα που έχουν καθιζάνει μπορούν να

απελευθερωθούν σαν αιώρημα, προκαλώντας έτσι δευτερογενή ρύπανση στη στήλη του νερού (Liang et al., 2015; Huang et al., 2020). Οι βενθικοί οργανισμοί επηρεάζονται άμεσα από τη συσσώρευση μετάλλων στο ίζημα ενώ ταυτόχρονα δέχονται επιρροή πολλοί ακόμη οργανισμοί με έμμεσο τρόπο, δηλαδή μέσω της τροφικής αλυσίδας.

Κάποια ιχνοστοιχεία που εντοπίζονται στο περιβάλλον είναι απαραίτητα για τις βιολογικές διαδικασίες των θαλάσσιων οργανισμών. Αντίθετα, υπάρχουν άλλα, όπως ο μόλυβδος (Pb), το κάδμιο (Cd) και ο υδράργυρος (Hg), που είναι πολύ τοξικά ακόμα και σε πολύ μικρές ποσότητες (Canli & Atli, 2003; Özden et al., 2010; Turan et al., 2009; Uluozlu et al., 2007). Παράλληλα, ο Οργανισμός Προστασίας του Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Εθνών (USEPA, 2014) πρόσθεσε στην ομάδα μετάλλων υψηλού κινδύνου το αρσενικό (As), το χρώμιο (Cr) και το νικέλιο (Ni).



Εικόνα 1.2 Πηγές και κύκλος των μετάλλων (Gheorghe et al., 2017)

### 1.3 Περιγραφή της Κουτσομούρας

Το είδος που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη αυτή, είναι το *Mullus barbatus*, κοινώς γνωστό ως Κουτσομούρα. Ανήκει στην οικογένεια των Μουλιδών (Mullidae or Goatfish) και στο γένος μούλλος (mullus). Είναι ένα θαλάσσιο βενθικό ψάρι που γενικώς εντοπίζεται στην Υφαλοκρηπίδα της θάλασσας, δηλαδή σε ρηχά παράκτια νερά έως ότου ο βυθός υποστεί

απότομη κλίση 30°-45°. Πιο συγκεκριμένα κινείται μεταξύ 10-300 μέτρα βάθος και πιο συχνά εντοπίζεται μέχρι τα 200 μ.β.(Tserpes et al., 2002; Arslan İhsanoğlu & İzmen, 2014). Ωστόσο, η επιλογή του βάθους διαβίωσής της, σχετίζεται άμεσα με το μέγεθός της και την αναζήτηση μικρών ή μεγάλων θηραμάτων και ως αποτέλεσμα τα μικρότερα ψάρια επιλέγουν πιο ρηχά νερά σε σχέση με τα μεγαλύτερα(Paradinas et al., 2020). Το μήκος μιας κουτσομούρας φτάνει τα 30 εκ. SL(standard length, δηλαδή χωρίς την ουρά) αλλά πιο συχνά τα 10-20εκ. SL (Εικόνα 1.3.1) (FAO, 2023). Έχει προτίμηση σε αμμώδη ή λασπώδη ιζήματα (Εικόνα 1.3.2) (Lombarte et al., 2000) αλλά μπορεί να βρεθεί και κοντά σε χαλίκι (Εικόνα 1.3.3).

Η τροφή της κουτσομούρας προέρχεται εξ'ολοκλήρου από το βυθό της θάλασσας, καταναλώνοντας οργανισμούς που ζουν κοντά ή μέσα στο ίζημα, χρησιμοποιώντας τα μυστάκια της. Χαρακτηρίζεται ως παμφάγο ψάρι αλλά δείχνει μία προτίμηση σε ζωικά είδη από ότι στα φυτικά, ιδιαίτερα στα μικρά βενθικά ασπόνδηλα με κυριότερα τα καρκινοειδή και τους πολύχαιτους(σκουλήκια) και σε μικρότερο βαθμό, στα μαλάκια(Chérif et al., 2011). Αυτοί οι παράγοντες καθώς και η διαφορετική γεωγραφική κατανομή, η εποχή και η αλιευτική πίεση, καθιστούν αδύνατο για το είδος αυτό να καταταχτεί σε συγκεκριμένο τροφικό επίπεδο (Κ. Ι. Stergiou & Karrouzi, 2002).

Η κουτσομούρα εντοπίζεται σε όλη την έκταση του ανατολικού Ατλαντικού Ωκεανού, της Μεσογείου καθώς και της Μαύρης Θάλασσας ενώ έχει βρεθεί και στις Αζόρες (Froese & Pauly, 2009). Συγκεκριμένα, ζει σε υποτροπικές ζώνες (Subtropical) με γεωγραφικό πλάτος 58°N - 14°N, 32°W - 42°E, όπου η θερμοκρασία του νερού τους καλοκαιρινούς μήνες είναι 27 °C κατά μέσο όρο ενώ τους χειμερινούς μήνες κυμαίνεται μεταξύ 5 και 12 °C (Britannica & T. Editors of encyclopedia, 2018).

Ο κύκλος αναπαραγωγής της Κουτσομούρας γενικά χωρίζεται σε τρεις περιόδους, στη πρώιμη ωογένεση (Νοέμβριο έως Φεβρουάριο), στη βιταλλογένεση (Φεβρουάριο έως Απρίλιο) και στην ωοτοκία (Απρίλιο έως Ιούνιο) (Kokokiris et al., 2014), ενώ συνήθως λαμβάνει χώρα στα 10-55 μέτρα βάθος (FAO, 2023). Ωστόσο επηρεάζεται άμεσα από τη θερμοκρασία του νερού. Έχει φανεί ότι η ωοτοκία συμβαίνει σε θερμοκρασία 15-25°C ενώ παράλληλα υπάρχει μια έντονη σύνδεση της θερμοκρασίας του νερού κατά τη περίοδο της βιταλλογένεσης με τη μάζα των γονάδων (υψηλότερη θερμοκρασία> υψηλότερος γοναδοσωματικός δείκτης) (Melnikova & Kuzminova, 2020).

Ως ένα εμπορικό ψάρι, η κουτσομούρα έχει ύψιστη σημασία για την αλιεία (Tserpes et al., 2002; Moutopoulos, 2007; Stergiou et al., 2007). Συγκεκριμένα ανήκει στα 10 πιο

σημαντικά είδη (Tzanatos et al., 2008). Το ψάρεμά της γίνεται με τράτες ή με απλάδια δίχτυα (Εικόνα 1.3.4) και ο μέσος όρος των ετήσιων landings της, δηλαδή της ποσότητας κουτσομούρας που αλιεύεται και φτάνει στην ακτή, από τη Μεσόγειο και την Αδριατική θάλασσα, το 1970-2003 ήταν 2000 τόνοι (FAO, 2005). Ωστόσο, ο μέσος όρος αυξήθηκε κατακόρυφα το 2004, οδηγώντας τον Οργανισμό Τροφίμων και Γεωργίας των Ηνωμένων Εθνών (FAO, 2011) στο συμπέρασμα ότι τα αποθέματα της κουτσομούρας είναι στο όριο της υπερεκμετάλλευσης (FAO, 2011; Τοκας et al., 2016). Παρόλα αυτά, η αλιεία της παραμένει αρκετά υψηλή με τους τόνους να φτάνουν τους 15368 κατά τη διάρκεια του 2014-2016, τους 15927 το διάστημα μεταξύ 2016-2018 και τους 14416 τόνους τα έτη 2018-2020 (FAO, 2018, 2020, 2022; Zlateva et al., 2022).



Εικόνα 1.3.1 Η κουτσομούρα στο εργαστήριο πάνω στο ιχθυόμετρο

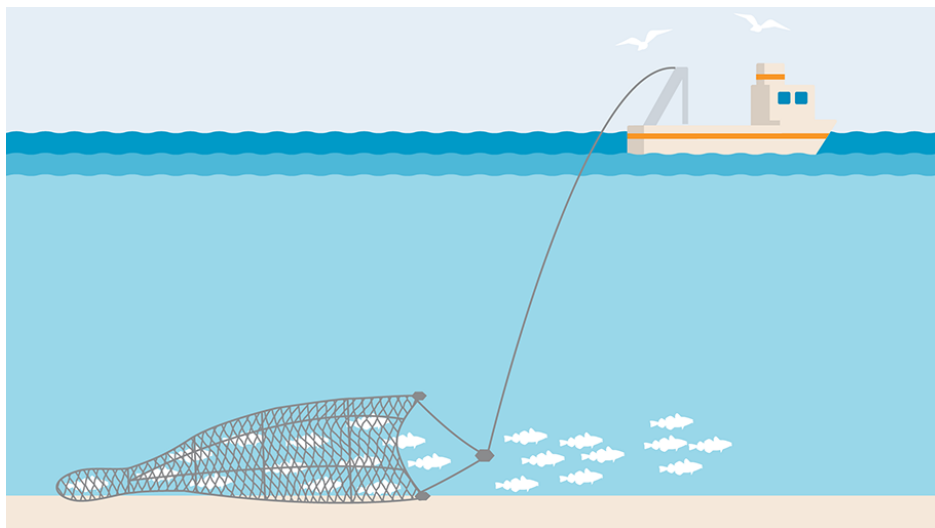


Εικόνα 1.3.2 Η κουτσομούρα σε αμμώδες περιβάλλον  
<https://www.livenisyros.com/water/seawaterbiosphera/mullusbarbatus/>.





Εικόνα 1.3.3 Η κουτσομούρα σε βραχώδες περιβάλλον,  
[https://www.reeflex.net/tiere/4955\\_Mullus\\_barbatus\\_barbatus.htm](https://www.reeflex.net/tiere/4955_Mullus_barbatus_barbatus.htm)



Εικόνα 1.3.4 Ψάρεμα με τράτα  
<https://www.msc.org/what-we-are-doing/our-approach/fishing-methods-and-gear-types/demersal-or-bottom-trawls>

#### 1.4 Περιγραφή του Θερμαϊκού κόλπου

Ο Θερμαϊκός κόλπος, η περιοχή της δειγματοληψίας, βρίσκεται στην ανατολική μεσόγειο και συγκεκριμένα στο βόρειο Αιγαίο πέλαγος κάτω από ένα μεγάλο αστικό κέντρο, τη Θεσσαλονίκη. Στο κόλπο φιλοξενείται το Εθνικό πάρκο Δέλτα Αξιού, το οποίο δημιουργεί έναν υγρότοπο υφάλμυρου νερού και ενδιαίτημα για πολλά είδη οργανισμών και το οποίο αποτελεί προστατευόμενη περιοχή της ΕΕ Natura 2000 (GR1220010) (Krestenitis et al., 2012). Ωστόσο, το γλυκό νερό από τις εκβολές των ποταμών, όταν ανακατεύεται με το αλμυρό νερό,

δημιουργεί ένα νέο στρώμα νερού (river plume) στην υφαλοκρηπίδα της θάλασσας, επηρεάζοντας τις βιοχημικές ιδιότητες των ρηχών νερών του κόλπου (Karageorgis et al., 2005; Androulidakis et al., 2021). Παράλληλα, τα νερά των ποταμών, αλλά και τα ρέματα που καταλήγουν στο Θερμαϊκό κόλπο, είναι πιθανό να μεταφέρουν λύματα καθώς και γεωργικά και κτηνοτροφικά απόβλητα, οδηγώντας στην υπόθεση ότι είναι μια περιοχή που δέχεται ποσότητες διαφορετικών παραγόντων ρύπανσης (Violintzis et al., 2009). Σε αυτό συνεισφέρει και το κακό αποχετευτικό σύστημα των πόλεων, του οποίου τα περιεχόμενα μπορεί να καταλήξουν στο κόλπο ως αποτέλεσμα πλημμύρας μετά από δυνατή βροχή.

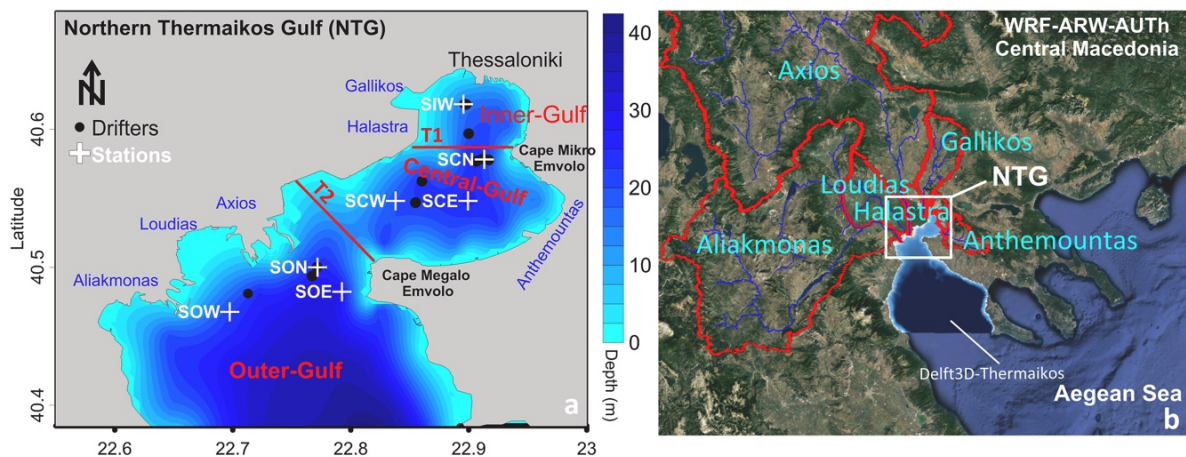
Ωστόσο, ο κόλπος αυτός δεν δέχεται τις ίδιες πιέσεις σε όλη του την έκταση. Πρόκειται για έναν ημίκλειστο κόλπο ο οποίος χωρίζεται σε τρία μέρη, στον εσωτερικό, στο κεντρικό και στον εξωτερικό κόλπο (Εικόνα 1.4). Η θερμοκρασία του τους χειμερινούς μήνες φτάνει κατά μέσο όρο τους 12.5°C στον εσωτερικό και στο κεντρικό κόλπο ενώ στον εξωτερικό τους 15.5°C (Androulidakis et al., 2021). Ο εσωτερικός κόλπος βρέχεται από τον Γαλλικό ποταμό ενώ η κύρια πηγή ρύπανσής του είναι η διακίνηση εμπορευμάτων στο λιμάνι που βρίσκεται εκεί καθώς και τα απόβλητα των πλοίων. Επίσης είναι πιθανό η ρύπανση να αυξάνει στον εσωτερικό κόλπο του Θερμαϊκού εξαιτίας των υδάτων που καταλήγουν σε αυτόν από το ρέμα δενδροποτάμου. Εκεί οδηγούνται τα ύδατα από τη μονάδα επεξεργασίας νερού, στην οποία, ενώ επεξεργάζονται με βιολογικό καθαρισμό, η ποιότητά τους στο σημείο εκροής του σωλήνα στο Θερμαϊκό, δεν φαίνεται ακόμα καλή (Petala et al., 2018; Kermenidou et al., 2023). Αυτό μπορεί να έχει αντίκτυπο σε ολόκληρο το κόλπο καθώς με βόρειους ανέμους η κυκλωνική κίνηση του νερού μπορεί να οδηγήσει τα ύδατα από τον εσωτερικό στον εξωτερικό κόλπο, αλλάζοντας τις συνθήκες μέχρι και του βορείου Αιγαίου, τροφοδοτώντας το με νερά πλούσια σε θρεπτικά (Androulidakis et al., 2023).

Από την άλλη στον εξωτερικό κόλπο καταλήγουν ο Αξιός, ο Αλιάκμονας, ο Λουδίας και ο Πηνειός, εκ των οποίων οι δύο πρώτοι, απορρέουν τη μεγαλύτερη ποσότητα γλυκού νερού ανά έτος, ειδικότερα τους μήνες με το λιώσιμο των πάγων οπότε και έχουν αρκετά μεγάλο αντίκτυπο στο κόλπο (Krestenitis et al., 2012). Εκτός από τα ποτάμια, στον εξωτερικό κόλπο συναντάμε και το λιμάνι της Μηχανιώνας, το οποίο αποτελεί σταθμό για την αλιευτική κοινότητα, και έναν πιθανό παράγοντα ρύπανσης τη περιοχής εξαιτίας των αλιευτικών σκαφών.

Ως προς τα μέταλλα, γενικότερα έχει παρατηρηθεί να συσσωρεύονται κοντά στην ακτογραμμή, προερχόμενα κυρίως από ανθρωπογενής δραστηριότητες που αποτελούν το



βασικό παράγοντα ρύπανσης για τα θαλάσσια οικοσυστήματα (Christoforidis & Stamatis, 2009). Συγκεκριμένα για το Θερμαϊκό, παρά το γεγονός ότι δεν έχουν καταγραφεί νεότερες αναλύσεις των υδάτων του και λαμβάνοντας υπόψη τη προσπάθεια καθαρισμού του κόλπου αυτού με σκάφος απορρύπανσης (Απρίλιος 2022), οι οργανισμοί, λόγω της βιοσυσσώρευσης, μπορεί να περιέχουν υπολείμματα ρύπων και ειδικότερα μετάλλων.



Εικόνα 1.4 Διαχωρισμός του Θερμαϊκού σε 3 μέρη (Androulidakis et al., 2023)

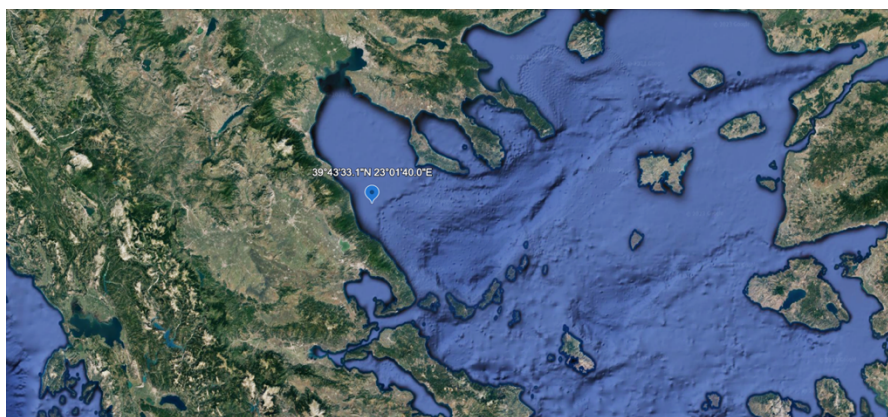
## 1.5 Στόχοι της εργασίας

Τα επίπεδα βιοσυσσώρευσης μετάλλων και ιχνοστοιχείων στα ψάρια μπορεί να αλλάζουν ανάλογα με το είδος του ψαριού, το μέγεθος, τους ιστούς, την εποχή και τη γεωγραφική περιοχή (Vetsis et al., 2021; Alkan et al., 2016). Επίσης, εξαιτίας του γεγονότος ότι δεν διαλύονται και συνεπώς βιοσυσσωρεύονται, τα μέταλλα έχουν τοξικές συνέπειες για τα θαλάσσια οικοσυστήματα, τους θαλάσσιους οργανισμούς αλλά και τους ανθρώπους (Nadal et al., 2008; Kalogeropoulos et al., 2012). Οι στόχοι αυτής της μελέτης είναι (1) να διερευνηθεί η κατανομή των μετάλλων και ιχνοστοιχείων καθώς και του As και Se στους διαφορετικούς ιστούς της κουτσομούρας (σάρκα, συκώτι, βράγχια, γονάδες), (2) να εντοπιστεί η επίδραση που έχει το μέγεθος της κουτσομούρας στη βιοσυσσώρευση μετάλλων και ιχνοστοιχείων στους διάφορους ιστούς και (3) να πραγματοποιηθεί εκτίμηση οφελών και κινδύνων για τον άνθρωπο από την κατανάλωση της κουτσομούρας.

## 2. Υλικά και Μέθοδοι

### 2.1 Δειγματοληψία και προετοιμασία δειγμάτων

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε το Φεβρουάριο του 2022, στον εξωτερικό Θερμαϊκό κόλπο από αλιευτικό σκάφος με μηχανότρατα η οποία ανέσυρε τη τράτα στα 100 μέτρα βάθος και συγκεκριμένα ανοιχτά του Αγιοκάμπου με συντεταγμένες 39°43'33.1"N 23°01'40.0"E (Εικόνα 2.1). Συλλέχθηκαν 30 άτομα κουτσομούρας, τα οποία στο εργαστήριο ζυγίστηκαν και μετρήθηκε το μήκος τους. Έπειτα διαχωρίστηκαν με βάση το μήκος σε τρεις τάξεις μεγέθους των 10 ατόμων (Πίνακας 2.1). Στη συνέχεια, τεμαχίστηκαν με το κατάλληλο εξοπλισμό (εργαλεία από ανοξείδωτο ατσάλι) ώστε να μην υπάρχουν επιμολύνσεις. Παράλληλα έγινε αναγνώριση του φύλου και τοποθέτηση των διαφορετικών ιστών σε ξεχωριστά σακουλάκια (σάρκα, συκώτι, βράγχια, γονάδες), τα οποία αποθηκεύτηκαν στους -20°C. Το πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε έπειτα περιλάμβανε τη ζύγιση κάθε ιστού, την λυοφυλίωση με το freeze dryer, όπου τα δείγματα ξηραίνονται και την επαναζύγιση για να μπορέσει να υπολογισθεί το ποσοστό υγρασίας τους από τον τύπο [(υγρό βάρος-ξηρό βάρος)\*100]/υγρό βάρος. Έπειτα ακολούθησε η ομογενοποίηση όπου τα δείγματα γίνονται σκόνη με τη χρήση γουδιού και γουδοχειριού.



