

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ  
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ: ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ  
ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΚΕΝΤΡΟ ΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΕΡΕΥΝΩΝ



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Εκτίμηση της ρύπανσης του θαλάσσιου περιβάλλοντος από μέταλλα με τη χρήση γαύρου (*Engraulis encrasicolus*) και σαρδέλας (*Sardina pilchardus*) ως βιοδεικτών, εκτίμηση κινδύνων και οφελών στη δημόσια υγεία και διερεύνηση παραγόντων που επηρεάζουν τη βιοσυσσώρευση μετάλλων

Κατερίνα Σοφουλάκη

Επιβλέπων:

Σπύρος Α. Περγαντής, Καθηγητής Τμήματος Χημείας Π.Κ.

Συνεπιβλέπων:

Μανώλης Τσαπάκης, Κύριος Ερευνητής Ινστιτούτου Ωκεανογραφίας ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε.

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2017

UNIVERSITY OF CRETE  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
POSTGRADUATE PROGRAMME: SCIENCE AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING  
ENVIRONMENTAL CHEMICAL PROCESSES LABORATORY  
HELLENIC CENTRE FOR MARINE RESEARCH



MASTER THESIS

**Marine metal pollution monitoring using anchovy (*Engraulis encrasicolus*) and sardine (*Sardina pilchardus*) as bioindicators, public health risks and benefits assessment and investigation of metal bioaccumulation factors**

**Katerina Sofoulaki**

**Supervisor:**

**Spiros A. Pergantis, Professor, Dep. of Chemistry, University of Crete**

**Co-supervisor:**

**Manolis Tsapakis, Senior Researcher, Institute of Oceanography, H.C.M.R.**

**HERAKLION 2017**

### **Εξεταστική Επιτροπή:**

**Περγαντής Σπύρος Α.**, Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης (Επιβλέπων)

**Τσαπάκης Μανώλης**, Διευθυντής Ερευνών, Ινστ. Ωκεανογραφίας ΕΛΚΕΘΕ (Συνεπιβλέπων)

**Μήλιος Κωνσταντίνος**, Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών «Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος» του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης. Εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών του Τμήματος Χημείας και στο Ελληνικό Κέντρο Θαλασσιών Ερευνών (ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε.) στο Ηράκλειο Κρήτης, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή του Τμήματος Χημείας Σπύρου Α. Περγαντή και του Διευθυντή Ερευνών στο Ινστιτούτο Ωκεανογραφίας του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε. Μανώλη Τσαπάκη.

Η παρούσα εργασία εντάχθηκε στο πρόγραμμα «AQUA NANO: Μελέτη του γίνεσθαι των τεχνητών νανοσωματιδίων στο θαλάσσιο πελαγικό οικοσύστημα». Η δειγματοληψία έγινε στα πλαίσια του Εθνικού Προγράμματος Συλλογής Αλιευτικών Δεδομένων, υπό τον Κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 199/2008 του Συμβουλίου της Ε.Ε. Προκαταρκτικά αποτελέσματα παρουσιάστηκαν στο 11<sup>ο</sup> συμπόσιο Ωκεανογραφίας και Αλιείας στη Μυτιλήνη, το Μάιο του 2015. Αποτελέσματα της παρούσας εργασίας έχουν δημοσιευτεί ή πρόκειται να σταλούν προς δημοσίευση σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά.

Τελειώνοντας τον μεταπτυχιακό κύκλο σπουδών, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στην εκπόνηση της παρούσας εργασίας.

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμότερες ευχαριστίες μου στους επιβλέποντες μου Καθηγητή Σπύρο Α. Περγαντή και Ερευνητή Α Μανώλη Τσαπάκη για την ευκαιρία που μου προσέφεραν να εκπονήσω αυτή τη διπλωματική εργασία και να αποκομίσω τόσες πολύτιμες γνώσεις μέσω αυτής, καθώς και για την βοήθεια, την καθοδήγηση και την εμπιστοσύνη που μου έδειξαν.

Ευχαριστώ πάρα πολύ την μεταδιδακτορική ερευνήτρια στο Ινστιτούτο Ωκεανογραφίας του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε. Ιωάννα Καλαντζή για την καθοδήγηση, τη βοήθεια, το χρόνο που αφιέρωσε και τις συμβουλές της.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου επίσης στον Αναπληρωτή Καθηγητή Κωνσταντίνο Μήλιο, μέλος της εξεταστικής επιτροπής, για το χρόνο που αφιέρωσε. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Αθανάσιο Μαχιά και Νίκο Νικολιουδάκη, Διευθυντή Ερευνών και Ερευνητή αντίστοιχα στο Ινστιτούτο Θαλάσσιων Βιολογικών Πόρων & Εσωτερικών

Υδάτων του ΕΛΚΕΘΕ, για την παροχή των δειγμάτων σαρδέλας και γαύρου καθώς και το Γιώργο Γελαδάκη, διδακτορικό φοιτητή για την βοήθεια του. Ευχαριστώ επίσης την Χριστίνα Ζερή, Κύρια Ερευνήτρια στο Ινστιτούτο Ωκεανογραφίας του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε. για την παραχώρηση δεδομένων από μετρήσεις δειγμάτων θαλασσινού νερού από το δίκτυο παρακολούθησης των παράκτιων Ελληνικών υδάτων βάση της Ευρωπαϊκής Οδηγίας Πλαίσιο για το Νερό: Water Framework Directive 2000/60/EC.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στον Σταύρο Χατζηφώτη, Ερευνητή Α στο Ινστιτούτο Θαλάσσιας Βιολογίας, Βιοτεχνολογίας και Υδατοκαλλιεργειών του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε για την δυνατότητα που μου προσέφερε να χρησιμοποιήσω τις εγκαταστάσεις του Ινστιτούτου και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με το να μου εμπιστευτεί το εργαστήριο και τον εξοπλισμό. Ευχαριστώ πολύ τους Γιώργο Στρακαντούνα, Ευσεβία Σφακάκη, και Γιώτα Τσουκάλη για τη φιλοξενία στις εγκαταστάσεις του Εργαστηρίου Ζωντανής Τροφής-Τμήμα Φυτοπλαγκτόν και το φιλικό κλίμα. Ευχαριστώ επίσης την Κική Μυλωνά, Τεχνικό Επιστήμονα στο Ινστιτούτο Ωκεανογραφίας του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε. για την βοήθεια της. Ένα ιδιαίτερα θερμό ευχαριστώ στην φίλη και συναδέλφισσα Μαρία Μαστοράκη, διδακτορική φοιτήτρια για την στήριξη, την αλληλεγγύη και την βοήθεια της. Ένα ευχαριστώ οφείλω και στον Abraham Gomez Gutierrez για την βοήθεια του.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές μου, τους συμφοιτητές μου και τους εργαζομένους στο Τμήμα Χημείας και στο ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε. στο Ηράκλειο για τη βοήθεια και για τις πολύτιμες γνώσεις που είχα την ευκαιρία να αποκομίσω κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών σπουδών μου. Θα ήταν παράβλεψη να μην ευχαριστήσω αντίστοιχα τους καθηγητές μου στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Α.Π.Θ. από όπου έλαβα το δίπλωμα μου και τις βάσεις για να μπορώ να συνεχίζω.

Το μεγαλύτερο, τέλος, ευχαριστώ χρωστάω στην οικογένεια και τους φίλους μου για τη συμπαράσταση, την διαρκή στήριξη και όλα όσα έκαναν για μένα.

Σας ευχαριστώ πολύ!

Κατερίνα Σοφουλάκη

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ρύπανση των υδάτινων οικοσυστημάτων από μέταλλα μπορεί να οδηγήσει σε υποβάθμιση τους, σε επιβλαβείς επιπτώσεις στους θαλάσσιους οργανισμούς και πιθανούς κινδύνους για τη δημόσια υγεία. Οι βιοδείκτες είναι οργανισμοί που χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση της ρύπανσης και των συνεπειών της σε ένα οικοσύστημα. Τα ψάρια μπορούν να συσσωρεύσουν μέταλλα οπότε αφενός μεν είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν ως βιοδείκτες, αφετέρου δε είναι αναγκαία η συνεκτίμηση των κινδύνων και των οφελών που προκύπτουν από την κατανάλωση τους. Η βιοσυσσώρευση μετάλλων στους ιστούς των ψαριών εξαρτάται από πλήθος παραγόντων που χρήζουν διερεύνησης.

Στην παρούσα εργασία, η παρουσία πλήθους μετάλλων και στοιχείων (Li, Na, Mg, P, Ca, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Mo, Pd, Cd, Cs, Ba, Hg, Tl, Pb, U) μελετάται στο γαύρο (*Engraulis encrasicolus*) και τη σαρδέλα (*Sardina pilchardus*) με σκοπό 1) να διερευνηθεί εάν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βιοδείκτες για την εκτίμηση της θαλάσσιας ρύπανσης, 2) να διεξαχθεί εκτίμηση κινδύνων και οφελών για την δημόσια υγεία και 3) να διερευνηθεί η επίδραση του περιβάλλοντος, του είδους, της σύστασης και του μεγέθους των ψαριών στη βιοσυσσώρευση μετάλλων στους ιστούς τους. Η δειγματοληψία έγινε από 6 παράκτιες περιοχές του Ελλαδικού χώρου: Θερμαϊκό Κόλπο, Αμβρακικό Κόλπο, Εσωτερικό Σαρωνικό (Ελευσίνα), Στρυμονικό Κόλπο, Θρακικό Πέλαγος, Στενό Αρτεμισίου.

Οι μετρήσεις των συγκεντρώσεων των μετάλλων στους ιστούς γαύρου και σαρδέλας προσέφεραν ολοκληρωμένη απεικόνιση του ρυπαντικού φορτίου κάθε περιοχής από μέταλλα που συνάδει με τις τοπικές πηγές ρύπανσης, αποτύπωσαν με σαφήνεια τις διαφορές ανάμεσα σε περιοχές, είχαν θετικές συσχετίσεις με τις μετρήσεις συγκεντρώσεων μετάλλων στο θαλασσινό νερό και ικανοποίησαν μια σειρά από επιπλέον κριτήρια αξιολόγησης. Συνεπώς, μπορούν να θεωρηθούν κατάλληλοι, αξιόπιστοι και εξαιρετικά χρήσιμοι βιοδείκτες με δυνατότητα να συνεισφέρουν στην ποσοτικοποίηση της θαλάσσιας ρύπανσης από μέταλλα, στην ένδειξη των πηγών της, στη διεξαγωγή χωρικών συγκρίσεων και στην εκτίμηση των κινδύνων και οφελών για τη δημόσια υγεία.

Τα οφέλη φαίνεται να υπερτερούν των κινδύνων από την κατανάλωση σαρδέλας και γαύρου όσον αφορά την περιεκτικότητά τους σε μέταλλα καθώς οι τιμές μιας πληθώρας παραμέτρων παρείχαν κατά κύριο λόγο ενδείξεις ασφαλούς κατανάλωσης. Εβδομαδιαία

κατανάλωση 480,76 g σαρδέλας και γαύρου από τις υπό μελέτη περιοχές επιφέρουν ελάχιστους κινδύνους (λόγω των αυξημένων επιπέδων απαραίτητων μετάλλων όπως ο Fe και ο Zn σε κάποιες περιπτώσεις) αλλά μεγάλα οφέλη όσον αφορά την πρόσληψη των θρεπτικών συστατικών Mg, Fe, Cu, Zn, Mo, Ca, P, Se. Εν δυνάμει τοξικό ανόργανο αρσενικό βρέθηκε μόνο σε ίχνη στο Στενό Αρτεμισίου και ήταν εντός όλων των ορίων ασφαλείας. Δεν είναι πιθανή η ύπαρξη συμπτωμάτων τοξικότητας του Hg και τα οφέλη που προσφέρει το Se στον οργανισμό πιθανά δεν διακυβεύονται.

Όσον αφορά την εκτίμηση της ρύπανσης των περιοχών, παρατηρήθηκε ότι παρά τα στατιστικά σημαντικά διαφορετικά ρυπαντικά φορτία, υψηλότερες συγκεντρώσεις σε όλες τις περιοχές έχουν τα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά Na, P, Ca, Mg, Fe και Zn. Το ευρύ φάσμα πιέσεων (αστικό περιβάλλον, βιομηχανικές, λιμενικές, γεωργικές δραστηριότητες) στον Εσωτερικό Σαρωνικό και στον Θερμαϊκό Κόλπο αποτυπώνεται στα στοιχεία που παρουσίασαν μέγιστα επίπεδα εκεί καθώς και στο μεγάλο πλήθος αυτών των στοιχείων. Αντίθετα, στις υπόλοιπες περιοχές σημειώθηκαν λίγα ή πολύ λίγα μέγιστα σε μέταλλα είτε επειδή οι ασκούμενες πιέσεις είναι μικρές ή αφορούν κυρίως γεωργικές δραστηριότητες, είτε λόγω μορφολογίας της περιοχής, κυκλοφορίας του νερού ή αραίωσης. Σε αρκετές περιπτώσεις τα μέγιστα αυτά οφείλονται σε υψηλά φυσικά επίπεδα μετάλλων.

Η βιοσυσσώρευση μετάλλων καθορίζεται τόσο από το είδος όσο και από το περιβάλλον διαβίωσης των ψαριών. Οι επιδράσεις αυτές συνυπάρχουν χωρίς να επισκιάζουν ή να εξηγούν η μία την άλλη. Στην πλειονότητα των εξεταζόμενων μετάλλων παρατηρήθηκε σαφής τάση μεγαλύτερης συσσώρευσης στο γαύρο συγκριτικά με τη σαρδέλα. Οι διαφορές στη βιοσυσσώρευση μεταξύ των δύο ειδών οφείλονται κυρίως στη σύσταση των ιστών, το μέγεθος και τη διατροφή. Η επίδραση της σύστασης (λίπος, πρωτεΐνες, τέφρα, υγρασία) και του μεγέθους (βάρος, μήκος) στη βιοσυσσώρευση δεν είναι δεδομένη αλλά ισχυρά καθοριζόμενη από το εξεταζόμενο είδος και το εξεταζόμενο μέταλλο. Οι πρωτεΐνες και η τέφρα παρουσιάζουν για τα περισσότερα μέταλλα μια τάση θετικής συσχέτισης, το μέγεθος μια τάση αρνητικής συσχέτισης, ενώ η υγρασία και το λίπος παρουσιάζουν κυρίως αρνητική συσχέτιση ή απουσία συσχέτισης αναλόγως το είδος.

**Λέξεις κλειδιά:** Βιοδείκτες, *S.pilchardus*, *E.encrasicolus*, βιοσυσσώρευση μετάλλων, κίνδυνοι και οφέλη στην υγεία, επίδραση είδους ψαριού, περιβάλλοντος, σύστασης, μεγέθους.

## ABSTRACT

Marine metal pollution may lead to ecosystem degradation, toxic effects on sealife and potential public health risks. Bioindicators are species used to assess ecosystem pollution and its consequences. Fish can serve as bioindicators since they accumulate metals. However, this trait of theirs is also the reason why assessment of risks and benefits from their consumption becomes essential. Fish bioaccumulation depends on various factors that ought to be investigated.

In the current study, the presence of several metals and elements (Li, Na, Mg, P, Ca, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Mo, Pd, Cd, Cs, Ba, Hg, Tl, Pb, U) in the tissues of sardine (*Sardina pilchardus*) and anchovy (*Engraulis encrasicolus*) is investigated with a view to 1) assessing whether they can be used as bioindicator species of marine metal pollution, 2) conducting public health risk and benefits assessment and finally, 3) investigating site-specific, species-specific, size-specific impact and proximate composition influence on metal bioaccumulation. Sampling took place in 6 areas along the Greek coastline: Thermaikos Gulf, Amvrakikos Gulf, Inner Saronikos Gulf (Elefsina), Strymonian Gulf, Thracian Sea and Artemisium Straits.

Sardine and anchovy provided a thorough view of marine metal load in accordance with local pollution sources in each site investigated. They accurately depicted site-specific differences, showed positive correlation to metal concentrations measured in seawater and met several other assessment criteria. Thus, sardine and anchovy can be evaluated as appropriate, reliable and particularly useful bioindicator species that can contribute to the quantification of marine metal pollution, to identifying its sources, to conducting spatial comparisons and public health risk-benefits assessment.

Health benefits arising from fish metal content seem to outweigh the risks, since various parameters assessed indicated safe consumption of the studied species. Weekly consumption of 480,76 g of sardine and anchovy poses minor risks (due to increased levels of essential elements like Fe and Zn in some cases) but great benefits regarding intake of essential elements like Mg, Fe, Cu, Zn, Mo, Ca, P, Se. Traces of potentially toxic inorganic As were detected in Artemisium Straits but were well below all safety limits. Hg toxicity symptoms are not likely to appear and Se benefits are not likely to be compromised.



Despite the statistically significant differences in metal pollution among the studied sites, it was the essential elements Na, P, Ca, Mg, Fe and Zn that were found in higher concentrations in all cases. The wide range of pressures (urban, industrial, port and agricultural) applied in Inner Saronikos Gulf and Thermaikos Gulf is depicted not only in the kind of elements found in maximum levels but also in the large number of these elements reaching maximum concentrations among sites. On the contrary, in the rest of the sites, only a few or very few elements were found in maximum levels, either due to the fact that pressures applied were low or arising from agricultural activities, or due to local morphology, water circulation or dilution. In several cases maximum concentrations resulted from high background metal levels.

Statistical analysis revealed both species- and site-specific metal bioaccumulation. The impact of both of these factors on metal accumulation can be seen at the same time without overshadowing or explaining each other. A clear trend towards larger bioaccumulation in anchovy compared to sardine was observed for most of the metals studied. The main drivers of the species-specific differences in metal bioaccumulation seem to be proximate composition, size, diet and trophic level. Proximate composition (lipids, proteins, ash, moisture) and size (length, weight) influence on bioaccumulation is not standard but strongly dependent on the species and the metal studied. General trends towards positive correlation to most metals were observed for proteins and ash, a general trend towards negative correlation was observed for size, while negative correlations or absence of correlation prevail for lipids and moisture, depending on the species.

**Keywords:** Bioindicators, *S.pilchardus*, *E.encrasicolus*, metal bioaccumulation, health risks and benefits, species - site - size specific variations, proximate composition influence.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	1
ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	3
ABSTRACT .....	5
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ .....	7
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	12
1.1. ΡΥΠΑΝΣΗ ΤΟΥ ΘΑΛΑΣΣΙΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΑΠΟ ΜΕΤΑΛΛΑ.....	12
1.2. ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟΥΣ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΥΣ .....	15
1.3. ΒΙΟΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΑ ΨΑΡΙΑ.....	16
1.4. ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΜΕΣΩ ΒΙΟΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗΣ .....	18
1.5. Η ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΨΑΡΙΩΝ ΩΣ ΒΙΟΔΕΙΚΤΩΝ .....	20
1.6. ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΚΙΝΔΥΝΩΝ ΚΑΙ ΟΦΕΛΩΝ ΣΤΗ ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΓΕΙΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ ΨΑΡΙΩΝ .....	23
1.7. ΤΑ ΕΞΕΤΑΖΟΜΕΝΑ ΕΙΔΗ: ΣΑΡΔΕΛΑ ( <i>Sardina pilchardus</i> ) ΚΑΙ ΓΑΥΡΟΣ ( <i>Engraulis     encrasicolus</i> ).....	25
1.8. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΜΕΛΕΤΗΣ .....	26
2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	28
2.1. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ, ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΚΑΙ ΑΣΚΟΥΜΕΝΕΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΙΕΣΕΙΣ .....	28
2.1.1. Θερμαϊκός Κόλπος .....	30
2.1.2. Αμβρακικός Κόλπος.....	30
2.1.3. Σαρωνικός Κόλπος.....	31
2.1.4. Στρυμονικός Κόλπος.....	32
2.1.5. Θρακικό Πέλαγος .....	33
2.1.6. Στενό Αρτεμισίου .....	34
2.2. ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΨΑΡΙΩΝ.....	35
2.3. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΨΑΡΙΩΝ .....	36

---

2.4. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΣΕ ΥΓΡΑΣΙΑ, ΤΕΦΡΑ, ΠΡΩΤΕΪΝΕΣ ΚΑΙ ΛΙΠΟΣ .....	38
2.4.1. Προσδιορισμός υγρασίας .....	38
2.4.2. Προσδιορισμός τέφρας.....	38
2.4.3. Προσδιορισμός πρωτεϊνών.....	39
2.4.4. Προσδιορισμός λίπους.....	39
2.5. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΘΑΛΑΣΣΙΝΟΥ ΝΕΡΟΥ.....	40
2.6. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	41
2.6.1. Διερεύνηση επίδρασης του περιβάλλοντος.....	41
2.6.2. Διερεύνηση συσχέτισης με μετρήσεις στο θαλασσινό νερό.....	42
2.6.3. Διερεύνηση επίδρασης του είδους των ψαριών.....	42
2.6.4. Διερεύνηση επίδρασης της σύστασης και του μεγέθους .....	43
2.7. ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΚΙΝΔΥΝΩΝ ΚΑΙ ΟΦΕΛΩΝ ΣΤΗΝ ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΓΕΙΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ ΣΑΡΔΕΛΑΣ ΚΑΙ ΓΑΥΡΟΥ .....	43
2.7.1. Πρότυπα ασφαλείας (safety standards).....	43
2.7.2. Εκτιμώμενη Ημερήσια Πρόσληψη (Estimated Daily Intake).....	44
2.7.3. Μέγιστη Ασφαλής Κατανάλωση (Maximum Safe Consumption).....	45
2.7.4. Λόγος επικινδυνότητας (Hazard Quotient).....	45
2.7.5. Δείκτης Μεταλλικής Ρύπανσης (Metal Pollution Index).....	46
2.7.6. Επικινδυνότητα Καρκινογένεσης λόγω Αρσενικού (As carcinogenic risk) .....	46
2.7.7. Τοξικότητα Υδραργύρου – Οφέλη Σεληνίου.....	47
2.7.8. Διατροφική αξία.....	48
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	49
3.1. ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΣΤΗ ΒΙΟΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΣΤΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΙΣΤΩΝ ΚΑΘΟΡΙΖΟΜΕΝΕΣ ΑΠΟ ΤΟ ΕΙΔΟΣ ΤΩΝ ΨΑΡΙΩΝ.....	49
3.1.1. Διαφοροποίηση της συνολικής συγκέντρωσης μετάλλων και της συνολικής σύστασης σε υγρασία, τέφρα, πρωτεΐνες και λίπος ανάμεσα στα δύο είδη.....	49

3.1.2. Διαφοροποίηση της συγκέντρωσης κάθε μετάλλου, στοιχείου και παραμέτρου της σύστασης των ιστών ανάμεσα στα δύο είδη .....	53
3.2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ ΙΣΤΩΝ ΚΑΙ ΤΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΣΤΗ ΒΙΟΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ .....	56
3.2.1. Επίδραση της υγρασίας των ιστών στην βιοσυσσωρευση μετάλλων.....	56
3.2.2. Επίδραση της σύστασης σε τέφρα στην βιοσυσσωρευση μετάλλων .....	57
3.2.3. Επίδραση της σύστασης σε πρωτεΐνες στην βιοσυσσωρευση μετάλλων.....	57
3.2.4. Επίδραση της σύστασης σε λίπος στην βιοσυσσωρευση μετάλλων.....	60
3.2.5. Επίδραση του μεγέθους στην βιοσυσσωρευση μετάλλων .....	61
3.3. ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΣΤΗ ΒΙΟΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΣΤΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΙΣΤΩΝ ΚΑΘΟΡΙΖΟΜΕΝΕΣ ΑΠΟ ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ .....	62
3.3.1. Διαφοροποίηση της συνολικής κατανομής μετάλλων και στοιχείων στους ιστούς του κάθε είδους ανάμεσα στις περιοχές.....	62
3.3.2. Διαφοροποίηση της συγκέντρωσης κάθε μετάλλου, στοιχείου και παραμέτρου της σύστασης των ιστών ανάμεσα στις περιοχές.....	66
3.4. ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟΥΣ ΙΣΤΟΥΣ ΨΑΡΙΩΝ ΜΕ ΤΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΝΟ ΝΕΡΟ.....	69
3.5. ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΚΙΝΔΥΝΩΝ ΚΑΙ ΟΦΕΛΩΝ ΣΤΗΝ ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΓΕΙΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ ΣΑΡΔΕΛΑΣ ΚΑΙ ΓΑΥΡΟΥ .....	70
3.5.1. Πρότυπα Ασφαλείας (Safety Standards).....	70
3.5.2. Εκτιμώμενη Ημερήσια Πρόσληψη (Estimated Daily Intake) .....	72
3.5.3. Μέγιστη Ασφαλής Κατανάλωση (Maximum Safe Consumption).....	72
3.5.4. Λόγος επικινδυνότητας (Hazard Quotient).....	73
3.5.5. Δείκτης Μεταλλικής Ρύπανσης (Metal Pollution Index).....	75
3.5.6. Επικινδυνότητα Καρκινογένεσης λόγω Αρσενικού (As carcinogenic risk) .....	76
3.5.7. Τοξικότητα Υδραργύρου – Οφέλη Σεληνίου.....	76
3.5.8. Διατροφική αξία.....	77

---

4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ .....	79
4.1. ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΚΙΝΔΥΝΩΝ ΚΑΙ ΟΦΕΛΩΝ ΣΤΗΝ ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΓΕΙΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ ΣΑΡΔΕΛΑΣ ΚΑΙ ΓΑΥΡΟΥ .....	79
4.1.1. Εκτίμηση κινδύνων.....	80
4.1.2. Εκτίμηση οφελών .....	87
4.1.3. Σύγκριση μεταξύ των ειδών και μεταξύ των περιοχών .....	89
4.2. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΒΙΟΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ .....	91
4.2.1. Διαφορές στη βιοσυσσώρευση μετάλλων καθοριζόμενες από το είδος των ψαριών .....	92
4.2.2. Διαφορές στη σύσταση των ιστών και στο μέγεθος καθοριζόμενες από το είδος .....	96
4.2.3. Συσχέτιση της σύστασης και του μεγέθους με τη βιοσυσσώρευση μετάλλων ....	97
4.3. ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΤΩΝ ΥΠΟ ΜΕΛΕΤΗ ΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΠΕΡΙΟΧΩΝ ΑΠΟ ΜΕΤΑΛΛΑ .....	109
4.3.1. Σαρωνικός Κόλπος.....	110
4.3.2. Θερμαϊκός Κόλπος .....	112
4.3.3. Στρυμονικός Κόλπος και Θρακικό Πέλαγος.....	114
4.3.4. Στενό Αρτεμισίου .....	115
4.3.5. Αμβρακικός Κόλπος.....	117
4.4. ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΤΗΣ ΣΑΡΔΕΛΑΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΓΑΥΡΟΥ ΩΣ ΒΙΟΔΕΙΚΤΩΝ .....	119
4.4.1. Ο γαύρος και η σαρδέλα ως βιοδείκτες στη βιβλιογραφία .....	119
4.4.2. Κριτήριο 1ο: Διαφορές στη βιοσυσσώρευση καθοριζόμενες από το περιβάλλον .....	119
4.4.3. Κριτήριο 2ο: Συσχέτιση του ρυπαντικού φορτίου του οργανισμού με το περιβάλλον.....	121
4.4.4. Άλλα πλεονεκτήματα χρήσης της σαρδέλας και του γαύρου .....	122
4.4.5. Σύγκριση καταλληλότητας των δύο ειδών .....	124

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	126
<i>Εκτίμηση κινδύνων και οφελών από την κατανάλωση σαρδέλας και γαύρου όσον αφορά την περιεκτικότητα τους σε μέταλλα και στοιχεία .....</i>	<i>126</i>
<i>Διερεύνηση παραγόντων που επηρεάζουν τη βιοσυσώρευση μετάλλων στη σαρδέλα και το γαύρο .....</i>	<i>126</i>
<i>Εκτίμηση της θαλάσσιας ρύπανσης από μέταλλα στις έξι παράκτιες περιοχές .....</i>	<i>128</i>
<i>Αξιολόγηση γαύρου και σαρδέλας ως βιοδεικτών .....</i>	<i>130</i>
6. ΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΟΥ ΠΑΡΑΧΘΗΚΑΝ ΚΑΙ ΑΝΑΜΕΝΟΜΕΝΕΣ .....	131
7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	132
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ .....	145

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### 1.1. ΡΥΠΑΝΣΗ ΤΟΥ ΘΑΛΑΣΣΙΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΑΠΟ ΜΕΤΑΛΛΑ

Η ραγδαία ανάπτυξη της βιομηχανίας, της αγροτικής παραγωγής και των εξορυκτικών δραστηριοτήτων τις τελευταίες δεκαετίες έχει επιφέρει αύξηση της περιβαλλοντικής ρύπανσης από μέταλλα στα υδάτινα οικοσυστήματα (Yang et al., 2013; Zhou et al., 2008; Olmedo, Pla et al., 2013). Τα βιομηχανικά λύματα θεωρούνται η σημαντικότερη πηγή ρύπανσης (Renieri et al., 2014).