Εικόνα 2.1 Τοποθεσία ανάσυρσης τράτας στο Θερμαϊκό κόλπο

**Πίνακας 2.1** Διαχωρισμός των ψαριών σε τάξεις μεγέθους με βάση το μήκος τους, η διακύμανση του βάρους τους και η μέση τιμή μήκους και βάρους των τάξεων καθώς και η τυπική τους απόκλιση (M: Αρσενικό, F: Θηλυκό, UN: Άγνωστο).

Τάξη μεγέθους	Μήκος (εκ.)	Βάρος (γρ.)	Μέσος όρος μήκους ( $\pm$ STDEV)	Μέσος όρος βάρους ( $\pm$ STDEV)	M/ F/UN (n)
1	12.5-15.1	20.66-37.85	14.1 $\pm$ 1	31 $\pm$ 5.1	6/2/2
2	15.5-18.3	36.48-68.5	17.2 $\pm$ 0.9	55.7 $\pm$ 9.7	2/8/0
3	18.5-22.7	71.38-143.82	20.2 $\pm$ 1.3	96.9 $\pm$ 24	0/10/0

## 2.2 Χημική επεξεργασία

Εν συνεχεία ακολουθεί η όξινη χώνευση με τη βοήθεια μικροκυμάτων με παραλλαγές πάνω στη Μέθοδο USEPA 3052 (EPA, 2007). Για την χώνευση χρησιμοποιήθηκαν, σε ξηρό βάρος, 0.257γρ. $\pm$  0.003γρ. από τη σάρκα κάθε ψαριού, 0.132γρ. $\pm$  0.095γρ. από το συκώτι, 0.191γρ. $\pm$  0.068γρ. από τα βράγχια και 0.114γρ. $\pm$  0.069γρ. από τις γονάδες. Για τη διασφάλιση της ποιότητας του συνόλου των δεδομένων χρησιμοποιήθηκαν ένα τυφλό δείγμα και ένα πιστοποιημένο υλικό αναφοράς μαζί με κάθε 6 δείγματα που χωνεύονταν. Τα υλικά αναφοράς ήταν το DORM-3(πρωτεΐνη ψαριού) και το LUTS-1 (ηπατοπάγκρεας αστακού) από το Εθνικό Συμβούλιο Έρευνας του Καναδά καθώς και το BCR-668 (ιστός μυδιού) και το BCR-060 (υδρόβιο φυτό) από το Κοινό Κέντρο Έρευνας της Ευρωπαϊκής Επιτροπής. Στα δείγματα αναφοράς, η ποσότητα που χρησιμοποιήθηκε για τη χώνευση ήταν 0.244γρ  $\pm$  0.025γρ.. Η ζυγισμένη ποσότητα δείγματος τοποθετήθηκε σε σωλήνες από τεφλόν, στους οποίους μέσα έγιναν οι παρακάτω προσθήκες. Αρχικά εισήχθησαν 5ml πυκνού νιτρικού οξέος (HNO<sub>3</sub>, TraceSELECT® for trace analysis,  $\geq$  69%) για τη προ-χώνευση, σε αμμόλουτρο στους  $\sim$ 120 °C (ισχύς 75%) για 50 λεπτά και έπειτα 2ml υπεροξειδίου του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, TraceSELECT® Ultra, for ultratrace analysis,  $\geq$ 30%) για τη χώνευση, σε ένα κλειστό σύστημα μικροκυμάτων υψηλής πίεσης (Multiwave 3000, Anton Paar, Austria) ( $\sim$ 72 λεπτά, 205 $\pm$ 7°C, πίεση 32.8 $\pm$ 3.7bar, ρυθμίσεις: Phase 1: Power = 800 W, Ramp =15 min, Hold = 15 min; Phase 2: Power = 600 W, Hold = 15 min). Τα δείγματα έπειτα αραιώθηκαν με υπερκάθαρο νερό στη ποσότητα των 50ml, τοποθετήθηκαν σε μπουκαλάκια από πολυπροπυλένιο, και υπό την μορφή διαυγούς όξινου διαλύματος πλέον, τα δείγματα αποθηκεύτηκαν στους -5°C μέχρι τη περαιτέρω ανάλυση. Όλα τα

εργαστηριακά σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν είχαν προηγουμένως πλυθεί με νιτρικό οξύ 10% (HNO<sub>3</sub>) για 48 ώρες.

### 2.3 Ανάλυση δειγμάτων

Η ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση φασματομέτρου μάζας - επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος, προκειμένου να μετρηθούν οι συγκεντρώσεις των μετάλλων και ιχνοστοιχείων (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, ICP-MS NexION300, PerkinElmer, Shelton, CT, U.S.) (EPA, 2014). Συγκεκριμένα, τα δείγματα πριν αναλυθούν χρειάστηκαν μια προεργασία αραίωσης, με συντελεστή αραίωσης x600, κατά την οποία 2ml δείγματος αραιώθηκαν με 3,94ml υπερκάθαρου νερού. Επίσης στο κάθε δείγμα προστέθηκαν 60μl εσωτερικού προτύπου, το οποίο περιείχε Ίνδιο (In) και Βισμούθιο (Bi) (10 μg L<sup>-1</sup> ή μέρη στο δισεκατομμύριο ή parts per billion, ppb), για τη καταγραφή της σταθερότητας του ICP-MS. Για τη βαθμονόμηση του οργάνου (ICP-MS) χρησιμοποιήθηκε καμπύλη αναφοράς έξι σημείων, η οποία προετοιμάστηκε με αραίωση πιστοποιημένων πρωτογενών προτύπων διαλυμάτων (standard) σε 2% διάλυμα νιτρικού οξέος (HNO<sub>3</sub>) υψηλής καθαρότητας. Μετά από κάθε 10 δείγματα, αναλυόταν ένα πρότυπο για τον διαρκή έλεγχο σωστής λειτουργίας του οργάνου. Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων και των ιχνοστοιχείων εκφράζονται σε υγρό βάρος (wet weight, w.w.).

Ο μέσος όρος της ανάκτησης όλων των μετάλλων και ιχνοστοιχείων του υλικού αναφοράς DORM-3 ήταν 104 ± 12 % (n=7), του LUTS-1 ήταν 100 ± 12% (n=4), του BCR-668 ήταν 102 ± 14 % (n=6) και του BCR-060 ήταν 93 ± 14 % (n=2) . Οι συγκεντρώσεις των στοιχείων στα τυφλά δείγματα που χωνεύτηκαν ήταν πολύ χαμηλές και αφαιρέθηκαν από τις συγκεντρώσεις των στοιχείων στα δείγματα. Τα όρια ανίχνευσης (limits of detection, LOD) της διαδικασίας υπολογίστηκαν πολλαπλασιάζοντας την τυπική απόκλιση (standard deviation) των τυφλών δειγμάτων (n=19) επί τρία και ήταν: 0.005 (Li), 14.229 (Na), 6.164 (Mg), 1.958 (Al), 5.902 (P), 10.807 (K), 12.079 (Ca), 0.020 (V), 0.204 (Cr), 0.044(Mn), 8.051 (Fe), 0.014 (Co), 0.119 (Ni), 0.183 (Cu), 1.326 (Zn), 0.005 (Ge), 0.020 (As), 0.713 (Se), 0.005 (Rb), 0.202 (Sr), 0.010 (Y), 0.008 (Mo), 0.018(Ag), 0.007 (Cd), 0.064(Sn), 0.005 (Cs), 0.094 (Ba), 0.054 (Hg), 0.002(Tl), 0.024 (Pb), 0.012(Th) και 0.002 (U) mg/kg

## **2.4 Στατιστική επεξεργασία**

Για τη στατιστική ανάλυση, οι συγκεντρώσεις των μετάλλων και των στοιχείων που ήταν χαμηλότερες από τα όρια ανίχνευσης (LOD) αντικαταστάθηκαν με το LOD/2. (EPA, 1991). Για την εύρεση ομοιοτήτων της κατανομής των μετάλλων και στοιχείων μεταξύ των διαφορετικών ιστών αλλά και των διαφορετικών τάξεων μεγέθους της κουτσομούρας, έγινε ανάλυση πολυδιάστατης κλιμάκωσης (non metric multi-dimensional scaling ordination, nMDS) με χρήση Euclidean απόστασης στα  $\text{Log}_e(x+1)$  μετασχηματισμένα δεδομένα των συγκεντρώσεων των μετάλλων και των ιχνοστοιχείων (Clarke & Warwick, 2001). Η σημασία των διαφορών των συνολικών συγκεντρώσεων των στοιχείων μεταξύ των δειγμάτων ελέγχθηκε χρησιμοποιώντας ανάλυση ομοιοτήτων (Analysis of Similarities, ANOSIM) στις μήτρες Euclidean απόστασης. Οι αναλύσεις nMDS και ANOSIM έγιναν με λογισμικό πακέτο PRIMER v.6 (Clarke & Gorley, 2006).

Μονομεταβλητές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν για όλα τα μέταλλα και στοιχεία χρησιμοποιώντας το λογισμικό πακέτο STATISTICA v.8.0 (StatSoft Inc. 2007). Για την ανίχνευση σημαντικών διαφορών στις συγκεντρώσεις μετάλλων και στοιχείων μεταξύ των διαφορετικών ιστών και μεταξύ των διαφορετικών μεγεθών για κάθε ιστό ξεχωριστά, χρησιμοποιήθηκε μη-παραμετρικός έλεγχος (Kruskal-Wallis) ακολουθούμενος από έλεγχο Tukey, καθώς δεν υπήρχε η απαραίτητη ομοιογένεια και κανονικότητα τιμών.

## **2.5 Εκτίμηση κινδύνων και οφελών στη δημόσια υγεία από την κατανάλωση κουτσομούρας**

Για την εκτίμηση κινδύνων και οφελών εξετάστηκαν οι ακόλουθες παράμετροι.

### **2.5.1. Πρότυπα ασφαλείας (safety standards)**

Οι μέσες συγκεντρώσεις των Pb, Cd, Hg, Cu, Zn, Ni, As(1% & 3%), Se, Ba και Fe ανά μέγεθος ψαριού (I, II, III) συγκρίθηκαν με πρότυπα ασφαλείας (safety standards), δηλαδή επιτρεπόμενα όρια ασφαλείας για βρώσιμους ιστούς ψαριών, συνεπώς μόνο της σάρκας από τους 4 ιστούς της συγκεκριμένης έρευνας, τα οποία όρια έχουν θεσμοθετηθεί από διάφορες διεθνείς ή εθνικές αρχές. Τα πρότυπα ασφαλείας που χρησιμοποιήθηκαν είναι (European Union, 2023; Kalantzi et al., 2013): 0,30 mg/kg ww για το Pb, 0,05 mg/kg ww για το Cd, 0,5 mg/kg ww για το Hg, 30 mg/kg ww για το Cu, 30 mg/kg ww για το Zn, 1,0 mg/kg

ww για το Ni, 1,3 mg/kg ww για το As, 6,8 mg/kg ww για το Se, 95 mg/kg ww για το Ba, 10,2 mg/kg ww για το Fe.

### 2.5.2. Εκτιμώμενη Ημερήσια Πρόσληψη (Estimated Daily Intake)

Η Εκτιμώμενη Ημερήσια Πρόσληψη (Estimated Daily Intake, EDI σε  $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{d}$ ) για τα Li, Al, V, Cr, Fe, Co, Ni, Mo, Cd, Ba, Cu, Zn, As(1% & 3%), Se, Sr, Hg, Pb, U υπολογίστηκε σύμφωνα με την εξίσωση (Copat et al., 2014; Kalantzi et al., 2013):  $EDI = [C \times AvC] / bw$

όπου C ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  ψαριού ww-υγρό βάρος) είναι η μέση συγκέντρωση κάθε μετάλλου και στοιχείου στο βρώσιμο μέρος των ψαριών (στο υπό μελέτη είδος: σάρκα), AvC (Average Consumption σε  $\text{kg}$  ψαριού/d) είναι η μέση ημερήσια κατανάλωση ψαριών και bw (bodyweight σε  $\text{kg}$ ) είναι το μέσο βάρος ενός ενήλικα ανθρώπου. Η μέση ημερήσια κατανάλωση άγριων ψαριών στην Ελλάδα λήφθηκε ίση με 52,05 g/d (19kg/έτος) (Pelekanakis, 2021) και το μέσο σωματικό βάρος ενήλικα του γενικού πληθυσμού ίσο με 70 kg (Mutlu, 2024).

Οι τιμές της Εκτιμώμενης Ημερήσιας Πρόσληψης (EDI) που υπολογίστηκαν για κάθε στοιχείο ανά μέγεθος ψαριού (I, II, III), συγκρίθηκαν με Δόσεις Αναφοράς (Reference Doses - RfD) οι οποίες έχουν θεσμοθετηθεί από την USEPA (2021). Η Δόση Αναφοράς αποτελεί μία προσέγγιση (με αβεβαιότητα μέχρι και μίας τάξης μεγέθους) της καθημερινής έκθεσης του πληθυσμού λόγω κατάποσης η οποία είναι πιθανό να μην επιφέρει ιδιαίτερες (μη – καρκινογενείς) επιπτώσεις, ακόμα και σε ευπαθείς πληθυσμιακές ομάδες καθόλη τη διάρκεια της ζωής τους (USEPA, 2023). Οι Δόσεις Αναφοράς (RfD) βάσει των οποίων έγινε η σύγκριση με την Εκτιμώμενη Ημερήσια Πρόσληψη (EDI) είναι (USEPA, 2021): 2,0  $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{d}$  για το Li, 1000  $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{d}$  για το Al, 5,0  $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{d}$  για το V, 3,0  $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{d}$  για το Cr, 700  $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{d}$  για το Fe, 0,3  $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{d}$  για το Co, 20  $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{d}$  για το Ni, 40  $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{d}$  για το Cu, 300  $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{d}$  για το Zn, 0,3  $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{d}$  για το As, 5,0  $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{d}$  για το Se, 600  $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{d}$  για το Sr, 5,0  $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{d}$  για το Mo, 1,0  $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{d}$  για το Cd, 200  $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{d}$  για το Ba, 0,1  $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{d}$  για το Hg, 3,57  $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{d}$  για το Pb, 3  $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{d}$  για το U.

### 2.5.3. Μέγιστη Ασφαλής Κατανάλωση (Maximum Safe Consumption)

Η Μέγιστη Ασφαλής Κατανάλωση (Maximum Safe Consumption,  $MSC_A$ , σε kg ψαριού ww/d) υποδεικνύει ένα μέγιστο όριο ποσότητας ψαριού που διασφαλίζει την ασφαλή καθημερινή κατανάλωση του σε σχέση με κάθε ένα στοιχείο και μέταλλο. Το όριο αυτό υπολογίστηκε για όσα στοιχεία έχει θεσμοθετηθεί Δόση Αναφοράς [Li, Al, V, Cr, Fe, Co, Ni, Mo, Cd, Ba, Cu, Zn, As(1% & 3%), Se, Sr, Hg, Pb, U] λαμβάνοντας υπόψη την εν δυνάμει τοξικότητα τους σύμφωνα με την εξίσωση (Kalantzi et al., 2016; Metian et al., 2013):  $MSC_A = [bw \times RfD] / [C \times 1000]$  όπου C (μg/kg ψαριού ww-υγρό βάρος) είναι η μέση συγκέντρωση του μετάλλου ανά μέγεθος ψαριού, bw (kg) είναι το μέσο σωματικό βάρος ενήλικα του γενικού πληθυσμού ίσο με 70 kg και RfD η Δόση Αναφοράς του μετάλλου.

### 2.5.4. Λόγος επικινδυνότητας (Hazard Quotient)

Ο Λόγος Επικινδυνότητας (Hazard Quotient – HQ, αδιάστατος) υπολογίστηκε ανά μέγεθος ψαριού (I, II, III) για τα Li, Al, V, Cr, Fe, Co, Ni, Mo, Cd, Ba, Cu, Zn, As(1% & 3%), Se, Sr, Hg, Pb, U διαιρώντας την Εκτιμώμενη Ημερήσια Πρόσληψη (EDI) κάθε στοιχείου με την αντίστοιχη Δόση Αναφοράς (RfD). Τιμές HQ μικρότερες της μονάδας υποδεικνύουν ότι δεν είναι πιθανό να παρουσιαστούν δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία ακόμα και ευαίσθητων πληθυσμιακών ομάδων. Τιμές HQ για ένα στοιχείο, υψηλότερες της μονάδας υποδεικνύουν μια μεγαλύτερη πιθανότητα για εν δυνάμει μακροχρόνιες (μη – καρκινογενείς) επιπτώσεις στην υγεία εξαιτίας αυτού του στοιχείου. Για μια συνολικότερη εκτίμηση της επικινδυνότητας υπολογίστηκε ο Συνολικός Λόγος Επικινδυνότητας (Total Hazard Quotient ή THQ) στα δείγματα σάρκας των ψαριών ανά μέγεθος (I, II, III), αθροίζοντας τους Λόγους Επικινδυνότητας HQ των περιεχόμενων μετάλλων (Kalantzi et al., 2016; Vieira et al., 2011a; Yang et al., 2013).

### 2.5.5. Δείκτης Μεταλλικής Ρύπανσης (Metal Pollution Index)

Ο Δείκτης Μεταλλικής Ρύπανσης (Metal Pollution Index - MPI, μg/g ww) αποτελεί μία ένδειξη της συνολικής ρύπανσης ενός ψαριού, λόγω των περιεχόμενων σε αυτό μετάλλων και στοιχείων, και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέσο σύγκρισης διαφορετικών μεγεθών ψαριού (I, II, III). Όσο υψηλότερος είναι ο Δείκτης Μεταλλικής Ρύπανσης MPI τόσο μεγαλύτερη μπορεί να θεωρηθεί η ρύπανση στην συγκεκριμένη τάξη μεγέθους ψαριού (Rodríguez-Barroso et al., 2009). Ο Δείκτης Μεταλλικής Ρύπανσης MPI υπολογίστηκε σε όλα τα δείγματα

σάρκας και ανά μέγεθος από την εξίσωση:  $MPI = (C_1 \times C_2 \dots \times C_n)^{1/n}$

όπου  $C_i$  είναι η συγκέντρωση του στοιχείου ή μετάλλου  $i$  στο δείγμα και  $n$  είναι ο αριθμός των στοιχείων και μετάλλων (Usero et al., 2005; Kalantzi et al., 2016). Ο Δείκτης Μεταλλικής Ρύπανσης MPI χρησιμοποιήθηκε για να υπάρξει μια γενική εικόνα ρύπανσης στις τάξεις μεγέθους του ψαριού και να γίνει σύγκριση μεταξύ των μεγεθών. Σε κάθε περίπτωση λήφθηκε υπόψη το σύνολο των εξεταζόμενων μετάλλων και στοιχείων (Li, Na, Mg, Al, P, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Ga, As, Se, Rb, Sr, Y, Mo, Ag, Cd, Sn, Cs, Ba, Hg, Tl, Pb, Th, U).

#### **2.5.6. Επικινδυνότητα Καρκινογένεσης λόγω Αρσενικού (As carcinogenic risk)**

Το ανόργανο αρσενικό θεωρείται ότι μπορεί να προκαλέσει καρκινογένεση (Afonso et al., 2013; Onsanit et al., 2010). Για την εκτίμηση της σταδιακά αυξανόμενης πιθανότητας (incremental probability) ανάπτυξης καρκίνου καθόλη τη διάρκεια ζωής ενός ατόμου εξαιτίας της σταδιακής κατάποσης αρσενικού υπολογίστηκε ο αδιάστατος δείκτης Επικινδυνότητας Καρκινογένεσης λόγω Αρσενικού (As carcinogenic risk - As-CR) σύμφωνα με την εξίσωση:

$$As-CR = [EDI \times CSF] / 1000$$

όπου CSF είναι ο συντελεστής κλίσης καρκίνου λόγω κατάποσης (oral cancer slope factor) ίσος με  $1.5 \text{ (mg/kg/day)}^{-1}$  σύμφωνα με την USEPA (2023) και EDI η Εκτιμώμενη Ημερήσια Πρόσληψη ( $\mu\text{g/kg bw/d}$ ). Η συχνότητα έκθεσης θεωρήθηκε ίση με 365 μέρες το χρόνο και η διάρκεια έκθεσης ίση με 70 χρόνια. Τα αποδεκτά επίπεδα επικινδυνότητας για καρκινογόνα στοιχεία κυμαίνονται από  $10^{-4}$  έως  $10^{-6}$ . Υπέρβαση αυτών των ορίων υποδεικνύει ότι η πιθανότητα ανάπτυξης καρκίνου λόγω κατάποσης αρσενικού είναι μεγαλύτερη από 1 στα 10.000 και 1 στο 1.000.000 αντίστοιχα. Χαμηλότερα επίπεδα του As-CR θεωρούνται ασφαλή από τον κίνδυνο καρκινογένεσης (Kalantzi et al., 2016; Nadal et al., 2008; Vieira et al., 2011b)

Σε αυτό το σημείο πρέπει να διευκρινιστεί ότι σε όλους τους υπολογισμούς για την εκτίμηση επικινδυνότητας (Πρότυπα Ασφαλείας, Εκτιμώμενη Ημερήσια Πρόσληψη, Μέγιστη Ασφαλή Κατανάλωση, Λόγο Επικινδυνότητας, Δείκτη Μεταλλικής Ρύπανσης και Επικινδυνότητα Καρκινογένεσης λόγω Αρσενικού) λήφθηκε υπόψη μόνο η εν δυνάμει τοξική ανόργανη μορφή του αρσενικού. Θεωρήθηκε συγκεκριμένα ότι ένα ποσοστό 1% του συνολικού αρσενικού είναι πιθανό να βρίσκεται σε τοξική ανόργανη μορφή (Copat et al., 2013; NSW FA, 2010).



### 2.5.7. Τοξικότητα Υδραργύρου – Οφέλη Σεληνίου

Η τοξικότητα του υδραργύρου και τα οφέλη από το σελήνιο εκτιμήθηκαν προσδιορίζοντας την ισορροπία σεληνίου – υδραργύρου καθώς το σελήνιο μπορεί να επιφέρει μετριασμό της τοξικότητας του υδραργύρου. Για αυτό το σκοπό υπολογίστηκαν το Μοριακό Κλάσμα Σεληνίου/Υδραργύρου και ο Δείκτης Οφελών στην Υγεία από το Σελήνιο (Se Health Benefit Values - Se-HBV, mole). Το μοριακό πλεόνασμα σεληνίου (Μοριακό Κλάσμα Σεληνίου/Υδραργύρου > 1) αποτελεί ένδειξη ασφαλούς κατανάλωσης του ψαριού. Θετικές τιμές του δείκτη Se-HBV αποτελούν ένδειξη οφελών στην υγεία των καταναλωτών ενώ αρνητικές τιμές του αποτελούν ένδειξη επικινδυνότητας. Το μέγεθος των τιμών του δείκτη Se-HBV είναι ανάλογο με το μέγεθος των οφελών ή της επικινδυνότητας για τη δημόσια υγεία. Ο δείκτης Se-HBV (mole) υπολογίστηκε από τις μέσες συγκεντρώσεις σεληνίου και υδραργύρου ανά μέγεθος ψαριού (I, II, III) σύμφωνα με την εξίσωση:

$$Se-HBV = [ ( \mu mol Se / kg fish ) \times ( Se / Hg ) ] - [ ( \mu mol Hg / kg fish ) \times ( Hg / Se ) ]$$

όπου ( Se / Hg ) είναι το μοριακό κλάσμα σεληνίου/υδραργύρου και ( Hg / Se ) το μοριακό κλάσμα υδραργύρου/σεληνίου (Olmedo, Hernández et al., 2013; Kalantzi et al., 2016)

Σε όλους τους παραπάνω υπολογισμούς, λαμβάνοντας υπόψη το χειρότερο ενδεχόμενο, θεωρήθηκε ότι το σύνολο του Hg βρίσκεται στην οργανική τοξική μορφή του (MeHg) καθώς η Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων (EFSA, 2004) συστήνει να θεωρηθεί ότι περισσότερο από 90% βρίσκεται σε μεθυλιωμένη μορφή. Ανάλογη παραδοχή, ότι το σύνολο του Hg είναι στην οργανική μορφή, έχουν κάνει οι Nadal et al. (2008), ενώ οι (Olmedo, Pla, et al., 2013) ανίχνευσαν σε κάποια είδη ψαριών πάνω από 99,9% του συνολικού Hg σε μορφή MeHg.

### 2.5.8. Διατροφική αξία

Για την εκτίμηση της διατροφικής αξίας των ψαριών, οι συγκεντρώσεις των στοιχείων θεωρούνται απαραίτητα για την καλή υγεία, συγκρίθηκαν με ελάχιστες διατροφικές απαιτήσεις που πρέπει να καλύπτονται για κάθε ένα από αυτά τα στοιχεία (Olmedo, Hernández et al., 2013; Kalantzi et al., 2016). Οι ελάχιστες αυτές διατροφικές απαιτήσεις εκφράζονται με τη Συνιστώμενη Ημερήσια Πρόσληψη που έχει θεσπιστεί για μικρο- και μακρο-θρεπτικά συστατικά (Recommended Daily Allowances for micro and macronutrients)

από την Ευρωπαϊκή Ένωση (European Union, 2011). Οι τιμές Συνιστώμενης Ημερήσιας Πρόσληψης που χρησιμοποιήθηκαν είναι: 375 mg / 100 g για το Mg, 700 mg / 100 g για το P, 800 mg / 100 g για το Ca, 14 mg / 100 g για το Fe, 1 mg / 100 g για το Cu, 10 mg / 100 g για το Zn, 0,055 mg / 100 g για το Se, 0,05 mg / 100 g για το Mo και 0.04 mg / 100 g για το Cr.

## 3. Αποτελέσματα

### 3.1 Κατανομή των μετάλλων στους ιστούς της κουτσομούρας

Με βάση το τύπο υπολογισμού υγρασίας, ο μέσος όρος υγρασίας για τη σάρκα ήταν 59.40%, για τα βράγχια 32.91%, για τις γονάδες 30.03%. και για το συκώτι 20.59%.

Οι μέσες συγκεντρώσεις των μετάλλων στους διάφορους ιστούς των ατόμων κουτσομούρας στα τρία διαφορετικά μεγέθη δίνονται στο [Πίνακα 3.1.1](#).

Στη σάρκα, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις βρέθηκαν για το Na, Mg, P, K και Ca όπου οι τιμές κυμαίνονται από 0.02-0.58 %, ενώ οι χαμηλότερες βρέθηκαν για το Li, V, Co, Ni, Ge, Ga, Mo και Cs οι οποίες κυμαίνονται από 0.003-0.097 mg/kg. Ενδιάμεσες συγκεντρώσεις είχε το Al, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Se, Rb, Sr, Cd και Hg ενώ το Y, Ag, Sn, Ba, Tl, Pb, Th και U ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης.

Στο συκώτι, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις βρέθηκαν για το Na, Mg, P, K και Ca, όπου οι τιμές κυμαίνονται από 0.06-1.06 %, ενώ οι χαμηλότερες βρέθηκαν για το Li, Ge, Cs και U, οι οποίες κυμαίνονται από 0.005-0.103 mg/kg. Ενδιάμεσες συγκεντρώσεις είχε το Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Mo, Ag, Cd, Hg και Pb ενώ το Ga, Y, Sn, Ba, Tl και Th ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης.

Στα βράγχια, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις βρέθηκαν για το Na, Mg, P, Al, K, Ca και Fe, όπου οι τιμές κυμαίνονται από 0.10-4.68 %, ενώ οι χαμηλότερες βρέθηκαν για Mo, Ag και Cd οι οποίες κυμαίνονται από 0.010-0.090 mg/kg. Ενδιάμεσες συγκεντρώσεις είχε το Li, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Ga, As, Se, Rb, Sr, Y, Cs, Ba, Hg, Pb, Th και U ενώ το Sn και Tl ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης.

Στις γονάδες, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις βρέθηκαν για το Na, Mg, P, K και Ca όπου οι τιμές κυμαίνονται από 0.10-1.56 %, ενώ οι χαμηλότερες βρέθηκαν για το, Ga, Cs και U, οι οποίες κυμαίνονται από 0.006-0.066 mg/kg. Ενδιάμεσες συγκεντρώσεις είχε το Li, Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Mo, Ag, Cd, Hg και Pb ενώ το Y, Sn, Ba, Tl, Th ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης.

Η απεικόνιση nMDS των συγκεντρώσεων των μετάλλων και στοιχείων στους ιστούς των ψαριών ([Εικόνα 3.1](#)) έδειξε ότι οι συγκεντρώσεις ταξιθετούνται σύμφωνα με τον ιστό. Σε μια απεικόνιση nMDS τα σημεία που ταξινομούνται σε κοντινές θέσεις αντιστοιχούν σε παρόμοιες τιμές της εξεταζόμενης μεταβλητής ενώ σημεία σε αρκετά μακρινές θέσεις αντιστοιχούν σε αρκετά διαφορετικές τιμές της εξεταζόμενης μεταβλητής, η οποία σε αυτή

τη περίπτωση είναι η «συγκέντρωση των μετάλλων». Επίσης φανέρωσε μια έντονη συσχέτιση στις συγκεντρώσεις των μετάλλων και στοιχείων μεταξύ γονάδας και συκωτιού.

Αυτό είναι σύμφωνο με την ανάλυση ομοιοτήτων (ANOSIM) (Πίνακας 3.1.2). Σε μια ανάλυση ANOSIM οι τιμές  $p$  δίνουν πληροφορίες για την ύπαρξη ή όχι στατιστικά σημαντικών διαφορών ενώ οι τιμές  $R$  δείχνουν πόσο έντονες είναι αυτές οι διαφορές ανάμεσα στις εξεταζόμενες παραμέτρους. Συνεπώς, όταν οι τιμές  $R$  είναι ίσες με τη μονάδα, υποδεικνύουν εντονότατη διαφοροποίηση της συνολικής συσσώρευσης μετάλλων και στοιχείων. Από την άλλη, χαμηλότερες τιμές  $R$ , υποδεικνύουν ότι αν και υπάρχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές είναι λιγότερο αισθητές.

Συγκεκριμένα, συγκρίνοντας τα ζεύγη των ιστών μεταξύ τους, φάνηκε ότι υπήρχε στατιστικά σημαντική διαφορά στις συγκεντρώσεις των μετάλλων, αφού  $p < 0.005$ . Από τις τιμές  $R$ , φάνηκε ότι την εντονότερη διαφοροποίηση την έχουν τα βράγχια με τη σάρκα αφού  $R=1$ , ενώ την λιγότερο αισθητή διαφοροποίηση εμφάνισαν οι γονάδες με το συκώτι όπου  $R=0.395$ .

**Πίνακας 3.1.1** Μέσες τιμές των συγκεντρώσεων των μετάλλων και στοιχείων (ww, υγρό βάρος) στους ιστούς της Κουτσομούρας (*Mullus barbatus*) ανά τη τάξη μεγέθους (bdl: κάτω από το όριο ανίχνευσης).

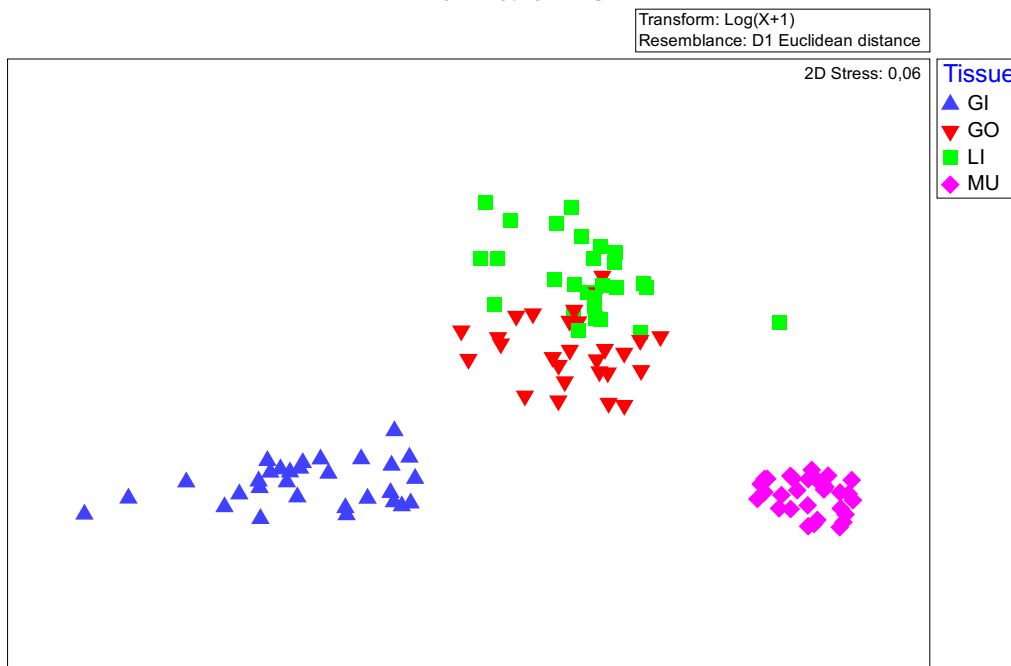
Μέγεθος	Ιστός	Na	Mg	P	K	Ca	Cs	U
		%ww					μg/kg ww	
I	Βράγχια	0.91	0.30	2.55	0.75	4.68	255.64	143.77
	Γονάδες	0.69	0.16	1.56	1.45	0.10	44.77	6.65
	Συκώτι	0.67	0.12	0.80	1.06	0.12	9.23	4.80
	Σάρκα	0.24	0.08	0.40	0.58	0.04	20.21	0.90
II	Βράγχια	0.76	0.21	2.17	0.69	3.67	137.78	110.56
	Γονάδες	0.49	0.17	1.54	1.56	0.10	31.77	6.14
	Συκώτι	0.43	0.08	0.64	0.80	0.06	13.62	8.38
	Σάρκα	0.14	0.06	0.34	0.53	0.03	15.93	0.75
III	Βράγχια	0.66	0.20	1.86	0.64	3.25	163.92	113.36
	Γονάδες	0.47	0.17	1.40	1.49	0.12	33.78	13.09
	Συκώτι	0.38	0.07	0.62	0.77	0.06	14.10	10.06
	Σάρκα	0.14	0.05	0.34	0.54	0.02	16.53	0.49

**Πίνακας 3.1.1(συνέχεια)** Μέσες τιμές των συγκεντρώσεων των μετάλλων και στοιχείων (ww, υγρό βάρος) στους ιστούς της Κουτσομούρας (*Mullus barbatus*) ανά τη τάξη μεγέθους (bdl: κάτω από το όριο ανίχνευσης).

Μέγεθος	Ιστός	Li	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	Ga	As
		mg/kg ww												
I	Βράγχια	2.44	2146.59	5.26	7.05	126.76	2009.96	1.22	7.92	3.36	51.62	0.16	0.69	37.88
	Γονάδες	0.12	21.58	0.46	0.49	3.24	73.92	0.50	0.69	4.32	66.68	0.05	0.07	93.67
	Συκώτι	0.04	32.37	1.02	2.15	4.12	630.95	1.33	1.74	6.85	75.24	0.10	<i>bdl</i>	60.89
	Σάρκα	0.05	2.91	0.10	0.26	0.36	9.50	0.03	0.06	0.58	6.81	0.00	0.02	60.05
II	Βράγχια	1.08	965.06	2.76	3.10	58.93	977.62	0.77	3.83	2.51	39.94	0.09	0.33	33.31
	Γονάδες	0.09	18.93	0.51	0.46	6.14	124.07	0.73	0.83	10.32	284.10	0.23	0.05	60.32
	Συκώτι	0.05	17.88	0.55	0.84	4.54	393.42	1.39	0.83	7.03	64.96	0.06	<i>bdl</i>	47.03
	Σάρκα	0.03	2.72	0.06	0.24	0.30	7.79	0.03	0.05	0.50	5.34	0.00	0.01	44.04
III	Βράγχια	1.31	1202.94	3.07	4.25	68.74	1238.93	0.96	4.68	2.38	35.04	0.09	0.39	28.28
	Γονάδες	0.10	40.33	0.43	0.35	5.84	110.30	1.00	0.97	13.89	343.20	0.19	0.06	46.34
	Συκώτι	0.05	8.45	0.53	0.64	3.18	345.51	1.83	0.49	7.98	66.80	0.05	<i>bdl</i>	39.62
	Σάρκα	0.02	2.78	0.05	0.33	0.25	7.22	0.03	0.05	0.43	5.00	<i>bdl</i>	0.01	43.36

Μέγεθος	Ιστός	Se	Rb	Sr	Y	Mo	Ag	Cd	Sn	Ba	Hg	Tl	Pb	Th
		mg/kg ww												
I	Βράγχια	4.74	4.85	287.39	0.87	0.09	0.03	0.02	<i>bdl</i>	12.00	0.15	<i>bdl</i>	2.64	0.38
	Γονάδες	5.78	2.86	8.06	<i>bdl</i>	0.14	1.27	0.10	<i>bdl</i>	<i>bdl</i>	0.48	<i>bdl</i>	0.10	<i>bdl</i>
	Συκώτι	7.18	1.73	8.15	<i>bdl</i>	0.75	0.22	0.28	<i>bdl</i>	<i>bdl</i>	1.03	<i>bdl</i>	0.42	0.03
	Σάρκα	0.78	1.33	2.47	<i>bdl</i>	0.01	<i>bdl</i>	<i>bdl</i>	<i>bdl</i>	<i>bdl</i>	0.42	<i>bdl</i>	<i>bdl</i>	<i>bdl</i>
II	Βράγχια	4.46	2.76	209.47	0.31	0.06	0.02	0.01	<i>bdl</i>	6.94	0.35	<i>bdl</i>	2.42	0.17
	Γονάδες	7.92	2.85	10.18	<i>bdl</i>	0.16	0.10	0.06	<i>bdl</i>	<i>bdl</i>	0.88	<i>bdl</i>	0.19	<i>bdl</i>
	Συκώτι	7.06	1.43	4.91	<i>bdl</i>	0.57	0.19	0.24	<i>bdl</i>	<i>bdl</i>	1.69	<i>bdl</i>	0.70	<i>bdl</i>
	Σάρκα	0.65	1.04	1.74	<i>bdl</i>	0.00	<i>bdl</i>	<i>bdl</i>	<i>bdl</i>	<i>bdl</i>	0.62	<i>bdl</i>	0.01	<i>bdl</i>
III	Βράγχια	5.42	3.12	200.07	0.38	0.05	0.01	0.01	0.05	7.61	0.53	0.01	2.06	0.22
	Γονάδες	10.87	2.53	12.79	<i>bdl</i>	0.17	0.08	0.09	<i>bdl</i>	0.20	1.60	<i>bdl</i>	0.22	<i>bdl</i>
	Συκώτι	7.91	1.44	5.29	<i>bdl</i>	0.43	0.30	0.29	<i>bdl</i>	<i>bdl</i>	2.80	0.00	0.61	<i>bdl</i>
	Σάρκα	0.69	1.07	1.02	<i>bdl</i>	<i>bdl</i>	<i>bdl</i>	<i>bdl</i>	<i>bdl</i>	<i>bdl</i>	1.08	<i>bdl</i>	<i>bdl</i>	<i>bdl</i>

### Non-metric MDS



**Εικόνα 3.1** Απεικόνιση nMDS όλων των δειγμάτων που αναλύθηκαν για όλα τα μέταλλα και στοιχεία για τους τέσσερις ιστούς της κουτσομούρας (▲:Βράγχια, ■ : Συκώτι, ▼ : Γονάδες, ◆:Σάρκα).

**Πίνακας 3.1.2** Αποτελέσματα της ανάλυσης ANOSIM για τις διαφορές μεταξύ των ιστών της κουτσομούρας στις συγκεντρώσεις όλων των μετάλλων και στοιχείων. Οι συγκρίσεις ανά ζεύγη έγιναν για όλους τους πιθανούς συνδυασμούς των ιστών.

Συντελεστής συσχέτισης pearson (R)	0,918	
Τιμή σημαντικότητας (p)	***	
Ζεύγη	Συντελεστής R	Τιμές p
Βράγχια, Γονάδες	0.955	***
Βράγχια, Συκώτι	0.974	***
Βράγχια, Σάρκα	1	***
Γονάδες, Συκώτι	0.394	***
Γονάδες, Σάρκα	0.999	***
Συκώτι, Σάρκα	0.991	***

\*:  $p < 0.05$ , \*\*:  $p < 0.01$ , \*\*\*:  $p < 0.005$ , ns: non-significant (μη σημαντικά)

Τα μέταλλα και ιχνοστοιχεία Li, Na, Mg, Al, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Ga, Sr, U, P, Cs, Ba και Pb, είναι πιο αυξημένα στα βράγχια. Από την άλλη στα K, Cu, Zn(σε μεγάλο βαθμό), Ge και As, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις βρίσκονται στις γονάδες. Επίσης, στα στοιχεία Co, Mo, Cd και Hg, οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αντιστοιχούν στο συκώτι. Το Y και το Th έχουν μετρήσιμες συγκεντρώσεις πάνω από τα όρια ανίχνευσης της αναλυτικής μεθόδου μόνο στα βράγχια ενώ ο Sn και το Tl είναι στη μεγάλη πλειοψηφία των περιπτώσεων κάτω από τα όρια ανίχνευσης.

Η στατιστική ανάλυση Kruskal-Wallis φαίνεται στο [πίνακα 3.1.3.α-β-γ](#). Παρόλο που οι πίνακες είναι διαχωρισμένοι ανά το μέγεθος, παρουσιάζουν παρόμοια στατιστικά αποτελέσματα, γι' αυτό και δεν χρειάζεται να γίνει αναφορά στα μεγέθη σε αυτή τη φάση.