Τα μέταλλα μπορεί να βρίσκονται στο υδάτινο περιβάλλον λόγω φυσικής προέλευσης από τα πετρώματα, το έδαφος, την ηφαιστειακή δραστηριότητα ή να έχουν ανθρωπογενή προέλευση από την απόρριψη βιομηχανικών, αστικών, γεωργικών λυμάτων, λυμάτων εξορυκτικών και ναυπηγικών δραστηριοτήτων, από την απόρριψη στερεών αποβλήτων και την ατμοσφαιρική απόθεση στους υδάτινους αποδέκτες (Zhou et al., 2008; Djedjibegovic et al., 2012; Vieira et al., 2011; Bat et al., 2014; Paraskevopoulou et al., 2014).

Στα παράκτια ύδατα σε περιοχές αγροτικές, τα μέταλλα στα οποία εστιάζεται το κυριότερο ενδιαφέρον είναι το Cd και ο Hg. Στα παράκτια ύδατα σε αστικές/βιομηχανικές περιοχές μπορούν να ανιχνευτούν πρακτικά όλα τα μέταλλα, αναλόγως το είδος των βιομηχανιών (Djedjibegovic et al., 2012).

- Πηγές As αποτελούν η τεκτονική δραστηριότητα, η χρήση φυτοφαρμάκων, ζιζανιοκτόνων και μυκητοκτόνων, η υαλουργία, βιομηχανικές δραστηριότητες, χυτήρια Cu και Pb και εγκαταστάσεις αποτέφρωσης (Copat et al., 2013; Castro-Gonzalez & Mendez-Armenta, 2008).
- Κύριες πηγές έκλυσης Hg αποτελούν η ηφαιστειακή δραστηριότητα, η αποσάθρωση πετρωμάτων, η καύση ορυκτών καυσίμων, η εξορυκτική δραστηριότητα (Au, Zn), η βιομηχανική παραγωγή χλωρίου - αλκαλίων, η επαναπελευθέρωση μέσω φυσικών και ανθρωπογενών διεργασιών του Hg που είναι δεσμευμένος σε εδάφη και υδατικά συστήματα, η χρήση του Hg στη βιομηχανία παραγωγής διαλυτών και χλωριωμένων φυτοφαρμάκων, τα αστικά λύματα (Galitsopoulou, 2014; Nadal et al., 2008; Castro-Gonzalez & Mendez-Armenta, 2008) και τα λύματα της πετροχημικής βιομηχανίας (Longo et al., 2013).

- Φυσικές πηγές Pb αποτελούν η ηφαιστειακή δραστηριότητα, η διάβρωση των πετρωμάτων και οι πυρκαγιές. Ανθρωπογενείς πηγές Pb αποτελούν η βιομηχανική καύση και έκλυση στην ατμόσφαιρα από τα καύσιμα των οχημάτων. Οι κύριες του χρήσεις είναι στη βιομηχανία μπαταριών, οπλισμού, κατασκευής καλωδίων, σε βαφές, βερνίκια, πλαστικά, κεραμικά, προστατευτικά στην ακτινοδιάγνωση και ακτινοθεραπεία, σε PVC σταθεροποιητές, σε βάρη, πορσελάνες, πυροτεχνήματα, καλλυντικά και αντισηπτικά (EFSA, 2010; Galitsopoulou, 2014) καθώς και σε υλικά επίστρωσης θαλάσσιων σκαφών για την προστασία τους από φύκη και μύκητες (Καλαντζή, 2013). Πηγές Pb επίσης αποτελούν οι εξορυκτικές (Zhou et al., 2008; Renieri et al., 2014) και μεταλλουργικές διεργασίες, τα λύματα από διεργασίες βυρσοδεψίας, τα βιομηχανικά λύματα, οι εκροές υγειονομικής ταφής και η ατμοσφαιρική κατακρήμνιση (Christoforidis et al., 2009).
- Πηγές Cr στο περιβάλλον αποτελούν κυρίως μεταλλουργικές διεργασίες, λύματα από διεργασίες βυρσοδεψίας, βιομηχανικά λύματα, εκροές υγειονομικής ταφής, ατμοσφαιρική κατακρήμνιση (Christoforidis et al., 2009) καθώς και υλικά επίστρωσης θαλάσσιων σκαφών στα οποία χρησιμοποιείται (Καλαντζή, 2013).
- Πηγές Cu αποτελούν οι εξορυκτικές δραστηριότητες, οι βαφές, τα χημικά, τα γεωργικά λύματα (Bat et al., 2014), η υφαντουργία (Christoforidis et al., 2009) και η χρήση του σε υλικά επίστρωσης σκαφών, σε μυκητοκτόνα και φυτοφάρμακα (Christoforidis et al., 2009; Maanan et al., 2008; Sarkar et al., 2008; Paraskevopoulou et al., 2014; Καλαντζή, 2013).
- Πηγές Ni αποτελούν οι βιομηχανίες παρασκευής μπαταριών, τα χυτήρια Ni, τα διυλιστήρια (Metian et al., 2013), η απόρριψη λυμάτων (Metian et al., 2013; Maanan et al., 2008), η βιομηχανία χάλυβα, η παραγωγή ηλεκτρολυτών, η μεταλλουργία, οι χρωστικές ουσίες για βαφές και κεραμικά, η υαλουργία, η παραγωγή ηλεκτρονικών και οι καταλύτες (Bradi, 2005).
- Πηγές Zn αποτελούν η διάβρωση των πετρωμάτων, τα βιομηχανικά, γεωργικά και αστικά λύματα (Bat et al., 2014), οι βιομηχανίες γαλβανισμού και κράματος, τα υλικά επίστρωσης θαλάσσιων σκαφών στα οποία χρησιμοποιείται (Sarkar et al., 2008), τα λύματα από διεργασίες βυρσοδεψίας, οι εκροές υγειονομικής ταφής, η ατμοσφαιρική



κατακρήμνιση, οι μεταλλουργικές διεργασίες (Christoforidis et al., 2009) και οι εξορυκτικές δραστηριότητες Pb (Zhou et al., 2008).

- Το Mn μπορεί να αποτελεί ένδειξη διάβρωσης των πετρωμάτων και εδαφών που περικλείουν τις λεκάνες απορροής (Maanan et al., 2008).
- Κυριότερη πηγή Se αποτελεί η διάβρωση των πετρωμάτων (Marval-León et al., 2014).
- Φυσικές πηγές Cd αποτελούν η ηφαιστειακή δραστηριότητα και η διάβρωση του εδάφους. Ανθρωπογενείς πηγές αποτελούν οι βιομηχανίες μπαταριών, οι χωματερές, η χρήση ζιζανιοκτόνων, τα μεταλλευτικά απόβλητα και οι εξορυκτικές δραστηριότητες Zn, Fe, Cu (Galitsopoulou, 2014) και Pb (Zhou et al., 2008; Renieri et al., 2014). Πιθανές πηγές Cd αποτελούν επίσης βιομηχανικές δραστηριότητες και απορροές από αγροτικές περιοχές καθώς το Cd χρησιμοποιείται στα λιπάσματα (Djedjibegovic et al., 2012; Maanan et al., 2008; Castro-Gonzalez & Mendez-Armenta, 2008; Simboura et al., 2016). Το Cd τέλος χρησιμοποιείται σε υλικά επίστρωσης θαλάσσιων σκαφών για την προστασία από φύκη και μύκητες (Καλαντζή, 2013).

Τα μέταλλα θεωρούνται από τους πιο επικίνδυνους περιβαλλοντικούς ρύπους στο υδάτινο περιβάλλον (Galitsopoulou, 2014) λόγω της μη βιοαποικοδομήσιμης φύσης τους, της τοξικότητας και της δυνατότητας τους να συσσωρεύονται στο ίζημα και τους θαλάσσιους οργανισμούς με αποτέλεσμα να μεταφέρονται στον άνθρωπο μέσω της τροφικής αλυσίδας (Zhou et al., 2008; Yang et al., 2013; Nadal et al., 2008; Uysal et al., 2008; Maanan et al., 2008; Djedjibegovic et al., 2012; Vieira et al., 2011; Castro-Gonzalez & Mendez-Armenta, 2008; Tsangaris et al., 2013; Christoforidis et al., 2009).

Οι αυξανόμενες πιέσεις από τις ανθρωπογενείς πηγές επιβάρυνσης στα παράκτια οικοσυστήματα μπορεί να οδηγήσουν σε υποβάθμιση τους, σε επιβλαβείς επιπτώσεις στους θαλάσσιους οργανισμούς και πιθανούς κινδύνους για τη δημόσια υγεία (Yang et al., 2013; Paraskevopoulou et al., 2014). Η γενική δημόσια απαίτηση για την προστασία του περιβάλλοντος, την μείωση των ρυπαντών από ανθρωπογενείς πηγές και την αντιμετώπιση των κινδύνων για τον άνθρωπο έχει οδηγήσει στην επιβολή νομοθετικών περιορισμών (Vieira et al., 2011) και στην τακτική παρακολούθηση των επιπέδων των μετάλλων στο υδάτινο περιβάλλον (Uysal et al., 2008; Renieri et al., 2014; Copat et al., 2013).

## 1.2. ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟΥΣ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΥΣ

Τα μέταλλα μπορούν να δράσουν στους ζωντανούς οργανισμούς με ένα ή περισσότερους από τους παρακάτω τρόπους ανάλογα με τη συγκέντρωσή τους, τη χημική τους μορφή και τη διάρκεια έκθεσης:

- Έχουν δράση απαραίτητη για τον οργανισμό. Συμμετέχουν σε μεταβολικές αντιδράσεις απαραίτητες για τη βιωσιμότητά του οργανισμού, ενώ η έλλειψη τους οδηγεί σε μια δυσλειτουργία, η οποία αποκαθίσταται μόνο όταν η συγκέντρωσή τους στον οργανισμό επανέλθει στα επιθυμητά επίπεδα (Galitsopoulou, 2014; Sigel, 1986). Παρόλα αυτά, η πρόσληψη ακόμα και των απαραίτητων μετάλλων πρέπει να διατηρείται σε ορισμένα επίπεδα διότι σε υψηλότερες συγκεντρώσεις μπορεί να δράσουν τοξικά (Nadal et al., 2008; Yildirim et al., 2009; Rainbow, 1995).

- Δρουν διεγερτικά προκαλώντας επιτάχυνση ορισμένων αντιδράσεων.
- Δεν έχουν καμιά αλληλεπίδραση με τον οργανισμό (αδρανή στοιχεία όπως Au, Pt).
- Δρουν θεραπευτικά (Galitsopoulou, 2014; Sigel, 1986).
- Δρουν τοξικά. Τα τοξικά - μη απαραίτητα μέταλλα (π.χ. Al, Pb, Cd, Hg, As, Rb, Cs, Sr, Ba, U) δεν έχουν γενικά γνωστή σημαντική λειτουργία για τον ανθρώπινο οργανισμό και μπορούν να γίνουν επιβλαβή για τον άνθρωπο αν προσληφθούν σε συγκεντρώσεις πάνω από ορισμένα όρια (Καλαντζή, 2013; Rainbow, 1995). Τα τοξικά - μη απαραίτητα μέταλλα επιδρούν σε ζωτικές δραστηριότητες του οργανισμού προκαλώντας δυσλειτουργίες ή ακόμα και το θάνατο. Συγκεκριμένα, μπορούν να παρεμποδίσουν μια μεταβολική διεργασία ή την απορρόφηση ενός απαραίτητου στοιχείου από τον οργανισμό. Η τοξική δράση στους οργανισμούς όμως δεν είναι δεδομένη σε κάθε περίπτωση: ένα μέταλλο μπορεί να την παρουσιάσει ή όχι ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες (θερμοκρασία, pH, ηλεκτρικότητα δυναμικό, συγκέντρωση άλλων ουσιών) και εφόσον τα επίπεδα του στο περιβάλλον ξεπεράσουν κατά πολύ τη φυσική του συγκέντρωση (Galitsopoulou, 2014; Sigel, 1986). Ακόμα και πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων μπορούν να οδηγήσουν σε δυσμενείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία όπως οι νευρολογικές ασθένειες και ο καρκίνος (Yang et al., 2013; Vieira et al., 2011, Castro-Gonzalez & Mendez-Armenta, 2008).

Για αυτούς τους λόγους, έχουν συμπεριληφθεί στους υψηλότερους κινδύνους για την δημόσια υγεία. (Yang et al., 2013).

Σε αυτό το σημείο οφείλει να γίνει μια διευκρίνιση: στην επιστημονική κοινότητα υπάρχει διαφωνία ως προς τη χρήση του όρου βαρέα μέταλλα και ως προς την κατάταξη των μετάλλων σε αυτή την κατηγορία. Στο παρελθόν κριτήρια για την κατάταξη στα βαρέα μέταλλα αποτελούσαν η πυκνότητα ή η ατομική μάζα ενώ στις μέρες μας ο όρος αναφέρεται κυρίως σε μέταλλα ή ακόμα και μεταλλοειδή (π.χ. το As) που είναι ιδιαίτερα τοξικά και επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία και η παρουσία τους περιορίζεται διεθνώς από νομοθετικά όρια. Η κατάταξη των μετάλλων σε βαρέα ή τοξικά αποτελεί μια δυναμική διαδικασία ανάλογα με την πρόοδο των τοξικολογικών ερευνών (Galitsopoulou, 2014; Sigel, 1986). Η ρύπανση των υδάτων από βαρέα μέταλλα συνήθως έγκειται σε υψηλά επίπεδα συγκεντρώσεων Hg, Cr, Pb, Cd, Cu, Zn, Ni (Zhou et al., 2008) ενώ πολλές μελέτες επικεντρώνονται κυρίως στα Hg, Cd, Pb, As (ενδεικτικά: Olmedo, Pla et al., 2013; Nadal et al., 2008; Galitsopoulou et al., 2012; Castro-Gonzalez & Mendez-Armenta, 2008; Renieri et al., 2014; Bilandžić et al., 2011).

### 1.3. ΒΙΟΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΑ ΨΑΡΙΑ

Οι υδρόβιοι οργανισμοί προσλαμβάνουν μέταλλα είτε μέσω ανταλλαγής διαλυμένων μεταλλικών ιόντων στα βράγχια, είτε μέσω απορρόφησης στις επιφάνειες ιστών και μεμβρανών ή μέσω κατάποσης νερού και τροφής (Καλαντζή, 2013; Vieira et al., 2011; Bat et al., 2014; Galitsopoulou, 2014). Ανάλογα με το είδος του οργανισμού μπορεί να κυριαρχεί ένας από τους παραπάνω τρόπους πρόσληψης.

Παράγοντες χημικοί (χημική μορφή, οξειδωτική κατάσταση, ρυθμός έκθεσης), φυσικοί (φως, θερμοκρασία, pH, σκληρότητα νερού, διαλυμένο οξυγόνο) και βιολογικοί (μέγεθος, στάδιο ανάπτυξης, διατροφή) καθορίζουν τον μηχανισμό πρόσληψης των μετάλλων από τους οργανισμούς. Οι παράγοντες αυτοί παίζουν επίσης καθοριστικό ρόλο στη βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων και άρα στις τοξικές επιπτώσεις τους στον οργανισμό. Για παράδειγμα, λόγω του ανταγωνισμού μεταξύ των μεταλλικών ιόντων, αύξηση της σκληρότητας του νερού μπορεί να μειώσει την τοξικότητα των μετάλλων. Επίσης, τοξικά

στοιχεία, όπως τα Pb, Cd, Mn και Co μπορούν να διεισδύσουν στους οργανισμούς χρησιμοποιώντας τις εισόδους των απαραίτητων μεταλλικών στοιχείων καθώς έχουν παρόμοιες ιοντικές διαμέτρους με αυτά (Galitsopoulou, 2014).

Η πρόσληψη μιας τοξικής ουσίας από ένα οργανισμό δεν συνεπάγεται απαραίτητα τη βιοσυσσώρευση της. Βιοσυσσώρευση λαμβάνει χώρα όταν ένας οργανισμός απορροφά μία τοξική ουσία με ρυθμό μεγαλύτερο από τον ρυθμό με τον οποίο η ουσία αυτή χάνεται και έτσι η συγκέντρωσή της στον οργανισμό μπορεί να παρουσιάσει αύξηση με την πάροδο του χρόνου σε σύγκριση με τη συγκέντρωσή της στο περιβάλλον. Η βιοσυσσώρευση αποτελεί μία σημαντική διεργασία μέσω της οποίας χημικοί ρύποι επιδρούν στους ζωντανούς οργανισμούς και είναι αποτέλεσμα μιας δυναμικής ισορροπίας ανάμεσα στην έκθεση στην τοξική ουσία, την πρόσληψη της, την απέκκριση, την αποθήκευση και την αποδόμηση της ουσίας μέσα στον οργανισμό (Zhou et al., 2008).

Οι κυριότεροι παράγοντες που έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία ότι επηρεάζουν τη βιοσυσσώρευση των μετάλλων στα ψάρια είναι:

- Το επίπεδο ρύπανσης της περιοχής αλίευσης (Galitsopoulou, 2014; Zhou et al., 2008; Saha et al., 2006; Copat, Bella et al., 2012; Castro-Gonzalez & Mendez-Armenta, 2008; Christoforidis et al., 2009; Renieri et al., 2014; Maanan et al., 2008; Yang et al., 2013).
- Η περίοδος αλίευσης – εποχικότητα (Galitsopoulou, 2014; Copat, Bella et al., 2012; Sarkar et al., 2008; Maanan et al., 2008).
- Περιβαλλοντικοί παράγοντες όπως η θερμοκρασία του νερού, η αλατότητα, η σκληρότητα του νερού, το βάθος (Galitsopoulou, 2014; Zhou et al., 2008; Copat, Bella et al., 2012; Castro-Gonzalez & Mendez-Armenta, 2008; Christoforidis et al., 2009; Renieri et al., 2014; Saha et al., 2006).
- Η βιοδιαθεσιμότητα των ενώσεων και οι αλληλεπιδράσεις των μετάλλων (Galitsopoulou, 2014; Καλαντζή, 2013; Saha et al., 2006; Christoforidis et al., 2009; Metian et al., 2013).
- Η διατροφή των ψαριών (Galitsopoulou, 2014; Καλαντζή, 2013; Saha et al., 2006; Renieri et al., 2014; Uysal et al., 2008; Metian et al., 2013; Bat et al., 2014; Zhou et al., 2008).
- Χαρακτηριστικά των ψαριών όπως το στάδιο ανάπτυξης, η ηλικία και το φύλο

(Galitsopoulou, 2014; Zhou et al., 2008; Saha et al., 2006; Castro-Gonzalez & Mendez-Armenta, 2008).

- Το μέγεθος (μήκος, βάρος) των ψαριών (Galitsopoulou, 2014; Zhou et al., 2008; Καλαντζή, 2013; Canli & Atli 2003; Saha et al., 2006; Castro-Gonzalez & Mendez-Armenta, 2008; Renieri et al., 2014; Sarkar et al., 2008; Storelli et al., 2013; Vieira et al., 2011).
- Το τροφικό επίπεδο των ψαριών (Καλαντζή, 2013; Saha et al., 2006; Metian et al., 2013; Cacador et al., 2012; Bat et al., 2014).
- Η σύσταση τους σε λίπος, πρωτεΐνες, τέφρα και υγρασία (proximate composition) (Kalantzi et al., 2013; Grigorakis, 2007; Vieira et al., 2011; Bat et al., 2014; Marval-León et al., 2014).
- Το είδος των ψαριών (Renieri et al., 2014; Saha et al., 2006; Kalantzi et al., 2013; Djedjibegovic et al., 2012; Galitsopoulou et al., 2012; Sarkar et al., 2008; Uysal et al., 2008; Vieira et al., 2011; Onsanit et al., 2010; Cacador et al., 2012; Oros & Gomoiu, 2012).

#### 1.4. ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΜΕΣΩ ΒΙΟΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗΣ

Το υδάτινο περιβάλλον έχει επιβαρυνθεί σε μεγάλο βαθμό από τις ανθρώπινες δραστηριότητες είτε από την εκμετάλλευση των πόρων του είτε από την απόθεση ρυπαντικών φορτίων (Cacador et al., 2012). Η εκτίμηση της ρύπανσης από μέταλλα είναι απαραίτητη για να ληφθούν μέτρα διατήρησης ή αποκατάστασης της υγείας και της βιωσιμότητας των θαλάσσιων οικοσυστημάτων. Η βιοπαρακολούθηση (biomonitoring) προσφέρει ένα αποτελεσματικό εργαλείο για το σκοπό αυτό (Zhou et al., 2008).

Η βιοπαρακολούθηση είναι μια επιστημονική τεχνική που βασίζεται στην ανάλυση οργανισμών για την εκτίμηση της ρύπανσης των υδάτινων συστημάτων (Zhou et al., 2008). Βιοδείκτες ονομάζονται οι οργανισμοί που χρησιμοποιούνται για την παρακολούθηση της κατάστασης των οικοσυστημάτων: παρέχουν ποσοτικά δεδομένα της παρουσίας των ρυπαντών (Maulvault et al., 2015) και της προέλευσης τους (φυσικής ή ανθρωπογενούς) (Zhou et al., 2008) και επιτρέπουν την διεξαγωγή χωρικών και χρονικών συγκρίσεων των επιπέδων της ρύπανσης και κυρίως της επίδρασης της στο οικοσύστημα (Sarkar et al., 2008;

Li et al., 2010; Rainbow, 1995).

Μια ρυπαντική ουσία είναι πιθανό να ανιχνευτεί στους θαλάσσιους οργανισμούς ακόμα και αν αυτή δεν είναι ανιχνεύσιμη στο νερό (εάν π.χ. βρίσκεται σε επίπεδα κάτω του ορίου ανίχνευσης των αναλυτικών τεχνικών). Η χρήση των οργανισμών για την παρακολούθηση των επιπέδων των θαλάσσιων ρύπων βασίζεται στην ικανότητα τους να συσσωρεύουν στους ιστούς τους ρυπαντές σε συγκεντρώσεις πολύ υψηλότερες από το νερό και κυρίως στην ικανότητα τους να ενσωματώνουν την ρύπανση που έχει προηγηθεί χρονικά (time-integrating) δηλαδή την ικανότητα εκτός από τους παρόντες ρυπαντές να αποτυπώνουν και ρυπαντές που δεν βρίσκονται πλέον στο νερό ή έχουν διαλείπουσα παρουσία (Saha et al., 2006; Zhou et al., 2008; Rainbow, 1995). Ένας τρίτος βασικός λόγος για τον οποίο η χρήση βιοδεικτών αναγνωρίζεται σαν μια σημαντική προσέγγιση για την εκτίμηση της ρύπανσης είναι ότι παρέχει στοιχεία για την επίδραση των ρυπαντών στους οργανισμούς και το οικοσύστημα, κάτι το οποίο η χημική ανάλυση περιβαλλοντικών δειγμάτων (νερού και ιζήματος) δεν μπορεί να παράσχει (Tsangaris et al., 2010; Copat, Brundo et al., 2012; Zhou et al., 2008; Whitfield & Elliott, 2002). Η παρουσία ενός χημικού ρύπου στο νερό ή στο ίζημα, ακόμα και αν ανιχνευτεί δεν υποδηλώνει αυτή καθαυτή επιβλαβείς επιπτώσεις καθώς μπορεί ο ρύπος αυτός να μην προσληφθεί από τους οργανισμούς ή αν προσληφθεί να είναι ανεκτός ή να αποβληθεί (Copat, Brundo et al., 2012; Cacador et al., 2012; Rainbow, 1995). Γι' αυτό είναι απαραίτητο να διερευνούνται οι σχέσεις των επιπέδων βιοσυσσώρευσης με τις δυσμενείς επιπτώσεις που είναι δυνατό να προκληθούν στο οικοσύστημα (Copat, Brundo et al., 2012).

Στη βιοπαρακολούθηση εξετάζονται παράμετροι όπως η βιοσυσσώρευση, οι βιοχημικές αλλαγές, η παρατήρηση της μορφολογίας και της συμπεριφοράς των οργανισμών (Zhou et al., 2008) και θεωρείται απαραίτητη η εφαρμογή της μαζί με τις παραδοσιακές φυσικές και χημικές μετρήσεις για μια συνολική εκτίμηση της οικολογικής κατάστασης (Harris, 1995; Li et al., 2010). Η βιοπαρακολούθηση ως τεχνική δεν είναι πρόσφατη. Μελέτη (Harris, 1995) δίνει αρκετές εφαρμογές ήδη πριν το 1995 των ψαριών ως βιοδεικτών σε ποτάμια. Στις αρχές της δεκαετίας του '90 ευρέως διαδεδομένη μέθοδος βιοπαρακολούθησης ήταν το τεστ θανάτωσης σε ψάρια για να εκτιμηθούν τα επίπεδα της θαλάσσιας ρύπανσης και η τοξικότητα των ρυπαντών (Zhou et al., 2008).

Από τις πιο σημαντικές εφαρμογές της βιοπαρακολούθησης θεωρείται η εκτίμηση της ρύπανσης από μέταλλα σε υδατικά οικοσυστήματα επιβαρυνμένα από την ανθρωπογενή δραστηριότητα (Zhou et al., 2008). Οι βιοδείκτες δεν λειτουργούν απλά σαν διαγνωστικά εργαλεία που εντοπίζουν και ποσοτικοποιούν τις μεταβολές και τις συνέπειες τους σε ένα οικοσύστημα (Whitfield & Elliott, 2002) αλλά μπορούν να συνεισφέρουν τόσο στην πρόληψη όσο και στην αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των μέτρων που λαμβάνονται (Zhou et al., 2008). Συνεισφέρουν τέλος να κατανοήσει το ευρύτερο κοινό τη φύση των αλλαγών στα οικοσυστήματα σαν αποτέλεσμα των ανθρώπινων δραστηριοτήτων (Whitfield & Elliott, 2002; Simboura et al., 2016).

Σε διεθνές επίπεδο έχουν αναπτυχθεί συστήματα παρακολούθησης για τον έλεγχο της ρύπανσης, την εκτίμηση των οικολογικών επιπτώσεων στο υδάτινο περιβάλλον και την συντήρηση ή αποκατάσταση της οικολογικής του ποιότητας (Cacador et al., 2012; Romero et al., 2007). Νομοθετικά, σε ευρωπαϊκό επίπεδο η βιοπαρακολούθηση σα μέθοδος εκτίμησης της οικολογικής κατάστασης των υδάτινων σωμάτων εισάγεται μέσω της Οδηγίας Πλαίσιο για το Νερό: Water Framework Directive 2000/60/EC (WFD) (Romero et al., 2007; Simboura et al., 2016). Η Οδηγία Πλαίσιο για τη Θαλάσσια Στρατηγική: Marine Strategy Framework Directive 2008/56/EC (MSFD) χρησιμοποιεί επίσης οικολογικούς δείκτες ως εργαλεία που αντανakλούν τη συνολική πίεση που υφίσταται το θαλάσσιο περιβάλλον (Simboura et al., 2016). Οι Οδηγίες WFD και MSFD έχουν θεσπιστεί με σκοπό την παρακολούθηση της ρύπανσης, την προστασία, την διατήρηση και την βελτίωση της ποιότητας των δομών και της λειτουργίας των υδάτινων συστημάτων στοχεύοντας στην επίτευξη καλής οικολογικής και περιβαλλοντικής κατάστασης αντίστοιχα (Good ecological Status & Good Environmental Status) (Cacador et al., 2012; Romero et al., 2007; Paraskevopoulou et al., 2014).