Η τιμή σημαντικότητας είναι σχεδόν για όλα τα μέταλλα πολύ υψηλή ( $p < 0.05$ ), επιβεβαιώνοντας την υπόθεση του nMDS ότι οι ιστοί έχουν διαφοροποίηση μεταξύ τους ως προς τη συγκέντρωση των μετάλλων, έχουν διαφοροποίηση. Εξαιρέση αποτελούν το As (αρσενικό) και ο Hg (υδράργυρος), των οποίων η συγκέντρωση δεν διαφέρει στατιστικά σημαντικά από ιστό σε ιστό. Για τα υπόλοιπα μέταλλα και στοιχεία, με βάση τις μέγιστες τιμές (a) και τις χαμηλότερες τιμές (d) διακρίνεται ότι τα βράγχια έχουν στη πλειοψηφία τους τις υψηλότερες συγκεντρώσεις μετάλλων ενώ αντίστοιχα οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις φαίνεται να εντοπίζονται στη σάρκα.

Συγκεκριμένα το Li, Mg, V, Cr, Mn, Ni, Ga, Cs, Tl και το U καθώς και ο P είναι στατιστικά πολύ αυξημένα μόνο στα βράγχια σε σχέση με τη σάρκα ενώ ο Pb και το Th είναι στατιστικά πιο αυξημένα στα βράγχια σε σχέση με τη σάρκα αλλά και τις γονάδες. Παράλληλα το Na, Co, Se και ο Sn είναι στατιστικά πολύ αυξημένα στα βράγχια, στις γονάδες και στο συκώτι σε σχέση με τη σάρκα, ο Fe είναι αυξημένος στα βράγχια και το συκώτι σε σχέση με τη σάρκα ενώ το Al, Ca, Sr, Y και το Ba είναι στατιστικά πιο αυξημένα στα βράγχια σε σχέση με όλους τους άλλους ιστούς.

Οι συγκεντρώσεις των υπόλοιπων μετάλλων και στοιχείων ήταν αυξημένες σε άλλους ιστούς. Συγκεκριμένα το K ήταν αυξημένο στις γονάδες σε σχέση με τη σάρκα ενώ ο Cu και ο Zn ήταν πιο αυξημένοι στις γονάδες και το συκώτι σε σχέση με τη σάρκα. Τέλος, ο Ag, το Mo και το Cd ήταν στατιστικά πιο αυξημένα στο συκώτι σε σχέση με τη σάρκα.

Πίνακας 3.1.3 α-β Αποτελέσματα της ανάλυσης Kruskal-Wallis για τις διαφορές μεταξύ των ιστών της κουτσομούρας στις συγκεντρώσεις όλων των μετάλλων και στοιχείων.

Τάξη μεγέθους I						Τάξη μεγέθους II					
M/λα	Τιμή (p)	Βρα	Γον	Συκ	Σάρ	M/λα	Τιμή (p)	Βρα	Γον	Συκ	Σάρ
Li	***	a	ad	d	d	Li	***	a	ba	db	d
Na	***	a	a	a	d	Na	***	a	ba	ba	d
Mg	***	a	ba	db	d	Mg	***	a	ba	cd	d
Al	***	a	d	ad	d	Al	***	a	da	db	d
P	***	a	b	c	d	P	***	a	ba	cd	d
K	***	c	a	b	d	K	***	cd	a	ba	d
Ca	***	a	d	ad	d	Ca	***	a	d	d	d
V	***	a	ad	ba	d	V	***	a	b	b	d
Cr	***	a	ad	a	d	Cr	***	a	cd	ba	d
Mn	***	a	ad	ba	d	Mn	***	a	bd	ba	d
Fe	***	a	ad	a	d	Fe	***	a	cd	ba	d
Co	***	ba	ba	a	d	Co	***	a	a	a	d
Ni	***	a	ad	ba	d	Ni	***	a	ba	bd	d
Cu	***	ba	ba	a	d	Cu	***	cd	a	ba	d
Zn	***	ba	a	a	d	Zn	***	bd	a	ba	d
Ge	***	a	ba	a	d	Ge	***	ba	a	ba	d
Ga	***	a	ba	d	d	Ga	***	a	ba	cd	d
As	**	d	a	ad	ad	As	ns				
Se	***	a	a	a	d	Se	***	a	a	a	d
Rb	***	a	a	ad	d	Rb	***	ac	a	cd	d
Sr	***	a	d	d	d	Sr	***	a	b	d	d
Y	***	a	d	ad	d	Y	***	a	d	ad	d
Mo	***	c	b	a	d	Mo	***	bd	ba	a	d
Ag	***	ba	ba	a	d	Ag	***	cd	ba	a	d
Cd	***	ba	ba	a	d	Cd	***	cd	ba	a	d
Sn	***	ba	ba	a	d	Sn	***	ad	a	a	d
Cs	***	a	ba	d	ad	Cs	***	a	ba	d	cd
Ba	***	a	d	d	d	Ba	***	a	d	d	d
Hg	*	d	ad	a	ad	Hg	*	d	ad	a	ad
Tl	***	a	ad	ba	d	Tl	***	a	ba	a	d
Pb	***	a	d	ad	d	Pb	***	a	bd	ba	d
Th	***	a	d	ba	d	Th	***	a	ba	b	d
U	***	a	bd	bd	d	U	***	a	bd	b	d

M/λα = Μέταλλα, Βρα = βράγχια, Γον = γονάδες, Συκ = συκώτι, Σαρ = σάρκα, a = μέγιστη τιμή, d = χαμηλότερη τιμή, Τιμή (p)= τιμή σημαντικότητας (p-value) - \*: p < 0.05, \*\*: p < 0.01, \*\*\*: p < 0.005, ns: non-significant (μη σημαντικά),



Πίνακας 3.1.3 γ Αποτελέσματα της ανάλυσης Kruskal-Wallis για τις διαφορές μεταξύ των ιστών της κουτσομούρας στις συγκεντρώσεις όλων των μετάλλων και στοιχείων.

Τάξη μεγέθους III

Μέταλλα	Τιμή (p)	Βράγχια	Γονάδες	Συκώτι	Σάρκα
Li	***	a	ba	bd	d
Na	***	a	ba	bd	d
Mg	***	a	ba	cd	d
Al	***	a	bd	d	d
P	***	a	b	cd	d
K	***	cd	a	bd	d
Ca	***	a	b	bd	d
V	***	a	b	b	d
Cr	***	a	d	d	d
Mn	***	a	b	b	d
Fe	***	a	bd	ba	d
Co	***	ba	ba	a	d
Ni	***	a	b	bd	d
Cu	***	bd	a	ba	d
Zn	***	bd	a	ba	d
Ge	***	ba	a	ba	d
Ga	***	a	ba	cd	d
As	ns				
Se	***	ba	a	a	d
Rb	***	a	a	cd	d
Sr	***	a	b	bd	d
Y	***	a	d	d	d
Mo	***	bd	ba	a	d
Ag	***	bd	ba	a	d
Cd	***	bd	ba	a	d
Sn	***	a	ba	ba	d
Cs	***	a	ba	d	d
Ba	***	a	bc	cd	d
Hg	ns				
Tl	***	a	ad	ba	d
Pb	***	a	bd	ba	d
Th	***	a	ba	b	d
U	***	a	b	b	d

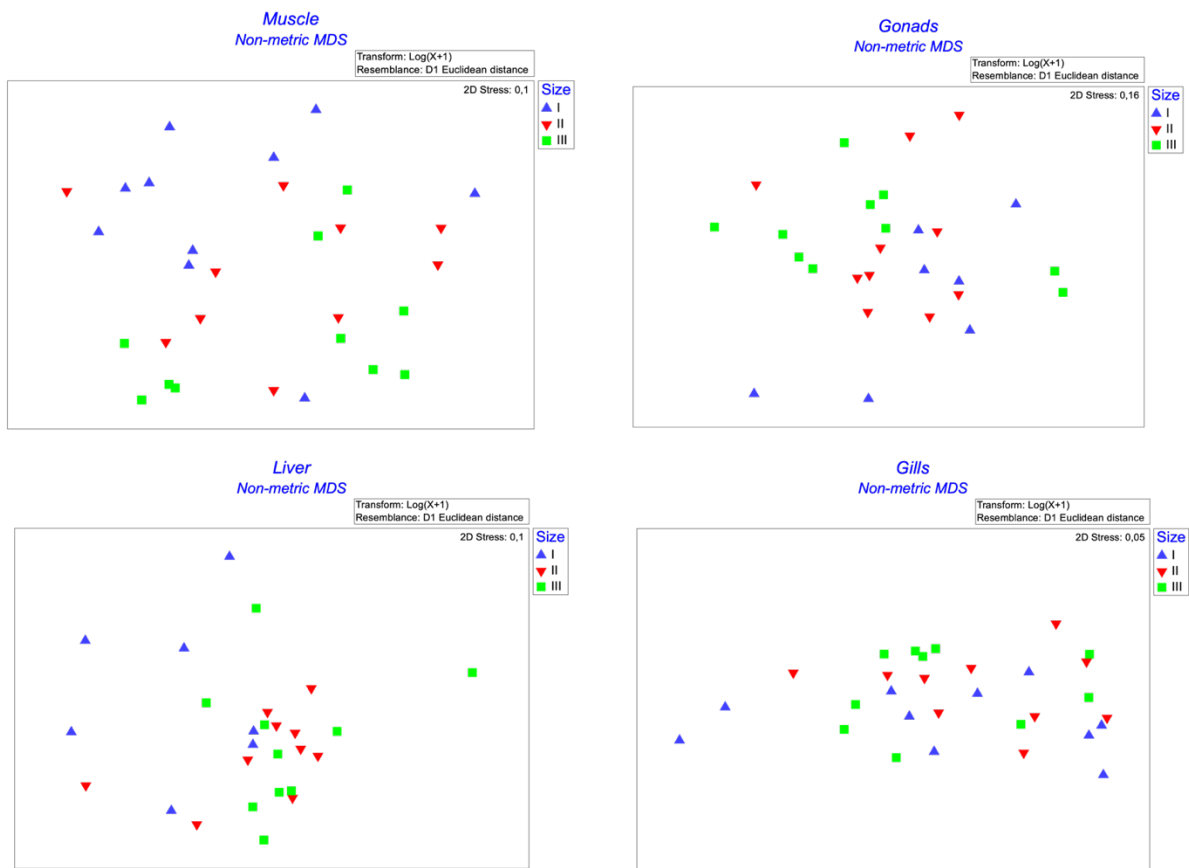
a = μέγιστη τιμή, d = χαμηλότερη τιμή, Τιμή (p)= τιμή σημαντικότητας (p-value) - \*: p < 0.05, \*\*: p < 0.01, \*\*\*: p < 0.005, ns: non-significant (μη σημαντικά)

### 3.2 Επίδραση του μεγέθους στη κατανομή των μετάλλων στους ιστούς της κουτσομούρας

Με βάση το τύπο υπολογισμού υγρασίας, ο μέσος όρος υγρασίας με βάση τα μεγέθη ήταν για τη σάρκα 56.51% στα μικρότερα ψάρια, 60.50% στα μεσαία και 61.20% στα μικρά. Για τα βράγχια ήταν 22.23%, 32.99% και 43.52% αντίστοιχα. Για τις γονάδες ήταν 25.72% για τα μικρότερα, 23.93% για τα μεσαία και 39.15% για τα μεγάλα ενώ για το συκώτι 8.60%, 20.31% και 29.27% αντίστοιχα.

Η απεικόνιση nMDS των συγκεντρώσεων των μετάλλων και στοιχείων στις τάξεις μεγέθους, σε κάθε ιστό ξεχωριστά, έδειξε ότι οι συγκεντρώσεις των μετάλλων δεν ταξιθετούνται σύμφωνα με το μέγεθος σε κανέναν από τους τέσσερις ιστούς (Εικόνα 3.2). Ωστόσο, σύμφωνα με την ανάλυση ομοιοτήτων (ANOSIM) (Πίνακας 3.2.1) μόνο για τα βράγχια δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά στη συγκέντρωση μετάλλων στα μεγέθη. Στη περίπτωση της σάρκας και των γονάδων φαίνεται να υπήρχε μια διαφοροποίηση των συγκεντρώσεων στα μεγέθη αφού  $p < 0.01$  με το συντελεστή συσχέτισης R να δηλώνει ότι δεν είναι αρκετά αισθητή και τιμές  $R = 0.153$  και  $R = 0.170$  αντίστοιχα. Στο συκώτι εντοπίστηκε μια μικρότερη στατιστική απόκλιση στα τρία μεγέθη, με  $p < 0.05$  η οποία είναι ανεπαίσθητη με συντελεστή  $R = 0.097$ .

Συγκεκριμένα στο συκώτι, στατιστικά σημαντική διαφορά υπάρχει στη σύγκριση μεγεθών I,II και I,III με  $p < 0.05$  με τη μεγαλύτερη διαφοροποίηση να είναι στα μεγέθη I,II όπου  $R = 0.235$  που όμως δεν είναι ιδιαίτερα αισθητή. Στη σάρκα στατιστικά σημαντική διαφορά βρέθηκε στη σύγκριση μεγεθών I,III με  $p < 0.005$  και συντελεστή συσχέτισης  $R = 0.352$ , ο οποίος επίσης δείχνει μια όχι τόσο αισθητή διαφοροποίηση. Στις γονάδες υπήρξε διαφορά πάλι στα μεγέθη I,III αλλά με  $p < 0.01$  και  $R = 0.336$ . Στα βράγχια δεν βρέθηκε στατιστικά σημαντική διαφορά στις συγκεντρώσεις των μετάλλων μεταξύ των μεγεθών.



Εικόνα 3.2 Απεικόνιση nMDS όλων των δειγμάτων που αναλύθηκαν για όλα τα μέταλλα και στοιχεία σε κάθε ιστό ξεχωριστά, για τα τρία διαφορετικά μεγέθη (▲: I, ▼: II, ■ : III )

**Πίνακας 3.2.1** Αποτελέσματα της ANOSIM για τις διαφορές μεταξύ των μεγεθών της κουτσομούρας ανα ιστό, στις συγκεντρώσεις όλων των μετάλλων και στοιχείων. Οι συγκρίσεις ανά ζεύγη έγιναν για όλους τους πιθανούς συνδυασμούς των μεγεθών.

<u>Σάρκα</u>			<u>Γονάδες</u>		
Συντελεστής συσχέτισης pearson (R)	0.153		Συντελεστής συσχέτισης pearson (R)	0.17	
Τιμή σημαντικότητας (p)	**		Τιμή σημαντικότητας (p)	**	

Ζεύγη	Συντελεστής R	Τιμές p	Ζεύγη	Συντελεστής R	Τιμές p
I, II	0.12	ns	I, II	0.123	ns
I, III	0.352	***	I, III	0.336	**
II, III	-0.042	ns	II, III	0.073	ns

<u>Συκώτι</u>			<u>Βράγχια</u>		
Συντελεστής συσχέτισης pearson (R)	0.097		Συντελεστής συσχέτισης pearson (R)	0.012	
Τιμή σημαντικότητας (p)	*		Τιμή σημαντικότητας (p)	ns	

Ζεύγη	Συντελεστής R	Τιμές p	Ζεύγη	Συντελεστής R	Τιμές p
I, II	0.235	*	I, II	-0.018	ns
I, III	0.194	*	I, III	0.069	ns
II, III	-0.039	ns	II, III	-0.019	ns

\*:  $p < 0.05$ , \*\*:  $p < 0.01$ , \*\*\*:  $p < 0.005$ , ns: non-significant

Τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης Kruskal-Wallis φαίνονται στο **Πίνακα 3.2.2 α-β**. Στη σύγκριση των τάξεων μεγέθους σε κάθε ιστό ξεχωριστά παρουσιάζεται συχνά το  $p = ns$  (μη σημαντικό), μια εικόνα που δείχνει ότι οι συγκεντρώσεις στη πλειοψηφία των μετάλλων δεν διαφέρουν στατιστικά σημαντικά μεταξύ των μεγεθών. Αυτή η εικόνα εντοπίζεται περισσότερο στα βράγχια και λιγότερο στους υπόλοιπους ιστούς. Για τα υπόλοιπα μέταλλα και στοιχεία που δεν ανήκουν σε αυτή τη πλειοψηφία, η τιμή σημαντικότητας είναι υψηλή ( $p < 0.05$ ). Παράλληλα με βάση τις μέγιστες τιμές (a) και τις χαμηλότερες τιμές (c) διακρίνεται ότι το μικρότερο μέγεθος (I) έχει συνήθως τις υψηλότερες συγκεντρώσεις μετάλλων ενώ αντίστοιχα οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις φαίνεται να

εντοπίζονται στα μεγαλύτερα μεγέθη (II & III), γεγονός που είχε παρατηρηθεί από τον [πίνακα 3.1.1](#) και τώρα επιβεβαιώθηκε.

Συγκεκριμένα στα βράγχια οι συγκεντρώσεις του Na, Mg, K, Ca, Sr και του Ag είναι υψηλότερες στο μέγεθος I σε σχέση με το III καθώς επίσης, ο Zn είναι πιο αυξημένος στο μέγεθος I και σχέση με τα μεγέθη II και III. Παράλληλα, ο P είναι αυξημένος στα μεγέθη I και II σε σχέση με το III.

Στις γονάδες οι συγκεντρώσεις του Na, P, Ga και του As είναι πιο αυξημένες στο μέγεθος I σε σχέση με το II και το III, ενώ ο Sn και το Tl είναι στατιστικά πολύ πιο αυξημένα στα μεγέθη I και II σε σχέση με το III. Παράλληλα, ο Rb είναι αυξημένος στο μέγεθος II σε σχέση με το III. Σε μια αντίθετη κατάσταση βρίσκονται το Ge το οποίο είναι αυξημένο στο II σε σχέση με το I, ο Zn που είναι αυξημένος στα μεγέθη II και III σε σχέση με το I καθώς και ο Cu, Se και το U, τα οποία είναι πιο αυξημένα στο μέγεθος III σε σχέση με το I.

Στο συκώτι το Na, Mg, K, Cr, Ni, Th και ο Sn βρίσκονται σε υψηλότερη συγκέντρωση στο μέγεθος I σε σχέση με τα άλλα δύο μεγέθη. Ταυτόχρονα το Al, Ca και ο P είναι αυξημένα στο μέγεθος I σε σχέση με το μέγεθος II ενώ το Y, Ba και ο Mo, είναι αυξημένα στο μέγεθος I σε σχέση με το μέγεθος III.

Στη σάρκα το Li, Na, Mg, P, Ga, Rb και ο Zn είναι αυξημένα στο μέγεθος I σε σχέση με τα άλλα δύο μεγέθη. Το Ca, V, Ge, Sr, Y, Cd, Ba, Tl, Th, U, ο Cu, Mo και ο Sn είναι αυξημένα στο μέγεθος I σε σχέση με το μέγεθος III και τέλος, το K, είναι αυξημένο στο μέγεθος I σε σχέση με το μέγεθος II.

Πίνακας 3.2.2α Τα αποτελέσματα των Kruskal-Wallis (Italics) για τις διαφορές των συγκεντρώσεων των μετάλλων και στοιχείων μεταξύ των τριών τάξεων μεγέθους (I, II, III) σε κάθε ιστό της κουτσομούρας.

Βράγχια					Γονάδες				
Μέταλλα	Τιμή (p)	Τάξεις μεγέθους			Μέταλλα	Τιμή (p)	Τάξεις μεγέθους		
		I	II	III			I	II	III
Li	ns				Li	ns			
Na	**	<b>a</b>	ac	c	Na	*	<b>a</b>	c	c
Mg	*	<b>a</b>	ac	c	Mg	ns			
Al	ns				Al	ns			
P	***	<b>a</b>	<b>a</b>	c	P	*	<b>a</b>	ac	c
K	***	<b>a</b>	ac	c	K	ns			
Ca	***	<b>a</b>	ac	c	Ca	ns			
V	ns				V	ns			
Cr	ns				Cr	ns			
Mn	ns				Mn	ns			
Fe	ns				Fe	ns			
Co	ns				Co	ns			
Ni	ns				Ni	ns			
Cu	ns				Cu	***	c	ac	<b>a</b>
Zn	***	<b>a</b>	c	c	Zn	***	c	<b>a</b>	<b>a</b>
Ge	ns				Ge	*	c	<b>a</b>	ac
Ga	ns				Ga	*	<b>a</b>	c	ac
As	ns				As	**	<b>a</b>	ac	c
Se	ns				Se	*	c	ac	<b>a</b>
Rb	ns				Rb	*	ac	<b>a</b>	c
Sr	**	<b>a</b>	ac	c	Sr	ns			
Y	ns				Y	ns			
Mo	ns				Mo	ns			
Ag	*	<b>a</b>	ac	c	Ag	ns			
Cd	ns				Cd	ns			
Sn	ns				Sn	***	<b>a</b>	<b>a</b>	c
Cs	ns				Cs	ns			
Ba	ns				Ba	ns			
Hg	ns				Hg	ns			
Tl	ns				Tl	***	<b>a</b>	<b>a</b>	c
Pb	ns				Pb	ns			
Th	ns				Th	ns			
U	ns				U	**	c	ac	<b>a</b>

a = μέγιστη τιμή, c = χαμηλότερη τιμή, Τιμή (p)= τιμή σημαντικότητας (p-value) - \*: p < 0.05, \*\*: p < 0.01, \*\*\*: p < 0.005, ns: non-significant (μη σημαντικά)

Πίνακας 3.2.2β Τα αποτελέσματα των Kruskal-Wallis (Italics) για τις διαφορές των συγκεντρώσεων των μετάλλων και στοιχείων μεταξύ των τριών τάξεων μεγέθους (I, II, III) σε κάθε ιστό της κουτσομούρας.