### 1.5. Η ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΨΑΡΙΩΝ ΩΣ ΒΙΟΔΕΙΚΤΩΝ

Η καταλληλότητα των οργανισμών για τη χρήση τους ως βιοδεικτών κρίνεται από τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- Να είναι ευαίσθητοι σε μεταβολές του περιβάλλοντος ώστε να αποτυπώνεται εύκολα η

επίδραση των ασκούμενων πιέσεων (Romero et al., 2007; Zhou et al., 2008; Li et al., 2010)

- Να συσσωρεύουν ρυπαντές σε συγκεντρώσεις αρκετά μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες στο νερό ώστε να καθίσταται εύκολη η μέτρηση τους (Sarkar et al., 2008; Zhou et al., 2008; Rainbow, 1995).
- Να συσσωρεύουν ρυπαντές χωρίς να επέρχεται ο θάνατος (Sarkar et al., 2008; Cacador et al., 2012; Zhou et al., 2008).
- Να παρέχουν μετρήσεις που καθορίζονται από τα χαρακτηριστικά της περιοχής ώστε να τα απεικονίζουν (site-specific). Το κριτήριο αυτό θεωρείται ότι πληρούν οργανισμοί περιορισμένης κινητικότητας (Sarkar et al., 2008; Metian et al., 2013; Zhou et al., 2008; Li et al., 2010; Rainbow, 1995). Αν οι οργανισμοί έχουν όμως υψηλή κινητικότητα μπορούν να απεικονίσουν μια ευρύτερη γεωγραφικά επίδραση των επιβαρύνσεων (Whitfield & Elliott, 2002).
- Να υπάρχει συσχέτιση του ρυπαντικού φορτίου του οργανισμού με το περιβάλλον (Boubonari et al., 2008).
- Να υπάρχουν σε αφθονία και ευρεία γεωγραφική κατανομή ώστε να καθίσταται επαναλήψιμη και εύκολη η δειγματοληψία και η σύγκριση περιοχών (Sarkar et al., 2008; Zhou et al., 2008; Li et al., 2010; Rainbow, 1995).
- Να έχουν επαρκή χρόνο ζωής ώστε να ενσωματώνουν τη ρύπανση που έχει προηγηθεί χρονικά της δειγματοληψίας και να είναι εφικτές συγκρίσεις ανάμεσα σε διαφορετικές ηλικίες (Sarkar et al., 2008; Zhou et al., 2008; Rainbow, 1995). Αν έχουν όμως μικρό χρόνο ζωής μπορεί να αντανakλούν βραχυπρόθεσμες επιβαρύνσεις και ξαφνικές μεταβολές στο περιβάλλον (Li et al., 2010).
- Να έχουν μέγεθος που δίνει επαρκή ποσότητα για ανάλυση (Sarkar et al., 2008; Zhou et al., 2008; Rainbow, 1995).
- Να κατέχουν σημαντική θέση στην τροφική αλυσίδα (Zhou et al., 2008).
- Να καλλιεργούνται εύκολα στο εργαστήριο (Zhou et al., 2008; Li et al., 2010).
- Να αναγνωρίζονται και να ταξινομούνται εύκολα και να έχουν γνωστά οικολογικά



χαρακτηριστικά (Li et al., 2010; Rainbow, 1995).

Δεν είναι συνήθως εφικτό να βρεθεί οργανισμός που να πληροί όλα τα παραπάνω κριτήρια (Zhou et al., 2008; Rainbow, 1995). συνεπώς γίνεται εστίαση σε επιμέρους αναλόγως το σκοπό της εκάστοτε μελέτης (Zhou et al., 2008). Ως βιοδείκτες έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες ομάδες οργανισμών από διαφορετικά τροφικά επίπεδα όπως τα άλγη, τα μακρόφυτα, το φυτοπλαγκτόν, το ζωοπλαγκτόν, τα δίθυρα μαλάκια, τα γαστερόποδα, τα αγγειόσπερμα, τα ψάρια, τα αμφίβια, τα βενθικά μακροασπόνδυλα, τα πουλιά και άλλα είδη (Zhou et al., 2008; Romero et al., 2007; Maulvault et al., 2015; Whitfield & Elliott, 2002). Έχει διαπιστωθεί η αναγκαιότητα να διερευνηθεί περαιτέρω ποια είδη μπορούν να αποτελέσουν κατάλληλους βιοδείκτες σε μελέτες βιοπαρακολούθησης (Sarkar et al., 2008; Cacador et al., 2012).

Τα ψάρια θεωρούνται καλοί βιοδείκτες για την εκτίμηση της ρύπανσης των υδάτινων οικοσυστημάτων (Harris, 1995; Djedjibegovic et al., 2012; Metian et al., 2013; Whitfield & Elliott, 2002) καθώς αποτελούν οργανισμούς ευαίσθητους σε μεταβολές λόγω ανθρωπογενών πιέσεων (Whitfield & Elliott, 2002; Harris, 1995; Li et al., 2010) και μπορούν να συσσωρεύουν μέταλλα σε συγκεντρώσεις υψηλότερες από το νερό, κυρίως λόγω της μακροζωίας τους και της υψηλής θέσης που κατέχουν στην θαλάσσια τροφική αλυσίδα (Bat et al., 2014). Έχουν ευρεία γεωγραφική κατανομή και μεγάλο χρόνο ζωής (Whitfield & Elliott, 2002; Harris, 1995) καθώς και υψηλή κινητικότητα (Li et al., 2010) και έτσι είναι δυνατό να αποτυπώνουν τη ρύπανση σε ευρεία τοπικά και χρονικά κλίμακα (Whitfield & Elliott, 2002; Harris, 1995; Li et al., 2010). Επίσης, έχουν σχετικά μεγάλο μέγεθος και είναι εύκολα ταξινομήσιμα (Whitfield & Elliott, 2002). Σημαντικό πλεονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι το ευρύτερο κοινό είναι πιο ευαισθητοποιημένο και μπορεί να κατανοήσει καλύτερα πληροφορίες που αφορούν τα ψάρια (Whitfield & Elliott, 2002; Harris, 1995). Τέλος, η ανάλυση τους μπορεί να συνεισφέρει όχι μόνο στην εξακρίβωση των πηγών της θαλάσσιας ρύπανσης αλλά και των κινδύνων που αυτή επιφέρει στην τροφική αλυσίδα και τελικά στον άνθρωπο (Cacador et al., 2012) και αυτός είναι ο κυριότερος λόγος που θεωρούνται σημαντικοί βιοδείκτες (Zhou et al., 2008; Li et al., 2010).

## 1.6. ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΚΙΝΔΥΝΩΝ ΚΑΙ ΟΦΕΛΩΝ ΣΤΗ ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΓΕΙΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ ΨΑΡΙΩΝ

Η πρόσληψη των απαραίτητων μετάλλων και ιχνοστοιχείων από τον άνθρωπο αλλά και η έκθεση του σε τοξικές ενώσεις πραγματοποιείται μέσω της τροφής, του νερού ή της αναπνοής. Η πρόσληψη μέσω τροφής αποτελεί την κύρια οδό (Olmedo, Pla et al., 2013; Nadal et al., 2008; Castro-Gonzalez & Mendez-Armenta, 2008). Τα ψάρια και τα οστρακοειδή θεωρούνται η τροφική ομάδα στην οποία έχουν παρατηρηθεί οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μετάλλων (Nadal et al., 2008; Falco et al., 2006) και αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι μιας ισορροπημένης διατροφής. Η κατανάλωση τους θεωρείται απαραίτητη για τη διασφάλιση της υγείας λόγω των σημαντικότερων οφελών που παρέχουν στον άνθρωπο.

Τα ψάρια αποτελούν σημαντική πηγή λιπαρών οξέων όπως τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (polyunsaturated fatty acids, PUFAs), ω-6 λινολενικό οξύ (linolenic acid, LA), ω-3 α-λινολενικό οξύ (α- linolenic acid, ALA), εικοσαπενταενοϊκό οξύ (eicosapentaenoic acid, EPA or 20:5n-3) και δοκοσαεξαενοϊκό οξύ (docosahexaenoic acid, DHA or 22:6n-3) που παρέχουν ενέργεια και άλλα πλεονεκτήματα στην υγεία (Καλαντζή, 2013; Kalogeropoulos et al., 2012; Renieri et al., 2014; Olmedo, Pla et al., 2013; Vieira et al., 2011; Storelli et al., 2013; Castro-Gonzalez & Mendez-Armenta, 2008; Hoekstra et al., 2013; Lund, 2013; Larsen et al., 2011; Domingo et al., 2007).

Τα ω-3 λιπαρά οξέα παρουσιάζουν αντιφλεγμονώδη και αντικαρκινική δράση (Storelli et al., 2013; Lund, 2013; Domingo et al., 2007), συμβάλλουν στη σωστή ανάπτυξη του νευρικού συστήματος και έχουν προστατευτική δράση απέναντι στην στεφανιαία νόσο (Olmedo, Pla et al., 2013; Lund, 2013; Hoekstra et al., 2013; Larsen et al., 2011; Domingo et al., 2007), μειώνοντας τις αρρυθμίες, την θρόμβωση και τα επίπεδα των τριγλυκεριδίων (Castro-Gonzalez & Mendez-Armenta, 2008; Domingo et al., 2007). Μερικές μελέτες υποστηρίζουν επίσης ότι η πρόσληψη DHA και EPA μειώνει την υψηλή αρτηριακή πίεση, ενώ υπάρχουν εμπειριστατωμένες δοκιμές που αναφέρουν ότι η τακτική κατανάλωση λιπαρών ψαριών μειώνει τον κίνδυνο εμφράγματος και ξαφνικού θανάτου για τους καρδιοπαθείς (Castro-Gonzalez & Mendez-Armenta, 2008; Storelli et al., 2013; Marval-León et al., 2014). Τέλος, έχει αναφερθεί ότι η κατανάλωση ψαριών έχει ωφέλιμη δράση απέναντι στην ρευματοειδή

αρθρίτιδα (Lund, 2013), σε ψυχικές διαταραχές, στην πνευμονοπάθεια (Castro-Gonzalez & Mendez-Armenta, 2008) και την αρτηριοσκλήρωση (Storelli et al., 2013).

Τα ψάρια περιέχουν επίσης πρωτεΐνες υψηλής βιολογικής αξίας, υδατάνθρακες, βιταμίνες (A, D, E, B12), ταυρίνη και άλλα σημαντικά αμινοξέα, Se και άλλα σημαντικά μικρο- και μακρο- θρεπτικά στοιχεία που παίζουν ζωτικό ρόλο στην ανθρώπινη διατροφή, τη πρόληψη ασθενειών και τη βελτίωση της υγείας (Καλαντζή, 2013; Kalogeropoulos et al., 2012; Renieri et al., 2014; Olmedo, Pla et al., 2013; Vieira et al., 2011; Storelli et al., 2013; Castro-Gonzalez & Mendez-Armenta, 2008; Lund, 2013; Larsen et al., 2011; Murray & Burt, 2001). Υπάρχουν δύο τρόποι με τους οποίους τα θρεπτικά συστατικά των ψαριών προσφέρουν οφέλη στην ανθρώπινη υγεία: τα ψάρια μπορούν αφενός μεν να καλύψουν τις ελάχιστες διατροφικές απαιτήσεις σε απαραίτητα θρεπτικά συστατικά, αφετέρου δε να προσφέρουν βιοενεργά συστατικά τα οποία, αν και δεν θεωρούνται απαραίτητα με την αυστηρή έννοια του όρου, ρυθμίζουν κυτταρικούς και μοριακούς μηχανισμούς με τρόπο που οδηγεί σε βελτιωμένη λειτουργία του οργανισμού (Larsen et al., 2011). Για παράδειγμα, τα Fe, Co, Cu, Zn, Ni, Mo, Cr, Mg, Se, V, P, Ca αποτελούν σημαντικά συστατικά των ορμονών, των ενζύμων και των ενεργοποιητών τους (Afonso et al., 2013) και συμμετέχουν στη σκελετική δομή και τη ρύθμιση της οξεο-βασικής ισορροπίας (Καλαντζή, 2013; Afonso et al., 2013).

Παρά τα σημαντικότερα οφέλη που προσφέρουν, τα ψάρια μπορούν να συσσωρεύσουν τοξικούς ρύπους όπως οργανο-χλωριωμένες ενώσεις (OCPs), πολυ-χλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), πολυ-αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs), πολυ-χλωριωμένα διβενζοφουράνια (PCDFs), πολυ-χλωριωμένες διβενζο-π-διοξίνες (PCDDs) (Bayarri et al., 2001; Copat, Brundo et al., 2012), μεθυλιωμένο υδράργυρο και τοξικά – μη απαραίτητα μέταλλα. Κατά συνέπεια, η κατανάλωση ψαριών μπορεί να θέσει σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία. Ακόμα και τα απαραίτητα μέταλλα και στοιχεία μπορούν να γίνουν τοξικά για τον ανθρώπινο οργανισμό όταν οι συγκεντρώσεις τους υπερβούν ένα όριο (Nadal et al., 2008; Yildirim et al., 2009; Galitsopoulou, 2014; Καλαντζή, 2013). Μακροχρόνια κατανάλωση τροφίμων ρυπασμένων με μέταλλα μπορεί να οδηγήσει σε συσσώρευση τους σε ζωτικά όργανα και να προκαλέσει έτσι διατάραξη των βιοχημικών διεργασιών στο ήπαρ και τα νεφρά, διαταραχές των οστών, καρδιαγγειακές και νευρικές διαταραχές. Η τοξική δράση των μετάλλων μπορεί να προκαλέσει επίσης καρκινογένεση και να οδηγήσει σε χρόνιες ή οξείες ασθένειες. Τα

όργανα στα οποία παρατηρούνται πιο συχνά τοξικές επιδράσεις είναι ο εγκέφαλος και τα νεφρά (Renieri et al., 2014). Τέλος, τα περιεχόμενα τοξικά μέταλλα μπορούν να δράσουν ενάντια στην θετική επίδραση των ω-3 λιπαρών οξέων (Castro-Gonzalez & Mendez-Armenta, 2008) ενώ αντίθετα μεταβολικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα σε απαραίτητα και τοξικά μέταλλα μπορούν να μειώσουν τους πιθανούς κινδύνους για τη δημόσια υγεία (Castro-Gonzalez & Mendez-Armenta, 2008).

Γίνεται λοιπόν αντιληπτή η αναγκαιότητα αφενός μεν παρακολούθησης των επιπέδων των μετάλλων στους βρώσιμους θαλάσσιους οργανισμούς, αφετέρου δε συνεκτίμησης των κινδύνων και των οφελών που προκύπτουν από την κατανάλωση τους. Στη βιβλιογραφία καταγράφεται μια πληθώρα παραμέτρων που είναι δυνατό να εξεταστούν στις μελέτες εκτίμησης κινδύνων και οφελών για τη δημόσια υγεία όσον αφορά το περιεχόμενο των ψαριών σε μέταλλα. Από πλευράς νομοθεσίας, έχουν θεσμοθετηθεί από διεθνείς ή εθνικές αρχές διάφορα όρια ασφαλείας για βρώσιμους ιστούς ψαριών για μέταλλα και στοιχεία με εν δυνάμει τοξική δράση, κυρίως για τα: Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Ba, Hg, Pb, Li, V, Co, Sr, Mo, U (Cardinal et al., 2011; European Union, 2008a; Fallah et al., 2011; Percin et al., 2011; Santerre et al., 2001; Zhang et al., 2007, Kalantzi et al., 2013; USEPA, 2014). Τέλος, έχουν θεσπιστεί ελάχιστες διατροφικές απαιτήσεις για στοιχεία που είναι απαραίτητα για τη διατήρηση της καλής υγείας, κυρίως για τα Mg, P, Ca, Fe, Cu, Zn, Se, Mo (European Union, 2008b).

### **1.7. ΤΑ ΕΞΕΤΑΖΟΜΕΝΑ ΕΙΔΗ: ΣΑΡΔΕΛΑ (*Sardina pilchardus*) ΚΑΙ ΓΑΥΡΟΣ (*Engraulis encrasicolus*)**

Ο γαύρος (*Engraulis encrasicolus*) και η σαρδέλα (*Sardina pilchardus*) συγκαταλέγονται στα είδη ψαριών ιδιαίτερης διατροφικής αξίας (Galitsopoulou, 2014) και ευρείας κατανάλωσης που είναι ιδιαίτερα δημοφιλή στην Ελλάδα και τις Μεσογειακές χώρες αλλά και στον υπόλοιπο κόσμο (Ozden, 2013; Kalogeropoulos et al., 2012; Olmedo, Pla et al., 2013; Copat, Bella et al., 2012; Nadal et al., 2008; Bat et al., 2014; Galitsopoulou et al., 2012; Šimat & Bogdanović, 2012). Παρουσιάζουν υψηλή γονιμότητα αλλά και φυσική θνησιμότητα με αποτέλεσμα να έχουν μικρό χρόνο ζωής: ο γαύρος έως 3 χρόνια και η σαρδέλα έως 5 χρόνια (Γιαννουλάκη, 2014).

Επιλέχθηκαν ως βιοδείκτες για την εκτίμηση της ρύπανσης από μέταλλα αλλά και για την εκτίμηση κινδύνων και οφελών για τη δημόσια υγεία λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών τους. Ο γαύρος και η σαρδέλα έχουν ευρύτατη γεωγραφική κατανομή. Αλιεύονται σε ολόκληρη τη Μεσόγειο θάλασσα, τον βορειοανατολικό Ατλαντικό και άλλες θάλασσες (Galitsopoulou, 2014; Nunes et al., 2015) και αποτελούν είδη που συσσωρεύουν σε μεγάλο βαθμό μέταλλα (Ozden, 2013). Τα μικρά πελαγικά ψάρια, όπως αυτά, αποτελούν οργανισμούς κλειδιά στα θαλάσσια οικοσυστήματα καθώς βρίσκονται ενδιάμεσα στην τροφική αλυσίδα και συνδέουν διακριτά μεταξύ τους τροφικά επίπεδα, (Nunes et al., 2015; Γιαννουλάκη, 2014) ελέγχοντας την αφθονία των θηρευτών τους αλλά και του μεσοζωοπλαγκτού που αποτελεί την τροφή τους (Γιαννουλάκη, 2014; Karachle & Stergiou, 2013). Μπορούν να θεωρηθούν κατάλληλοι βιοδείκτες σε παράκτιες περιοχές καθώς είναι διαθέσιμα όλη τη διάρκεια της χρονιάς σε μεγάλες ποσότητες (Nunes et al., 2015). Η υψηλή κινητικότητα, το είδος της διατροφής τους (βασισμένη σε πλαγκτόν) και ο μικρός χρόνος ζωής τους τα καθιστούν ιδιαίτερα ευαίσθητα σε περιβαλλοντικές αλλαγές (Martin et al., 2008) και ικανά να δώσουν ενδείξεις της υγείας του οικοσυστήματος (Bat et al., 2014).

## 1.8. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

Στην εργασία αυτή μελετάται η παρουσία μιας πληθώρας μετάλλων, τόσο τοξικών όσο και απαραίτητων, σε δύο από τα πιο ευρέως καταναλούμενα είδη ψαριών από παράκτιες περιοχές του Ελλαδικού χώρου με διαφορετικά περιβαλλοντικά χαρακτηριστικά και διαφορετικό βαθμό επιβάρυνσης από την ανθρωπογενή δραστηριότητα.

Συγκεκριμένα, μελετάται η παρουσία των Li, Na, Mg, P, Ca, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Mo, Pd, Cd, Cs, Ba, Hg, Tl, Pb, U σε ιστούς γαύρου (*Engraulis encrasicolus*) και σαρδέλας (*Sardina pilchardus*) από το Θερμαϊκό Κόλπο, τον Αμβρακικό Κόλπο, τον Εσωτερικό Σαρωνικό Κόλπο (Ελευσίνα), τον Στρυμονικό Κόλπο, το Θρακικό Πέλαγος και το Στενό Αρτεμισίου με σκοπό:

- ✓ Να διερευνηθεί εάν τα είδη αυτά είναι κατάλληλα για να χρησιμοποιηθούν ως βιοδείκτες ώστε μέσω αυτών να εκτιμηθούν τα επίπεδα ρύπανσης από μέταλλα των εξεταζόμενων θαλάσσιων περιοχών. Συνεκτιμώνται επίσης δεδομένα από μετρήσεις σε

δείγματα θαλασσινού νερού.

- ✓ Να διεξαχθεί εκτίμηση κινδύνων και οφελών για την δημόσια υγεία από την κατανάλωση σαρδέλας και γαύρου όσον αφορά το περιεχόμενο τους σε μέταλλα, συνεκτιμώντας μια πληθώρα παραμέτρων και ορίων θεσμοθετημένων από διεθνείς ή εθνικές αρχές.
- ✓ Να διερευνηθούν παράγοντες που επηρεάζουν τη βιοσυσσώρευση μετάλλων και στοιχείων στους ιστούς. Συγκεκριμένα, διερευνάται η επίδραση α) του περιβάλλοντος, β) του είδους του εξεταζόμενου ψαριού και γ) της σύστασης των ιστών (σε υγρασία, τέφρα, λίπος, πρωτεΐνες) και του μεγέθους (βάρος, μήκος).



## 2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

### 2.1. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ, ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΚΑΙ ΑΣΚΟΥΜΕΝΕΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΙΕΣΕΙΣ

Συνολικά 180 δείγματα σαρδέλας (*S. pilchardus*) και γαύρου (*E. encrasicolus*) σταδίου γονιδιακής ωρίμανσης 1, συλλέχθηκαν από 6 παράκτιες περιοχές στο Αιγαίο και το Ιόνιο Πέλαγος (Εικόνα 2.1). Οι περιοχές αυτές παρουσιάζουν διαφορετικά γεωφυσικά χαρακτηριστικά και διαφορετικό βαθμό ανθρωπογενούς επιβάρυνσης. Η συλλογή δειγμάτων έγινε εντός ενός μηνός με κοινές ημερομηνίες και ώρες αλίευσης για τα δύο είδη ανά περιοχή. Περαιτέρω δεδομένα δειγματοληψίας παρέχονται στον [Πίνακα 2.1](#).

Η οικολογική κατάσταση των περιοχών δειγματοληψίας ποικίλει εξαιτίας των διαφορετικών πιέσεων, φυσικών και ανθρωπογενών, των οποίων είναι αποδέκτες. Η κατάταξη των πιέσεων που χρησιμοποιείται στην παρούσα μελέτη για κάθε τοποθεσία βασίζεται σε αποτελέσματα των [Simboura et al. \(2016\)](#) και [Pavlidou et al. \(2015\)](#), οι οποίοι χρησιμοποίησαν αναλυτικά, βιολογικά και περιβαλλοντικά δεδομένα προερχόμενα από το δίκτυο παρακολούθησης των παράκτιων Ελληνικών υδάτων βάση της Ευρωπαϊκής Οδηγίας Πλαίσιο για το Νερό (Water Framework Directive 2000/60). Για την αξιολόγηση των πιέσεων



Εικόνα 2.1. Περιοχές δειγματοληψίας.

**Πίνακας 2.1.** Δεδομένα δειγματοληψίας (μέση τιμή± τυπική απόκλιση; n = αριθμός δειγμάτων).

Τοποθεσίες	Γεωγραφικό Πλάτος	Γεωγραφικό Μήκος	Ημερομηνία δειγματοληψίας	Είδος	n	Βάρος (g) (υγρό)	Μήκος (mm)
Σαρωνικός Κόλπος (Ελευσίνα)	37°59'71.00"N	23°27'52.00"E	7/9/2013	<i>Sardina pilchardus</i>	15	9.5 ± 2.1	108.2 ± 7.7
				<i>Engraulis encrasicolus</i>	15	4.6 ± 2.0	91.3 ± 10.9
Θερμαϊκός Κόλπος	40°20'24.00"N	22°53'32.00"E	25/9/2013	<i>Sardina pilchardus</i>	15	10.3 ± 3.3	111.7 ± 10.4
				<i>Engraulis encrasicolus</i>	15	6.8 ± 0.8	107.5 ± 3.4
Στρυμονικός Κόλπος	40°41'66.00"N	23°53'25.00"E	22/9/2013	<i>Sardina pilchardus</i>	15	11.7 ± 3.6	117.1 ± 10.2
				<i>Engraulis encrasicolus</i>	15	7.3 ± 2.1	107.0 ± 9.8
Θρακικό Πέλαγος	40°37'39.00"N	25°44'24.00"E	16/9/2013	<i>Sardina pilchardus</i>	15	13.9 ± 2.5	120.1 ± 5.8
				<i>Engraulis encrasicolus</i>	15	8.2 ± 1.3	113.3 ± 5.2
Στενό Αρτεμισίου	39°03'55.00"N	23°08'86.00"E	1/10/2013	<i>Sardina pilchardus</i>	15	12.1 ± 3.1	121.5 ± 10.0
				<i>Engraulis encrasicolus</i>	15	5.5 ± 1.0	102.4 ± 4.9
Αμβρακικός Κόλπος	38°58'44.00"N	20°54'81.00"E	11/10/2013	<i>Sardina pilchardus</i>	15	12.1 ± 2.1	115.7 ± 7.3
				<i>Engraulis encrasicolus</i>	15	3.9 ± 0.6	87.1 ± 4.6

χρησιμοποίησαν τον Δείκτη Πίεσης (Pressure Index), όπως αυτός τροποποιήθηκε από την [Pavlidou et al. \(2015\)](#). Ο Δείκτης Πίεσης λαμβάνει υπόψη όλες τις κύριες ανθρωπογενείς πηγές επιβάρυνσης των παράκτιων υδάτων που καταγράφονται στο Ευρωπαϊκό Σύστημα Πληροφοριών για τα Ύδατα (Water Information System for Europe - WISE-SoE): ευτροφισμό, απόρριψη αποχετευτικών και βιομηχανικών λυμάτων - χημική ρύπανση, εμπλουτισμό με οργανικούς ρύπους λόγω γεωργικής δραστηριότητας, φυσικές και υδρομορφολογικές μεταβολές, βυθοκόρηση και απόρριψη των ιζημάτων, υδατοκαλλιέργεια και λιμενικές δραστηριότητες ([EEA, 2015](#); [Simboura et al., 2016](#)).



### 2.1.1. Θερμαϊκός Κόλπος

Το σύμπλεγμα υδροβιότοπων του Θερμαϊκού Κόλπου είναι ένα από τα πιο σημαντικά οικοσυστήματα στην Ελλάδα και περιλαμβάνεται τη Συνθήκη Ramsar (1971) για την προστασία της βιοποικιλότητας (Albanis et al., 1996). Ο Θερμαϊκός Κόλπος αποτελεί μια ημίκλειστη θαλάσσια περιοχή που επιβαρύνεται από ένα ευρύ φάσμα ανθρωπογενών δραστηριοτήτων: υδατοκαλλιέργειες, λιμενικές δραστηριότητες, απόρριψη αποχετευτικών, βιομηχανικών και γεωργικών λυμάτων, βυθοκόρηση και απόρριψη των ιζημάτων (Simboura et al., 2016; Pavlidou et al., 2015; Christophoridis et al., 2009). Το εσωτερικό του κόλπου επιβαρύνεται από το έντονα αστικό περιβάλλον της Θεσσαλονίκης (πληθυσμός άνω του 1.000.000) μία ιδιαίτερα ανεπτυγμένη βιομηχανική ζώνη και ένα από τα μεγαλύτερα εμπορικά λιμάνια στην Ελλάδα. Επίσης, ο κόλπος δέχεται αποχετευτικά και βιομηχανικά λύματα μέσω του ιδιαίτερα επιβαρυμένου Αξιού, γεωργικά λύματα που μεταφέρονται μέσω του Αλιάκμονα και αρκετών άλλων ποταμών και ρεμάτων (Pavlidou et al., 2015; Christophoridis et al., 2009; Skoulikidis, 2009).

Η συνολική πίεση που ασκείται στον Θερμαϊκό Κόλπο έχει αξιολογηθεί ως βαριά (heavy) στο εσωτερικό του κόλπου ή μέτρια (moderate) στο εξωτερικό του μέρος (Simboura et al., 2016; Pavlidou et al., 2015). Οι τιμές του Δείκτη Πίεσης (Pressure Index) των δραστηριοτήτων που επιβαρύνουν τον κόλπο ποικίλουν αναλόγως την περιοχή. Με βάση τις τιμές αυτές, κυριότερη πίεση στο εσωτερικό του Θερμαϊκού φαίνεται ότι ασκεί η απόθεση αποχετευτικών και βιομηχανικών λυμάτων ενώ εκτός του Κόλπου της Θεσσαλονίκης, από όπου έγινε και η δειγματοληψία γαύρου και σαρδέλας, κυριότερο ρόλο στην επιβάρυνση φαίνεται να έχουν τα γεωργικά λύματα, ο ευτροφισμός και οι υδατοκαλλιέργειες (Simboura et al., 2016; Pavlidou et al., 2015). Η συνολική οικολογική του κατάσταση (integrative status) του Θερμαϊκού Κόλπου έχει εκτιμηθεί ως μέτρια (moderate) (Simboura et al., 2016).

### 2.1.2. Αμβρακικός Κόλπος

Ο Αμβρακικός Κόλπος θεωρείται μια από τις πιο σημαντικές περιοχές του Δικτύου

NATURA 2000. Είναι ένας αβαθής ημίκλειστος κόλπος που συνδέεται με το Ιόνιο Πέλαγος μέσω ενός στενού διαύλου. Χαρακτηρίζεται από ένα σύνθετο σύστημα από λιμνοθάλασσες, βάλτους, έλη και εκτεταμένα δέλτα ποταμών (Βοβός, Κρικελιώτης, Άραχθος και Λούρος). Προστατεύεται από τις Συνθήκες Ramsar, Barcelona, Berne και Bonne και έχει ανακηρυχθεί Εθνικός Δρυμός (2008) (Tsangaris et al., 2010; Amvrakikos Management Body, 2006).

Οι πιέσεις που ασκούνται στον κόλπο προέρχονται κυρίως από την υδατοκαλλιέργεια, γεωργικές δραστηριότητες, ευτροφισμό, υδρομορφολογικούς παράγοντες και δευτερευόντως από απόρριψη αποχετευτικών και βιομηχανικών λυμάτων, σύμφωνα με τους σχετικούς Δείκτες Πίεσης (Simboura et al., 2016; Pavlidou et al., 2015). Σύμφωνα με τους Tsangaris et al. (2010) γεωργικά λύματα μεταφέρονται στον κόλπο μέσω των ποταμών Άραχθου και Λούρου. Η συνολική πίεση που ασκείται στον Αμβρακικό Κόλπο έχει αξιολογηθεί ως βαριά (heavy) (Pavlidou et al., 2015) ή υψηλή (high) (Simboura et al., 2016) ενώ η συνολική οικολογική κατάσταση (integrative status) του κόλπου έχει αξιολογηθεί ως φτωχή (poor) (Simboura et al., 2016).

### 2.1.3. Σαρωνικός Κόλπος

Ο Σαρωνικός Κόλπος αποτελεί ένα έντονα επιβαρυσμένο ημίκλειστο κόλπο ο οποίος βρίσκεται στην πιο ανεπτυγμένη αστικά περιοχή στην Ελλάδα (πληθυσμός άνω των 4.000.000). Είναι το θαλάσσιο σύνορο της Αθήνας και του Πειραιά, που αποτελεί ένα από τα μεγαλύτερα λιμάνια στη Μεσόγειο. Στη βόρεια πλευρά, στο εσωτερικό του Σαρωνικού βρίσκεται ο αβαθής Κόλπος της Ελευσίνας ο οποίος φιλοξενεί την βιομηχανική ζώνη της Αθήνας και περιλαμβάνει: ναυπηγεία, διυλιστήρια πετρελαίου, βιομηχανίες τροφίμων, τσιμέντου και κατασκευής καλωδίων, χαλυβουργεία, εργοστάσια ανακύκλωσης απορριμμάτων, χωματερές και στρατιωτικές εγκαταστάσεις. Μια μικρότερης κλίμακας βιομηχανική ζώνη βρίσκεται στα βορειοδυτικά του κόλπου και περιλαμβάνει ένα μεγάλο διυλιστήριο και άλλες βιομηχανίες. Επίσης, στο νησί της Ψυτάλλειας βρίσκονται οι Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Αστικών Αποβλήτων με ημερήσια παραγωγή επεξεργασμένων αποβλήτων περίπου 800.000 km<sup>3</sup>, τα οποία διοχετεύονται σε βάθος περίπου 65 m στον Σαρωνικό. Στις πιέσεις που επιβαρύνουν τον κόλπο συμπεριλαμβάνονται επίσης μαρίνες, τουριστικές εγκαταστάσεις, ιχθυοκαλλιέργειες, ευτροφισμός, βυθοκόρηση και απόρριψη

των ιζημάτων, απόρριψη επεξεργασμένων ή μη επεξεργασμένων λυμάτων μικρότερων πόλεων και παράνομη απόρριψη αποβλήτων σε πηγάδια. Οι περισσότερες από αυτές τις δραστηριότητες επιδρούν απευθείας στο θαλάσσιο περιβάλλον ενώ άλλες ρυπαίνουν το έδαφος και τους υπόγειους υδροφορείς επιδρώντας στο θαλάσσιο περιβάλλον μέσω απορροής (Paraskevopoulou et al., 2014; Pavlidou et al., 2015; Simboura et al., 2016).

Η συνολική πίεση που ασκείται στις περιοχές εντός του Σαρωνικού Κόλπου, έχει αξιολογηθεί ως μέτρια (moderate) ή υψηλή (high) σε κάποιες περιοχές και βαριά (heavy) στην Ψυτάλλεια και την Ελευσίνα (Pavlidou et al., 2015; Simboura et al., 2016). Οι τιμές του Δείκτη Πίεσης (Pressure Index) των δραστηριοτήτων που επιβαρύνουν τον Σαρωνικό Κόλπο ποικίλουν αναλόγως την περιοχή. Με βάση τις τιμές αυτές, κυριότερη πίεση στην Ψυτάλλεια και την Ελευσίνα, από όπου έγινε και η δειγματοληψία γαύρου και σαρδέλας, φαίνεται ότι ασκούν οι βιομηχανικές και λιμενικές δραστηριότητες αλλά και η απόθεση αποχετευτικών και γεωργικών λυμάτων (Simboura et al., 2016; Pavlidou et al., 2015). Η συνολική οικολογική κατάσταση (integrative status) του κόλπου έχει αξιολογηθεί ως μέτρια (moderate) (Simboura et al., 2016).

#### 2.1.4. Στρυμονικός Κόλπος

Ο Στρυμονικός Κόλπος είναι ένα αβαθές ημίκλειστο υδάτινο σώμα, προσκείμενο σε περιοχές γεωργικών και τουριστικών δραστηριοτήτων και θεωρείται ένα από τα πιο σημαντικά πεδία αναπαραγωγής και αλίευσης του Βορείου Αιγαίου για τα πελαγικά είδη όπως η σαρδέλα και ο γαύρος. Ο Στρυμονικός Κόλπος αποτελεί τον τελικό αποδέκτη των απορροών του ποταμού Στρυμόνα που μεταφέρει γεωργικά και αποχετευτικά λύματα και λύματα βιομηχανιών προσκείμενων στις όχθες του στην Ελλάδα και τη Βουλγαρία, καθώς και των απορροών του ποταμού Ρήχιου που μεταφέρει γεωργικά λύματα. Επίσης δέχεται έντονη επίδραση από εισροή υδάτων από τη Μαύρη Θάλασσα και από την θερινή εισροή Λεβαντινού Ενδιάμεσου Νερού (Sylaios et al., 2006; Stamatis et al., 2002; Skoulikidis, 2009).

Σύμφωνα με τους σχετικούς Δείκτες Πίεσης που έχουν εκτιμηθεί από την Simboura et al. (2016) τις κυριότερες αιτίες επιβάρυνσης του κόλπου αποτελούν οι γεωργικές δραστηριότητες και ο ευτροφισμός ενώ η συνολική πίεση που ασκείται έχει αξιολογηθεί ως

ελαφριά (slight) και η συνολική οικολογική κατάσταση (integrative status) του Στρυμονικού Κόλπου έχει αξιολογηθεί ως καλή (good) (Simboura et al., 2016).

### 2.1.5. Θρακικό Πέλαγος

Η δειγματοληψία γαύρου και σαρδέλας στο Θρακικό Πέλαγος έλαβε χώρα ανοιχτά της Αλεξανδρούπολης και των εκβολών του Έβρου. Το Θρακικό Πέλαγος λαμβάνει ποσότητες γλυκού νερού από αρκετούς ποταμούς των Βαλκανίων και μεγάλες ποσότητες υφάλμυρου νερού από τη Μαύρη Θάλασσα και τη Θάλασσα του Μαρμαρά μέσω του Στενού των Δαρδανελλίων (Zeri et al., 2000). Μελέτες έχουν δείξει ότι οι παραπάνω εισροές αποτελούν πηγές διαλυμένων μετάλλων (Zeri & Voutsinou-Taliadouri, 2003) με ιδιαίτερη τη συνεισφορά των απορροών του Έβρου σε βαρέα μέταλλα στις παράκτιες περιοχές (Boubonari et al., 2008). Ο Έβρος, αποτελεί έναν από τους πιο βαριά ρυπασμένους και ταυτόχρονα πιο πολύτιμους οικολογικά διασυνοριακούς ποταμούς στην Ανατολική Μεσόγειο και γύρω του έχει αναπτυχθεί μια από τις πιο σημαντικές αγροτικές περιοχές της βορείου Ελλάδας. Οι υδροβιότοποι που σχηματίζονται στο δέλτα των εκβολών του προστατεύονται από τη Συνθήκη Ramsar. Ο Έβρος επιβαρύνεται από βιομηχανική και εξορυκτική δραστηριότητα (κυρίως στη Βουλγαρία), αποχετευτικά λύματα (κυρίως από την Ανδριανούπολη) και ιδιαίτερα έντονη γεωργική δραστηριότητα (σε όλες τις περιοχές απορροής του) (Pitta et al., 2014; Skoulikidis, 2009; Boubonari et al., 2008). Σύμφωνα με την Simboura et al. (2016) πιέσεις στις παράκτιες περιοχές του Θρακικού Πέλαγους ασκούνται επιπλέον λόγω βυθοκόρησης, απόρριψης των ιζημάτων και λόγω υδατοκαλλιεργειών.

Σύμφωνα με τους σχετικούς Δείκτες Πίεσης που έχουν εκτιμηθεί από την Simboura et al. (2016) τις κυριότερες αιτίες επιβάρυνσης των παράκτιων περιοχών, κοντά στις οποίες πραγματοποιήθηκε η δειγματοληψία, αποτελούν ο ευτροφισμός, οι γεωργικές και οι βιομηχανικές δραστηριότητες ενώ η συνολική πίεση που ασκείται έχει αξιολογηθεί ως μέτρια (moderate). Η συνολική οικολογική κατάσταση (integrative status) του Θρακικού Πέλαγους δεν έχει αξιολογηθεί.

### 2.1.6. Στενό Αρτεμισίου

Στενό Αρτεμισίου ονομάζεται η θαλάσσια περιοχή ανάμεσα στη Β. Εύβοια και την ηπειρωτική Ελλάδα (Νομούς Μαγνησίας και Φθιώτιδας) και αποτελεί το μοναδικό κανάλι επικοινωνίας του Παγασητικού Κόλπου (βόρεια του Στενού) με το Αιγαίο Πέλαγος. Εντός των υδάτων του Στενού περιλαμβάνεται ο Δίαυλος Ωρεών. Η δειγματοληψία σαρδέλας και γαύρου πραγματοποιήθηκε λίγο πριν την είσοδο του Στενού στο Αιγαίο Πέλαγος, νοτιοανατολικά του Παγασητικού Κόλπου και ανατολικά του Διαύλου των Ωρεών, κρίνεται σκόπιμο λοιπόν να εξεταστούν τα χαρακτηριστικά των προαναφερθέντων περιοχών.

Ο Παγασητικός είναι ένας αβαθής ημίκλειστος κόλπος και επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από ανθρωπογενείς δραστηριότητες καθώς αποτελεί αποδέκτη αστικών λυμάτων, γεωργικών και βιομηχανικών αποβλήτων (μεταλλευτικής και ξυλουργικής βιομηχανίας, βιομηχανίας τροφίμων, τσιμέντου και συσκευασιών). Στο βόρειο τμήμα βρίσκεται το λιμάνι και η βιομηχανική πόλη του Βόλου με πληθυσμό πάνω από 100.000 κατοίκους καθώς και Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Αστικών Αποβλήτων. Επίσης, λόγω της αποξήρανσης της Λίμνης της Κάρλας και τη σύνδεση της με τον κόλπο μέσω σήραγγας, ρυπαντικά φορτία από τον Θεσσαλικό κάμπο μεταφέρονται εντός του κόλπου (Petihakis et al., 2012b; Tsangaris et al., 2013). Σύμφωνα με τους σχετικούς Δείκτες Πίεσης που έχουν εκτιμηθεί από την Simboura et al. (2016) και την Pavlidou et al. (2015) ο Παγασητικός Κόλπος στην περιοχή του Βόλου επιβαρύνεται κυρίως λόγω των βιομηχανικών και λιμενικών δραστηριοτήτων καθώς και λόγω των αποχετευτικών λυμάτων ενώ ο Δίαυλος Τρικερίου, μέσω του οποίου ο Παγασητικός Κόλπος συνδέεται με το Στενό Αρτεμισίου και το Αιγαίο Πέλαγος, επιβαρύνεται κυρίως από γεωργικές δραστηριότητες και υδατοκαλλιέργειες (Simboura et al., 2016). Η συνολική πίεση που ασκείται στην θαλάσσια περιοχή του Βόλου έχει αξιολογηθεί ως μέτρια (moderate) (Simboura et al., 2016) ή υψηλή (high) (Pavlidou et al., 2015) ενώ η συνολική πίεση που ασκείται στον υπόλοιπο Παγασητικό έχει αξιολογηθεί ως ελαφριά (slight) (Simboura et al., 2016). Η συνολική οικολογική κατάσταση (integrative status) του Παγασητικού έχει αξιολογηθεί ως καλή (good) (Simboura et al., 2016).

Στο Στενό του Αρτεμισίου, κατά μήκος της ακτογραμμής της Εύβοιας και της Φθιώτιδας δεν υπάρχουν μεγάλα πολεοδομικά συγκροτήματα ούτε σημαντικές βιομηχανικές εγκαταστάσεις. Στις περιοχές εδρεύουν μικρές κωμοπόλεις και παραθεριστικά θέρετρα, των

οποίων οι ανθρωπογενείς επιδράσεις (π.χ. αστικά λύματα) προς το θαλάσσιο περιβάλλον κρίνονται αμελητέα. Επιπλέον στις περιοχές αυτές δεν εκβάλλουν ποτάμια. Οι αλιευτικές δραστηριότητες είναι περιορισμένες. Στο Δίαυλο Ωρεών φαίνεται να επικρατούν παλινδρομικές κινήσεις των θαλασσιών μαζών κάτω από την επίδραση των παλιρροιακών δυνάμεων. Όμως δημιουργούνται κατά μεγάλα διαστήματα οι προϋποθέσεις για είσοδο ή έξοδο της μάζας των νερών από και προς το Αιγαίο πέλαγος (Rizos, 2004). Σύμφωνα με τους σχετικούς Δείκτες Πίεσης που έχουν εκτιμηθεί από την Simboura et al. (2016) οι μόνες πιέσεις που ασκούνται στον Δίαυλο Ωρεών είναι λόγω γεωργικών δραστηριοτήτων και υδατοκαλλιεργειών ενώ η συνολική πίεση που ασκείται έχει αξιολογηθεί ως ελαφριά (slight) και η συνολική οικολογική κατάσταση (integrative status) του Δίαυλου Ωρεών έχει αξιολογηθεί ως καλή (good) (Simboura et al., 2016). Η συνολική οικολογική κατάσταση (integrative status) στην περιοχή δειγματοληψίας, ανατολικά του Διαύλου Ωρεών και νοτιοανατολικά του Παγασητικού Κόλπου, δεν έχει αξιολογηθεί.

## 2.2. ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΨΑΡΙΩΝ

Τα ψάρια που αλιεύτηκαν από τις παραπάνω περιοχές (15 ανά είδος και περιοχή), αμέσως μετά τη συλλογή τους θανατώθηκαν σε πάγο τηρώντας τους δεοντολογικούς κανόνες και μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο. Καταγράφηκε το συνολικό μήκος και βάρος του σώματος για κάθε δείγμα (Πίνακας 2.1.) και αποθηκεύτηκαν σε συσκευασίες zip bags στους  $-20^{\circ}\text{C}$ .

Όλα τα ψάρια λυοφιλώθηκαν (λυοφιλοποιητής Telstar Cryodos) σε θερμοκρασία  $-30^{\circ}\text{C}$  έως  $-50^{\circ}\text{C}$  υπό κενό για 2 ημέρες με τη χρήση αντλίας αέρα Varian DS 102. Έπειτα αποθηκεύτηκαν σε ξηρό περιβάλλον. Τα ψάρια ανά είδος και περιοχή διαχωρίστηκαν σε 3 μικτά δείγματα σύμφωνα με το βάρος τους (μικρότερα, μεσαίου μεγέθους, μεγαλύτερα). Για κάθε περιοχή δημιουργήθηκαν 3 μικτά δείγματα γαύρου και 3 μικτά δείγματα σαρδέλας (composites). Για κάθε μικτό δείγμα χρησιμοποιήθηκαν 5 ψάρια τα οποία αναμίχθηκαν μέσω κοινής ομογενοποίησης έως ότου έγιναν σκόνη (ομογενοποιητής Grindomix GM200 Retsch). Ακολουθήθηκαν οι απαραίτητες διαδικασίες ώστε να μην υπάρχει επιμόλυνση μεταξύ των δειγμάτων (cross contamination). Όλες οι χημικές αναλύσεις (προσδιορισμός μετάλλων, υγρασίας, τέφρας, λιπών, πρωτεϊνών) έγιναν εις τριπλούν σε κάθε μικτό δείγμα

παρέχοντας με αυτόν τον τρόπο 9 δείγματα (ρέπλικες) ανά είδος και περιοχή για τον προσδιορισμό κάθε παραμέτρου.

Πρέπει να σημειωθεί ότι ολόκληρο το βρώσιμο μέρος από κάθε ψάρι (δέρμα, σάρκα και οστά εκτός του κεφαλιού και της ουράς) συμπεριλήφθηκε στην ομογενοποίηση. Καθώς η σαρδέλα και ο γαύρος αποτελούν είδη που καταναλώνονται ολόκληρα κρίθηκε σκόπιμο να αναλυθούν επίσης ολόκληρα αφού χρησιμοποιήθηκαν για την εκτίμηση επικινδυνότητας για τους καταναλωτές. Ανάλογη μεθοδολογία που περιλαμβάνει ανάλυση ομογενοποιημένων βρώσιμων μερών έχει εφαρμοστεί (Falco et al., 2006; Nadal et al., 2008; Perugini et al., 2009; Copat et al., 2014; Zotos & Vouzanidou, 2012) ή έχει προταθεί ως αναγκαία στην βιβλιογραφία (Galitsopoulou, 2014) όταν διεξάγεται εκτίμηση επικινδυνότητας για τους καταναλωτές.

### 2.3. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΨΑΡΙΩΝ

Οι συγκεντρώσεις μετάλλων και στοιχείων (Li, Na, Mg, P, Ca, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Mo, Pd, Cd, Cs, Ba, Hg, Tl, Pb, U) προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας μια τροποποίηση της μεθόδου USEPA 3052 (1996) με χρήση όξινης χώνευσης με μικροκύματα που είναι κατάλληλη για δείγματα που περιέχουν πυριτικές και οργανικές μήτρες σύμφωνα με τους Kalantzi et al. (2013) και Kalantzi et al. (2016). Σε δοχεία από Teflon τοποθετήθηκαν  $0,2506 \pm 0,0006$  g δείγματος και προστέθηκαν 5 ml πυκνού  $\text{HNO}_3$ . Αρχικά, πραγματοποιήθηκε προ-χώνευση. Τα δοχεία τοποθετήθηκαν σε αμμόλουτρο (Combiplac Selecta) για μία ώρα σε θερμοκρασία περίπου  $120^\circ\text{C}$ . Έπειτα προστέθηκαν 2ml  $\text{H}_2\text{O}_2$ , τα δοχεία σφραγίσθηκαν και μεταφέρθηκαν σε κλειστό σύστημα μικροκυμάτων υψηλής πίεσης (3000, Anton Paar, Austria) όπου χωνεύτηκαν για 75min σε θερμοκρασία που κυμάνθηκε από  $146^\circ\text{C}$  έως  $189^\circ\text{C}$ . Μετά τη χώνευση έγινε αραίωση των δειγμάτων με υπερκάρθαρο νερό σε ογκομετρικές φιάλες των 50ml. Τα δείγματα αποθηκεύτηκαν σε φιαλίδια πολυπροπυλενίου στους  $4^\circ\text{C}$ .

Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων και στοιχείων στα χωνευμένα δείγματα μετρήθηκαν με τη χρήση Φασματομετρίας Μάζας – Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometer, ICP–MS NexION 300xx, PerkinElmer, Shelton, CT,



U.S.) σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφεται από την [USEPA 6020A \(2007\)](#). Ο βέλτιστος συντελεστής αραίωσης που επιλέχθηκε ήταν x600. Κάθε δείγμα μετρήθηκε εις τριπλούν. Σε κάθε δείγμα και πρότυπο αναφοράς προστέθηκε εσωτερικό πρότυπο που περιείχε Ίνδιο (In) και Βισμούθιο (Bi) ( $10 \mu\text{g L}^{-1}$  ή ppb). Το όργανο βαθμονομήθηκε χρησιμοποιώντας καμπύλη αναφοράς έξι σημείων που προετοιμάστηκε με αραίωση πιστοποιημένων πρωτογενών προτύπων διαλυμάτων σε 2% διάλυμα  $\text{HNO}_3$  υψηλής καθαρότητας. Μετά από κάθε 10 δείγματα αναλυόταν ένα πρότυπο. Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων και των στοιχείων εκφράστηκαν σε υγρό βάρος. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη χώνευση, τα τυφλά δείγματα και τα πρότυπα της καμπύλης βαθμονόμησης ήταν αναλυτικού βαθμού. Όλα τα εργαστηριακά σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν είχαν προηγουμένως παραμείνει σε 10%  $\text{HNO}_3$  για 48 ώρες.

Ένα τυφλό δείγμα και ένα δείγμα που περιείχε ένα διεθνές πιστοποιημένο υλικό αναφοράς (Certified Reference Material- CRM) χωνεύονταν μαζί με κάθε 6 δείγματα για τον έλεγχο της ποιότητας των δεδομένων. Τα CRMs που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το DORM-4 (πρωτεΐνη ψαριού), το LUTS-1 (ήπατοπάγκρεας αστακού) πιστοποιημένα από το Εθνικό Συμβούλιο Έρευνας του Καναδά (National Research Council of Canada) και το BCR-668 (ιστός μυδιού) πιστοποιημένο από το Κοινό Κέντρο Έρευνας της Ευρωπαϊκής Επιτροπής (Joint Research Centre of European Commission). Ο μέσος όρος της ανάκτησης όλων των μετάλλων και στοιχείων του DORM-4 ήταν  $97.7 \pm 14.0 \%$  ( $n=7$ ), του LUTS-1 ήταν  $97.0 \pm 15.3 \%$  ( $n=6$ ) και του BCR-668 ήταν  $104.8 \pm 11.7 \%$  ( $n=6$ ). 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: 0,02 (Li), 67,02 (Na), 3,77 (Mg), 22,51 (P), 66,61 (Ca), 0,03 (V), 0,17 (Mn), 14,11 (Fe), 0,007 (Co), 0,05 (Ni), 2,68 (Cu), 7,53 (Zn), 0,005 (Ga), 0,05 (As), 0,09 (Se), 0,008 (Rb), 0,16 (Sr), 0,006 (Mo), 0,001 (Pd), 0,003 (Cd), 0,006 (Cs), 0,15 (Ba), 0,004 (Hg), 0,001 (Tl), 0,17 (Pb) 0,002 (U) mg/kg ξηρό βάρος.



## 2.4. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΣΕ ΥΓΡΑΣΙΑ, ΤΕΦΡΑ, ΠΡΩΤΕΪΝΕΣ ΚΑΙ ΛΙΠΟΣ

### 2.4.1. Προσδιορισμός υγρασίας

Χρησιμοποιήθηκαν πορσελάνινα σκεύη τα οποία αρχικά ξηράνθηκαν (Κλίβανος ξήρανσης Termarks Series TS 8000) στους 90°C για μία ώρα ώστε να απομακρυνθεί η περιεχόμενη υγρασία και έπειτα ζυγίστηκαν (Ζυγαριά ακριβείας KERN ABJ 220-4M). Ο προσδιορισμός της συνολικής υγρασίας των ψαριών έγινε ζυγίζοντας περίπου 0,1 g δείγματος πριν και μετά από ξήρανση στους 90°C για περίπου 4 ώρες (έως ότου το βάρος παραμείνει σταθερό ή αρχίσει να αυξάνεται). Η συνολική υγρασία στο δείγμα υπολογίστηκε από τον τύπο:

$$\text{Υγρασία (\%)} = \left[ \frac{(B-A) - (\Gamma-A)}{(B-A)} \right] \times 100$$

όπου: A =βάρος πορσελάνης, B = βάρος πορσελάνης μαζί με το υγρό δείγμα, Γ = βάρος πορσελάνης μαζί με το ξηρό δείγμα (AOAC, 1990). Ο προσδιορισμός της υπολειπόμενης υγρασίας στα λυοφιλωμένα δείγματα έγινε αναλόγως και η υπολειπόμενη αυτή υγρασία χρησιμοποιήθηκε για τις μετατροπές όλων των υπολογιζόμενων συγκεντρώσεων (μετάλλων, τέφρας, λίπους, πρωτεϊνών) σε υγρό βάρος, αφού όλες οι συγκεντρώσεις προσδιορίστηκαν σε λυοφιλωμένα δείγματα.

### 2.4.2. Προσδιορισμός τέφρας

Χρησιμοποιήθηκαν πορσελάνινα σκεύη τα οποία ξηράνθηκαν και ζυγίστηκαν όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 2.4.1. Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε τέφρα έγινε ζυγίζοντας περίπου 0,7 g δείγματος πριν και μετά από την αποτέφρωση τους στους 700°C για 7 ώρες (Κλίβανος Heraeus D-6450 Hanau M110, Heraeus Instruments). Η περιεκτικότητα σε τέφρα υπολογίστηκε από τον τύπο:

$$\text{Τέφρα (\%)} = \left[ \frac{(\Gamma-A)}{(B-A)} \right] \times 100$$

όπου: A =βάρος πορσελάνης, B = βάρος πορσελάνης μαζί με το δείγμα, Γ = βάρος πορσελάνης μαζί με την τέφρα (AOAC, 1990).

### 2.4.3. Προσδιορισμός πρωτεϊνών

Η περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες προσδιορίστηκε σύμφωνα με την μέθοδο καύσης Dumas με αναλυτή αζώτου (Nitrogen Analyzer: Leco Model FP-528). Η βαθμονόμηση του αναλυτή αζώτου έγινε χρησιμοποιώντας άλευρο σόγιας με γνωστό ποσοστό αζώτου. Στη συνέχεια, χρησιμοποιήθηκαν περίπου 0,1g από κάθε δείγμα ψαριών τα οποία κάηκαν σε θερμοκρασίες 700°C - 1.000°C με την είσοδο καθαρού οξυγόνου. Το υπολογιζόμενο από τον αναλυτή ποσοστό αζώτου σε κάθε δείγμα μετατράπηκε σε ποσοστό πρωτεϊνών πολλαπλασιάζοντας με συντελεστή 6,25 καθώς η περιεκτικότητα των περισσότερων πρωτεϊνών σε άζωτο είναι περίπου 16% ( $100 / 16 = 6,25$ ) (Chang, 2010).

### 2.4.4. Προσδιορισμός λίπους

Τα λιπίδια απομονώθηκαν χρησιμοποιώντας μια τροποποίηση της μεθόδου εκχύλισης των Folch et al. (1957). Ζυγίστηκαν  $0,512 \pm 0,003$  g δείγματος σε σωλήνες φυγοκέντρησης Falcon και προστέθηκαν 0,05 ml απεσταγμένου νερού και 10,2 ml (=  $0,512$  g δείγματος X 20) μίγματος διαλυτών εκχύλισης χλωροφορμίου/μεθανόλης με αναλογία 2:1 και 0,01% αντιοξειδωτικό BHT (Βουτυλοϋδροξυτολουόλιο). Έγινε ανάδευση σε αναδευτήρα δονητικής ανάδευσης (Vortex Heidolph Reax top) και το μίγμα αφέθηκε στους 4°C για 1 ώρα ώστε να επιτευχθεί η εκχύλιση. Για την ανάκτηση της υγρής φάσης, στην οποία περιέχονταν τα λιπίδια, ακολούθησε διήθηση με τη χρήση αντλίας (Diaphragm Vacuum Pump, Vacuubrand GmbH + CO KG) σε φιάλη διήθησης Buchner με φίλτρο Whatman Νούμερο 1 (διαμέτρου 90 mm, 11 μm διάμετρος πόρου). Το ακατέργαστο εκχύλισμα (crude extract) περιείχε το σύνολο των λιπιδίων αλλά και μη λιπιδικές επιμολύνσεις (non-lipid contaminants).