Συκώτι					Σάρκα				
Μέταλλα	Τιμή (p)	Τάξεις μεγέθους			Μέταλλα	Τιμή (p)	Τάξεις μεγέθους		
		I	II	III			I	II	III
Li	ns				Li	***	a	c	c
Na	*	a	c	c	Na	***	a	c	c
Mg	**	a	c	c	Mg	***	a	c	c
Al	*	a	c	ac	Al	ns			
P	*	a	c	ac	P	***	a	c	c
K	**	a	c	c	K	*	a	c	ac
Ca	*	a	c	ac	Ca	***	a	ac	c
V	ns				V	*	a	ac	c
Cr	*	a	c	c	Cr	ns			
Mn	ns				Mn	ns			
Fe	ns				Fe	ns			
Co	ns				Co	ns			
Ni	*	a	c	c	Ni	ns			
Cu	ns				Cu	*	a	ac	c
Zn	ns				Zn	***	a	c	c
Ge	ns				Ge	*	a	ac	c
Ga	ns				Ga	***	a	c	c
As	ns				As	ns			
Se	ns				Se	ns			
Rb	ns				Rb	***	a	c	c
Sr	ns				Sr	*	a	ac	c
Y	***	a	ac	c	Y	*	a	ac	c
Mo	***	a	ac	c	Mo	***	a	ac	c
Ag	ns				Ag	ns			
Cd	ns				Cd	*	a	ac	c
Sn	***	a	c	c	Sn	*	a	ac	c
Cs	ns				Cs	ns			
Ba	*	a	ac	c	Ba	*	a	ac	c
Hg	ns				Hg	ns			
Tl	ns				Tl	*	a	ac	c
Pb	ns				Pb	ns			
Th	***	a	c	c	Th	*	a	ac	c
U					U	**	a	ac	c

a = μέγιστη τιμή, c = χαμηλότερη τιμή, Τιμή (p)= τιμή σημαντικότητας (p-value) - \*: p < 0.05, \*\*: p < 0.01, \*\*\*: p < 0.005, ns: non-significant (μη σημαντικά)

### 3.3 Εκτίμηση κινδύνων και οφελών για τον άνθρωπο από τη κατανάλωση κουτσομούρας

Οι παράμετροι της εκτίμησης επικινδυνότητας παρουσιάζονται στους Πίνακες 3.3.1-3.3.6. Όλοι οι υπολογισμοί έγιναν μόνο για τα δείγματα σάρκας εφόσον είναι το βρώσιμο μέρος των ψαριών, αφού πρώτα έγινε η μετατροπή σε mg/kg για όλες τις συγκεντρώσεις. Τέλος, όλα τα αποτελέσματα παρουσιάζονται με τον μέσο όρο για το κάθε μέγεθος (10 δείγματα I, 10 δείγματα II, 10 δείγματα III).

Ως προς τα πρότυπα ασφαλείας (Πίνακας 3.3.1), οι συγκεντρώσεις όλων των μετάλλων ήταν κάτω από τα όρια εκτός από τον Hg του οποίου η συγκέντρωση αυξάνεται όσο αυξάνεται το μέγεθος του (ωστόσο μη στατιστικά σημαντικό), καταλήγοντας να ξεπερνάει για λίγο τα όρια στα μεγέθη II και III. Επίσης κοντά στα όρια φτάνει ο Fe στο μέγεθος I ενώ 8/30 τιμές του, άσχετα με το μέγεθος, βρέθηκαν λίγο πάνω από τα όρια.

Πίνακας 3.3.1 Πρότυπα ασφαλείας μετάλλων και στοιχείων στα τρία μεγέθη (I, II, III) της κουτσομούρας σε σύγκριση με τα θεσπισμένα όρια-πρότυπα ασφαλείας.

Τάξεις μεγέθους	Safety standards											
	Πρότυπα ασφαλείας											
	Fe	Ni	Cu	Zn	As	3% As	1% As	Se	Cd	Ba	Hg	Pb
	Μέσος όρος των συγκεντρώσεων των δειγμάτων ανά μέγεθος (mg/kg)											
I	9.50	0.06	0.58	6.81	60.05	1.80	0.60	0.78	0.00	0.05	0.42	0.01
II	7.79	0.05	0.50	5.34	44.04	1.32	0.44	0.65	0.00	0.04	0.62	0.01
III	7.22	0.05	0.43	5.00	43.36	1.30	0.43	0.69	0.00	0.02	1.08	0.01
όρια	10.2	1	30	30			1.3	6.8	0.05	95	0.5	0.3

Στην συνέχεια από την εκτίμηση της ημερήσιας δόσης προέκυψε ο Πίνακας 3.3.2. Σε αυτόν φαίνεται ότι στα περισσότερα μέταλλα και στοιχεία δεν ξεπερνιούνται τα όρια της ΕΡΑ. Ωστόσο, εξαίρεση αποτελεί το 1% As που είναι λίγο πάνω από το όριο στο μέγεθος I καθώς επίσης και ο Hg, ο οποίος είναι λίγο πάνω από το όριο σε όλα τα μεγέθη.



**Πίνακας 3.3.2** Εκτίμηση ημερήσιας κατανάλωσης μετάλλων και στοιχείων (μg/κιλά/μέρα) στα τρία μεγέθη (I, II, III) της κουτσομούρας σε σύγκριση με τη θεσπισμένη δόση αναφοράς.

Τάξεις μεγέθους	Estimated Daily Intake																			
	Εκτίμηση Ημερήσιας Κατανάλωσης																			
	Li	Al	V	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	As(3%)	As(1%)	Se	Sr	Mo	Cd	Ba	Hg	Pb	U
	Μέσος όρος των δειγμάτων ανά μέγεθος (μg/κιλά/μέρα)																			
I	0.04	2.17	0.07	0.19	7.06	0.02	0.04	0.43	5.06	44.65	1.34	0.45	0.58	1.84	0.00	0.00	0.04	0.32	0.00	0.00
II	0.02	2.02	0.05	0.18	5.79	0.02	0.04	0.38	3.97	32.74	0.98	0.33	0.48	1.29	0.00	0.00	0.03	0.46	0.00	0.00
III	0.02	2.07	0.03	0.25	5.37	0.02	0.03	0.32	3.72	32.24	0.97	0.32	0.51	0.76	0.00	0.00	0.02	0.80	0.00	0.00
EPA-2021 Δόση αναφοράς (Rfd)	2	1000	5	3	700	0.3	20	40	300			0.3	5	600	5	1	200	0.1	3.57	3

Για τη Μέγιστη ασφαλής κατανάλωση (MSCA) προέκυψε ο Πίνακας 3.3.3. Η σύγκριση έγινε με τη μέση ημερήσια κατανάλωση ψαριών για την Ελλάδα, η οποία λήφθηκε ίση με 52.05γρ. Για τα μέταλλα των οποίων οι τιμές βρέθηκαν κάτω από αυτή τη τιμή, δεν μπορεί να εγγυηθεί η ασφάλεια για τον άνθρωπο στη περίπτωση κατανάλωσης 0.05 κιλών ψαριού ημερησίως. Συγκεκριμένα η μέγιστη ασφαλής κατανάλωση, εξαιτίας του Hg, για τα ψάρια μεγέθους III, περιορίζεται σε 30γρ. (ww) κουτσομούρας σε ημερήσια βάση, καθώς πάνω από αυτή τη ποσότητα μπορεί να επιφέρει κινδύνους σε ένα άτομο 70 kg σύμφωνα με τη θεσμοθετημένη Δόση Αναφοράς (RfD).

**Πίνακας 3.3.3** Μέγιστη ασφαλής καθημερινή δόση ψαριού ως προς κάποια μέταλλα και στοιχεία στα τρία μεγέθη (I, II, III) της κουτσομούρας σε σύγκριση με την δόση ψαριού 0.05 kg ανά μέρα.

Maximum Safe Consumption (MSCA) kg fish/d																				
Μέγιστη ασφαλής καθημερινή δόση ψαριού (κιλά ψαριού/μέρα)																				
Τάξεις μεγέθους	Li	Al	V	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	As(3%)	As(1%)	Se	Sr	Mo	Cd	Ba	Hg	Pb	U
	Μέσος όρος (kg ψαριού/μέρα)																			
I	3.20	50.91	4.50	0.89	5.48	0.79	30.44	4.96	3.12	0.00	0.02	0.05	0.48	21.66	79.50	46.42	419.41	0.05	44.84	291.54
II	5.95	41.70	7.23	0.95	6.71	1.10	37.39	5.87	4.14	0.00	0.02	0.06	0.59	35.01	118.25	50.84	569.45	0.05	46.34	359.96
III	6.75	44.96	8.34	0.69	7.67	0.98	36.61	6.95	4.31	0.00	0.02	0.07	0.56	48.69	167.32	51.84	678.33	0.03	49.53	460.48

0.05 kg fish/day

Σημειώνεται ότι έχει ληφθεί υπόψη το χειρότερο ενδεχόμενο, δηλαδή θεωρήθηκε πως το σύνολο του Hg βρίσκεται στην τοξική μεθυλιωμένη μορφή του (MeHg) σε όλες τις παραμέτρους για την εκτίμηση επικινδυνότητας.

Σε επόμενο στάδιο υπολογίστηκε ο λόγος επικινδυνότητας μετάλλων και στοιχείων που φαίνεται στο [Πίνακα 3.3.4α](#). Σε αυτόν φαίνεται, με βάση τη σύγκριση με τα όρια, ότι η πλειοψηφία των μετάλλων και στοιχείων είναι ακίνδυνα. Εξαιρέση αποτελεί το Se του οποίου οι τιμές υποδηλώνουν οριακά μικρό κίνδυνο καθώς και το As 1% και ο Hg των οποίων οι τιμές υποδηλώνουν οριακά κίνδυνο σε όλα τα μεγέθη. Κοντά αλλά κάτω από το 0.1 βρίσκεται το Cr και το Co στα οποία υπήρχαν 3 και 7 τιμές αντίστοιχα στα 30 δείγματα που δήλωναν μικρό κίνδυνο. Οι τιμές των μετάλλων αυτών (Se, Hg, As(1%), Cr, Co) έπειτα αποτέλεσαν το Συνολικό δείκτη επικινδυνότητας (THQ) ο οποίος φαίνεται στο [Πίνακα 3.3.4β](#). Από αυτόν σταδιακά αφαιρέθηκαν τιμές μετάλλων με βάση τη συνεισφορά τους στο THQ μέχρι η τιμή να είναι <0.1 ή κοντά στο 0.1. Τη μεγαλύτερη συνεισφορά είχε με σειρά ο Hg>As(1%)>Se>Co>Cr. Με την αφαίρεση του Hg η τιμή χαμηλώνει αρκετά, μόλις αφαιρεθεί το As η τιμή μειώνεται κι άλλο μέχρι που αφαιρέθηκε και το Se και η τιμή ήταν πολύ κοντά στο 0.1.

Πίνακας 3.3.4α Λόγος επικινδυνότητας μετάλλων και στοιχείων στα τρία μεγέθη (I, II, III) της κουτσομούρας σε σύγκριση με θεσπισμένα όρια επικινδυνότητας.

Τάξεις μεγέθους	Hazard Quotient(HQ)																			
	Li	Al	V	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	As(3%)	As(1%)	Se	Sr	Mo	Cd	Ba	Hg	Pb	U
	Μέσος όρος ανα μέγεθος																			
I	0.02	0.00	0.01	0.06	0.01	0.07	0.00	0.01	0.02	148.85	4.47	1.49	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	3.16	0.00	0.00
II	0.01	0.00	0.01	0.06	0.01	0.07	0.00	0.01	0.01	109.15	3.27	1.09	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	4.64	0.00	0.00
III	0.01	0.00	0.01	0.08	0.01	0.08	0.00	0.01	0.01	107.48	3.22	1.07	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	8.04	0.00	0.00
όρια	HQ < 0.1 ακίνδυνο						0.1 < HQ < 1 μικρός κίνδυνος						HQ > 1 κίνδυνος!							

Πίνακας 3.3.4β Συνολικός λόγος επικινδυνότητας των μετάλλων και στοιχείων που έδειξαν HQ>0.1 στα 30 δείγματα και ο μέσος όρος για τα τρία μεγέθη (I, II, III) της κουτσομούρας καθώς και η σταδιακή αφαίρεση τους με βάση τη συνεισφορά τους στο THQ μέχρι η τιμή να είναι <1 ή κοντά σε αυτή.

Τάξεις μεγέθους	Total Hazard Quotient (THQ)			
	Συνολικός λόγος επικινδυνότητας (THQ)	THQ - HQ (Hg)	THQ - HQ (Hg + 1%As)	THQ - HQ (Hg + 1%As + Se)
	Μέσος όρος ανά μέγεθος			
I	4.90	1.74	0.25	0.14
II	5.95	1.31	0.22	0.12
III	9.38	1.34	0.26	0.16

Στο προτελευταίο πίνακα (Πίνακας 3.3.5), φαίνονται τρεις διαφορετικοί παράμετροι. Οι τιμές της πρώτης παραμέτρου, του 'Δείκτη περιβαλλοντικής ρύπανσης', δεν διαφέρουν πολύ κατά μέγεθος, ούτε είναι υψηλές. Ωστόσο δηλώνουν ότι η σάρκα των μικρότερων ψαριών (μέγεθος I), ρυπαίνεται περισσότερο από το περιβάλλον από ότι των μεγαλύτερων (μεγέθη II, III).

Οι τιμές της δεύτερης παραμέτρου, 'Επικινδυνότητα Καρκινογένεσης λόγω Αρσενικού' (As Carcinogenic Risk - As-CR) υπερέβησαν το μέγιστο θεσμοθετημένο αποδεκτό επίπεδο επικινδυνότητας του  $10^{-4}$  σε όλα τα μεγέθη (Πίνακας 3.3.5). Το αποτέλεσμα αυτό υποδεικνύει ότι δεν μπορεί να αποκλειστεί η πιθανότητα ανάπτυξης καρκίνου, λόγω του εν δυνάμει τοξικού ανόργανου 1% As αυτών των ψαριών (είναι μεγαλύτερη από 1 στα 10.000), εάν ένα άτομο 70 kg καταναλώνει την Εκτιμώμενη Ημερήσια Πρόσληψη 365 μέρες το χρόνο για 70 χρόνια.

Ως προς τα οφέλη σεληνίου στη τοξικότητα υδραργύρου, τρίτη παράμετρος στο πίνακα 3.3.5, το Μοριακό Κλάσμα Σεληνίου/Υδραργύρου, υπερβαίνει το όριο της μονάδας σε όλα τα μεγέθη, αποδεικνύοντας την ύπαρξη μοριακού πλεονάσματος Se, ένδειξη ασφαλούς κατανάλωσης του ψαριού όσο αφορά την τοξικότητα του Hg η οποία έχει μετριαστεί λόγω του παραπάνω μοριακού πλεονάσματος. Ο μετριασμός της τοξικότητας του υδραργύρου είναι εμφανής και στα αποτελέσματα του Δείκτη Οφελών στην Υγεία από το Σελήνιο (Se Health Benefit Values - Se-HBV, mole). Ο δείκτης κυμάνθηκε σε θετικές τιμές στους μέσους όρους, υποδεικνύοντας ωφέλιμη επίδραση στην υγεία των καταναλωτών λόγω του περιεχόμενου Se σε όλα τα μεγέθη. Το μέγεθος I είχε τις υψηλότερες τιμές ενώ το μέγεθος III είχε τις χαμηλότερες. Συγκεκριμένα, μόνο στο μέγεθος III υπήρξαν 3/10 δείγματα που οι τιμές του δείκτη ήταν κάτω από το μηδέν.

**Πίνακας 3.3.5** Ο δείκτης περιβαλλοντικής ρύπανσης (MPI), η επικινδυνότητα καρκινογένεσης λόγω αρσενικού (As-CR) καθώς και ο μοριακός λόγος σεληνίου/υδραργύρου (Se/Hg) και ο δείκτης οφελών σεληνίου (Se-HBV) για τα τρία διαφορετικά μεγέθη (I, II, III) με τα συγκρίσιμα όρια για καθεμία από αυτές τις παραμέτρους

Παράμετροι εκτίμησης κινδύνου	<b>Metal Pollution Index (MPI)</b> Δείκτης περιβαλλοντικής ρύπανσης (MPI)	<b>As carcinogenic risk (As-CR)</b> Επικινδυνότητα Καρκινογένεσης λόγω αρσενικού (As-CR)	<b>Se/Hg</b>	<b>Se Health Benefit Value (Se-HBV)</b> Δείκτης οφελών σεληνίου
Τάξεις μεγέθους	Μέσος όρος των δειγμάτων ανα μέγεθος			
I	0.22	$6.7 * 10^{-4}$	12.67	119.33
II	0.20	$4.9 * 10^{-4}$	8.91	60.61
III	0.18	$4.8 * 10^{-4}$	5.91	39.99
όρια	μεγαλύτερος αριθμός => μεγαλύτερο MPI	$<1 * 10^{-4}$	τιμή >1 => Se > Hg & υψηλό Se-HBV	

Η τελευταία παράμετρος αφορά στην εκτίμηση οφελών της κουτσομούρας. Παρουσιάζεται η διατροφική της αξία μέσω της συνεισφοράς των στοιχείων στην υγεία κατά την ημερήσια κατανάλωσή της (Πίνακας 3.3.6). Οι μέσοι όροι ποσοστού συνεισφοράς των περισσότερων στοιχείων δείχνουν μια καθοδική πορεία με την αύξηση του μεγέθους. Εξάιρεση σε αυτό αποτελεί το Se και το Cr τα οποία ακολουθούν το μοτίβο αυτό μέχρι και το μέγεθος II ενώ το μέγεθος III φτάνει να έχει υψηλότερη τιμή από το μέγεθος II (Se) καθώς και μεγαλύτερη από το μέγεθος I (Cr). Ως προς τη διακύμανση των τιμών για όλα τα στοιχεία, πρώτο είναι το μολυβδαίνιο (Mo) με τιμές 0.3%-2.5% και τη μικρότερη συνεισφορά. Λίγο πάνω βρίσκεται το ασβέστιο (Ca), ο σίδηρος (Fe), ο χαλκός (Cu) και ο ψευδάργυρος (Zn) των οποίων η συνεισφορά καλύπτει τιμές από 1.7%-10.2%. Αρκετά κοντά είναι το μαγνήσιο (Mg) με τιμές από 12% -24.7% ενώ ο φώσφορος (P) ανεβάζει αρκετά τα ποσοστά συνεισφοράς με τιμές από 41.8% -62.8%. Στους μέσους όρους που φαίνονται στο πίνακα το χρώμιο (Cr) βρίσκεται πολύ κοντά με το P. Ωστόσο επειδή έχει πολύ υψηλές τιμές στο μέγεθος III, όπως ήδη αναφέρθηκε, η συνεισφορά του είχε μια διακύμανση 37%- 128%. Τέλος τη μεγαλύτερη συνεισφορά έχει το σελήνιο με τιμές συνεισφοράς από 71%-199%.

**Πίνακας 3.3.6** Ποσοστό συνεισφοράς μετάλλων και στοιχείων στην υγεία από την ημερήσια κατανάλωση ψαριού στα τρία διαφορετικά μεγέθη (I, II, III).

Τάξεις μεγέθους	% offer in the recommended daily allowance								
	% συνεισφορά στην ημερήσια κατανάλωση								
	Mg	P	Ca	Fe	Cu	Zn	Se	Mo	Cr
	Μέσος όρος δειγμάτων ανά μέγεθος & ανά μέταλλο								
I	20.32	56.94	5.55	6.79	5.82	6.81	141.84	1.26	64.25
II	14.67	48.91	4.24	5.56	5.05	5.34	117.45	0.75	59.78
III	14.13	48.50	2.61	5.16	4.28	5.00	124.70	0.49	82.56



## 4. Συζήτηση

### 4.1 Κατανομή των μετάλλων στους ιστούς της κουτσομούρας

Στη παρούσα έρευνα, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η κατανομή των μετάλλων διαφέρει στους ιστούς της κουτσομούρας, με το μεγαλύτερο ποσοστό αυτών να βρίσκεται στα βράγχια. Με αρκετή απόκλιση ακολουθείται από το συκώτι και τις γονάδες, τα οποία μεταξύ τους δεν διαφέρουν στατιστικά σημαντικά. Τέλος η σάρκα έχει το μικρότερο ποσοστό συγκέντρωσης μετάλλων. Συγκεκριμένα τα Li, Mg, V, Cr, Mn, Ni, Ga, Cs, Tl, U, P, Pb, Al, Ca, Sr, Y, Ba και το Th είχαν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις στα βράγχια ενώ τα Na, Co, Se και ο Sn ήταν σε κοντινές τιμές συγκεντρώσεων στα βράγχια, στις γονάδες και στο συκώτι οι οποίες όμως είναι πολύ υψηλότερες από της σάρκας. Όσο αφορά τον Fe, στα βράγχια και στο συκώτι έχει κοντινές συγκεντρώσεις οι οποίες είναι πολύ πιο υψηλές από αυτές που εντοπίστηκαν στη σάρκα.