Για την απομάκρυνση των μη λιπιδικών επιμολύνσεων ακολούθησε προσθήκη 0,4 v/v υδατικού διαλύματος 0,017% w/v  $Cl_2Mg$ , ώστε να δημιουργηθούν 2 φάσεις. Στην επάνω υδατική φάση βρίσκονται οι μη λιπιδικές επιμολύνσεις και στην κάτω οργανική φάση (χλωροφόρμιο) τα λιπίδια. Ο πλήρης διαχωρισμός των δυο φάσεων επιτεύχθηκε με φυγοκέντρηση για 10 λεπτά στα 2.000 rpm (Φυγόκετρος Megafuge 1.0, Heraeus Instruments / Germany). Για να διασφαλιστεί ότι το σύνολο των λιπιδίων απομακρύνθηκε από την πάνω φάση και βρίσκεται στην κάτω, μετά τη φυγοκέντρηση προστέθηκε με πιπέτα

Pasteur διάλυμα χλωροφορμίου-μεθανόλης-νερού (σε αναλογία ίδια με την πάνω υδατική φάση: 3:48:47 v/v/v) έως ότου η πάνω φάση έγινε σχεδόν διαφανής. Αφού αφαιρέθηκε το μεγαλύτερο μέρος της με πιπέτα Pasteur, ακολούθησαν διαδοχικές πλύσεις: προσθήκη και απομάκρυνση μικρών ποσοτήτων διαλύματος χλωροφορμίου-μεθανόλης-νερού (αναλογία 3:48:47 v/v/v) ώστε να επιτευχθεί η αναγκαία ακριβής απομάκρυνση της πάνω φάσης.

Για την απομόνωση των λιπιδίων έγινε εξάτμιση της κάτω οργανικής φάσης σε περιστροφικό εξατμιστήρα (Heidolph LABOROTA 4000 με ενσωματωμένο ψύκτη Julabo F32) στους 40°C και 30rpm. Κατά την εισαγωγή της κάτω φάσης στις φλάσκες του περιστροφικού εξατμιστήρα πραγματοποιήθηκε ξανά διήθηση χρησιμοποιώντας φίλτρο Whatman νούμερο 4 (Διαμέτρου 125 mm, 20-25 μm διάμετρος πόρου) σε γυάλινο χωνί. Μετά το πέρας της εξάτμισης οι φλάσκες πέρασαν από ροή αερίου αζώτου (έως ότου το βάρος παρέμεινε σταθερό ή άρχισε να αυξάνεται) και ζυγίστηκαν. Το λίπος υπολογίστηκε από τον τύπο:

$$\text{Λίπος (\%)} = [(Γ-B) / A] \times 100$$

όπου: A =βάρος δείγματος, B = βάρος άδειας φιάσκας, Γ = βάρος φιάσκας μαζί με το λίπος.

Όλες οι συγκεντρώσεις (λίπος, τέφρα, πρωτεΐνες) εκφράστηκαν σε υγρό βάρος.

## 2.5. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΘΑΛΑΣΣΙΝΟΥ ΝΕΡΟΥ

Για να εξεταστεί η συγκέντρωση μετάλλων σε δείγματα θαλασσινού νερού από τις υπό μελέτη περιοχές, χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα από το δίκτυο παρακολούθησης των παράκτιων Ελληνικών υδάτων βάση της Ευρωπαϊκής Οδηγίας Πλαίσιο για το Νερό: Water Framework Directive 2000/60/EC (WFD). (Υπεύθυνη μετρήσεων: Χριστίνα Ζέρη, Κύρια Ερευνήτρια στο Ινστιτούτο Ωκεανογραφίας του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε.).

Κατά τα έτη 2012-2015, συλλέχθηκαν 124 δείγματα θαλασσινού νερού από τις υπό μελέτη περιοχές. Η δειγματοληψία έγινε σε βάθη από 2 έως 96 μέτρα και κάλυψε ένα δίκτυο 2 έως 6 σταθμών από κάθε τοποθεσία. Τα δείγματα όγκου 200mL καταψύχθηκαν και ακολούθως διηθήθηκαν σε περιβάλλον υψηλής καθαρότητας (Cleanroom). Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των μετάλλων Cd, Co, Cu, Ni, Pb και Zn έγινε προσυγκέντρωση των δειγμάτων με χρήση της ιοντοανταλλακτικής ρητίνης Toyopearl AF

Chelate 650M σύμφωνα με την μέθοδο που περιγράφουν οι [Willie et al. \(1998\)](#) και [Milne et al. \(2010\)](#). Η ανάκτηση των μετάλλων από την ρητίνη έγινε με  $\text{HNO}_3$  1M. Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων προσδιορίστηκαν με χρήση οργάνου ICP-MS (Thermo-X Series II). Τα σχετικά πρωτόκολλα αναφέρονται αναλυτικά στην μελέτη των [Simboura et al. \(2015\)](#).

## 2.6. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Στις περιπτώσεις των μετάλλων και στοιχείων όπου το 50% των δειγμάτων είχε συγκεντρώσεις υψηλότερες από το όριο ανίχνευσης (LOD), όσες συγκεντρώσεις ήταν χαμηλότερες από τα όρια ανίχνευσης (LOD) αντικαταστάθηκαν με  $0.5 \cdot \text{LOD}$ . Στις περιπτώσεις όπου πάνω από 50% των δειγμάτων είχε συγκεντρώσεις χαμηλότερες από το όριο ανίχνευσης (LOD), τα στοιχεία εξαιρέθηκαν από την ανάλυση ([USEPA, 1991](#)).

### 2.6.1. Διερεύνηση επίδρασης του περιβάλλοντος

Με σκοπό να διερευνηθεί κατά πόσο οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στους ιστούς του κάθε είδους διαφέρουν στατιστικά σημαντικά μεταξύ των διαφορετικών περιοχών διεξάχθηκε η ακόλουθη ανάλυση.

Αρχικά, για να ληφθεί μια γενική εικόνα της κατανομής των μετάλλων και στοιχείων μεταξύ των υπό μελέτη περιοχών έγινε ανάλυση πολυδιάστατης κλιμάκωσης (non metric multi-dimensional scaling ordination, nMDS) με χρήση Ευκλείδειας απόστασης στα μετασχηματισμένα  $\log(x+1)$  δεδομένα των συγκεντρώσεων των στοιχείων ([Clarke & Warwick, 1994](#)), αρχικά λαμβάνοντας υπόψη και τα δύο είδη ψαριών και στη συνέχεια εξετάζοντας το γαύρο και τη σαρδέλα χωριστά.

Έπειτα, η σημασία των διαφορών των συνολικών συγκεντρώσεων των μετάλλων μεταξύ των υπό μελέτη περιοχών ελέγχθηκε χρησιμοποιώντας ανάλυση ομοιοτήτων (Analysis of Similarities, ANOSIM) στις μήτρες Ευκλείδειας απόστασης. Η ανάλυση έγινε λαμβάνοντας αρχικά υπόψη και τα δύο είδη και στη συνέχεια εξετάζοντας το γαύρο και τη σαρδέλα χωριστά. Πραγματοποιήθηκαν συγκρίσεις για κάθε δυνατό συνδυασμό ζεύγους περιοχών. Οι αναλύσεις nMDS και ANOSIM έγιναν με το λογισμικό πακέτο PRIMER v.6 (Plymouth Marine Laboratory, Natural Environmental Research council, UK) ([Clarke & Warwick, 1994](#)).

Τέλος, ο μη-παραμετρικός έλεγχος Kruskal-Wallis χρησιμοποιήθηκε για την ανίχνευση σημαντικών στατιστικά διαφορών μεταξύ των υπό μελέτη περιοχών στις συγκεντρώσεις του κάθε μετάλλου και στοιχείου χωριστά, στους ιστούς του κάθε είδους. Ανάλογος έλεγχος πραγματοποιήθηκε και για το θαλασσινό νερό. Ελέγχθηκε επίσης η πιθανή ύπαρξη σημαντικών διαφορών μεταξύ των περιοχών στην σύσταση των ιστών (υγρασία, τέφρα, λίπος, πρωτεΐνες) και το μέγεθος (βάρος, μήκος) κάθε είδους ψαριών. Οι αναλύσεις αυτές έγιναν με το λογισμικό πακέτο STATISTICA v.8.0 (StatSoft Inc.)

### **2.6.2. Διερεύνηση συσχέτισης με μετρήσεις στο θαλασσινό νερό**

Με σκοπό να διερευνηθεί πιθανή συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων των μετάλλων στους ιστούς των ψαριών και των συγκεντρώσεων των αντίστοιχων μετάλλων στο θαλασσινό νερό, έγινε χρήση των μητρών συσχέτισης Spearman με το λογισμικό πακέτο STATISTICA v.8.0 (StatSoft Inc. 2007).

Αρχικά, για κάθε ένα από τα μέταλλα Co, Ni, Cu, Zn, Cd και Pb συγκρίθηκαν οι συγκεντρώσεις μεταξύ των υπό μελέτη περιοχών τόσο στο κάθε είδος ψαριών όσο και στο θαλασσινό νερό, ώστε να διερευνηθεί εάν οι περιοχές που παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις στο νερό, συμπίπτουν με τις αντίστοιχες περιοχές στα υπό μελέτη είδη ψαριών για το κάθε μέταλλο. Στη συνέχεια, οι μήτρες συσχέτισης Spearman χρησιμοποιήθηκαν για την διερεύνηση πιθανής συσχέτισης της συγκέντρωσης κάθε μετάλλου στο θαλασσινό νερό με την συγκέντρωση του αντίστοιχου μετάλλου σε κάθε ένα από τα εξεταζόμενα είδη, λαμβάνοντας υπόψη όλες τις περιοχές.

### **2.6.3. Διερεύνηση επίδρασης του είδους των ψαριών**

Αρχικά, για να ληφθεί μια γενική εικόνα της κατανομής των μετάλλων και στοιχείων στη σαρδέλα και το γαύρο στην κάθε περιοχή έγινε ανάλυση πολυδιάστατης κλιμάκωσης (non metric multi-dimensional scaling ordination, nMDS) με χρήση Ευκλείδειας απόστασης στα μετασχηματισμένα  $\log(x+1)$  δεδομένα των συγκεντρώσεων των στοιχείων (Clarke & Warwick, 1994). Έπειτα, η σημασία πιθανών διαφορών των συνολικών συγκεντρώσεων των μετάλλων μεταξύ των δύο ειδών ψαριών σε κάθε περιοχή καθώς και πιθανών διαφορών

τους στην περιεχόμενη υγρασία, τέφρα, λίπος και πρωτεΐνες, ελέγχθηκε χρησιμοποιώντας ανάλυση ομοιοτήτων (Analysis of Similarities, ANOSIM) στις μήτρες Ευκλείδειας απόστασης. Οι αναλύσεις nMDS και ANOSIM έγιναν με το λογισμικό πακέτο PRIMER v.6 (Plymouth Marine Laboratory, Natural Environmental Research council, UK) (Clarke & Warwick, 1994).

Τέλος, η παραμετρική μονόδρομη Ανάλυση Διασποράς (Parametric one-way analysis of variance, ANOVA) χρησιμοποιήθηκε για την ανίχνευση σημαντικών διαφορών μεταξύ των δύο ειδών τόσο στις συγκεντρώσεις του κάθε μετάλλου και στοιχείου χωριστά, όσο και στην περιεχόμενη υγρασία, τέφρα, λίπος, πρωτεΐνες και το μέγεθος (βάρος, μήκος). Ακολούθησαν συγκρίσεις ζευγών βάσει του ελέγχου Tukey HSD. Για τον έλεγχο της κανονικότητας και της ομοιογένειας της διασποράς χρησιμοποιήθηκαν οι έλεγχοι Kolmogorov – Smirnov και Levene αντίστοιχα και έγιναν οι απαραίτητοι μετασχηματισμοί όπου ήταν απαραίτητο. Όταν, παρά το μετασχηματισμό των δεδομένων, οι προϋποθέσεις χρήσης της ANOVA δεν υπήρχαν, χρησιμοποιήθηκε ο μη-παραμετρικός έλεγχος Kruskal-Wallis. Οι αναλύσεις αυτές έγιναν με το λογισμικό πακέτο STATISTICA v.8.0 (StatSoft Inc.)

#### **2.6.4. Διερεύνηση επίδρασης της σύστασης και του μεγέθους**

Οι μήτρες συσχέτισης Spearman χρησιμοποιήθηκαν για την διερεύνηση πιθανής συσχέτισης της συγκέντρωσης κάθε μετάλλου στους ιστούς με την περιεχόμενη υγρασία, τέφρα, λίπος, πρωτεΐνες και το μέγεθος (βάρος, μήκος). Σαρδέλες και γαύροι εξετάστηκαν από κοινού και χωριστά λαμβάνοντας υπόψη το σύνολο των περιοχών.

### **2.7. ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΚΙΝΔΥΝΩΝ ΚΑΙ ΟΦΕΛΩΝ ΣΤΗΝ ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΓΕΙΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ ΣΑΡΔΕΛΑΣ ΚΑΙ ΓΑΥΡΟΥ**

Για την εκτίμηση κινδύνων και οφελών εξετάστηκαν οι ακόλουθες παράμετροι.

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

Οι μέσες συγκεντρώσεις των Pb, Cd, Hg, Cu, Zn, Ni, As, Se, Ba και Fe ανά είδος και περιοχή συγκρίθηκαν με πρότυπα ασφαλείας (safety standards), επιτρεπόμενα, δηλαδή,

όρια ασφαλείας για βρώσιμους ιστούς ψαριών τα οποία έχουν θεσμοθετηθεί από διάφορες διεθνείς ή εθνικές αρχές. Τα πρότυπα ασφαλείας που χρησιμοποιήθηκαν είναι ([Cardinal et al., 2011](#); [European Union, 2008a](#); [Fallah et al., 2011](#); [Percin et al., 2011](#); [Santerre et al., 2001](#); [Zhang et al., 2007](#), [Kalantzi et al., 2013](#)):

- |                           |                           |
|---------------------------|---------------------------|
| ➤ 0,30 mg/kg ww για το Pb | ➤ 1,0 mg/kg ww για το Ni  |
| ➤ 0,05 mg/kg ww για το Cd | ➤ 1,3 mg/kg ww για το As  |
| ➤ 0,5 mg/kg ww για το Hg  | ➤ 6,8 mg/kg ww για το Se  |
| ➤ 30 mg/kg ww για το Cu   | ➤ 95 mg/kg ww για το Ba   |
| ➤ 30 mg/kg ww για το Zn   | ➤ 10,2 mg/kg ww για το Fe |

### 2.7.2. 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, V, Fe, Co, Ni, Mo, Cd, Ba, Cu, Zn, As, Se, Sr, Hg, Pb, U υπολογίστηκε σύμφωνα με την εξίσωση ([Onsanit et al., 2010](#); [Yang et al., 2013](#); [Kalantzi et al., 2013](#); [Copat et al., 2014](#)):

$$\text{EDI} = [ C \times \text{AvC} ] / \text{bw}$$

όπου C ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  ψαριού ww-υγρό βάρος) είναι η μέση συγκέντρωση κάθε μετάλλου και στοιχείου στο βρώσιμο μέρος των ψαριών (στα υπό μελέτη είδη: συνολικά σάρκα, δέρμα και οστά), 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 68,68 g/d και το μέσο σωματικό βάρος ενήλικα του γενικού πληθυσμού ίσο με 70 kg ([FAO, 2005-2012](#)).

Οι τιμές της Εκτιμώμενης Ημερήσιας Πρόσληψης (EDI) που υπολογίστηκαν για κάθε στοιχείο ανά είδος και περιοχή συγκρίθηκαν με Δόσεις Αναφοράς (Reference Doses - RfD) οι οποίες έχουν θεσμοθετηθεί από την [USEPA \(2014\)](#). 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, 2012](#)). Οι Δόσεις Αναφοράς (RfD) βάσει των οποίων έγινε η σύγκριση με την Εκτιμώμενη Ημερήσια Πρόσληψη (EDI) είναι ([USEPA, 2014](#)):

- |                            |                             |
|----------------------------|-----------------------------|
| ➤ 2,0 µg/kg bw/d για το Li | ➤ 5,0 µg/kg bw/d για το Se  |
| ➤ 5,0 µg/kg bw/d για το V  | ➤ 600 µg/kg bw/d για το Sr  |
| ➤ 700 µg/kg bw/d για το Fe | ➤ 5,0 µg/kg bw/d για το Mo  |
| ➤ 0,3 µg/kg bw/d για το Co | ➤ 1,0 µg/kg bw/d για το Cd  |
| ➤ 20 µg/kg bw/d για το Ni  | ➤ 200 µg/kg bw/d για το Ba  |
| ➤ 40 µg/kg bw/d για το Cu  | ➤ 0,1 µg/kg bw/d για το Hg  |
| ➤ 300 µg/kg bw/d για το Zn | ➤ 3,57 µg/kg bw/d για το Pb |
| ➤ 0,3 µg/kg bw/d για το As | ➤ 3 µg/kg bw/d για το U.    |

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

Η Μέγιστη Ασφαλής Κατανάλωση (Maximum Safe Consumption - MSC<sub>A</sub>, 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, V, Fe, Co, Ni, Mo, Cd, Ba, Cu, Zn, As, Se, Sr, Hg, Pb, U) λαμβάνοντας υπόψη την εν δυνάμει τοξικότητα τους σύμφωνα με την εξίσωση ([Metian et al., 2013](#); [Kalantzi et al., 2016](#)):

$$MSC_A = [bw \times RfD] / [C \times 1000]$$

όπου C (µg/kg ψαριού ww-υγρό βάρος) είναι η μέση συγκέντρωση του μετάλλου ανά περιοχή και είδος ψαριού, bw (kg) είναι το μέσο σωματικό βάρος ενήλικα του γενικού πληθυσμού ίσο με 70 kg ([FAO, 2005-2012](#)) και RfD η Δόση Αναφοράς του μετάλλου.

### 2.7.4. Λόγος επικινδυνότητας (Hazard Quotient)

Ο Λόγος Επικινδυνότητας (Hazard Quotient – HQ, αδιάστατος) υπολογίστηκε ανά είδος ψαριού και περιοχή για τα Li, V, Fe, Co, Ni, Mo, Cd, Ba, Cu, Zn, As, 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 – THQ) στα δείγματα ψαριών ανά είδος και περιοχή, αθροίζοντας τους Λόγους Επικινδυνότητας HQ των περιεχόμενων μετάλλων (Vieira et al., 2011; Copat et al., 2013; Storelli, & Barone, 2013; Kalogeropoulos et al., 2012; Onsanit et al., 2010; Yang et al., 2013; Kalantzi et al., 2016).

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

Ο Δείκτης Μεταλλικής Ρύπανσης (Metal Pollution Index - MPI,  $\mu\text{g/g ww}$ ) αποτελεί μία ένδειξη της συνολικής ρύπανσης ενός ψαριού, λόγω των περιεχόμενων σε αυτό μετάλλων και στοιχείων, και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέσο σύγκρισης διαφορετικών ειδών ή περιοχών. Όσο υψηλότερος είναι ο Δείκτης Μεταλλικής Ρύπανσης MPI τόσο μεγαλύτερη μπορεί να θεωρηθεί η ρύπανση στην περιοχή (Rodriguez-Barroso et al., 2009). Ο Δείκτης Μεταλλικής Ρύπανσης MPI υπολογίστηκε ανά είδος και περιοχή από την εξίσωση:

$$\text{MPI} = (C_1 \times C_2 \dots \times C_n)^{1/n}$$

Όπου  $C_i$  είναι η συγκέντρωση του στοιχείου ή μετάλλου  $i$  στο δείγμα (χρησιμοποιήθηκαν μέσες τιμές ανά είδος και περιοχή) και  $n$  είναι ο αριθμός των στοιχείων και μετάλλων. (Usero et al., 2005; Ibrahim & El-Regal, 2014; Kalantzi et al., 2016). Ο Δείκτης Μεταλλικής Ρύπανσης MPI χρησιμοποιήθηκε για να γίνει σύγκριση μεταξύ των ειδών (σαρδέλας και γαύρου) ανά περιοχή και σύγκριση μεταξύ των περιοχών ανά είδος. Σε κάθε περίπτωση λήφθηκε υπόψη το σύνολο των εξεταζόμενων μετάλλων και στοιχείων (Li, Na, Mg, P, Ca, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Mo, Pd, Cd, Cs, Ba, Hg, Tl, Pb, U).

#### 2.7.6. Επικινδυνότητα Καρκινογένεσης λόγω Αρσενικού (As carcinogenic risk)

Το ανόργανο αρσενικό θεωρείται ότι μπορεί να προκαλέσει καρκινογένεση (Onsanit et al., 2010; FSA, 2009; Afonso 2013). 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 (2012) 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 (Vieira et al., 2011; Copat et al., 2013; Nadal et al., 2008; Kalantzi et al., 2016).

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 3% του συνολικού αρσενικού είναι πιθανό να βρίσκεται σε τοξική ανόργανη μορφή (NSW FA, 2010; FSA, 2004; Copat et al., 2013; Cava-Montesinos et al., 2005).

### 2.7.7. 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 είδος ψαριού και περιοχή σύμφωνα με την εξίσωση:

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

Όπου ( Se / Hg ) είναι το μοριακό κλάσμα σεληνίου/υδραργύρου και ( Hg / Se ) το μοριακό κλάσμα υδραργύρου/σεληνίου (Olmedo, Hernandez et al., 2013; Copat et al., 2014; Kalantzi et al., 2016; Kaneko & Ralston, 2007).

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.

### 2.7.8. Διατροφική αξία

Για την εκτίμηση της διατροφικής αξίας των ψαριών οι μέσες συγκεντρώσεις, ανά είδος και περιοχή, των στοιχείων που θεωρούνται απαραίτητα για την καλή υγεία συγκρίθηκαν με ελάχιστες διατροφικές απαιτήσεις που πρέπει να καλύπτονται για κάθε ένα από αυτά τα στοιχεία (Olmedo, Hernandez et al., 2013; Kalantzi et al., 2013). 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, 2008b). Οι τιμές Συνιστώμενης Ημερήσιας Πρόσληψης που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

- |                            |                              |
|----------------------------|------------------------------|
| ➤ 375 mg / 100 g για το Mg | ➤ 1 mg / 100 g για το Cu     |
| ➤ 700 mg / 100 g για το P  | ➤ 10 mg / 100 g για το Zn    |
| ➤ 800 mg / 100 g για το Ca | ➤ 0,055 mg / 100 g για το Se |
| ➤ 14 mg / 100 g για το Fe  | ➤ 0,05 mg / 100 g για το Mo  |

### 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Οι μέσες συγκεντρώσεις και οι τυπικές αποκλίσεις των μετάλλων στους βρώσιμους ιστούς σαρδέλας και γαύρου (δέρμα, σάρκα και οστά) ανά περιοχή καθώς και η σύστασή τους σε υγρασία, τέφρα, πρωτεΐνες και λίπος παρουσιάζονται στον [Πίνακα 3.1](#). Οι μέσες συγκεντρώσεις των μετάλλων που μετρήθηκαν σε δείγματα θαλασσινού νερού παρέχονται στην [Εικόνα 3.1](#).

#### 3.1. ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΣΤΗ ΒΙΟΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΣΤΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΙΣΤΩΝ ΚΑΘΟΡΙΖΟΜΕΝΕΣ ΑΠΟ ΤΟ ΕΙΔΟΣ ΤΩΝ ΨΑΡΙΩΝ

Οι διαφορές ανάμεσα στα δύο είδη αρχικά εξετάστηκαν όσον αφορά τη συνολική συσσώρευση μετάλλων στους ιστούς τους και τη συνολική τους σύσταση και έπειτα εξετάζοντας κάθε στοιχείο και κάθε παράμετρο της σύστασης (υγρασία, τέφρα, πρωτεΐνες, λίπος) χωριστά.

##### 3.1.1. Διαφοροποίηση της συνολικής συγκέντρωσης μετάλλων και της συνολικής σύστασης σε υγρασία, τέφρα, πρωτεΐνες και λίπος ανάμεσα στα δύο είδη

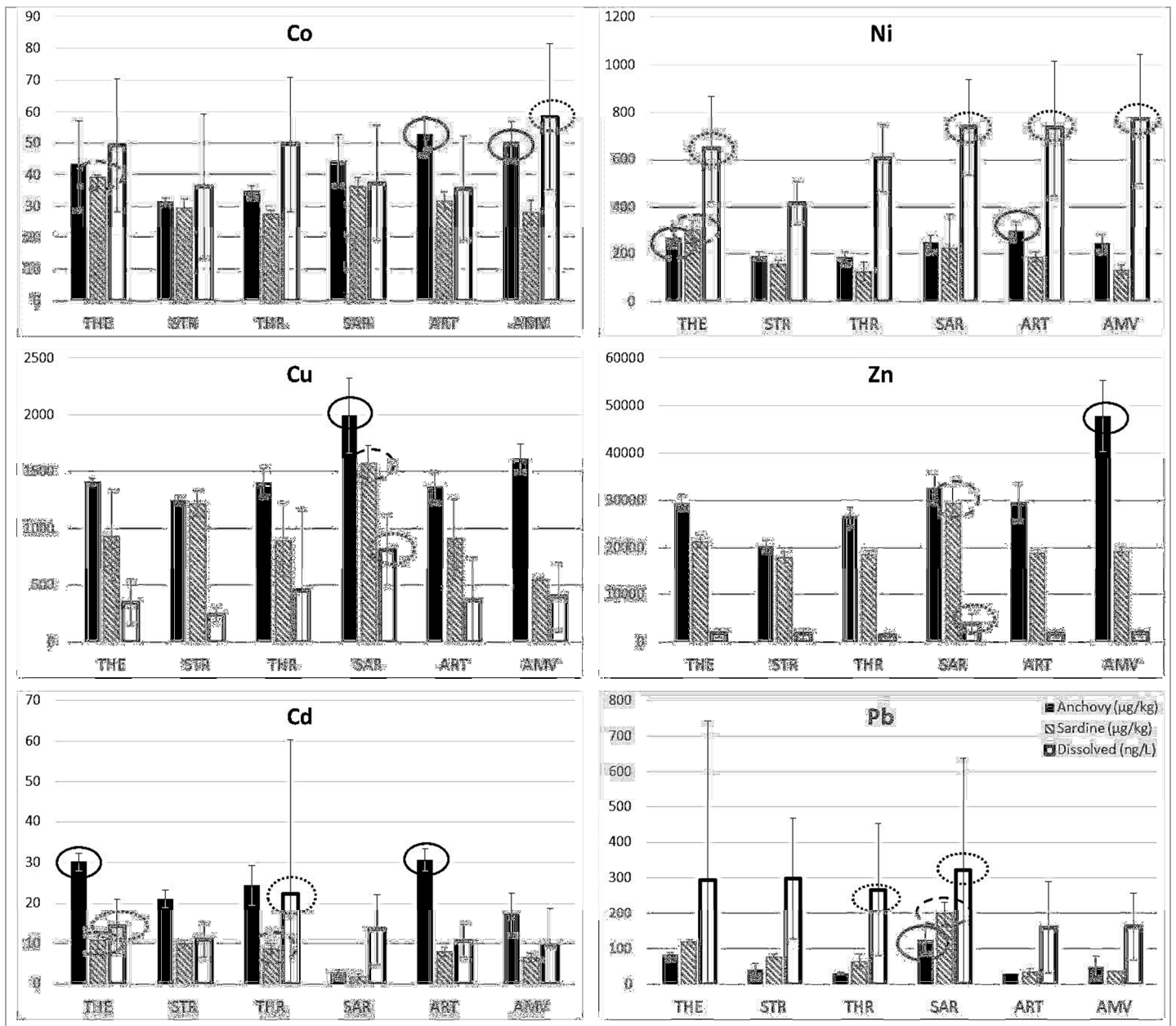
Αρχικά, η κατανομή των μετάλλων και στοιχείων μεταξύ των δύο ειδών διερευνήθηκε στην κάθε περιοχή με απεικόνιση nMDS (ανάλυση πολυδιάστατης κλιμάκωσης). Σε μια απεικόνιση nMDS τα σημεία που ταξινομούνται σε κοντινές θέσεις αντιστοιχούν σε παρόμοιες τιμές της εξεταζόμενης μεταβλητής ενώ σημεία σε αρκετά μακρινές θέσεις αντιστοιχούν σε αρκετά διαφορετικές τιμές της εξεταζόμενης μεταβλητής (στην περίπτωση αυτή των συγκεντρώσεων όλων των μετάλλων). Όπως μπορεί να παρατηρηθεί στην [Εικόνα 3.2](#), σε όλες τις υπό μελέτη περιοχές οι συγκεντρώσεις των μετάλλων και στοιχείων στα δύο είδη ταξινομούνται χωριστά δίνοντας μια εικόνα έντονης διαφοροποίησης των δύο ειδών.

Τα παραπάνω αποτελέσματα υποστηρίζονται περαιτέρω από την ανάλυση ομοιοτήτων ANOSIM ([Πίνακας 3.2](#)) όπου στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,005$ ) βρέθηκαν ανάμεσα στη σαρδέλα και το γαύρο σε όλες τις εξεταζόμενες περιοχές, και όσον αφορά τις συνολικές

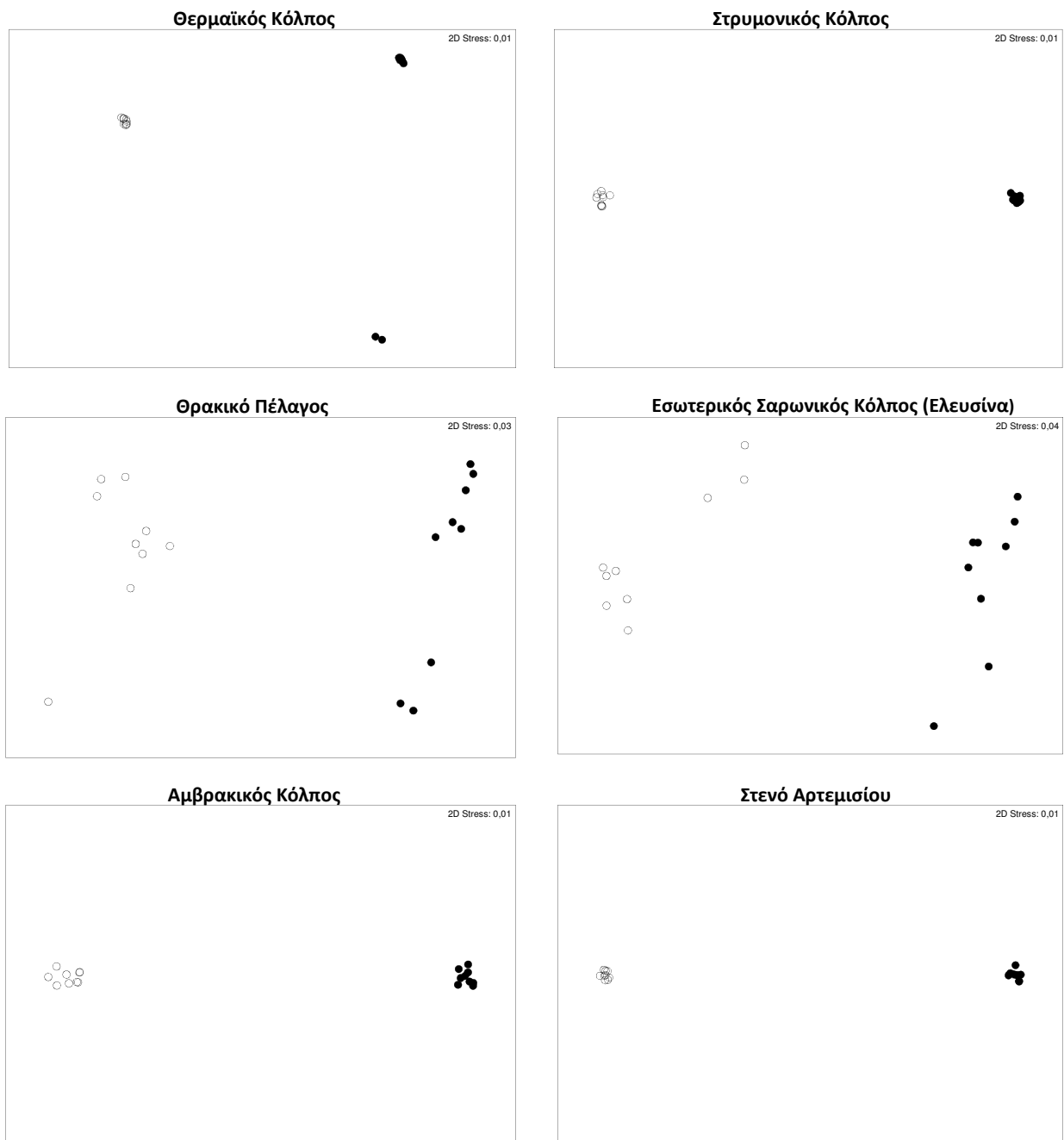
**Πίνακας 3.1.** Μέσες συγκεντρώσεις (σε υγρό βάρος) μετάλλων και στοιχείων στους βρώσιμους ιστούς σαρδέλας και γαύρου ανά περιοχή (n=15) και η σύστασή τους σε υγρασία, τέφρα, πρωτεΐνες και λίπος (*bdl*: κάτω από το όριο ανίχνευσης (below detection limit); SD: τυπική απόκλιση (standard deviation)).

Είδη	Na	P	Ca	Mg	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Li	V	Ni	Se	Ba	Co	Ga	Mo	Pd	Cd	Cs	Hg	Tl	Pb	U	Πρωτεΐν.	Λίπος	Υγρασία	Τέφρα	
	g/kg				mg/kg												μg/kg										%				
Σαρδέλα	THE	1,7	9,7	6,1	0,63	4,4	23	0,9	21	4,5	1,0	13,6	0,27	0,33	0,30	0,79	0,64	39	48	29	0,3	10,8	20	26	8,3	118	3,3	26,1	6,6	64,8	3,4
	SD	0,3	0,4	0,5	0,03	0,4	2	0,4	1	0,3	0,0	0,9	0,02	0,16	0,04	0,07	0,20	3	3	3	0,1	2,3	1	6	3,1	8	0,5	1,1	1,7	1,6	0,1
	STR	2,1	8,6	4,4	0,61	2,4	19	1,2	18	4,4	1,0	9,7	0,12	0,14	0,16	0,95	0,26	30	38	13	<i>bdl</i>	10,1	24	18	6,5	76	2,9	25,0	5,9	67,3	2,9
	SD	0,2	0,2	0,2	0,03	0,2	2	0,1	1	0,2	0,1	0,7	0,00	0,01	0,01	0,04	0,10	1	1	1		0,8	2	2	0,5	7	0,3	0,6	1,1	0,8	0,1
	THR	2,0	7,2	4,2	0,60	2,6	19	0,9	19	4,4	0,9	8,5	0,12	0,16	0,13	0,93	0,30	28	35	9	<i>bdl</i>	8,8	24	27	7,4	65	3,1	22,4	8,8	65,3	2,9
	SD	0,3	0,8	0,6	0,05	0,5	1	0,3	1	0,3	0,1	2,8	0,02	0,01	0,04	0,05	0,06	1	5	1		1,3	1	3	1,2	20	0,3	1,5	1,8	1,2	0,2
	SAR	2,3	8,6	4,8	0,66	2,3	27	1,6	29	16,7	1,1	6,9	0,08	0,08	0,22	1,16	0,18	36	40	23	0,7	1,9	23	59	1,8	201	2,6	27,6	5,4	64,4	2,8
	SD	0,1	0,6	0,4	0,04	0,3	3	0,2	3	0,6	0,1	0,3	0,01	0,01	0,15	0,08	0,02	3	3	10	0,8	0,8	1	6	0,2	32	0,3	1,7	1,1	2,2	0,5
	ART	1,9	6,9	4,2	0,59	2,3	22	0,9	19	6,3	0,8	8,1	0,19	0,15	0,19	0,77	0,42	32	34	24	0,4	8,0	24	37	2,1	<i>bdl</i>	3,0	22,5	7,0	68,3	2,7
	SD	0,2	0,4	0,4	0,04	0,2	1	0,3	1	0,4	0,0	0,8	0,04	0,03	0,02	0,04	0,10	3	1	3	0,3	1,1	1	4	0,2		0,4	0,5	1,5	1,6	0,1
AMV	1,0	6,2	3,8	0,46	2,6	14	<i>bdl</i>	19	7,4	0,7	5,0	0,12	0,09	0,13	0,49	0,16	28	30	34	<i>bdl</i>	6,6	16	37	0,9	<i>bdl</i>	2,4	21,6	8,8	60,7	2,2	
SD	0,1	0,3	0,4	0,01	0,1	3		1	0,6	0,0	0,3	0,01	0,01	0,02	0,07	0,04	4	2	3		1,1	1	9	0,1		0,3	0,2	0,5	0,7	0,1	
Γαύρος	THE	2,2	9,6	5,1	0,74	4,8	22	1,4	29	4,8	1,2	12,5	0,28	1,88	0,27	0,49	0,88	43	44	21	0,4	30,2	17	63	6,7	82	4,1	29,4	1,9	65,8	3,2
	SD	0,1	0,5	0,4	0,03	1,0	2	0,0	2	0,2	0,0	0,8	0,03	0,27	0,03	0,02	0,11	14	2	2	0,3	2,1	0	18	1,6	8	0,3	0,6	0,2	0,6	0,2
	STR	3,8	7,3	3,6	0,72	2,5	19	1,2	20	4,2	1,0	9,2	0,14	0,36	0,19	0,50	0,52	31	34	17	0,3	21,2	13	34	9,7	<i>bdl</i>	2,9	25,1	2,1	70,1	2,7
	SD	0,8	0,4	0,2	0,02	0,2	1	0,0	1	0,3	0,0	1,9	0,02	0,03	0,02	0,04	0,09	1	1	4	0,2	2,2	1	11	1,6		0,3	0,1	0,1	0,3	0,1
	THR	2,2	8,3	4,3	0,70	3,1	24	1,4	27	4,6	1,1	9,3	0,14	0,42	0,19	0,51	0,34	35	39	13	<i>bdl</i>	24,5	16	47	10,8	<i>bdl</i>	2,7	27,7	1,7	67,6	2,9
	SD	0,2	0,6	0,4	0,04	0,6	2	0,1	2	0,1	0,1	1,1	0,02	0,05	0,02	0,03	0,06	2	3	3		4,9	0	12	0,9		0,3	1,8	0,1	2,0	0,2
	SAR	4,1	10,4	5,5	0,96	4,5	26	2,0	32	26,9	1,4	12,7	0,11	0,12	0,25	0,87	0,79	44	48	27	0,3	2,7	18	96	<i>bdl</i>	124	3,6	33,2	1,9	59,3	3,9
	SD	0,3	1,0	0,5	0,09	0,7	3	0,3	3	2,6	0,1	2,2	0,01	0,01	0,03	0,10	0,33	8	4	6	0,2	0,9	1	17		36	0,4	3,5	0,1	3,3	0,4
	ART	4,3	7,0	4,6	0,83	4,1	23	1,4	29	6,3	0,8	13,0	0,24	0,42	0,30	0,57	0,74	53	34	29	0,3	30,7	10	73	1,4	<i>bdl</i>	3,5	25,4	1,8	70,3	2,9
	SD	0,0	0,4	0,5	0,04	0,7	2	0,1	4	0,2	0,0	1,4	0,02	0,05	0,04	0,03	0,06	6	2	3	0,2	2,8	0	13	0,2		0,3	0,7	0,1	0,7	0,1
AMV	3,6	9,1	5,8	0,89	5,1	31	1,6	48	9,3	1,1	12,2	0,20	0,17	0,24	0,64	0,29	50	44	43	0,5	17,2	13	74	0,7	<i>bdl</i>	3,7	30,4	3,1	61,4	3,6	
SD	0,4	0,6	0,7	0,05	0,5	8	0,1	7	1,2	0,0	1,6	0,03	0,01	0,04	0,03	0,07	7	3	4	0,3	5,4	1	15	0,3		0,6	0,6	0,1	0,4	0,2	

Θερμαϊκός Κόλπος (THE); Στριμονικός Κόλπος (STR); Θρακικό Πέλαγος (THR); Εσωτερικός Σαρωνικός Κόλπος- Ελευσίνα (SAR); Στενό Αρτεμισίου (ART); Αμβρακικός Κόλπος (AMV).



**Εικόνα 3.1.** Συγκεντρώσεις μετάλλων στο θαλασσινό νερό και στους ιστούς γαύρου και σαρδέλας. Σύγκριση των εξεταζόμενων περιοχών. Με κυκλική σήμανση (— Γαύρος; - - Σαρδέλα; ... Θαλασσινό νερό) έχουν σημειωθεί, σύμφωνα με τα αποτελέσματα του μη-παραμετρικού ελέγχου Kruskal-Wallis, οι στατιστικά σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις μεταξύ των περιοχών όσον αφορά το κάθε είδος ψαριών και το θαλασσινό νερό. (Θερμαϊκός Κόλπος (THE); Στρυμονικός Κόλπος (STR); Θρακικό Πέλαγος (THR); Εσωτερικός Σαρωνικός Κόλπος- Ελευσίνα (SAR); Στενό Αρτεμισίου (ART); Αμβρακικός Κόλπος (AMV)).



**Εικόνα 3.2.** Απεικόνιση nMDS (ανάλυση πολυδιάστατης κλιμάκωσης) της κατανομής των συγκεντρώσεων μετάλλων και στοιχείων των δύο ειδών στην κάθε περιοχή. Οι συγκεντρώσεις μετάλλων και στοιχείων στους ιστούς σαρδέλας συμβολίζονται με (●) και αντίστοιχα γαύρου με (○).

**Πίνακας 3.2.** Αποτελέσματα ανάλυσης ANOSIM για τις διαφορές μεταξύ σαρδέλας και γαύρου όσον αφορά τη συνολική συγκέντρωση μετάλλων και στοιχείων στους ιστούς τους και τη σύσταση τους σε υγρασία, τέφρα, λίπος και πρωτεΐνες σε κάθε περιοχή.

	Συγκεντρώσεις μετάλλων και στοιχείων		Σύσταση σε υγρασία, τέφρα, λίπος και πρωτεΐνες	
	Συνολικό R	p	Συνολικό R	P
Όλες οι περιοχές	0,418	***	0,955	***
Θερμαϊκός Κόλπος	0,966	***	1,000	***
Στρυμονικός Κόλπος	1,000	***	0,996	***
Θρακικό Πέλαγος	0,999	***	1,000	***
Εσωτερικός Σαρωνικός Κόλπος (Ελευσίνα)	0,997	***	0,931	***
Στενό Αρτεμισίου	1,000	***	1,000	***
Αμβρακικός Κόλπος	1,000	***	1,000	***

\*\*\*:  $p < 0,005$

συγκεντρώσεις μετάλλων και στοιχείων και όσον αφορά τη συνολική σύσταση σε υγρασία τέφρα, πρωτεΐνες και λίπος. 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. Οι υψηλές τιμές R (0,931-1,000) που βρέθηκαν υποδεικνύουν έντονη διαφοροποίηση των ειδών όσον αφορά την συνολική συσσώρευση μετάλλων και στοιχείων στους ιστούς τους αλλά και τη σύσταση τους σε υγρασία, τέφρα, πρωτεΐνες και λίπος σε κάθε εξεταζόμενη περιοχή.

### 3.1.2. Διαφοροποίηση της συγκέντρωσης κάθε μετάλλου, στοιχείου και παραμέτρου της σύστασης των ιστών ανάμεσα στα δύο είδη

Η διαφοροποίηση των δύο ειδών διερευνήθηκε περαιτέρω με την χρήση ANOVA ή Kruskal-Wallis. Κάθε στοιχείο ή μέταλλο και κάθε παράμετρος της σύστασης και του μεγέθους εξετάστηκαν χωριστά. Τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3. ( $p < 0,05$ ,  $p < 0,01$ ,  $p < 0,005$ ).



Το βάρος, το μήκος και η σύσταση σε λίπος ήταν σε όλες τις εξεταζόμενες περιοχές στατιστικά σημαντικά υψηλότερα στην σαρδέλα ενώ αντίθετα στο γαύρο βρέθηκε στατιστικά σημαντικά υψηλότερη η σύσταση σε πρωτεΐνες, σε υγρασία και σε τέφρα σε 5, 4 και 3 από τις 6 εξεταζόμενες περιοχές αντίστοιχα. Δεν υπήρχαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στη σύσταση σε πρωτεΐνες μόνο σε μία περιοχή. Η υγρασία βρέθηκε στατιστικά σημαντικά υψηλότερη στη σαρδέλα μόνο σε 1 από τις 6 περιοχές και σε 1 από τις 6 περιοχές δεν υπήρχαν στατιστικά σημαντικές διαφορές. Η σύσταση σε τέφρα, βρέθηκε στατιστικά σημαντικά υψηλότερη στη σαρδέλα μόνο σε 1 από τις 6 περιοχές και σε 2 από τις 6 περιοχές δεν υπήρχαν στατιστικά σημαντικές διαφορές.

Στην πλειονότητα των εξεταζόμενων μετάλλων και στοιχείων (23 από τα 26) παρατηρήθηκε σαφής τάση μεγαλύτερης συσσώρευσης στο ένα από τα δύο είδη ψαριών.

Τα περισσότερα από τα εξεταζόμενα μέταλλα και στοιχεία (20 από τα 26) παρουσίασαν τάση μεγαλύτερης συσσώρευσης στο γαύρο. Συγκεκριμένα, οι συγκεντρώσεις των Hg, Cd, Mg, V ήταν στατιστικά σημαντικά υψηλότερες στο γαύρο σε όλες τις περιοχές. Οι συγκεντρώσεις των Cu, Zn, Ni, Li, Na, Ba ήταν στατιστικά σημαντικά υψηλότερες στο γαύρο σε 5 από τις 6 περιοχές (σε 1 στις 6 περιοχές δεν υπήρχαν στατιστικά σημαντικές διαφορές), η συγκέντρωση του Co ήταν υψηλότερη σε όλες τις περιοχές και στατιστικά σημαντικά υψηλότερη σε 4 από τις 6 περιοχές, οι συγκεντρώσεις των As και Mn ήταν στατιστικά σημαντικά υψηλότερες σε 3 από τις 6 περιοχές (στις υπόλοιπες 3 περιοχές δεν υπήρχαν στατιστικά σημαντικές διαφορές αλλά οι συγκεντρώσεις ήταν σχεδόν σε όλες υψηλότερες στο γαύρο), η συγκέντρωση του Fe ήταν στατιστικά σημαντικά υψηλότερη σε 2 από τις 6 περιοχές στο γαύρο (δεν υπήρχαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στις υπόλοιπες 4 περιοχές) και η συγκέντρωση του Pd ήταν στατιστικά σημαντικά υψηλότερη στο γαύρο σε 1 από τις 6 περιοχές ενώ στις υπόλοιπες 5 δεν υπήρχαν στατιστικά σημαντικές διαφορές. Οι συγκεντρώσεις των U, Rb, Mo, Sr, P ήταν στατιστικά σημαντικά υψηλότερες στο γαύρο σε 3 ή 4 από τις 6 περιοχές, στις υπόλοιπες δεν υπήρχαν στατιστικά σημαντικές διαφορές και μόνο σε 1 από τις 6 περιοχές βρέθηκαν στατιστικά σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις στην σαρδέλα στη κάθε περίπτωση.

Μόνο για 3 από τα 26 εξεταζόμενα στοιχεία και μέταλλα βρέθηκαν συγκεντρώσεις στατιστικά σημαντικά υψηλότερες στην σαρδέλα σε όλες ή στην πλειονότητα των περιοχών

**Πίνακας 3.3.** Αποτελέσματα ANOVA και Kruskal-Wallis (πλάγια γραφή) για τις διαφορές μεταξύ σαρδέλας και γαύρου σε κάθε περιοχή όσον αφορά τη συγκέντρωση κάθε στοιχείου στους ιστούς τους, τη σύστασή τους και το μέγεθός τους. Στοιχεία με μη στατιστικά σημαντικές διαφορές παραλείπονται.

	THE		STR		THR		SAR		ART		AMV		
	ρ		P		P		ρ		ρ		P		
<b>Γ&gt;Σ</b>	πρωτεΐν.	***	υγρασία	***	πρωτεΐν.	***	πρωτεΐν.	***	πρωτεΐν.	***	πρωτεΐν.	***	
					υγρασία	*	τέφρα	***	υγρασία	*	υγρασία	*	
									τέφρα	*	τέφρα	***	
Hg	***	Hg	**	Hg	***	Hg	***	Hg	***	Hg	***	Hg	***
Cd	***	Cd	***	Cd	***	Cd	*	Cd	***	Cd	***	Cd	***
Mg	***	Mg	***	Mg	***	Mg	***	Mg	***	Mg	***	Mg	***
V	***	V	***	V	***	V	***	V	***	V	***	V	***
Cu	*	Zn	***	Cu	***	Cu	***	Cu	***	Cu	***	Cu	***
Zn	***	Ni	***	Zn	***	Ni	*	Zn	***	Zn	***	Zn	***
Ba	**	Li	**	Ni	***	Li	***	Ni	***	Ni	***	Ni	***
Na	***	Ba	***	Li	***	Ba	***	Li	*	Li	***	Li	***
As	*	Na	***	Co	***	Na	***	Ba	***	Ba	***	Ba	***
U	***	Co	***	Fe	***	As	***	Na	***	Na	***	Na	***
Rb	***	Mo	**	Mo	***	Mn	***	Co	***	Co	***	Co	***
		Tl	***	Rb	***	U	***	Mn	***	As	***	As	***
		Pd	*	P	**	Rb	***	U	*	Mn	***	Mn	***
				Tl	***	Sr	***	Mo	***	Fe	***	Fe	***
						P	***	Sr	***	U	***	U	***
						Ca	*			Mo	***	Mo	***
						Ga	***			Rb	***	Rb	***
										Sr	***	Sr	***
										P	***	P	***
										Ca	***	Ca	***
										Ga	***	Ga	***
										Se	***	Se	***
<b>Σ&gt;Γ</b>	βάρος	***	βάρος	***	βάρος	***	βάρος	***	βάρος	***	βάρος	***	
	λίπος	***	μήκος	*	μήκος	**	μήκος	***	μήκος	***	μήκος	***	
			λίπος	***	λίπος	***	λίπος	**	λίπος	***	λίπος	***	
			τέφρα	***			υγρασία	*					
Pb	***	Pb	***	Pb	***	Pb	***	Pb	*	Cs	***	Cs	***
Cs	***	Cs	***	Cs	***	Cs	***	Cs	***	Cs	***	Cs	***
Se	***	Se	***	Se	***	Se	***	Se	***	Se	***	Se	***
Ca	***	Ca	***	U	**	Tl	***	Rb	***	Rb	***	Rb	***
Ga	*	Ga	***					Tl	***	Tl	***	Tl	***
Sr	*	P	***										
Mo	***												

Γ: Γαύρος; Σ: Σαρδέλα; \*, ρ < 0,05; \*\*, ρ < 0,01; \*\*\*, ρ < 0,005; Θερμαϊκός Κόλπος (THE); Στριμμονικός Κόλπος (STR); Θρακικό Πέλαγος (THR); Εσωτερικός Σαρωνικός Κόλπος-Ελευσίνα (SAR); Στενό Αρτεμισίου (ART); Αμβρακικός Κόλπος (AMV)

Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση του Cs ήταν στατιστικά σημαντικά υψηλότερη στη σαρδέλα σε όλες τις περιοχές και των Pb και Se σε 5 από τις 6 περιοχές (σε 1 από τις 6 περιοχές δεν υπήρχαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ή η συγκέντρωση ήταν στατιστικά σημαντικά υψηλότερη στο γαύρο αντίστοιχα).

Τέλος, για 3 από τα 26 εξεταζόμενα στοιχεία και μέταλλα δεν υπήρχε σαφής τάση μεγαλύτερης συσσώρευσης στο ένα από τα δύο είδη ψαριών. Συγκεκριμένα, οι συγκεντρώσεις των Ca, Ga, Tl ήταν στατιστικά σημαντικά υψηλότερες σε 2 από τις 6 περιοχές στο γαύρο, σε 2 στη σαρδέλα και σε 2 από τις 6 περιοχές δεν υπήρχαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ανάμεσα στα δύο είδη.

### **3.2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ ΙΣΤΩΝ ΚΑΙ ΤΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΣΤΗ ΒΙΟΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ**

Για την διερεύνηση πιθανής συσχέτισης της συγκέντρωσης μετάλλων με την σύσταση (υγρασία, τέφρα, λίπος, πρωτεΐνες) και το μέγεθος (βάρος, μήκος) χρησιμοποιήθηκαν οι μήτρες συσχέτισης Spearman. Σε μια ανάλυση Spearman, τιμές του συντελεστή συσχέτισης  $r = 1$  υποδηλώνουν τέλεια θετική συσχέτιση ενώ τιμές  $r = -1$  τέλεια αρνητική συσχέτιση. Για να ληφθεί μια γενική εικόνα της σχέσης των συγκεντρώσεων των μετάλλων με την σύσταση (υγρασία, τέφρα, λίπος, πρωτεΐνες) και το μέγεθος (βάρος, μήκος) των ψαριών, τα δύο είδη ψαριών (σαρδέλες και γαύροι) εξετάστηκαν από κοινού λαμβάνοντας υπόψη το σύνολο των περιοχών (Πίνακας 3.4.). Έπειτα, για να ληφθεί μια πιο ακριβής εικόνα ανά είδος, σαρδέλες και γαύροι εξετάστηκαν χωριστά. (Πίνακας 3.5.).

#### **3.2.1. Επίδραση της υγρασίας των ιστών στην βιοσυσσώρευση μετάλλων**

Όταν τα δύο είδη ψαριών εξετάζονται από κοινού δεν διαφαίνεται κάποια συγκεκριμένη τάση συσχέτισης με την υγρασία, καθώς τα μισά περίπου από τα εξεταζόμενα μέταλλα και στοιχεία (12 από τα 26) δεν παρουσίασαν στατιστικά σημαντική συσχέτιση και περίπου τα άλλα μισά (10 από τα 26) παρουσίασαν αρνητική συσχέτιση ( $p < 0,05$ ; Πίνακας 3.4.).

Η εικόνα γίνεται πιο ξεκάθαρη όταν κάθε είδος εξετάζεται χωριστά. Στο γαύρο,

παρουσιάζεται μια σαφής τάση αρνητικής συσχέτισης της συσσώρευσης μετάλλων με την περιεχόμενη υγρασία: 18 από τα 26 στοιχεία (Mg, P, Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Mo, Cs, Hg, Pb, U) παρουσίασαν αρνητική συσχέτιση, μόνο 3 θετική (V, Cd, Tl) και σε 5 στοιχεία δεν παρουσιάστηκε στατιστικά σημαντική συσχέτιση με την υγρασία (Πίνακας 3.5.). Στη σαρδέλα αντίθετα κυριαρχεί μια τάση μη συσχέτισης της συσσώρευσης μετάλλων με την περιεχόμενη υγρασία: 17 από τα 26 στοιχεία και μέταλλα δεν έχουν στατιστικά σημαντική συσχέτιση με την υγρασία, 2 μόνο έχουν αρνητική (As, Mo) και 7 θετική (Na, Mg, V, Sr, Cs, Ba, Tl) ( $p < 0,05$ ; Πίνακας 3.5.).

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω, η επίδραση της υγρασίας των ιστών στη βιοσυσσώρευση κάθε μέταλλου και στοιχείου, διαφαίνεται να καθορίζεται από το εξεταζόμενο είδος ψαριών.

### 3.2.2. Επίδραση της σύστασης σε τέφρα στην βιοσυσσώρευση μετάλλων

Είτε τα δύο είδη μελετώνται από κοινού, είτε χωριστά διακρίνεται μια σαφής τάση θετικής συσχέτισης της σύστασης σε τέφρα με τη συσσώρευση μετάλλων και στοιχείων στους ιστούς ( $p < 0,05$ ; Πίνακες 3.4. και 3.5.). Τα αποτελέσματα συμπίπτουν σε μεγάλο βαθμό αλλά δεν ταυτίζονται για τα δύο είδη ψαριών (Πίνακας 3.5.), άρα από το εξεταζόμενο είδος καθορίζεται πόσα και ποια μέταλλα συσχετίζονται θετικά στατιστικά σημαντικά με την τέφρα. Στη σαρδέλα 17 στοιχεία από τα 26 (Li, Mg, P, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, Se, Rb, Sr, Cd, Ba, Tl, Pb, U) και στο γαύρο 19 στοιχεία από τα 26 (Mg, P, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Mo, Cs, Hg, Pb, U) παρουσίασαν θετική συσχέτιση. Μόνο 2 στοιχεία (As, Hg) στη σαρδέλα και 3 στοιχεία (V, Cd, Tl) στο γαύρο παρουσίασαν αρνητική συσχέτιση, ενώ για 7 και 4 στοιχεία αντίστοιχα δεν προέκυψε στατιστικά σημαντική συσχέτιση με την περιεχόμενη τέφρα (Πίνακας 3.5.).