Οι συγκεντρώσεις των υπόλοιπων μετάλλων και στοιχείων ήταν αυξημένες σε άλλους ιστούς. Συγκεκριμένα το K ήταν αυξημένο στις γονάδες σε σχέση με τη σάρκα ενώ ο Cu και ο Zn ήταν πιο αυξημένοι στις γονάδες και το συκώτι σε σχέση με τη σάρκα. Τέλος, ο Ag, το Mo και το Cd ήταν στατιστικά πιο αυξημένα στο συκώτι σε σχέση με τη σάρκα.

Το αποτέλεσμα αυτό είναι σύμφωνο με προηγούμενων ερευνών (Pan et al., 2022; Varol & Kaşar, 2023; Vetsis et al., 2021) και στηρίζεται στις λειτουργίες του κάθε ιστού οι οποίες καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τη βιοσυσσώρευση των μετάλλων σε αυτούς.

Η σάρκα των ψαριών, συσσωρεύει πολύ μικρές ποσότητες μετάλλων διότι πέραν του γεγονότος ότι η μεταβολική της δραστηριότητα είναι χαμηλή (Wei et al., 2014), φαίνεται και από τη παρούσα έρευνα ότι είναι ο ιστός με το υψηλότερο ποσοστό υγρασίας (%). Έτσι τα μέταλλα στη σάρκα βρίσκονται σε μια αρκετά αραιωμένη μορφή (Kalantzi et al., 2019). Παράλληλα έχει βρεθεί ότι η σάρκα έχει μικρή δεσμευτική ικανότητα ως προς τα μέταλλα (Uluturhan & Kucuksezgin, 2007).

Στις γονάδες των ψαριών βρέθηκαν υψηλές ποσότητες απαραίτητων στοιχείων, του Zn και του Cu. Η κουτσομούρα, τον Φεβρουάριο (μήνας δειγματοληψίας), βρίσκεται στην αναπαραγωγική περίοδο, κατά τη διάρκεια της οποίας, συνθέτει κάποια πρωτεϊνικά μακρομόρια. Για τη σύνθεση αυτών των μορίων απαιτούνται μεγάλες ποσότητες ορισμένων μετάλλων και ιχνοστοιχείων ώστε να διασφαλιστεί η παροχή θρεπτικών συστατικών στα

κύτταρα των γονάδων ενώ χρειάζεται και η συμμετοχή κάποιων πρωτεϊνών όπως οι μεταλλοθειονίνες (MTs) για να αυξηθούν τα επίπεδα ιχνοστοιχείων στις γονάδες. Έτσι δικαιολογούνται οι υψηλές ποσότητες αυτών των στοιχείων (Olsson et al., 1988).

Το συκώτι έχει σημαντικό ρόλο στην αποθήκευση, αποτοξίνωση και απέκκριση των μετάλλων (Kalantzi et al., 2019; Varol & Kaçar, 2023). Επίσης αποτυπώνει κάποια παλαιότερη έκθεση σε μέταλλα (Dural et al., 2007). Για να κάνει τις παραπάνω διαδικασίες το συκώτι επάγει τη σύνθεση πρωτεϊνών που δεσμεύουν μέταλλα όπως τις μεταλλοθειονίνες (MTs) που αναφέρθηκαν νωρίτερα. Συνεπώς, από την έντονη μεταβολική του δραστηριότητα, το συκώτι συσσωρεύει ποσότητες απαραίτητων στοιχείων όπως Cu, Zn αλλά και Fe και Mo. Στη παρούσα έρευνα, το συκώτι σε σχέση με τους άλλους ιστούς, περιέχει υψηλότερη συγκέντρωση Ag, ο οποίος εντοπίζεται σε ορυκτά και με τις εξορυκτικές διεργασίες απελευθερώνεται στο περιβάλλον ενώ η απελευθέρωση του σχετίζεται άμεσα με τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες κατά τις οποίες χρησιμοποιούνται ενώσεις που περιλαμβάνουν τον άργυρο όπως οι καταλύτες, οι ιατρικές συσκευές και οι μπαταρίες. Η βιοδιαθεσιμότητά του ωστόσο μειώνεται με την ακινητοποίησή του στο ίζημα και τα υπόγεια ύδατα (Padhye et al., 2023).

Τα βράγχια είναι το όργανο που έρχεται σε συνεχή και άμεση επαφή με το νερό και φιλτράρει τεράστιες ποσότητες αυτού (Pan et al., 2022). Ταυτόχρονα είναι και σε συνεχή έκθεση στα μέταλλα και έτσι αποτελεί όργανο-στόχος για την εισχώρησή τους στο σώμα των ψαριών. Τα ευρήματα και τα επίπεδα μετάλλων και στοιχείων στα βράγχια δίνουν μια καλή εικόνα για τη ρύπανση από μέταλλα στο νερό που τα ψάρια ζουν τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή. Συνεπώς, σε αντίθεση με το συκώτι, υποδηλώνει για τα ψάρια πολύ πρόσφατη έκθεση σε μέταλλα (Kalantzi et al., 2019).

#### **4.2 Επίδραση του μεγέθους στη κατανομή των μετάλλων στους ιστούς της κουτσομούρας**

Σύμφωνα με τα αποτελέσματά μας στη παρούσα έρευνα, φαίνεται ότι το μέγεθος και η συσσώρευση μετάλλων είναι αντιστρόφως ανάλογα μεγέθη, αποτέλεσμα που συμπίπτει με παλαιότερες έρευνες (Canli & Atli, 2003; De Wet et al., 1994; Kalantzi et al., 2016; Sofoulaki et al., 2018; Varol & Kaçar, 2023). Δηλαδή, όσο μικρότερο είναι το ψάρι, τόσο μεγαλύτερη θα είναι και η συγκέντρωση των μετάλλων στους ιστούς του.

Τα μέταλλα που είχανε στατιστικά σημαντική διαφορά ανά μέγεθος στα βράγχια ήταν το Na, Mg, K, Ca, Sr, ο Ag, Zn και ο P, στα οποία οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις βρέθηκαν στο μικρότερο μέγεθος. Στο συκώτι το Na, Mg, K, Cr, Ni, Th, Al, Ca, Y, Ba και ο Mo, Sn, και ο P είχαν επίσης μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στο μικρότερο μέγεθος. Στη σάρκα το Li, Na, Mg, Ga, Rb, Ca, V, Ge, Sr, Y, Cd, Ba, Tl, Th, U, K και ο Zn, P, Cu, Mo και ο Sn είχαν κι αυτά τις υψηλότερες συγκεντρώσεις τους στο μικρότερο μέγεθος. Στις γονάδες διαπιστώθηκε το ίδιο για το Na, Ga, As, Sn, Tl, Rb και τον P.

Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι τα μεγαλύτερα σε μέγεθος ψάρια έχουν υψηλότερο ποσοστό υγρασίας, ανεξαιρέτως ιστού και συνεπώς τα μέταλλα που περιέχουν είναι σε αραιωμένη μορφή άρα και σε χαμηλότερη συγκέντρωση (Sofoulaki et al., 2018). Έχει επίσης θεωρηθεί ότι τα μεγαλύτερα σε ηλικία ψάρια, έχουν αυξημένα λιπίδια και στη προσπάθειά τους να τα κρατούν σε σταθερό επίπεδο έχουν περισσότερη υγρασία. Έτσι τα μεγάλα μεγέθη συσχετίζονται απόλυτα με τις μεγαλύτερες ηλικίες. Ταυτόχρονα χαμηλά επίπεδα λιπιδίων έχουν συσχετιστεί με υψηλότερη συγκέντρωση μετάλλων και στοιχείων, άρα και με τα μικρότερα μεγέθη. Αυτή η συσχέτιση έχει γίνει γιατί τα μέταλλα δεν είναι λιπόφιλα και συνεπώς δεν δεσμεύονται από λιπίδια (Kalantzi et al., 2016).

Άλλη μια εξήγηση είναι ότι οι νεότερες ηλικίες ψαριών, που συνήθως χαρακτηρίζουν τα μικρότερα μεγέθη, έχουν υψηλότερους μεταβολικούς ρυθμούς, γεγονός που όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, ενισχύει τη συσσώρευση μετάλλων (Varol & Kaçar, 2023). Σημαντικό χαρακτηριστικό για τη μελέτη της βιοσυσσώρευσης μετάλλων, είναι η σχέση μεταξύ πρόσληψης και απέκκρισης. Τα μικρότερα ψάρια του είδους *Mullus barbatus* συνήθως κολυμπούν σε πιο ρηχά νερά (Paradinas et al., 2020) όπου, συγκεκριμένα στα ρηχά νερά του Θερμαϊκού κόλπου, οι βιοχημικές ιδιότητες του νερού και του ιζήματος αλλάζουν συνεχώς λόγω των ρυπογόνων παραγόντων που καταλήγουν σε αυτόν (Androulidakis et al., 2021b). Συνεπώς η λαμβάνουσα ποσότητα μετάλλων μπορεί να είναι υψηλότερη. Επίσης, είναι πιθανό τα ψάρια μεγαλώνοντας να έχουν καλύτερο έλεγχο των ιστών τους (βιορύθμιση) και έτσι, όπως είχε θεωρήσει και ο Douben (1989), η συσσώρευση μετάλλων φτάνει σε σταθερό σημείο μετά από κάποια ηλικία (Merciai et al., 2014).

Αντίθετα υπάρχει η περίπτωση το μέγεθος των ψαριών και η συσσώρευση μετάλλων να έχουν θετική συσχέτιση εάν το νερό έχει υψηλότερες συγκεντρώσεις μετάλλων από την χωρητικότητα των οργανισμών. Τότε, η συσσώρευση μετάλλων θα είναι συνεχής και η μείωση των συγκεντρώσεων, εξαιτίας της αραιώσης με την αύξηση μεγέθους και λόγω του

χαμηλού μεταβολικού ρυθμού, μπορεί να μη παρατηρηθεί (Adams et al., 2020; Canli & Atli, 2003; Has-Schön et al., 2015). Στη συγκεκριμένη έρευνα, στατιστικά σημαντική θετική συσχέτιση μεγέθους- συσσώρευσης παρατηρήθηκε μόνο στις γονάδες και αφορούσε το Cu, το Se και το U, τα οποία είχαν υψηλότερες συγκεντρώσεις στο μέγεθος III καθώς και τον Zn, ο οποίος είχε υψηλότερες συγκεντρώσεις στα μεγέθη II και III.

Σε ότι αφορά τον χαλκό (Cu), τον ψευδάργυρο (Zn) και το σελήνιο (Se), πιθανότατα έχει να κάνει με το γεγονός ότι στο μέγεθος III όλα τα άτομα ήταν θηλυκά, στα οποία, αυτά τα μέταλλα είναι απαραίτητα για τον αναπαραγωγικό τους κύκλο (Miramand et al., 1991). Η κατανάλωση ενέργειας κατά τη περίοδο αναπαραγωγής, οδηγεί σε αυξημένο μεταβολισμό λιπιδίων, στον οποίο συμμετέχουν τα συγκεκριμένα ιχνοστοιχεία. Ο οργανισμός μπορεί να αυξήσει τη πρόσληψη αυτών των στοιχείων, ώστε να μπορέσει να ανταπεξέλθει σε αυτές τις απαιτήσεις (Kalantzi et al., 2019). Οι γονάδες έχει φανεί επίσης ότι είναι όργανο-στόχος για τον χαλκό (Cu) και τον ψευδάργυρο (Zn) στη προσπάθεια αποτοξίνωσης μετά από έκθεση σε μέταλλα (Jasim, 2017) ενώ το σελήνιο (Se) είναι ευρέως γνωστό για τις ιδιότητές του ως αντιοξειδωτικό (Sumana et al., 2023). Συνεπώς, είναι πιθανό να έχουν εκτεθεί σε άλλη ποσότητα μετάλλων με τα μικρότερα μεγέθη, λόγω της επιλογής διαφορετικών θηραμάτων ή διαφορετικής κολυμβητικής συμπεριφοράς που έχουν τα διαφορετικά μεγέθη μεταξύ τους. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι πολύ αυξημένα επίπεδα μετάλλων στις γονάδες, μπορεί να οδηγήσουν σε σκελετικές και ιστολογικές παραμορφώσεις στα έμβρυα και συνεπώς να μειωθεί η αναπαραγωγή τους (Jasim, 2017; Kalantzi et al., 2019; Penglase et al., 2014). Τα πολύ υψηλά επίπεδα συγκεκριμένα του σεληνίου (Se) μπορεί να οδηγήσουν ακόμα σε διατάραξη ανοσοποιητικού καθιστώντας τα ψάρια επιρρεπή σε μολυσματικές ασθένειες (Sumana et al., 2023).

Όσο αφορά το ουράνιο (U), αποτελεί ένα από τα πιο επικίνδυνα στοιχεία στη φύση. Τα τελευταία χρόνια έχει αυξηθεί πολύ εξαιτίας των αποβλήτων προερχόμενων από την πυρηνική βιομηχανία καθώς και λόγω της απομάκρυνσης απορριμμάτων από τις εξορύξεις στο έδαφος και τα υπόγεια ύδατα. Στη παρούσα μελέτη, οι συγκεντρώσεις του ήταν χαμηλές αλλά οι υψηλότερες από αυτές ήταν στα βράγχια, γεγονός που αποτυπώνει σχετική επιβάρυνση στα νερά του Θερμαϊκού κόλπου από τις παραπάνω πηγές ρύπανσης. Στις γονάδες, αν και χαμηλές, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις του ουρανίου στο μέγεθος III σε σχέση με τα μικρότερα μεγέθη πιθανόν να σχετίζονται με την ανάπτυξη των γονάδων και του χώρου που καταλαμβάνουν μέσα στο σώμα (Chen et al., 2021). Παρά το γεγονός ότι

πρόκειται για την ίδια περίοδο στο κύκλο αναπαραγωγής, ένα ψάρι της τάξης μεγέθους III μπορεί να έχει πιο ανεπτυγμένες σε μέγεθος γονάδες από ότι ένα ψάρι της τάξης μεγέθους I λόγω της μεγαλύτερης κοιλιακής χώρας που επιτρέπει την ανάπτυξη μεγαλύτερων ωοθηκών (Pecoraro et al., 2020).

Για το ερώτημα αυτό σε μελλοντική έρευνα θα ήταν χρήσιμο να αναλυθούν και οι ωτόλιθοι των ψαριών ώστε να υπάρχει ακριβής γνώση της ηλικίας και έτσι καλύτερη εικόνα του λόγου συσσώρευσης μετάλλων στα διαφορετικά μεγέθη.

### **4.3 Εκτίμηση κινδύνων και οφελών για τον άνθρωπο από τη κατανάλωση κουτσομούρας**

Στην παρούσα έρευνα φάνηκε ότι, όσον αφορά τα μέταλλα, η κατανάλωση κουτσομούρας που προέρχεται από το Θερμαϊκό κόλπο, δεν κρύβει κίνδυνο για την υγεία των ανθρώπων (364 γραμμάρια/εβδομάδα). Επίσης, από τον δείκτη περιβαλλοντικής ρύπανσης (MPI) φάνηκε ότι τα ψάρια του μεγέθους I (MPI= 0.22mg/kg) έχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις ρυπογόνων ουσιών από ότι το μέγεθος III (MPI= 0.18mg/kg) . Βέβαια, οι τιμές του MPI είχαν διακύμανση από 0.12-0.31 mg/kg , δηλαδή τιμές αρκετά χαμηλότερες από αντίστοιχη έρευνα που αφορούσε ίδιο είδος ψαριού αλλά διαφορετική περιοχή (0.89 mg/kg στον Αδραμυττηνό κόλπο) (Kontas et al., 2022) καθώς και από αντίστοιχη έρευνα για την ίδια περιοχή αλλά διαφορετικό είδος ψαριού (0.76 mg/kg για γαύρο) (Sofoulaki et al., 2019).

Αρχικά, για να ελεγχθεί εάν στην μελέτη μας οι συγκεντρώσεις των Pb, Cd, Hg, Cu, Zn, Ni, As(1%), Se, Ba και Fe ακολουθούν τα πρότυπα ασφαλείας (Safety standards) που έχει ορίσει η Ευρωπαϊκή Ένωση και άλλοι διεθνής οργανισμοί για την ασφάλεια της δημόσιας υγείας, υπολογίστηκαν οι μέσες συγκεντρώσεις των μετάλλων αυτών στη σάρκα για τα τρία μεγέθη (I, II, III). Από εκεί προέκυψε ότι μόνο ο υδράργυρος (Hg) ξεπέρασε τα όρια και συγκεκριμένα κατά 0.12 mg/kg στο μέγεθος II και κατά 0.58 mg/kg στο μέγεθος III, αποκλίσεις από τα όρια που είναι πολύ μικρές για να θεωρηθούν σημαντικές. Τα υπόλοιπα μέταλλα είχαν συγκεντρώσεις κάτω από τα θεσπισμένα πρότυπα ασφαλείας.

Μια ένδειξη της ποσότητας μετάλλων Li, Al, V, Cr, Fe, Co, Ni, Mo, Cd, Ba, Cu, Zn, As(1%), Se, Sr, Hg, Pb και U που πιθανόν λαμβάνει ένας άνθρωπος τρώγοντας κουτσομούρα από το Θερμαϊκό κόλπο, ήταν ο υπολογισμός της Εκτιμώμενης Ημερήσιας Πρόσληψης (EDI). Οι υπολογισμοί αφορούσαν τις μέσες συγκεντρώσεις των μετάλλων αυτών στη σάρκα για

τα τρία μεγέθη (I, II, III) και οι τιμές που προέκυψαν συγκρίθηκαν με δόσεις αναφοράς από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (U.S. Environmental Protection Agency-USEPA). Η προτεινόμενη δόση αναφοράς (Rfd) ξεπεράστηκε από το As(1%) στο μέγεθος I και ήταν 0.45 μg/κιλά/μέρα (Rfd = 0.30 μg/κιλά/μέρα) αλλά και από τον Hg σε όλα τα μεγέθη με θετική συσχέτιση EDI- μεγέθους (0.32 μg/κιλά/μέρα στο I, 0.46 μg/κιλά/μέρα στο II, 0.80 μg/κιλά/μέρα στο III) (Rfd = 0.10 μg/κιλά/μέρα). Για τον Hg, θεωρήθηκε ότι πρόκειται για τη μεθυλιωμένη μορφή του Hg αφού στη σάρκα των ψαριών βρίσκεται κυρίως σε αυτή την μορφή (Carbonell et al., 2009; Traina et al., 2019). Παλαιότερες μελέτες έχουν δείξει ότι στη μεθυλιωμένη κατάσταση ο υδράργυρος είναι πιο επικίνδυνος για τον άνθρωπο από οποιαδήποτε άλλη μορφή (Bjørklund et al., 2017; EFSA, 2012). Ωστόσο οι τιμές παραμένουν πολύ χαμηλές και δεν αποτελούν λόγο ανησυχίας.

Με βάση τις δόσεις αναφοράς της εκτιμώμενης ημερήσιας πρόσληψης, το μέσο όρο βάρους σώματος και τις συγκεντρώσεις των μετάλλων (mg/kg), υπολογίστηκε η Μέγιστη Ασφαλής Δόση Ημερησίως για τα μέταλλα Li, Al, V, Cr, Fe, Co, Ni, Mo, Cd, Ba, Cu, Zn, As(1%), Se, Sr, Hg, Pb και U. Οι τιμές που προέκυψαν για κάθε ένα από αυτά τα μέταλλα, αφορούν τη μέγιστη ποσότητα ψαριού που μπορεί να καταναλώσει ένας άνθρωπος 70 κιλών ημερησίως και να είναι απόλυτα ασφαλής ως προς κάθε στοιχείο από αυτά ξεχωριστά. Οι τιμές αυτές στη παρούσα έρευνα, συγκρίθηκαν με τη μέση τιμή ημερήσιας κατανάλωσης (0.05kg ψαριού/ μέρα). Στα περισσότερα μέταλλα, οι τιμές για όλα τα μεγέθη ήταν αρκετά πάνω από το 0.05, το οποίο σημαίνει ότι ένας άνθρωπος 70 κιλών πρέπει να καταναλώσει πολύ μεγαλύτερη ποσότητα ψαριού, συγκεκριμένα κουτσομούρας από το Θερμαϊκό κόλπο, από όσο καταναλώνει τώρα, σε ημερήσια βάση, για να υπάρξει η πιθανότητα να θέσει την υγεία του σε κίνδυνο. Στο αρσενικό (As 1%) το μέγεθος I καθώς επίσης στον υδράργυρο τα μεγέθη I και II, άγγιξαν το όριο των 0.05kg ψαριού/μέρα ενώ το μέγεθος III είχε τιμή 0.03kg ψαριού/μέρα, δηλαδή λίγο κάτω από την τιμή αναφοράς (μέση ημερήσια κατανάλωση). Αυτό μπορεί να σημαίνει ότι ένας άνθρωπος 70 κιλών, καταναλώνοντας 0.05kg κουτσομούρας από το Θερμαϊκό κόλπο, μεγέθους III, σε καθημερινή βάση για ένα χρόνο, υπάρχει πιθανότητα να εκτεθεί σε μικρό κίνδυνο από τον υδράργυρο (Hg). Ωστόσο αυτό αποτελεί μια πολύ συγκεκριμένη συνθήκη. Το όριο των 0.05 κιλών είναι μέσο όρος και αφορά μόνο την Ελλάδα καθώς επίσης και έναν μέσο άνθρωπο 70 κιλών. Αυτά αλλάζουν από άνθρωπο σε άνθρωπο και από χώρα σε χώρα. Ταυτόχρονα, οι αποκλίσεις των τιμών είναι πολύ μικρές για να θεωρηθεί ότι υπάρχει επικινδυνότητα.