### 3.2.3. Επίδραση της σύστασης σε πρωτεΐνες στην βιοσυσσώρευση μετάλλων

Όταν τα δύο είδη ψαριών εξετάζονται από κοινού διαφαίνεται μια σαφής τάση θετικής συσχέτισης της σύστασης σε πρωτεΐνες με τη συσσώρευση μετάλλων και στοιχείων στους ιστούς ( $p < 0,05$ ; Πίνακας 3.4.). Συγκεκριμένα, 22 από τα 26 εξεταζόμενα στοιχεία και

**Πίνακας 3.4.** Αποτελέσματα συσχέτισης Spearman ( $p < 0,05$ ): συσχέτιση της συγκέντρωσης κάθε μετάλλου και στοιχείου με την περιεχόμενη υγρασία, τέφρα, λίπος, πρωτεΐνες και το μέγεθος. Τα δύο είδη ψαριών (σαρδέλες και γαύροι) εξετάζονται από κοινού λαμβάνοντας υπόψη το σύνολο των περιοχών.

	<b>Βάρος</b>	<b>Μήκος</b>	<b>Υγρασία</b>	<b>Λίπος</b>	<b>Πρωτεΐνες</b>	<b>Τέφρα</b>
<b>Li</b>	-0,36	-0,23	ns	-0,32	0,23	0,32
<b>Na</b>	-0,74	-0,68	ns	-0,71	0,56	0,32
<b>Mg</b>	-0,88	-0,78	ns	-0,84	0,81	0,63
<b>P</b>	-0,51	-0,51	-0,35	-0,39	0,79	0,83
<b>Ca</b>	-0,51	-0,56	-0,41	-0,22	0,66	0,81
<b>V</b>	-0,37	ns	0,48	-0,58	0,22	ns
<b>Mn</b>	-0,72	-0,67	-0,32	-0,49	0,63	0,74
<b>Fe</b>	-0,55	-0,53	ns	-0,43	0,69	0,55
<b>Co</b>	-0,78	-0,72	ns	-0,62	0,74	0,62
<b>Ni</b>	-0,69	-0,63	ns	-0,56	0,61	0,64
<b>Cu</b>	-0,69	-0,64	-0,24	-0,67	0,86	0,58
<b>Zn</b>	-0,79	-0,75	-0,33	-0,63	0,83	0,60
<b>Ga</b>	-0,51	-0,53	-0,38	-0,34	0,78	0,82
<b>As</b>	-0,36	-0,43	-0,54	ns	0,29	ns
<b>Se</b>	0,20	ns	ns	0,38	ns	0,24
<b>Rb</b>	-0,48	-0,43	-0,29	-0,55	0,84	0,64
<b>Sr</b>	-0,64	-0,56	ns	-0,51	0,56	0,71
<b>Mo</b>	-0,44	-0,51	-0,44	ns	ns	0,24
<b>Pd</b>	-0,28	-0,29	ns	ns	0,20	ns
<b>Cd</b>	-0,35	-0,15	0,47	-0,63	0,26	ns
<b>Cs</b>	0,57	0,46	ns	0,51	-0,26	ns
<b>Ba</b>	-0,49	-0,34	0,26	-0,55	0,34	0,41
<b>Hg</b>	-0,60	-0,52	ns	-0,54	0,56	0,32
<b>Tl</b>	0,32	0,41	0,54	-0,24	ns	ns
<b>Pb</b>	ns	ns	-0,51	0,26	0,34	0,41
<b>U</b>	-0,58	-0,52	ns	-0,30	0,38	0,63

ns: μη στατιστικά σημαντικές διαφορές (non significant)

**Πίνακας 3.5.** Αποτελέσματα συσχέτισης Spearman ( $p < 0,05$ ): συσχέτιση της συγκέντρωσης κάθε μετάλλου και στοιχείου με την περιεχόμενη υγρασία, τέφρα, λίπος, πρωτεΐνες και το μέγεθος. Κάθε είδος ψαριών εξετάστηκε χωριστά λαμβάνοντας υπόψη το σύνολο των περιοχών.

	Γαύρος						Σαρδέλα					
	Βάρος	Μήκος	Υγρασία	Λίπος	Πρωτεΐνες	Τέφρα	Βάρος	Μήκος	Υγρασία	Λίπος	Πρωτεΐνες	Τέφρα
<b>Li</b>	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	0,35
<b>Na</b>	-0,50	-0,51	ns	ns	ns	ns	ns	ns	0,46	-0,69	0,61	ns
<b>Mg</b>	-0,83	-0,82	-0,63	ns	0,58	0,76	-0,45	-0,41	0,33	-0,74	0,81	0,57
<b>P</b>	-0,36	-0,38	-0,87	ns	0,84	0,83	-0,57	-0,50	ns	-0,67	0,88	0,79
<b>Ca</b>	-0,64	-0,60	-0,78	ns	0,82	0,89	-0,65	-0,58	ns	-0,56	0,79	0,64
<b>V</b>	0,61	0,69	0,53	-0,38	-0,36	-0,51	ns	ns	0,38	ns	ns	ns
<b>Mn</b>	-0,62	-0,57	-0,63	ns	0,61	0,78	-0,42	-0,46	ns	ns	ns	0,51
<b>Fe</b>	-0,55	-0,52	-0,68	ns	0,62	0,71	-0,46	-0,34	ns	-0,62	0,69	0,39
<b>Co</b>	-0,67	-0,56	-0,44	ns	0,50	0,61	-0,60	-0,55	ns	-0,53	0,68	0,40
<b>Ni</b>	-0,50	-0,40	ns	ns	0,33	0,40	-0,61	-0,44	ns	-0,48	0,58	0,61
<b>Cu</b>	-0,68	-0,67	-0,86	ns	0,86	0,87	ns	ns	ns	-0,64	0,63	ns
<b>Zn</b>	-0,73	-0,70	-0,79	ns	0,77	0,90	-0,40	-0,44	ns	-0,30	0,53	ns
<b>Ga</b>	-0,40	-0,42	-0,88	ns	0,88	0,84	-0,61	-0,56	ns	-0,61	0,85	0,74
<b>As</b>	-0,72	-0,72	-0,68	ns	0,60	0,78	ns	ns	-0,35	ns	ns	-0,56
<b>Se</b>	-0,81	-0,82	-0,65	ns	0,52	0,71	ns	ns	ns	-0,55	0,61	0,35
<b>Rb</b>	ns	ns	-0,74	ns	0,74	0,64	-0,49	-0,48	ns	-0,70	0,90	0,59
<b>Sr</b>	-0,61	-0,54	-0,43	ns	0,41	0,56	-0,29	ns	0,53	-0,40	0,51	0,72
<b>Mo</b>	-0,85	-0,82	-0,47	ns	0,38	0,61	-0,27	-0,28	-0,44	ns	ns	ns
<b>Pd</b>	-0,27	ns	ns	ns	0,32	ns	-0,30	-0,31	ns	ns	ns	ns
<b>Cd</b>	0,33	0,43	0,48	ns	ns	-0,41	ns	ns	ns	ns	ns	0,56
<b>Cs</b>	ns	ns	-0,58	ns	0,58	0,48	ns	ns	0,56	-0,33	ns	ns
<b>Ba</b>	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	0,46	ns	ns	0,57
<b>Hg</b>	-0,31	-0,34	-0,46	ns	0,37	0,56	ns	ns	ns	ns	ns	-0,39
<b>Tl</b>	0,72	0,72	0,60	ns	-0,50	-0,73	ns	ns	0,43	ns	ns	0,67
<b>Pb</b>	-0,39	-0,45	-0,69	ns	0,72	0,65	-0,36	-0,43	ns	-0,36	0,72	0,48
<b>U</b>	-0,48	-0,44	-0,46	ns	0,47	0,58	ns	ns	ns	ns	ns	0,56

ns: μη στατιστικά σημαντικές διαφορές (non significant)

μέταλλα (Li, Na, Mg, P, Ca, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Pd, Cd, Ba, Hg, Pb, U) παρουσίασαν θετική συσχέτιση με την σύσταση σε πρωτεΐνες, μόνο 1 (Cs) αρνητική συσχέτιση και για 3 στοιχεία δεν προέκυψε στατιστικά σημαντική συσχέτιση.

Ανάλογη είναι η εικόνα σαφούς τάσης θετικής συσχέτισης, όταν εξετάζονται οι συγκεντρώσεις στο γαύρο: 20 από τα 26 εξεταζόμενα στοιχεία και μέταλλα (Mg, P, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Mo, Pd, Cs, Hg, Pb, U) παρουσίασαν θετική συσχέτιση με την σύσταση σε πρωτεΐνες, μόνο 2 (Tl, V) αρνητική συσχέτιση και για 4 στοιχεία δεν προέκυψε στατιστικά σημαντική συσχέτιση ( $p < 0,05$ ; Πίνακας 3.5.). Στη σαρδέλα η τάση θετικής συσχέτισης είναι λιγότερο έκδηλη: 14 από τα 26 εξεταζόμενα στοιχεία και μέταλλα (Na, Mg, P, Ca, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Se, Rb, Sr, Pd) παρουσίασαν θετική συσχέτιση με την σύσταση σε πρωτεΐνες, κανένα αρνητική συσχέτιση αλλά για 12 στοιχεία δεν προέκυψε καμία στατιστικά σημαντική συσχέτιση ( $p < 0,05$ ; Πίνακας 3.5.).

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω, η επίδραση των πρωτεϊνών στη βιοσυσσώρευση κάθε μέταλλου και στοιχείου, διαφαίνεται να καθορίζεται από το εξεταζόμενο είδος ψαριών, παρουσιάζοντας μια τάση θετικής συσχέτισης με τα περισσότερα από τα εξεταζόμενα μέταλλα.

### 3.2.4. Επίδραση της σύστασης σε λίπος στην βιοσυσσώρευση μετάλλων

Όταν τα δύο είδη ψαριών εξετάζονται από κοινού διαφαίνεται μια σαφής τάση αρνητικής συσχέτισης της σύστασης σε λίπος με τη συσσωρευση μετάλλων και στοιχείων στους ιστούς ( $p < 0,05$ ; Πίνακας 3.4.). Συγκεκριμένα, 20 από τα 26 εξεταζόμενα στοιχεία και μέταλλα (Li, Na, Mg, P, Ca, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Cd, Ba, Hg, Tl, U) παρουσίασαν αρνητική συσχέτιση με την σύσταση σε λίπος, μόνο 3 (Se, Cs, Pb) θετική συσχέτιση και για 3 στοιχεία δεν προέκυψε στατιστικά σημαντική συσχέτιση.

Αυτή η εικόνα αλλάζει όταν τα δύο ήδη μελετώνται χωριστά: Στο γαύρο κυριαρχεί μια έκδηλη τάση μη συσχέτισης της συσσωρευσης μετάλλων με το περιεχόμενο λίπος: 25 από τα 26 εξεταζόμενα στοιχεία και μέταλλα δεν παρουσίασαν στατιστικά σημαντική συσχέτιση ενώ ένα μόνο παρουσίασε αρνητική (V). Αντίθετα, στη σαρδέλα 15 από τα 26 στοιχεία εξεταζόμενα στοιχεία και μέταλλα παρουσίασαν αρνητική συσχέτιση (Na, Mg, P, Ca, Fe, Co,

Ni, Cu, Zn, Ga, Se, Rb, Sr, Cs, Pb) ενώ 11 μόνο δεν παρουσίασαν στατιστικά σημαντική συσχέτιση με τη σύσταση σε λίπος. Αξιοσημείωτο είναι ότι τα 14 από τα 15 στοιχεία (όλα εκτός το Cs) που παρουσίασαν αρνητική συσχέτιση με τη σύσταση σε λίπος στη σαρδέλα, είχαν παρουσιάσει θετική συσχέτιση με τη σύσταση σε πρωτεΐνες στη σαρδέλα. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι σε κανένα από τα δύο είδη δεν βρέθηκαν στοιχεία ή μέταλλα να παρουσιάσουν θετική συσχέτιση με το λίπος ( $p < 0,05$ ; Πίνακας 3.5.).

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω, η επίδραση του λίπους στη βιοσυσσώρευση κάθε μέταλλου και στοιχείου διαφαίνεται να καθορίζεται από το εξεταζόμενο είδος ψαριών, παρουσιάζοντας μια μικρή τάση αρνητικής συσχέτισης.

### 3.2.5. Επίδραση του μεγέθους στην βιοσυσσώρευση μετάλλων

Είτε τα δύο είδη ψαριών εξετάζονται από κοινού είτε χωριστά, διαφαίνεται μια τάση αρνητικής συσχέτισης του βάρους και του μήκους με τη συσσώρευση μετάλλων και στοιχείων στους ιστούς. Όταν εξετάζονται από κοινού η τάση αυτή είναι σαφής: 22 από τα 26 στοιχεία και μέταλλα (Li, Na, Mg, P, Ca, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Mo, Pd, Cd, Ba, Hg, U) παρουσιάζουν αρνητική συσχέτιση με το βάρος και 21 από αυτά (όλα εκτός το V) αρνητική συσχέτιση με το μήκος. Θετική συσχέτιση με το βάρος παρουσίασαν μόνο 3 στοιχεία (Se, Cs, Tl) και με το μήκος μόνο 2 (Cs, Tl). Δεν προέκυψε στατιστικά σημαντική συσχέτιση με το βάρος για 1 στοιχείο και με το μήκος για 3 στοιχεία ( $p < 0,05$ ; Πίνακας 3.4.).

Στο γαύρο 19 από τα 26 εξεταζόμενα στοιχεία και μέταλλα (Na, Mg, P, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Sr, Mo, Pd, Hg, Pb, U) παρουσίασαν αρνητική συσχέτιση με το βάρος και 18 από αυτά (όλα εκτός το Pd) με το μήκος. Θετική συσχέτιση με το βάρος και το μήκος παρουσίασαν μόνο 3 στοιχεία (V, Cd, Tl) ενώ δεν προέκυψε στατιστικά σημαντική συσχέτιση με το μήκος και το βάρος για 5 και 4 στοιχεία αντίστοιχα. Στη σαρδέλα η τάση αρνητικής συσχέτισης είναι λιγότερο έκδηλη: 14 από τα 26 στοιχεία (Mg, P, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Rb, Sr, Mo, Pd, Pb) παρουσίασαν αρνητική συσχέτιση με το βάρος, 13 από αυτά με το μήκος (όλα εκτός το Sr). Κανένα στοιχείο δεν παρουσίασε θετική συσχέτιση με το βάρος ή το μήκος, ενώ για 12 στοιχεία για το βάρος και για 13 για το μήκος δεν προέκυψαν στατιστικά σημαντικές συσχετίσεις ( $p < 0,05$ ; Πίνακας 3.5.).



Παρατηρούμε, τέλος, ότι σχεδόν για όλα τα εξεταζόμενα στοιχεία βάρος και μήκος, είχαν ίδια μεταξύ τους τάση συσχέτισης και ίδιο εύρος τιμών συντελεστή συσχέτισης Spearman ( $p < 0,05$ ; Πίνακες 3.4., 3.5.). Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω, οι επιδράσεις του βάρους και του μήκους στη βιοσυσσώρευση κάθε μετάλλου και στοιχείου, διαφαίνεται να καθορίζονται από το εξεταζόμενο είδος ψαριών, παρουσιάζοντας μια τάση αρνητικής συσχέτισης με τα περισσότερα από τα εξεταζόμενα μέταλλα.

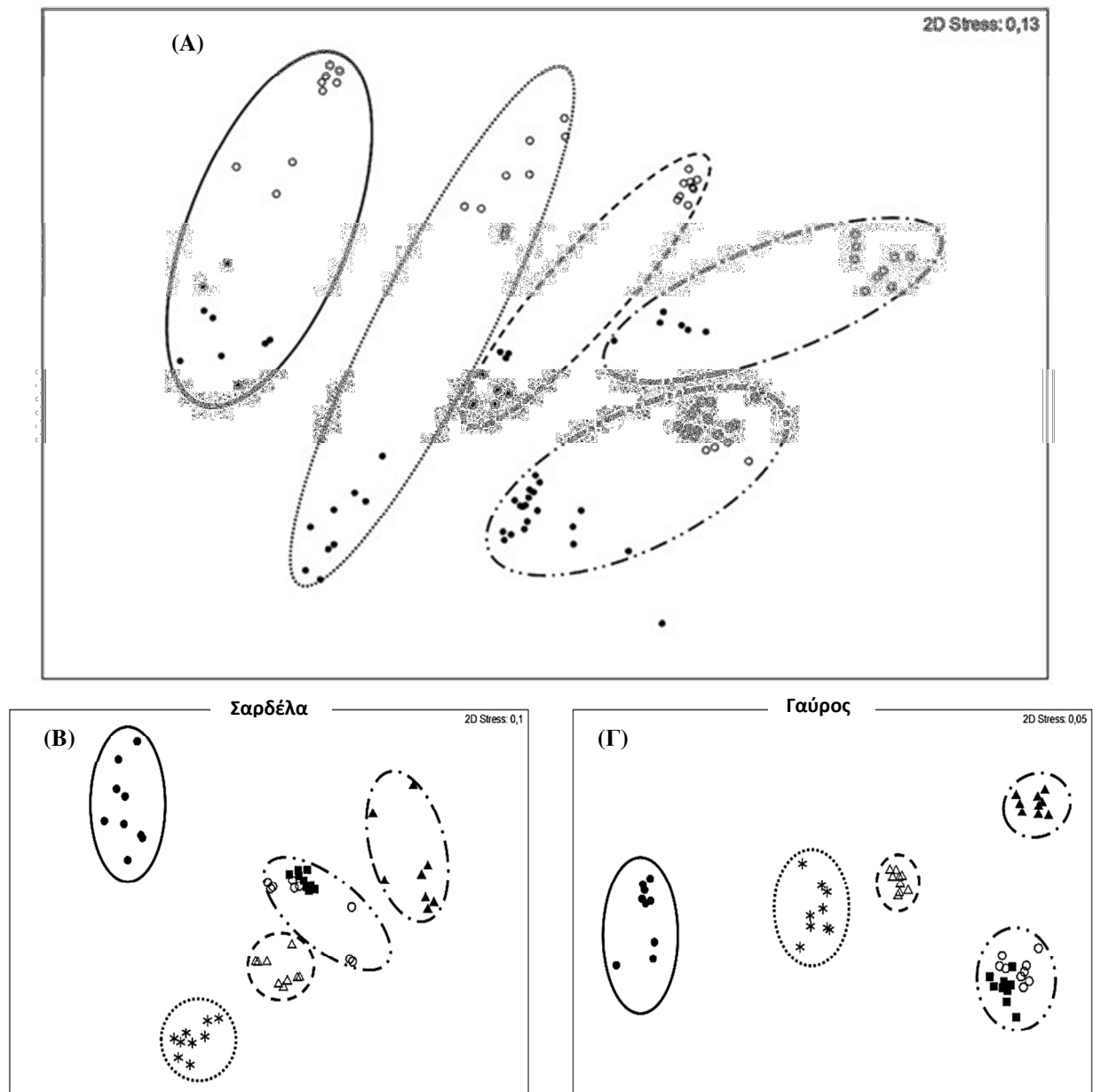
### **3.3. ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΣΤΗ ΒΙΟΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΣΤΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΙΣΤΩΝ ΚΑΘΟΡΙΖΟΜΕΝΕΣ ΑΠΟ ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ**

Οι διαφορές στη βιοσυσσώρευση μετάλλων στους ιστούς γαύρου και σαρδέλας μεταξύ των περιοχών αρχικά εξετάστηκαν λαμβάνοντας υπόψη τη συνολική κατανομή των μετάλλων στους ιστούς του κάθε είδους και έπειτα εξετάζοντας κάθε στοιχείο ή μέταλλο και κάθε παράμετρο της σύστασης (υγρασία, τέφρα, πρωτεΐνες, λίπος) χωριστά.

#### **3.3.1. Διαφοροποίηση της συνολικής κατανομής μετάλλων και στοιχείων στους ιστούς του κάθε είδους ανάμεσα στις περιοχές**

Για να ληφθεί μια γενική εικόνα της συνολικής κατανομής των μετάλλων μεταξύ των περιοχών πραγματοποιήθηκε ανάλυση nMDS εξετάζοντας κάθε είδος χωριστά και τα δύο είδη μαζί (Εικόνα 3.3.). Όπως έχει προαναφερθεί, 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 (στην περίπτωση αυτή της συγκέντρωσης μετάλλων).

Στην Εικόνα 3.3. Β & Γ διαφαίνεται μια διαφοροποίηση των περιοχών μεταξύ τους και στα δύο είδη. Αξίζει να σημειωθεί ότι η διαφοροποίηση μεταξύ των περιοχών είναι τόσο έντονη ώστε να παραμένει εμφανής ακόμα και όταν τα δύο είδη εξετάζονται από κοινού (Εικόνα 3.3. Α), χωρίς να επισκιάζεται από τις στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των ειδών στις συγκεντρώσεις μετάλλων και στοιχείων. Επιπλέον, η ομαδοποίηση των περιοχών απεικονίζεται με την ίδια διαδοχή (Σαρωνικός, Αμβρακικός, Στενό Αρτεμισίου, Στρυμονικός και Θρακικό Πέλαγος, Θερμαϊκός), υποδεικνύοντας μια παρόμοια τάση στη διαφοροποίηση



**Εικόνα 3.3.** Απεικόνιση nMDS (ανάλυση πολυδιάστατης κλιμάκωσης) της κατανομής των συγκεντρώσεων μετάλλων και στοιχείων μεταξύ των περιοχών: (Α) σαρδέλα και γαύρος εξετάζονται μαζί; (Β) σαρδέλα; (Γ) γαύρος. Στο (Α) οι συγκεντρώσεις στη σαρδέλα συμβολίζονται με (●) και στο γαύρο με (○). Στα (Β) και (Γ) οι συγκεντρώσεις συμβολίζονται με (▲) στον Θερμαϊκό Κόλπο, με (■) στον Στρυμονικό Κόλπο, με (○) στο Θρακικό Πέλαγος, με (●) στον Εσωτερικό Σαρωνικό (Ελευσίνα), με (Δ) στο Στενό Αρτεμισίου και με (\*) στον Αμβρακικό Κόλπο. Στα (Α), (Β), (Γ) η σήμανση των ομάδων που προκύπτουν αντιστοιχεί σε: — Εσωτερικός Σαρωνικός (Ελευσίνα), + + + Αμβρακικός Κόλπος, — — Στενό Αρτεμισίου, - • - Θερμαϊκός Κόλπος και - • • - Στρυμονικός Κόλπος & Θρακικό Πέλαγος.

**Πίνακας 3.6.** Αποτελέσματα ανάλυσης ANOSIM για τις διαφορές μεταξύ των περιοχών στη συνολική συγκέντρωση μετάλλων και στοιχείων στους ιστούς των ψαριών εξετάζοντας κάθε είδος χωριστά και τα δύο είδη μαζί.

	Σαρδέλα & Γαύρος		Σαρδέλα		Γαύρος	
Συνολικό R	0,693		0,932		0,974	
p	***		***		***	
Ομάδες	Στατιστικό R	P	Στατιστικό R	p	Στατιστικό R	p
THE, STR	0,748	***	0,908	***	1,000	***
THE, THR	0,730	***	0,967	***	1,000	***
THE, SAR	0,975	***	1,000	***	1,000	***
THE, ART	0,634	***	0,961	***	1,000	***
THE, AMV	0,795	***	1,000	***	1,000	***
STR, THR	0,116	*	0,509	***	0,581	***
STR, SAR	0,988	***	1,000	***	1,000	***
STR, ART	0,488	***	1,000	***	1,000	***
STR, AMV	0,728	***	1,000	***	1,000	***
THR, SAR	0,989	***	1,000	***	1,000	***
THR, ART	0,498	***	0,967	***	1,000	***
THR, AMV	0,739	***	1,000	***	1,000	***
SAR, ART	0,967	***	1,000	***	1,000	***
SAR, AMV	0,729	***	1,000	***	1,000	***
ART, AMV	0,259	***	0,998	***	0,990	***

\*:  $p < 0,05$ ; \*\*\*:  $p < 0,005$ ; Θερμαϊκός Κόλπος (THE); Στρυμονικός Κόλπος (STR); Θρακικό Πέλαγος (THR); Εσωτερικός Σαρωνικός Κόλπος-Ελευσίνα (SAR); Στενό Αρτεμισίου (ART); Αμβρακικός Κόλπος (AMV);

της συσσώρευσης μετάλλων μεταξύ των περιοχών και στα δύο είδη. Επίσης, οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στον Στρυμονικό και το Θρακικό Πέλαγος τείνουν να ομαδοποιούνται μαζί. Τέλος, παρατηρείται ότι στο γαύρο η διαφοροποίηση της συσσώρευσης μετάλλων μεταξύ των περιοχών είναι σχετικά πιο εμφανής σε σχέση με τη σαρδέλα (Εικόνα 3.3. Β & Γ).

Τα παραπάνω αποτελέσματα υποστηρίζονται περαιτέρω από την ανάλυση ομοιοτήτων ANOSIM (Πίνακας 3.6.) όπου στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$  &  $p < 0,005$ ) βρέθηκαν στις συνολικές συγκεντρώσεις μετάλλων και στοιχείων ανάμεσα σε κάθε δυνατό συνδυασμό περιοχών και ανάμεσα στο σύνολο των περιοχών. 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. Είναι αξιοσημείωτο ότι όταν κάθε είδος εξετάστηκε χωριστά, όχι μόνο βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές σε όλες τις συγκρίσεις ( $p < 0,05$  &  $p < 0,005$ ) αλλά και ότι σε 9 από τις 15 συγκρίσεις ανάμεσα στις περιοχές για τη σαρδέλα και για 13 από τις 15 συγκρίσεις για το γαύρο οι τιμές  $R$  ήταν ίσες με τη μονάδα υποδεικνύοντας εντονότατη διαφοροποίηση της συνολικής συσσώρευσης μετάλλων και στοιχείων ανάμεσα στις περιοχές, ειδικά στην περίπτωση του γαύρου. Γενικά, σε όλες αυτές τις περιπτώσεις σημειώθηκαν υψηλές τιμές  $R$  με μόνη εξαίρεση, όπως ήταν αναμενόμενο από την απεικόνιση nMDS (Εικόνα 3.3.), τη σύγκριση του Στρυμονικού Κόλπου με το Θρακικό Πέλαγος, για την οποία βρέθηκαν χαμηλότερες τιμές  $R$  (0,509 για τη σαρδέλα και 0,581 για το γαύρο) υποδεικνύοντας ότι σε αυτές τις περιοχές αν και υπάρχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές είναι λιγότερο αισθητές.

Όπως επίσης είναι αναμενόμενο, όταν τα δύο είδη ψαριών εξετάζονται από κοινού η διαφοροποίηση των περιοχών, αν και διαφαίνεται καθαρά, είναι λιγότερο έντονη (χαμηλότερες τιμές  $R$  σε όλες τις συγκρίσεις) καθώς συνυπάρχει και η επίδραση της διαφοροποίησης των δύο ειδών (παράγραφος 3.1). Παρόλα αυτά η καθοριζόμενη από το περιβάλλον διαφοροποίηση της συγκέντρωσης των μετάλλων είναι τόσο έντονη που παραμένει στατιστικά σημαντική σε κάθε εξεταζόμενη περίπτωση παρά τη διαφοροποίηση των δύο ειδών ( $p < 0,05$  &  $p < 0,005$ ; Πίνακας 3.6.).

Ανάλογα, στα αποτελέσματα της ανάλυσης ANOSIM για τις διαφορές μεταξύ σαρδέλας

και γαύρου στη συνολική συγκέντρωση μετάλλων (Πίνακας 3.2.), παρατηρούμε ότι όταν όλες οι περιοχές εξετάζονται από κοινού προκύπτει χαμηλότερη τιμή R (0,418) καθώς συνυπάρχει και η καθοριζόμενη από το περιβάλλον διαφοροποίηση, ενώ όταν κάθε περιοχή εξετάζεται χωριστά διαφαίνεται πιο καθαρά η καθοριζόμενη από το είδος διαφοροποίηση στην συνολική συγκέντρωση των μετάλλων (τιμές R 0,966 – 1,000). Αντίστοιχα λοιπόν, η καθοριζόμενη από το είδος διαφοροποίηση στην συνολική συγκέντρωση των μετάλλων είναι τόσο έντονη που παραμένει στατιστικά σημαντική παρά τη διαφοροποίηση των περιοχών ( $p < 0,005$ ; Πίνακας 3.2.).