Τα μέταλλα που συσσωρεύονται στο σώμα των ψαριών, δεν συμβάλλουν το ίδιο στην επικινδυνότητα για την υγεία. Με βάση τις κατευθυντήριες οδηγίες, όταν κάποιο μέταλλο έχει λόγο επικινδυνότητας μικρότερο του 0.1 θεωρείται ακίνδυνο και όταν είναι μεταξύ του 0.1 και του 1, θεωρείται χαμηλού κινδύνου. Συγκεκριμένα η έρευνα αυτή έδειξε ότι από τα μέταλλα Li, Al, V, Cr, Fe, Co, Ni, Mo, Cd, Ba, Cu, Zn, As(1% & 3%), Se, Sr, Hg, Pb και U, για τα οποία, υπολογίστηκε ο λόγος επικινδυνότητας στα τρία μεγέθη της κουτσομούρας (I, II, III), μόνο τα Hg, As(1%), Se, Co, Cr είναι πιθανό να αποτελέσουν κίνδυνο. Το χρώμιο (Cr) και το κοβάλτιο (Co) είναι ακίνδυνα με τιμές μικρότερες του 0.1. Οι τιμές του σεληνίου (Se) έδειξαν οριακά μικρό κίνδυνο με τιμές στο 0.1 ενώ οι τιμές του αρσενικού (As 1%) βρίσκονταν οριακά σε τιμές κινδύνου αφού ήταν ελάχιστα πάνω από το 1. Ο υδράργυρος (Hg) είχε τιμές πάνω από το 1 και μπορεί να θεωρηθεί δυνητικά επικίνδυνος.

Ο υδράργυρος (Hg) έχει ενταχθεί από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO, 2010) στα χημικά στοιχεία που χρειάζεται να μετριάστούν οι ποσότητές τους στο περιβάλλον για τη προστασία της δημόσιας υγείας. Εισέρχεται στο περιβάλλον κυρίως από ανθρωπογενείς παράγοντες. Στη συνέχεια, βιομεγενθύνεται στους οργανισμούς μέσω της τροφικής αλυσίδας και τελικά, σε πολύ μεγάλες ποσότητες μπορεί να προκαλέσει σοβαρές ασθένειες στον άνθρωπο μετά την κατανάλωση αυτών των οργανισμών (Bjørklund et al., 2017; Copat et al., 2014; Kontas et al., 2022). Ωστόσο, είναι γνωστή η ιδιότητα που έχει το σελήνιο να μετριάζει την τοξικότητα του υδραργύρου. Μάλιστα, ο υπολογισμός μονάχα του υδραργύρου δεν θεωρείται αξιόπιστο αποτέλεσμα, γι' αυτό υπολογίστηκε ο λόγος σεληνίου / υδραργύρου (Olmedo, Hernández, et al., 2013). Ο λόγος αυτός ήταν πάνω από το 1 σε όλα τα μεγέθη, κι έτσι επιβεβαιώνεται ότι το σελήνιο είναι περισσότερο από τον υδράργυρο με περίσσεια 12.67 για τα ψάρια του μεγέθους I, 8.91 του μεγέθους II και 6.91 για το μέγεθος III. Αντίστοιχα, τα οφέλη του σεληνίου (Se-HBV) ήταν υψηλά με τιμές 119.33, 60.61 και 39.99. Τιμές Se-HBV τόσο υψηλές, σημαίνει ότι τα οφέλη από την κατανάλωση κουτσομούρας από το Θερμαϊκό κόλπο είναι πολλά. Επίσης, το σελήνιο, εκτός από το μετριασμό του υδραργύρου, υπάρχει η θεωρία ότι έχει την ικανότητα να αποτρέπει τον υδράργυρο από τη μετατροπή του στη μεθυλιωμένη μορφή (MeHg), η οποία όπως έχει προαναφερθεί, είναι η τοξική του μορφή (Kalantzi et al., 2016; Raimundo et al., 2014; Sofoulaki et al., 2019). Συνεπώς, χρειάζεται επιπλέον διερεύνηση αλλά όπως φαίνεται μέχρι τώρα, τα ψάρια είναι ασφαλή για κατανάλωση.

Το τελευταίο στοιχείο που απασχολεί ως προς τους κινδύνους είναι το αρσενικό, και αυτό γιατί το ανόργανο αρσενικό συσχετίζεται με τη καρκινογένεση. Στη συγκεκριμένη έρευνα οι τιμές καρκινογένεσης λόγω αρσενικού ήταν για όλα τα μεγέθη πάνω του  $10^{-4}$  και συνεπώς είναι πιθανό να ελλοχεύει κινδύνους για την δημόσια υγεία. Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι θεωρήθηκε ότι μόνο το 1% του ολικού αρσενικού, αφορούσε την ανόργανη μορφή του και παρόλο που μπορεί να φαίνεται μικρό ποσοστό, ίσως πρόκειται για ακόμα μικρότερο ποσοστό ανόργανου αρσενικού στη πραγματικότητα. Ωστόσο Kalantzi, Black et al. (2013) θεώρησαν το 2% του ολικού αρσενικού ως ανόργανο οπότε η επιλογή της ποσότητας 1% ανόργανου αρσενικού, μπορεί να θεωρηθεί έγκυρη μέχρι η ειδοταυτοποίηση αρσενικού να αποδείξει το αντίθετο. Έτσι, θεωρητικά δεν μπορεί να αποκλειστεί η πιθανότητα, η κατανάλωση κουτσομούρας από το Θερμαϊκό κόλπο, από έναν άνθρωπο 70 κιλών σε καθημερινή βάση για ένα χρόνο, να οδηγήσει μελλοντικά σε καρκινογένεση. Ωστόσο το αποτέλεσμα αυτό ταιριάζει απόλυτα κάποιων ερευνών (Sofoulaki et al., 2019; Traina et al., 2019) ενώ έρχεται σε αντίθεση με κάποια άλλων (Kalantzi et al., 2016; Varol & Kaçar, 2023). Συνεπώς, χρειάζεται επιπλέον διερεύνηση με αναλύσεις ειδοταυτοποίησης των δειγμάτων ώστε να εκτιμηθεί η ακριβής συγκέντρωση του ανόργανου αρσενικού στα υπό μελέτη δείγματα κουτσομούρας.

Στην παρούσα μελέτη διερευνήθηκε και η πληθώρα οφελών για τον άνθρωπο από την κατανάλωση της κουτσομούρας. Εκτός από τα λιπαρά οξέα, τις βιταμίνες, τις πρωτεΐνες και άλλα θρεπτικά συστατικά, ο άνθρωπος λαμβάνει και ποσότητες πολύτιμων μετάλλων. Αυτά είναι το Mg, ο P, το Ca, ο Fe, ο Cu, ο Zn, το Se, το Mo και το Cr. Ο χαλκός, το σελήνιο, το μολυβδαίνιο και το χρώμιο, ξεπέρασαν τις τιμές συνιστώμενης δόσης και μάλιστα το σελήνιο κατά ένα πολύ μεγάλο ποσοστό, ακολουθούμενο από το χρώμιο. Τα μεγαλύτερα ποσοστά βρισκότουσαν στο μέγεθος I για όλα τα ιχνοστοιχεία εκτός από το χρώμιο στο οποίο βρισκότουσαν στο μέγεθος III. Έτσι, τα οφέλη του χρωμίου στην υγεία των ανθρώπων είναι περισσότερα με τη κατανάλωση μεγαλύτερων ατόμων κουτσομούρας ενώ για τα υπόλοιπα στοιχεία, τα οφέλη είναι περισσότερα με τη κατανάλωση των μικρότερων ατόμων κουτσομούρας. Μικρά ή μεγάλα ψάρια, αποτελούν πολύ σημαντική τροφή για τον άνθρωπο καθώς συμβάλλουν στην ενίσχυση του οργανισμού και στην πρόληψη ασθενειών (Varol & Kaçar, 2023).



## Αναφορές

- Adams, W., Blust, R., Dwyer, R., Mount, D., Nordheim, E., Rodriguez, P. H., & Spry, D. (2020). Bioavailability Assessment of Metals in Freshwater Environments: A Historical Review. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 39(1), 48–59. <https://doi.org/10.1002/etc.4558>
- Afonso, C., Lourenço, H. M., Cardoso, C., Bandarra, N. M., Carvalho, M. L., Castro, M., & Nunes, M. L. (2013). From fish chemical characterisation to the benefit-risk assessment – Part A. *Food Chemistry*, 137(1–4), 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.10.014>
- Alkan, A., Alkan, N., & Akbaş, U. (2016). The factors affecting heavy metal levels in the muscle tissues of whiting (*Merlangius merlangus*) and red mullet (*Mullus barbatus*). *Tarım Bilimleri Dergisi*, 22(3), 349–359. [https://doi.org/10.1501/tarimbil\\_0000001393](https://doi.org/10.1501/tarimbil_0000001393)
- Alkan, N., Aktaş, M., & Gedik, K. (2012). Comparison of metal accumulation in fish species from the Southeastern Black Sea. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 88(6), 807–812. <https://doi.org/10.1007/s00128-012-0631-x>
- Anandkumar, A., Nagarajan, R., Prabakaran, K., Bing, C. H., & Rajaram, R. (2018). Human health risk assessment and bioaccumulation of trace metals in fish species collected from the Miri coast, Sarawak, Borneo. *Marine Pollution Bulletin*, 133, 655–663. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.06.033>
- Androulidakis, Y., Kolovoyiannis, V., Makris, C., Krestenitis, Y., Baltikas, V., Stefanidou, N., Chatziantoniou, A., Topouzelis, K., & Moustaka-Gouni, M. (2021a). Effects of ocean circulation on the eutrophication of a Mediterranean gulf with river inlets: The Northern Thermaikos Gulf. *Continental Shelf Research*, 221, 104416. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2021.104416>
- Androulidakis, Y., Kolovoyiannis, V., Makris, C., Krestenitis, Y., Baltikas, V., Stefanidou, N., Chatziantoniou, A., Topouzelis, K., & Moustaka-Gouni, M. (2021b). Effects of ocean circulation on the eutrophication of a Mediterranean gulf with river inlets: The Northern Thermaikos Gulf. *Continental Shelf Research*, 221, 104416. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2021.104416>
- Androulidakis, Y., Makris, C., Kolovoyiannis, V., Krestenitis, Y., Baltikas, V., Mallios, Z., Pytharoulis, I., Topouzelis, K., Spondylidis, S., Tegoulas, I., & Kontos, Y. (2023). Hydrography of Northern Thermaikos Gulf based on an integrated observational-modeling approach. *Continental Shelf Research*, 269, 105141. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2023.105141>
- Arslan İhsanoğlu, M., & İşmen, A. (2014). *Age, growth, reproduction, and feeding of Mullus barbatus in Saros Bay (North Aegean Sea)*. <https://www.researchgate.net/publication/283571746>
- Bjørklund, G., Dadar, M., Mutter, J., & Aaseth, J. (2017). The toxicology of mercury: Current research and emerging trends. *Environmental Research*, 159, 545–554. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.08.051>
- Boran, M., & Altınok, I. (2010). A review of heavy metals in water, sediment, and living organisms in the black sea. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 10(4), 565–572. <https://doi.org/10.4194/trjfas.2010.0418>

- Britannica, & T. Editors of the encyclopedia. (2018). Humid Subtropical Climate. In T. Editors of Encyclopaedia (Ed.), *Britannica*. Encyclopedia Britannica.  
<https://www.britannica.com/science/humid-subtropical-climate>
- Canli, M., & Atli, G. G. (2003). *The relationships between heavy metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) levels and the size of six Mediterranean fish species*. [www.elsevier.com/locate/envpol](http://www.elsevier.com/locate/envpol)
- Carbonell, G., Bravo, J. C., Fernández, C., & Tarazona, J. V. (2009). A New Method for Total Mercury and Methyl Mercury Analysis in Muscle of Seawater Fish. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, *83*(2), 210–213.  
<https://doi.org/10.1007/s00128-009-9720-x>
- Chen, L., Huo, Z., Zhou, X., Niu, B., Zhang, W., & Tang, Z. (2021). Acute toxic effects of uranium on two aquatic organisms, Zebrafish (*Brachydanio rerio*) and Ostracod (*Cypridopsis vidua*). *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, *937*(2), 022020. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/937/2/022020>
- Chérif, M., Ben Amor, M. M., Selmi, S., Gharbi, H., Missaoui, H., & Capapé, C. (2011). Food and feeding habits of the red mullet, *Mullus barbatus* (Actinopterygii: Perciformes: Mullidae), off the northern Tunisian coast (central Mediterranean). *Acta Ichthyologica Et Piscatoria*, *41*(2), 109–116. <https://doi.org/10.3750/AIP2011.41.2.06>
- Christoforidis, A., & Stamatis, N. (2009). Heavy metal contamination in street dust and roadside soil along the major national road in Kavala's region, Greece. *Geoderma*, *151*(3–4), 257–263. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.04.016>
- Clarke, K. R., & Gorley, R. N. (2006). PRIMER v6: user manual/tutorial (Plymouth Routines in Multivariate Ecological Research). *PRIMER-E Ltd, Plymouth*, 29, 1060–1065.
- Clarke, K. R., & Warwick, R. M. (2001). Change in marine communities: an approach to statistical analysis and interpretation, 2nd edition. *PRIMER-E Ltd, Plymouth, UK*.
- Copat, C., Arena, G., Fiore, M., Ledda, C., Fallico, R., Sciacca, S., & Ferrante, M. (2013). Heavy metals concentrations in fish and shellfish from eastern Mediterranean Sea: Consumption advisories. *Food and Chemical Toxicology*, *53*, 33–37.  
<https://doi.org/10.1016/j.fct.2012.11.038>
- Copat, C., Vinceti, M., D'Agati, M. G., Arena, G., Mauceri, V., Grasso, A., Fallico, R., Sciacca, S., & Ferrante, M. (2014). Mercury and selenium intake by seafood from the Ionian Sea: A risk evaluation. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *100*, 87–92.  
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.11.009>
- Dallinger, R., Prosi, F., Segner, H., & Back, H. (n.d.). *Oecologia (Berlin) (1987) 73:91-98 Contaminated food and uptake of heavy metals by fish: a review and a proposal for further research*.
- De Wet, L., Schoonbee, H., De Wet, L., & Wild, A. (1994). Bioaccumulation of metals by the southern mouthbrooder, *Pseudocrenilabrus philander* (Weber, 1897) from a mine-polluted impoundment. *Water SA*, *20*, 119–126.  
[https://journals.co.za/doi/pdf/10.10520/AJA03784738\\_1910](https://journals.co.za/doi/pdf/10.10520/AJA03784738_1910)
- Dean, R. J. (2005). *Biogeochemistry of Metals in Fish Farm Sediments* [Doctoral dissertation]. UHI.
- Douben, P. E. T. (1989). Lead and cadmium in stone loach (*Noemacheilus barbatulus* L.) from three rivers in derbyshire. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *18*(1), 35–58.  
[https://doi.org/10.1016/0147-6513\(89\)90090-0](https://doi.org/10.1016/0147-6513(89)90090-0)
- Dural, M., Göksu, M. Z. L., & Özak, A. A. (2007). Investigation of heavy metal levels in economically important fish species captured from the Tuzla lagoon. *Food Chemistry*, *102*(1), 415–421. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.03.001>

- EFSA. (2004). Opinion of the Scientific Panel on contaminants in the food chain [CONTAM] related to mercury and methylmercury in food. *EFSA Journal*, 2(3), 34. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2004.34>
- EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). (2012). Scientific Opinion on the risk for public health related to the presence of mercury and methylmercury in food. *EFSA Journal*, Updated 10/04/2018, 10(12), 241. <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2012.2985>
- EPA, U. (1991). Regional Guidance on Handling Chemical Concentration Data Near the Detection Limit in Risk Assessments. In R. L. Smith (Ed.), *United States Environmental Protection Agency, Hazardous Waste Management Division Office of Superfund Programs*. <https://www.epa.gov/risk/regional-guidance-handling-chemical-concentration-data-near-detection-limit-risk-assessments>
- EPA, U. (2007). *Method 3051A*.
- EPA, U. (2014). *Method 6020B*.
- European Union. (2011). REGULATION (EU) No 1169/2011 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL on the provision of food information to consumers. *Official Journal of the European Union*, Revised 1/1/2018, 54(L 304/18), 18–63. <http://data.europa.eu/eli/reg/2011/1169/oj>
- European Union. (2023). COMMISSION REGULATION (EU) 2023/915 on maximum levels for certain contaminants in food and repealing Regulation (EC) No 1881/2006. *Official Journal of the European Union*, Revised 10/08/2023, 66(L 119/113), 103–157. <http://data.europa.eu/eli/reg/2023/915/oj>
- FAO. (2005). Review of the state of world marine fishery resources. *FAO FISHERIES AND AQUACULTURE TECHNICAL PAPER*, 457. <https://www.fao.org/3/y5852e/y5852e00.pdf>
- FAO. (2011). Review of the state of world marine fishery resources. *FAO Fisheries and Aquaculture Technical Paper No. 569, Rome*.
- FAO. (2018). The State Of Mediterranean and Black Sea Fisheries 2018. In *General Fisheries Commission for the Mediterranean*. <https://www.fao.org/3/CA2702EN/ca2702en.pdf>
- FAO. (2020). The State of Mediterranean and Black Sea Fisheries 2020. In *General Fisheries Commission for the Mediterranean*. <http://www.fao.org/3/cb2427en/CB2427EN.pdf>
- FAO. (2022). *The State of Mediterranean and Black Sea Fisheries 2022*. FAO. <https://doi.org/10.4060/cc3370en>
- FAO. (2023, November 23). *Mullus barbatus Linnaeus, 1758*. Fisheries and Aquaculture Division. <https://www.fao.org/fishery/en/aqspecies/3208/en>
- Findik, Ö., & Çiçek, E. (2011). Metal concentrations in two bioindicator fish species, *Merlangius merlangus*, *Mullus barbatus*, captured from the west black sea coasts (Bartın) of Turkey. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 87(4), 399–403. <https://doi.org/10.1007/s00128-011-0373-1>
- Froese, R., & Pauly, D. (2009). *FishBase: a Global Information System on Fishes*. International Center for Living Aquatic Resources Management. <http://www.fishbase.org>
- Gheorghe, S., Stoica, C., Vasile, G. G., Nita-Lazar, M., Stanescu, E., & Lucaciu, I. E. (2017). Metals Toxic Effects in Aquatic Ecosystems: Modulators of Water Quality. In *Water Quality*. InTech. <https://doi.org/10.5772/65744>
- Gu, Y. G., Lin, Q., Huang, H. H., Wang, L. gen, Ning, J. J., & Du, F. Y. (2017). Heavy metals in fish tissues/stomach contents in four marine wild commercially valuable fish species from the western continental shelf of South China Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 114(2), 1125–1129. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.10.040>

- Harmelin-Vivien, M., Cossa, D., Crochet, S., Bănar, D., Letourneur, Y., & Mellon-Duval, C. (2009). Difference of mercury bioaccumulation in red mullets from the north-western Mediterranean and Black seas. *Marine Pollution Bulletin*, *58*(5), 679–685. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.01.004>
- Has-Schön, E., Bogut, I., Rajković, V., Bogut, S., Čačić, M., & Horvatić, J. (2008). Heavy metal distribution in tissues of six fish species included in human diet, inhabiting freshwaters of the Nature Park “Hutovo Blato” (Bosnia and Herzegovina). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, *54*(1), 75–83. <https://doi.org/10.1007/s00244-007-9008-2>
- Has-Schön, E., Bogut, I., Vuković, R., Galović, D., Bogut, A., & Horvatić, J. (2015). Distribution and age-related bioaccumulation of lead (Pb), mercury (Hg), cadmium (Cd), and arsenic (As) in tissues of common carp (*Cyprinus carpio*) and European catfish (*Sylurus glanis*) from the Buško Blato reservoir (Bosnia and Herzegovina). *Chemosphere*, *135*, 289–296. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.04.015>
- Hosseini, M., Nabavi, S. M. B., Nabavi, S. N., & Pour, N. A. (2015). Heavy metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Fe, and Hg) content in four fish commonly consumed in Iran: risk assessment for the consumers. *Environmental Monitoring and Assessment*, *187*(5). <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4464-z>
- Huang, Z., Liu, C., Zhao, X., Dong, J., & Zheng, B. (2020). Risk assessment of heavy metals in the surface sediment at the drinking water source of the Xiangjiang River in South China. *Environmental Sciences Europe*, *32*(1), 23. <https://doi.org/10.1186/s12302-020-00305-w>
- Jasim, B. (2017). Impact of Certain Heavy Metals on Histology and Physiology of Fishes: Interpretative Study. *Annual Research & Review in Biology*, *19*(6), 1–21. <https://doi.org/10.9734/ARRB/2017/36911>
- Kalantzi, I., Black, K. D., Pergantis, S. A., Shimmield, T. M., Papageorgiou, N., Sevastou, K., & Karakassis, I. (2013). Metals and other elements in tissues of wild fish from fish farms and comparison with farmed species in sites with oxic and anoxic sediments. *Food Chemistry*, *141*(2), 680–694. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.04.049>
- Kalantzi, I., Mylona, K., Pergantis, S. A., Coli, A., Panopoulos, S., & Tsapakis, M. (2019). Elemental distribution in the different tissues of brood stock from Greek hatcheries. *Aquaculture*, *503*, 175–185. <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2019.01.004>
- Kalantzi, I., Pergantis, S. A., Black, K. D., Shimmield, T. M., Papageorgiou, N., Tsapakis, M., & Karakassis, I. (2016). Metals in tissues of seabass and seabream reared in sites with oxic and anoxic substrata and risk assessment for consumers. *Food Chemistry*, *194*, 659–670. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.08.072>
- Kalogeropoulos, N., Karavoltsos, S., Sakellari, A., Avramidou, S., Dassenakis, M., & Scoullou, M. (2012). Heavy metals in raw, fried and grilled Mediterranean finfish and shellfish. *Food and Chemical Toxicology*, *50*(10), 3702–3708. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2012.07.012>
- Karageorgis, A. P., Skourtos, M. S., Kapsimalis, V., Kontogianni, A. D., Skoulikidis, N. Th., Pagou, K., Nikolaidis, N. P., Drakopoulou, P., Zanou, B., Karamanos, H., Levkov, Z., & Anagnostou, Ch. (2005). An integrated approach to watershed management within the DPSIR framework: Axios River catchment and Thermaikos Gulf. *Regional Environmental Change*, *5*(2–3), 138–160. <https://doi.org/10.1007/s10113-004-0078-7>
- Kermenidou, M., Frydas, I. S., Moschoula, E., Kousis, D., Christofilos, D., Karakitsios, S., & Sarigiannis, D. (2023). Quantification and characterization of microplastics in the

- Thermaic Gulf, in the North Aegean Sea. *Science of The Total Environment*, 892, 164299. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164299>
- Kokokiris, L., Stamoulis, A., Monokrousos, N., & Doulgeraki, S. (2014). Oocytes development, maturity classification, maturity size and spawning season of the red mullet (*Mullus barbatus barbatus* Linnaeus, 1758). *Journal of Applied Ichthyology*, 30(1), 20–27. <https://doi.org/10.1111/jai.12292>
- Kontas, A., Alyuruk, H., Bilgin, M., Uluturhan, E., Ünlüoğlu, A., Darilmaz, E., & Altay, O. (2022). Metal Bioaccumulation and Potential Health Risk Assessment in Different Tissues of Three Commercial Fish Species (*Merluccius merluccius*, *Mullus barbatus*, and *Pagellus erythrinus*) from Edremit Bay (Aegean Sea), Turkey. *Biological Trace Element Research*, 200(2), 868–880. <https://doi.org/10.1007/s12011-021-02683-5>
- Krestenitis, Y. N., Kombiadou, K. D., & Androulidakis, Y. S. (2012). Interannual variability of the physical characteristics of North Thermaikos Gulf (NW Aegean Sea). *Journal of Marine Systems*, 96–97, 132–151. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2012.02.017>
- Le Croizier, G., Schaal, G., Gallon, R., Fall, M., Le Grand, F., Munaron, J. M., Rouget, M. L., Machu, E., Le Loc'h, F., Laë, R., & De Morais, L. T. (2016). Trophic ecology influence on metal bioaccumulation in marine fish: Inference from stable isotope and fatty acid analyses. *Science of the Total Environment*, 573, 83–95. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.035>
- Liang, A., Wang, Y., Guo, H., Bo, L., Zhang, S., & Bai, Y. (2015). Assessment of pollution and identification of sources of heavy metals in the sediments of Changshou Lake in a branch of the Three Gorges Reservoir. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(20), 16067–16076. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4825-8>
- Lin, Y., Wu, Z., Ke, H., Chen, H., Xu, Y., Lin, J., Liu, Y., Xu, F., Huang, D., Wang, Y., Li, T., & Cai, M. (2023). Heavy metals and Pb isotopes in sediment cores from the Bering and Chukchi seas: Implications for environmental changes and human activities over the past century. *Marine Environmental Research*, 191, 106129. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2023.106129>
- Lombarte, A., Recasens, L., González, M., & de Sola, L. (2000). Spatial segregation of two species of Mullidae (*Mullus surmuletus* and *M. barbatus*) in relation to habitat. *Marine Ecology Progress Series*, 206, 239–249. <https://doi.org/10.3354/meps206239>
- Mehana, E.-S. E., Khafaga, A. F., Elblehi, S. S., Abd El-Hack, M. E., Naiel, M. A. E., Bin-Jumah, M., Othman, S. I., & Allam, A. A. (2020). Biomonitoring of Heavy Metal Pollution Using Acanthocephalans Parasite in Ecosystem: An Updated Overview. *Animals*, 10(5), 811. <https://doi.org/10.3390/ani10050811>
- Melnikova, E. B., & Kuzminova, N. S. (2020). Influence of Climatic Factors on the Interannual Changes of Gonadosomatic Index of the Red Mullet *Mullus barbatus ponticus* in the Coastal Crimean Waters. *Ecologica Montenegrina*, 31, 10–19. <https://doi.org/10.37828/em.2020.31.3>
- Mendil, D., Ünal, Ö. F., Tüzen, M., & Soylak, M. (2010). Determination of trace metals in different fish species and sediments from the River Yeşilirmak in Tokat, Turkey. *Food and Chemical Toxicology*, 48(5), 1383–1392. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2010.03.006>
- Merciai, R., Guasch, H., Kumar, A., Sabater, S., & García-Berthou, E. (2014). Trace metal concentration and fish size: Variation among fish species in a Mediterranean river. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 107, 154–161. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.05.006>

- Metian, M., Warnau, M., Chouvelon, T., Pedraza, F., Rodriguez y Baena, A. M., & Bustamante, P. (2013). Trace element bioaccumulation in reef fish from New Caledonia: Influence of trophic groups and risk assessment for consumers. *Marine Environmental Research*, 87–88, 26–36. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2013.03.001>
- MIRAMAND, P., LAFAURIE, M., FOWLER, S., LEMAIRE, P., GUARY, J., & BENTLEY, D. (1991). Reproductive cycle and heavy metals in the organs of red mullet, *Mullus barbatus* (L.), from the northwestern Mediterranean. *The Science of The Total Environment*, 103(1), 47–56. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(91\)90352-F](https://doi.org/10.1016/0048-9697(91)90352-F)
- Moutopoulos, D. K. (2007). *Hellenic marine fisheries: a general perspective from the National Statistical Service data*. <https://www.researchgate.net/publication/234100935>
- Mutlu, T. (2024). Distribution of toxic and trace metals in fish from the Black Sea: Implications for human health risks. *Emerging Contaminants*, 10(2), 100295. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2023.100295>
- Nadal, M., Ferré-Huguet, N., Martí-Cid, R., Schuhmacher, M., & Domingo, J. L. (2008). Exposure to metals through the consumption of fish and seafood by the population living near the Ebro river in Catalonia, Spain: Health risks. *Human and Ecological Risk Assessment*, 14(4), 780–795. <https://doi.org/10.1080/10807030802235235>
- New South Wales Food Authority NSW FA. (2010, October). *Inorganic arsenic in seaweed and certain fish*. NSW/FA/CP043/1102, Silverwater NSW 1811 Australia. [https://www.foodauthority.nsw.gov.au/sites/default/files/\\_Documents/scienceandtechnical/inorganic\\_arsenic\\_seaweed\\_seafood.pdf](https://www.foodauthority.nsw.gov.au/sites/default/files/_Documents/scienceandtechnical/inorganic_arsenic_seaweed_seafood.pdf)
- Olmedo, P., Hernández, A. F., Pla, A., Femia, P., Navas-Acien, A., & Gil, F. (2013). Determination of essential elements (copper, manganese, selenium and zinc) in fish and shellfish samples. Risk and nutritional assessment and mercury–selenium balance. *Food and Chemical Toxicology*, 62, 299–307. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2013.08.076>
- Olmedo, P., Pla, A., Hernández, A. F., Barbier, F., Ayouni, L., & Gil, F. (2013). Determination of toxic elements (mercury, cadmium, lead, tin and arsenic) in fish and shellfish samples. Risk assessment for the consumers. *Environment International*, 59, 63–72. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.05.005>
- Olsson, P.-E., Larsson, Å., & Haux, C. (1988). Metallothionein and heavy metal levels in rainbow trout (*Salmo gairdneri*) during exposure to cadmium in the water. *Marine Environmental Research*, 24(1–4), 151–153. [https://doi.org/10.1016/0141-1136\(88\)90283-8](https://doi.org/10.1016/0141-1136(88)90283-8)
- Onsanit, S., Ke, C., Wang, X., Wang, K.-J., & Wang, W.-X. (2010). Trace elements in two marine fish cultured in fish cages in Fujian province, China. *Environmental Pollution*, 158(5), 1334–1342. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.01.012>
- Özden, Ö., Erkan, N., & Ulusoy, Ş. (2010). Determination of mineral composition in three commercial fish species (*Solea solea*, *Mullus surmuletus*, and *Merlangius merlangus*). *Environmental Monitoring and Assessment*, 170(1–4), 353–363. <https://doi.org/10.1007/s10661-009-1238-5>
- Padhye, L. P., Jasemizad, T., Bolan, S., Tsyusko, O. V., Unrine, J. M., Biswal, B. K., Balasubramanian, R., Zhang, Y., Zhang, T., Zhao, J., Li, Y., Rinklebe, J., Wang, H., Siddique, K. H. M., & Bolan, N. (2023). Silver contamination and its toxicity and risk management in terrestrial and aquatic ecosystems. *Science of The Total Environment*, 871, 161926. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.161926>

- Pan, B., Wang, Y., Li, D., Wang, T., & Du, L. (2022). Tissue-specific distribution and bioaccumulation pattern of trace metals in fish species from the heavily sediment-laden Yellow River, China. *Journal of Hazardous Materials*, 425, 128050. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.128050>
- Paradinas, I., Conesa, D., López-Quílez, A., Esteban, A., Martín López, L., Bellido, J., & Pennino, M. (2020). Assessing the spatiotemporal persistence of fish distributions: a case study on two red mullet species (*Mullus surmuletus* and *M. barbatus*) in the western Mediterranean. *Marine Ecology Progress Series*, 644, 173–185. <https://doi.org/10.3354/meps13366>
- Pecoraro, C., Zudaire, I., Galimberti, G., Romeo, M., Murua, H., Fruciano, C., Scherer, C., Tinti, F., Diaha, N. C., Bodin, N., & Chassot, E. (2020). When size matters: The gonads of larger female yellowfin tuna (*Thunnus albacares*) have different fatty acid profiles compared to smaller individuals. *Fisheries Research*, 232, 105726. <https://doi.org/10.1016/j.fishres.2020.105726>
- Pejman, A., Nabi Bidhendi, G., Ardestani, M., Saeedi, M., & Baghvand, A. (2015). A new index for assessing heavy metals contamination in sediments: A case study. *Ecological Indicators*, 58, 365–373. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2015.06.012>
- Pelekanakis, Y. (2021). *Aquaculture in Greece 2021* (Ismini Bogdanou, Katerina Lytra, & Leonidas Papacharisis, Eds.; Annual report). Hellenic Aquaculture Producers Organisation. [https://fishfromgreece.com/wp-content/uploads/2022/01/HAPO\\_AR21\\_ENG-PRESS.pdf](https://fishfromgreece.com/wp-content/uploads/2022/01/HAPO_AR21_ENG-PRESS.pdf)
- Penglase, S., Hamre, K., & Ellingsen, S. (2014). Selenium and mercury have a synergistic negative effect on fish reproduction. *Aquatic Toxicology*, 149, 16–24. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2014.01.020>
- Petala, M., Tsiridis, V., Androulidakis, I., Makris, C., Baltikas, V., Stefanidou, A., Genitsaris, S., Antoniadou, C., Rammou, D., Moustaka-Gouni, M., Chintiroglou, C. C., & Darakas, E. (2018). *MONITORING THE MARINE ENVIRONMENT OF THERMAIKOS GULF*.
- Raimundo, J., Pereira, P., Vale, C., Canário, J., & Gaspar, M. (2014). Relations between total mercury, methylmercury and selenium in five tissues of *Sepia officinalis* captured in the south Portuguese coast. *Chemosphere*, 108, 190–196. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.01.037>
- Renieri, E. A., Alegakis, A. K., Kiriakakis, M., Vinceti, M., Ozcagli, E., Wilks, M. F., & Tsatsakis, A. M. (2014). Cd, Pb and Hg biomonitoring in fish of the Mediterranean region and risk estimations on fish consumption. In *Toxics* (Vol. 2, Issue 3, pp. 417–442). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/toxics2030417>
- Rodríguez-Barroso, M. R., Benhamou, Y., El Moumni, B., El Hatimi, I., & García-Morales, J. L. (2009). Evaluation of metal contamination in sediments from north of Morocco: geochemical and statistical approaches. *Environmental Monitoring and Assessment*, 159(1–4), 169–181. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0620-z>
- Sofoulaki, K., Kalantzi, I., Machias, A., Mastoraki, M., Chatzifotis, S., Mylona, K., Pergantis, S. A., & Tsapakis, M. (2018). Metals and elements in sardine and anchovy: Species specific differences and correlations with proximate composition and size. *Science of the Total Environment*, 645, 329–338. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.133>
- Sofoulaki, K., Kalantzi, I., Machias, A., Pergantis, S. A., & Tsapakis, M. (2019). Metals in sardine and anchovy from Greek coastal areas: Public health risk and nutritional benefits assessment. *Food and Chemical Toxicology*, 123, 113–124. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2018.10.053>

- Stergiou, K. I., & Karpouzi, V. S. (2002). Feeding habits and trophic levels of Mediterranean fish. In *Reviews in Fish Biology and Fisheries* (Vol. 11). [www.fishbase.org](http://www.fishbase.org)
- Stergiou, K., Machias, A., Somarakis, S., & Kapantagakis, A. (2007). *Multivariate analysis of fisheries catch per day in Greek waters. MULTIVARIATE ANALYSIS OF FISHERIES CATCH PER DAY IN GREEK WATERS 1*. <https://www.researchgate.net/publication/256666881>
- Sumana, S. L., Chen, H., Shui, Y., Zhang, C., Yu, F., Zhu, J., & Su, S. (2023). Effect of Dietary Selenium on the Growth and Immune Systems of Fish. *Animals*, *13*(18), 2978. <https://doi.org/10.3390/ani13182978>
- Tepe, Y. (2009). Metal concentrations in eight fish species from Aegean and Mediterranean Seas. *Environmental Monitoring and Assessment*, *159*(1–4), 501–509. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0646-2>
- Tokaç, A., Herrmann, B., Gökçe, G., Krag, L. A., Nezhad, D. S., Lök, A., Kaykaç, H., Aydın, C., & Ulaş, A. (2016). Understanding the size selectivity of red mullet (*Mullus barbatus*) in Mediterranean trawl codends: A study based on fish morphology. *Fisheries Research*, *174*, 81–93. <https://doi.org/10.1016/j.fishres.2015.09.002>
- Traina, A., Bono, G., Bonsignore, M., Falco, F., Giuga, M., Quinci, E. M., Vitale, S., & Sprovieri, M. (2019). Heavy metals concentrations in some commercially key species from Sicilian coasts (Mediterranean Sea): Potential human health risk estimation. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *168*, 466–478. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.10.056>
- Tserpes, G., Fiorentino, F., Levi, D., Cau, A., Murenu, M., Zamboni, A., & Papaconstantinou, C. (2002). Distribution of *Mullus barbatus* and *M. surmuletus* (Osteichthyes: Perciformes) in the Mediterranean continental shelf: Implications for management. *Scientia Marina*, *66*(2 SUPPL), 39–54. <https://doi.org/10.3989/scimar.2002.66s239>
- Turan, C., Dural, M., Oksuz, A., & Öztürk, B. (2009). Levels of heavy metals in some commercial fish species captured from the black sea and mediterranean coast of turkey. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, *82*(5), 601–604. <https://doi.org/10.1007/s00128-008-9624-1>
- Tzanatos, E., Somarakis, S., Tserpes, G., & Koutsikopoulos, C. (2008). Catch length analysis, relation to minimum landing sizes and management implications from a Mediterranean small-scale fishery (Patraikos Gulf, Greece). *Fisheries Research*, *93*(1–2), 125–134. <https://doi.org/10.1016/j.fishres.2008.03.003>
- Uluozlu, O. D., Tuzen, M., Mendil, D., & Soylak, M. (2007). Trace metal content in nine species of fish from the Black and Aegean Seas, Turkey. *Food Chemistry*, *104*(2), 835–840. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.01.003>
- Uluturhan, E., & Kucuksezgin, F. (2007). Heavy metal contaminants in Red Pandora (*Pagellus erythrinus*) tissues from the Eastern Aegean Sea, Turkey. *Water Research*, *41*(6), 1185–1192. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.11.044>
- United States Environmental Protection Agency, & USEPA. (2021, May). *Regional Screening Level (RSL) Fish Ingestion*. USEPA, Region 3, Philadelphia, PA. <https://www.epa.gov/risk/regional-fish-consumption-screening-levels-spring-2021>
- United States Environmental Protection Agency USEPA. (2023, November). *Technology Transfer Network - Air Toxics Web Site arsenic compounds fact sheet, April 1992*. USEPA, Washington DC. <https://www.epa.gov/haps/health-effects-notebook-hazardous-air-pollutants>
- USEPA. (2014). Code of Federal Regulations: Priority Pollutants. *Appendix A to Part 423 - 126, 29*. <https://www.govinfo.gov/content/pkg/CFR-2014-title40-vol29/xml/CFR-2014-title40-vol29-part423-appA.xml>



- Usero, J., Morillo, J., & Gracia, I. (2005). Heavy metal concentrations in molluscs from the Atlantic coast of southern Spain. *Chemosphere*, *59*(8), 1175–1181. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.11.089>
- Varol, M., & Kaçar, E. (2023). Bioaccumulation of Metals in Various Tissues of Fish Species in Relation to Fish Size and Gender and Health Risk Assessment. In *Current Pollution Reports* (Vol. 9, Issue 3, pp. 327–337). Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. <https://doi.org/10.1007/s40726-023-00263-w>
- Vetsis, E., Kalantzi, I., Pergantis, S. A., Kokokiris, L., & Karakassis, I. (2021). *Metals in tissues of marine fish from the Thermaikos Gulf, Eastern Mediterranean Sea: Detection of changes with trophic level.*
- Vieira, C., Morais, S., Ramos, S., Delerue-Matos, C., & Oliveira, M. B. P. P. (2011a). Mercury, cadmium, lead and arsenic levels in three pelagic fish species from the Atlantic Ocean: Intra- and inter-specific variability and human health risks for consumption. *Food and Chemical Toxicology*, *49*(4), 923–932. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2010.12.016>
- Vieira, C., Morais, S., Ramos, S., Delerue-Matos, C., & Oliveira, M. B. P. P. (2011b). Mercury, cadmium, lead and arsenic levels in three pelagic fish species from the Atlantic Ocean: Intra- and inter-specific variability and human health risks for consumption. *Food and Chemical Toxicology*, *49*(4), 923–932. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2010.12.016>
- Violintzis, C., Arditsoglou, A., & Voutsas, D. (2009). Elemental composition of suspended particulate matter and sediments in the coastal environment of Thermaikos Bay, Greece: Delineating the impact of inland waters and wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*, *166*(2–3), 1250–1260. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.046>
- Wang, J., Gough, W. A., Yan, J., & Lu, Z. (2022). Ecological Risk Assessment of Trace Metal in Pacific Sector of Arctic Ocean and Bering Strait Surface Sediments. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *19*(8), 4454. <https://doi.org/10.3390/ijerph19084454>
- Wei, Y., Zhang, J., Zhang, D., Tu, T., & Luo, L. (2014). Metal concentrations in various fish organs of different fish species from Poyang Lake, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *104*, 182–188. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.03.001>
- WHO. (2010). Preventing disease through healthy environments: action is needed on chemicals of major public health concern. *World Health Organization, Assesed 10/08/2020*. <https://www.who.int/news-room/photo-story/photo-story-detail/10-chemicals-of-public-health-concern>
- Yang, F., Zhao, L., Yan, X., & Wang, Y. (2013). Bioaccumulation of Trace Elements in *Ruditapes philippinarum* from China: Public Health Risk Assessment Implications. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *10*(4), 1392–1405. <https://doi.org/10.3390/ijerph10041392>
- Yilmaz, A. B., Sangün, M. K., Yağlıoğlu, D., & Turan, C. (2010). Metals (major, essential to non-essential) composition of the different tissues of three demersal fish species from İskenderun Bay, Turkey. *Food Chemistry*, *123*(2), 410–415. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.04.057>
- Zhou, Q., Zhang, J., Fu, J., Shi, J., & Jiang, G. (2008). Biomonitoring: An appealing tool for assessment of metal pollution in the aquatic ecosystem. In *Analytica Chimica Acta* (Vol. 606, Issue 2, pp. 135–150). <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.11.018>
- Zlateva, I., Raykov, V., Slabakova, V., Stefanova, E., & Stefanova, K. (2022). Habitat suitability models of five keynote Bulgarian Black Sea fish species relative to specific abiotic and

biotic factors. *Oceanologia*, 64(4), 665–674.  
<https://doi.org/10.1016/j.oceano.2022.06.002>