### **3.3.2. Διαφοροποίηση της συγκέντρωσης κάθε μετάλλου, στοιχείου και παραμέτρου της σύστασης των ιστών ανάμεσα στις περιοχές**

Με σκοπό να αποκτηθεί μια πληρέστερη εικόνα των καθοριζόμενων από το περιβάλλον διαφορών στη συσσώρευση μετάλλων και στοιχείων χρησιμοποιήθηκε ο μη παραμετρικός έλεγχος Kruskal-Wallis. Τα δύο είδη ψαριών και το θαλασσινό νερό εξετάζονται χωριστά. Κάθε στοιχείο ή μέταλλο και κάθε παράμετρος της σύστασης (υγρασία, τέφρα, πρωτεΐνες, λίπος) και του μεγέθους εξετάζονται επίσης χωριστά. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.7.

Στατιστικά σημαντικές διαφορές προέκυψαν ανάμεσα σε όλες ή τις περισσότερες περιοχές σχεδόν για όλα τα εξεταζόμενα στοιχεία και μέταλλα αλλά και για την υγρασία, την τέφρα, τις πρωτεΐνες, το λίπος, το βάρος και το μήκος (Πίνακας 3.7.).

Μέγιστα επίπεδα συγκεντρώσεων σημειώθηκαν για τα περισσότερα μέταλλα κυρίως στον Εσωτερικό Σαρωνικό και στον Θερμαϊκό Κόλπο ενώ ένας μικρός αριθμός στοιχείων βρέθηκε σε ελάχιστα επίπεδα σε αυτές τις περιοχές. Στο Θρακικό Πέλαγος και το Στρυμονικό Κόλπο σημειώθηκαν πολύ λίγα ή καθόλου μέγιστα στις συγκεντρώσεις των εξεταζόμενων στοιχείων και μετάλλων ενώ βρέθηκαν πολλά ελάχιστα και για τα δυο είδη. Ανάλογα αποτελέσματα σημειώθηκαν και για τη σαρδέλα στον Αμβρακικό Κόλπο. Για το γαύρο στον Αμβρακικό όπως και για τα δύο είδη στο Στενό Αρτεμισίου σε ελάχιστα ή μέγιστα επίπεδα βρέθηκε ένας μικρός μόνο αριθμός στοιχείων (Πίνακας 3.7.).

Όσον αφορά το θαλασσινό νερό, παρατηρούμε ότι σχετικά σαφής τάση εμφάνισης

**Πίνακας 3.7.** Αποτελέσματα Kruskal-Wallis για τις διαφορές μεταξύ των περιοχών στις συγκεντρώσεις των στοιχείων, στη σύσταση και το μέγεθος των ψαριών. Κάθε είδος ψαριών και το θαλασσινό νερό εξετάζονται χωριστά. Με έντονη γραφή σημειώνονται οι στατιστικά υψηλότερες τιμές που βρέθηκαν για κάθε παράμετρο μεταξύ των περιοχών (a = max, f = min).

Γαύρος									Σαρδέλα								
	H	ρ	THE	STR	THR	SAR	ART	AMV		H	ρ	THE	STR	THR	SAR	ART	AMV
<b>Βάρος</b>	35,4	***	c	bac	<b>a</b>	ef	d	f	<b>Βάρος</b>	12,8	*	edf	dbf	<b>a</b>	f	baf	ba
<b>Μήκος</b>	38,3	***	b	cbad	<b>a</b>	ef	d	f	<b>Μήκος</b>	12,8	*	ecf	caf	<b>a</b>	f	a	dca
<b>Υγρασία</b>	31,3	***	b	<b>a</b>	b	f	<b>a</b>	f	<b>Υγρασία</b>	25,3	***	c	ba	c	c	<b>a</b>	f
<b>Λίπος</b>	24,8	***	f	b	f	f	f	<b>a</b>	<b>Λίπος</b>	27,9	***	f	f	<b>a</b>	f	f	<b>a</b>
<b>Πρωτεΐν.</b>	37,8	***	c	f	d	<b>a</b>	f	ba	<b>Πρωτεΐν.</b>	44,6	***	b	c	def	<b>a</b>	e	f
<b>Τέφρα</b>	30,5	***	c	f	d	<b>a</b>	d	ba	<b>Τέφρα</b>	23,6	***	<b>a</b>	bcd	cde	de	e	f
<b>Hg</b>	35,5	***	db	f	edf	<b>a</b>	b	b	<b>Hg</b>	42,2	***	d	f	d	<b>a</b>	b	b
<b>Pb</b>	39,1	***	b	dcf	f	<b>a</b>	f	c	<b>Pb</b>	46,7	***	b	c	c	<b>a</b>	f	e
<b>Cu</b>	37,6	***	c	f	c	<b>a</b>	c	b	<b>Cu</b>	30,2	***	f	b	f	<b>a</b>	f	f
<b>As</b>	49,4	***	d	f	e	<b>a</b>	c	b	<b>As</b>	44,8	***	f	f	f	<b>a</b>	c	b
<b>Se</b>	44,9	***	f	f	f	<b>a</b>	c	b	<b>Se</b>	47,7	***	d	b	b	<b>a</b>	d	f
<b>Mg</b>	43,0	***	d	ed	f	<b>a</b>	c	ba	<b>Mg</b>	30,2	***	ba	cbd	dbc	<b>a</b>	dbc	f
<b>Rb</b>	47,9	***	b	e	cb	<b>a</b>	f	dc	<b>Rb</b>	41,6	***	b	b	b	<b>a</b>	e	f
<b>Cs</b>	48,5	***	b	d	c	<b>a</b>	f	ed	<b>Cs</b>	37,0	***	e	<b>a</b>	<b>a</b>	<b>a</b>	<b>a</b>	f
<b>P</b>	43,4	***	bac	f	d	<b>a</b>	f	c	<b>Na</b>	36,9	***	e	c	cda	<b>a</b>	de	f
<b>Ga</b>	41,5	***	b	f	b	<b>a</b>	f	b	<b>Fe</b>	43,5	***	b	d	d	<b>a</b>	b	f
<b>Sr</b>	26,4	***	<b>a</b>	f	f	<b>a</b>	<b>a</b>	<b>a</b>	<b>Zn</b>	37,4	***	b	f	f	<b>a</b>	f	f
<b>Cd</b>	42,1	***	<b>a</b>	dc	c	f	<b>a</b>	ed	<b>Pd</b>	26,3	***	da	f	e	<b>a</b>	<b>a</b>	<b>a</b>
<b>U</b>	34,3	***	<b>a</b>	ef	f	cb	cb	ba	<b>Cd</b>	39,6	***	<b>a</b>	ba	ca	f	dc	e
<b>Li</b>	47,9	***	<b>a</b>	d	d	f	b	c	<b>U</b>	24,7	***	<b>a</b>	dae	ba	ef	ba	f
<b>V</b>	48,3	***	<b>a</b>	d	bc	f	bc	e	<b>Li</b>	45,2	***	<b>a</b>	c	c	f	b	c
<b>Ba</b>	39,9	***	<b>a</b>	db	f	ba	cb	f	<b>V</b>	31,0	***	<b>a</b>	dc	b	f	bc	ef
<b>Mo</b>	44,9	***	d	e	f	b	b	<b>a</b>	<b>Ba</b>	42,8	***	<b>a</b>	c	c	f	b	f
<b>Ca</b>	39,2	***	c	f	ed	ba	dc	<b>a</b>	<b>Ca</b>	34,3	***	<b>a</b>	cd	df	b	df	f
<b>Mn</b>	37,2	***	ba	f	e	cab	dc	<b>a</b>	<b>Mn</b>	25,4	***	<b>a</b>	f	f	f	f	f
<b>Fe</b>	34,0	***	c	f	c	ba	c	<b>a</b>	<b>P</b>	45,1	***	<b>a</b>	b	d	b	d	f
<b>Zn</b>	44,5	***	dc	f	ec	b	c	<b>a</b>	<b>Co</b>	38,6	***	<b>a</b>	dce	f	ba	ce	ef
<b>Ni</b>	34,4	***	ba	f	f	cb	<b>a</b>	dcb	<b>Ni</b>	32,3	***	<b>a</b>	dbf	f	b	cb	ef
<b>Na</b>	43,5	***	f	cbad	f	b	<b>a</b>	d	<b>Ga</b>	39,4	***	<b>a</b>	cd	de	b	e	f
<b>Co</b>	38,0	***	dc	f	ec	cb	<b>a</b>	ba	<b>Sr</b>	42,8	***	<b>a</b>	b	cbe	e	c	f
<b>Tl</b>	48,4	***	c	ba	<b>a</b>	f	d	f	<b>Tl</b>	45,3	***	<b>a</b>	<b>a</b>	<b>a</b>	e	d	f
									<b>Mo</b>	46,4	***	b	e	f	d	c	<b>a</b>

Θαλασσινό νερό								
	H	P	THE	STR	THR	SAR	ART	AMV
<b>Co</b>	18,0	***	cf	f	cf	f	f	<b>a</b>
<b>Ni</b>	19,9	***	ab	f	b	<b>a</b>	<b>a</b>	<b>a</b>
<b>Cu</b>	27,5	***	f	f	f	<b>a</b>	f	f
<b>Zn</b>	25,7	***	d	df	f	<b>a</b>	df	d
<b>Cd</b>	18,4	***	<b>a</b>	af	<b>a</b>	af	af	f
<b>Pb</b>	13,1	*	af	af	<b>a</b>	<b>a</b>	f	f

Θερμαϊκός Κόλπος (THE); Στρυμονικός Κόλπος (STR); Θρακικό Πέλαγος (THR); Εσωτερικός Σαρωνικός Κόλπος-Ελευσίνα (SAR); Στενό Αρτεμισίου (ART); Αμβρακικός Κόλπος (AMV); \*:  $p < 0,05$ ; \*\*\*:  $p < 0,005$

μέγιστων ή ελάχιστων επιπέδων συγκέντρωσης των μετάλλων παρουσιάζεται μόνο στον Εσωτερικό Σαρωνικό (πλειονότητα μέγιστων), στον Στρυμονικό Κόλπο και το Στενό Αρτεμισίου (πλειονότητα ελάχιστων). Στις υπόλοιπες περιοχές η εικόνα δεν είναι σαφής. Παρατηρούμε ότι παρά την ύπαρξη κάποιων στατιστικά σημαντικών διαφορών, δεν έχουμε τόσο ξεκάθαρη εικόνα διαφοροποίησης των περιοχών μεταξύ τους στο θαλασινό νερό. Άρα, παρατηρούμε ότι η υφιστάμενη διαφοροποίηση ανάμεσα στις περιοχές απεικονίζεται πολύ καλύτερα αν η χημική ανάλυση συνδυαστεί με τις μετρήσεις σε γαύρο και σαρδέλα.

Όσον αφορά τις παραμέτρους της σύστασης των ιστών, αν παρατηρήσουμε τα κοινά αποτελέσματα για γαύρο και σαρδέλα, μέγιστα επίπεδα στη σύσταση σε πρωτεΐνες βρέθηκαν στο Εσωτερικό Σαρωνικό, μέγιστα επίπεδα συγκέντρωσης σε λιπίδια βρέθηκαν στον Αμβρακικό και ελάχιστα στον Εσωτερικό Σαρωνικό, τον Θερμαϊκό και το Στενό Αρτεμισίου, μέγιστα επίπεδα υγρασίας βρέθηκαν στο Στρυμονικό και στο Στενό Αρτεμισίου ενώ ελάχιστα στον Αμβρακικό και τέλος μέγιστα επίπεδα σημειώθηκαν για το βάρος και το μήκος στο Θρακικό Πέλαγος και ελάχιστα στον Εσωτερικό Σαρωνικό Κόλπο. Σε πολλές περιπτώσεις οι περιοχές όπου σημειώθηκαν ελάχιστα ή μέγιστα επίπεδα λίπους, πρωτεϊνών, τέφρας, υγρασίας και βάρους-μήκους δεν συμπίπτουν για τα δύο είδη (Πίνακας 3.7.). Αυτό το αποτέλεσμα είναι αναμενόμενο καθώς υπάρχουν διάφορες στη σύσταση των ιστών καθοριζόμενες από το είδος των ψαριών (παράγραφος 3.1.). Άρα και στην περίπτωση της σύστασης των ιστών συνυπάρχει διαφοροποίηση λόγω είδους και διαφοροποίηση λόγω περιβαλλοντικών συνθηκών.

Πρέπει να σημειωθεί ότι αν και στατιστικά σημαντική συσχέτιση (θετική ή αρνητική) βρέθηκε ανάμεσα στη βιοσυσσώρευση των μετάλλων και τη σύσταση των ιστών (παράγραφος 3.2.), οι στατιστικά σημαντικές διαφορές που ανιχνεύτηκαν στις συγκεντρώσεις μετάλλων ανάμεσα στις περιοχές δεν συμπίπτουν με τις στατιστικά σημαντικές διαφορές που βρέθηκαν στη σύσταση ανάμεσα στις περιοχές. Για παράδειγμα, όπως μπορεί να παρατηρηθεί στον Πίνακα 3.7., ανάμεσα στον Εσωτερικό Σαρωνικό Κόλπο και το Στενό Αρτεμισίου δεν βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στο λίπος στη σαρδέλα, ενώ βρέθηκαν στις συγκεντρώσεις μετάλλων στους ιστούς της. Αντίστοιχα, ανάμεσα στον Εσωτερικό Σαρωνικό Κόλπο και τον Αμβρακικό Κόλπο δεν βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στις πρωτεΐνες στο γαύρο, βρέθηκαν όμως στις συγκεντρώσεις μετάλλων στους ιστούς του. Γίνεται φανερό, λοιπόν, ότι η διαφοροποίηση

της συσσώρευσης μετάλλων ανάμεσα στις περιοχές δεν μπορεί να εξηγηθεί από ή να αποδοθεί στην διαφοροποίηση της σύστασης των ιστών ανάμεσα στις περιοχές. Όλα τα παραπάνω αποτελούν επιπλέον επιβεβαίωση ότι η επίδραση του περιβάλλοντος είναι πολύ έντονη και δεν είναι αποτέλεσμα της διαφοροποίησης λόγω σύστασης ή είδους.

### 3.4. ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟΥΣ ΙΣΤΟΥΣ ΨΑΡΙΩΝ ΜΕ ΤΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΝΟ ΝΕΡΟ

Στην [Εικόνα 3.1.](#) απεικονίζεται η σύγκριση των συγκεντρώσεων μεταξύ των περιοχών για τα μέταλλα Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb στο θαλασσινό νερό και στο κάθε είδος ψαριών. Με κυκλική σήμανση έχουν σημειωθεί, σύμφωνα με τα αποτελέσματα του μη-παραμετρικού ελέγχου Kruskal-Wallis ([Πίνακας 3.7.](#)), οι στατιστικά σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις μεταξύ των περιοχών. Σκοπός είναι να διερευνηθεί εάν οι περιοχές που παρουσιάζουν μέγιστα επίπεδα για το κάθε μέταλλο στο θαλασσινό νερό, συμπίπτουν με τις αντίστοιχες περιοχές στη σαρδέλα και το γαύρο. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί στην [Εικόνα 3.1.](#), για όλα τα εξεταζόμενα μέταλλα (Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) ένα τουλάχιστον από τα είδη ψαριών συμπίπτει σε τουλάχιστον μία περιοχή με το θαλασσινό νερό όσον αφορά τα μέγιστα επίπεδα συγκεντρώσεων. Επιπλέον για 4 από τα 6 εξεταζόμενα μέταλλα (Cd, Cu, Ni, Pb), και τα δύο είδη ψαριών συμπίπτουν σε τουλάχιστον μία περιοχή με το θαλασσινό νερό όσον αφορά τα μέγιστα επίπεδα συγκεντρώσεων.

**Πίνακας 3.8.** Αποτελέσματα συσχέτισης Spearman ( $p < 0,05$ ): συσχέτιση της συγκέντρωσης κάθε μετάλλου στο θαλασσινό νερό και με την αντίστοιχη στους ιστούς σαρδέλας και γαύρου. Όλες οι περιοχές λαμβάνονται υπόψη.

	Θαλασσινό νερό - Σαρδέλα	Θαλασσινό νερό - Γαύρος
<b>Co</b>	ns	ns
<b>Ni</b>	ns	0,47
<b>Cu</b>	ns	0,58
<b>Zn</b>	0,53	0,33
<b>Cd</b>	ns	ns
<b>Pb</b>	0,28	ns

ns: μη στατιστικά σημαντικές διαφορές (non significant)



Η συσχέτιση των συγκεντρώσεων κάθε μετάλλου ανάμεσα θαλασσινό νερό και στα δύο είδη ψαριών παρουσιάζεται στον [Πίνακα 3.8.](#) Θετικές συσχετίσεις ανιχνεύτηκαν για το Zn (και τα δύο είδη με το νερό), για το Pb (η σαρδέλα με το νερό) και για τα Ni και Cu (ο γαύρος με το νερό). Οι συσχετίσεις αυτές υποδεικνύουν την καταλληλότητα του εκάστοτε είδους για την παρακολούθηση της βιοσυσσώρευσης αυτών των μετάλλων. Τέλος για κανένα από τα εξεταζόμενα μέταλλα δεν βρέθηκε αρνητική συσχέτιση ανάμεσα στις συγκεντρώσεις στο θαλασσινό νερό και στα δύο είδη ψαριών.

### 3.5. ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΚΙΝΔΥΝΩΝ ΚΑΙ ΟΦΕΛΩΝ ΣΤΗΝ ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΓΕΙΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ ΣΑΡΔΕΛΑΣ ΚΑΙ ΓΑΥΡΟΥ

Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον [Πίνακα 3.9.](#)

#### 3.5.1. Πρότυπα Ασφαλείας (Safety Standards)

Αρχικά, έγινε η σύγκριση των μέσων συγκεντρώσεων των Pb, Cd, Hg, Cu, Zn, Ni, As, Se, Ba και Fe ανά είδος και περιοχή με τα θεσμοθετημένα Πρότυπα Ασφαλείας (Safety Standards) (παράγραφος 2.7.1.).

Οι μέσες συγκεντρώσεις Fe, κυμαινόμενες από 13,78 έως 30,65 mg/kg ([Πίνακας 3.1.](#)), ήταν σε όλες τις εξεταζόμενες περιοχές και στα δύο είδη άνω του επιτρεπόμενου ορίου των 10,2 mg/kg. Οι μέσες συγκεντρώσεις Zn στο γαύρο στον Εσωτερικό Σαρωνικό και στον Αμβρακικό Κόλπο (32,46 και 47,79 mg/kg αντίστοιχα, [Πίνακας 3.1.](#)) υπερέβησαν το όριο των 30,0 mg/kg. Οι μέσες συγκεντρώσεις Zn στη σαρδέλα στον Εσωτερικό Σαρωνικό και στο γαύρο στο Στενό Αρτεμισίου και τον Θερμαϊκό Κόλπο προσέγγισαν το παραπάνω όριο (29,32, 29,44 και 29,33 αντίστοιχα) ενώ οι αντίστοιχες μέγιστες συγκεντρώσεις υπερέβησαν το όριο κυμαινόμενες από 30,39 έως 33,29 mg/kg. Οι μέσες συγκεντρώσεις As σε όλες τις εξεταζόμενες περιοχές και στα δύο είδη, παραμένουν κάτω από το όριο του 1,3 mg/kg εφόσον ληφθεί υπόψη η συγκέντρωση της εν δυνάμει τοξικής ανόργανης μορφής του αρσενικού που θεωρήθηκε ίση με 3% του ολικού και κυμάνθηκε από 0,13 έως 0,81 mg/kg ([Πίνακας 3.1.](#)). Όλες οι υπόλοιπες μέσες συγκεντρώσεις μετάλλων και στοιχείων ήταν αρκετά κάτω από τα θεσμοθετημένα πρότυπα ασφαλείας.

Πίνακας 3.9. Εκτίμηση κινδύνου από την κατανάλωση σαρδέλας και γαύρου (n=15) από τις εξεταζόμενες περιοχές.

		Λόγος Επικινδυνότητας (HQ) ( $\times 10^{-1}$ )																THQ <sup>a</sup>	MPI <sup>b</sup>
		Li	V	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sr	Mo	Cd	Ba	Hg	Pb	U		
Σαρδέλα	THE	1,34	0,65	0,33	1,28	0,15	0,23	0,70	4,38	1,55	0,22	0,06	0,11	0,03	2,53	0,33	0,01	1,39	0,76
	STR	0,58	0,28	0,27	0,97	0,08	0,30	0,59	4,34	1,87	0,16	0,03	0,10	0,01	1,77	0,21	0,01	1,16	0,57
	THR	0,57	0,31	0,27	0,90	0,06	0,22	0,61	4,28	1,82	0,14	0,02	0,09	0,01	2,62	0,18	0,01	1,21	0,56
	SAR	0,40	0,16	0,37	1,19	0,11	0,38	0,96	16,42	2,27	0,11	0,04	0,02	0,01	5,79	0,55	0,01	2,88	0,64
	ART	0,92	0,30	0,31	1,04	0,09	0,22	0,62	6,16	1,51	0,13	0,05	0,08	0,02	3,59	<0,09	0,01	1,51	0,59
	AMV	0,60	0,17	0,19	0,92	0,06	<0,13	0,63	7,27	0,96	0,08	0,07	0,06	0,01	3,64	<0,10	0,01	1,49	0,46
Γαύρος	THE	1,38	3,68	0,31	1,41	0,13	0,35	0,96	4,71	0,97	0,20	0,04	0,30	0,04	6,17	0,23	0,01	2,09	0,89
	STR	0,67	0,70	0,26	1,03	0,09	0,31	0,66	4,16	0,98	0,15	0,03	0,21	0,03	3,29	<0,11	0,01	1,27	0,65
	THR	0,71	0,82	0,33	1,14	0,09	0,34	0,87	4,51	1,00	0,15	0,03	0,24	0,02	4,61	<0,08	0,01	1,50	0,69
	SAR	0,53	0,23	0,37	1,44	0,12	0,49	1,06	26,44	1,70	0,21	0,05	0,03	0,04	9,39	0,34	0,01	4,25	0,76
	ART	1,20	0,81	0,33	1,72	0,14	0,34	0,96	6,21	1,12	0,21	0,06	0,30	0,04	7,21	<0,08	0,01	2,07	0,75
	AMV	1,00	0,33	0,43	1,64	0,12	0,40	1,56	9,12	1,26	0,20	0,08	0,17	0,01	7,28	<0,13	0,01	2,37	0,77
		Εκτιμώμενη Ημερήσια Πρόσληψη (EDI) ( $\mu\text{g}/\text{kg bodyweight}/\text{d}$ ) ( $\times 10^{-1}$ )																As-CR <sup>c</sup> ( $\times 10^{-4}$ )	
		Li	V	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sr	Mo	Cd	Ba	Hg	Pb	U		
Σαρδέλα	THE	2,68	3,24	228	0,38	2,95	9,17	209	1,31	7,73	133	0,28	0,11	6,28	0,25	1,16	0,03	2,0	
	STR	1,15	1,42	190	0,29	1,55	11,93	176	1,30	9,37	95	0,13	0,10	2,58	0,18	0,75	0,03	2,0	
	THR	1,14	1,55	186	0,27	1,23	8,78	182	1,28	9,12	83	0,09	0,09	2,90	0,26	0,63	0,03	1,9	
	SAR	0,80	0,81	261	0,36	2,20	15,40	288	4,92	11,34	67	0,22	0,02	1,74	0,58	1,97	0,03	7,4	
	ART	1,85	1,49	218	0,31	1,82	8,96	185	1,85	7,53	80	0,23	0,08	4,15	0,36	<0,32	0,03	2,8	
	AMV	1,19	0,86	135	0,28	1,29	<5,38	189	2,18	4,80	49	0,33	0,06	1,53	0,36	<0,35	0,02	3,3	
Γαύρος	THE	2,77	18,40	215	0,42	2,61	13,82	288	1,41	4,83	123	0,20	0,30	8,61	0,62	0,80	0,04	2,1	
	STR	1,33	3,50	185	0,31	1,85	12,22	199	1,25	4,90	90	0,17	0,21	5,13	0,33	<0,39	0,03	1,9	
	THR	1,42	4,12	231	0,34	1,82	13,72	261	1,35	4,98	91	0,13	0,24	3,35	0,46	<0,29	0,03	2,0	
	SAR	1,06	1,16	258	0,43	2,42	19,60	319	7,93	8,51	124	0,27	0,03	7,77	0,94	1,22	0,04	11,9	
	ART	2,39	4,07	229	0,52	2,90	13,42	289	1,86	5,62	128	0,28	0,30	7,25	0,72	<0,27	0,03	2,8	
	AMV	2,00	1,63	301	0,49	2,38	15,81	469	2,74	6,32	119	0,42	0,17	2,87	0,73	<0,45	0,04	4,1	
		Μέγιστη Ασφαλής Κατανάλωση (MSC <sub>A</sub> ) (kg fish (wet weight)/d)																Se:Hg <sup>d</sup>	Se-HBV <sup>e</sup>
		Li	V	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sr	Mo	Cd	Ba	Hg	Pb	U		
Σαρδέλα	THE	0,51	1,06	2,11	0,54	4,66	3,00	0,99	0,16	0,44	3,10	12,1	6,51	21,9	0,27	2,11	63,8	77,6	774,6
	STR	1,19	2,42	2,52	0,71	8,86	2,30	1,17	0,16	0,37	4,33	26,5	6,96	53,3	0,39	3,27	73,1	134,7	1628,6
	THR	1,20	2,21	2,59	0,76	11,2	3,13	1,13	0,16	0,38	4,95	38,5	7,97	47,3	0,26	3,87	67,8	88,4	1041,3
	SAR	1,72	4,24	1,84	0,58	6,23	1,78	0,71	0,04	0,30	6,13	15,4	37,3	78,7	0,12	1,24	82,2	49,7	727,8
	ART	0,74	2,31	2,21	0,66	7,54	3,07	1,12	0,11	0,46	5,17	14,7	8,74	33,1	0,19	>7,63	69,0	53,3	517,7
	AMV	1,15	4,00	3,56	0,75	10,7	>5,11	1,09	0,09	0,72	8,43	10,3	10,7	89,6	0,19	>7,09	86,7	33,4	207,0
Γαύρος	THE	0,50	0,19	2,24	0,49	5,27	1,99	0,72	0,15	0,71	3,36	17,0	2,32	15,9	0,11	3,05	51,7	19,9	124,2
	STR	1,03	0,98	2,60	0,67	7,44	2,25	1,04	0,16	0,70	4,56	20,5	3,31	26,8	0,21	>6,28	72,0	37,8	239,2
	THR	0,97	0,83	2,08	0,60	7,53	2,00	0,79	0,15	0,69	4,50	27,1	2,86	41,0	0,15	>8,35	79,2	27,5	176,6
	SAR	1,29	2,97	1,87	0,48	5,66	1,40	0,65	0,03	0,40	3,31	13,0	26,3	17,7	0,07	2,01	58,4	23,0	252,7
	ART	0,57	0,84	2,10	0,40	4,74	2,05	0,71	0,11	0,61	3,23	12,2	2,28	19,0	0,10	>9,10	60,0	19,8	143,8
	AMV	0,69	2,11	1,60	0,42	5,78	1,74	0,44	0,08	0,54	3,45	8,24	4,06	47,9	0,09	>5,43	56,6	22,1	180,1

a THQ: Συνολικός Λόγος Επικινδυνότητας; b MPI: Δείκτης Μεταλλικής Ρύπανσης ( $\mu\text{g}/\text{g ww}$ ); c As-CR: Επικινδυνότητα Καρκινογένεσης λόγω As; d Se:Hg: μοριακό κλάσμα; e Se-HBV: Δείκτης Οφελών στην Υγεία από το Se (moIe). Θερμαϊκός Κόλπος (THE); Στρυμονικός Κόλπος (STR); Θρακικό Πέλαγος (THR); Εσωτερικός Σαρωνικός Κόλπος-Ελευσίνα (SAR); Στενό Αρτεμισίου (ART); Αμβρακικός Κόλπος (AMV); Για την εκτίμηση κινδύνου στο As λήφθηκε υπόψη μόνο ένα 3% του συνολικού που θεωρήθηκε ότι βρίσκεται σε ανόργανη μορφή (NSW FA, 2010; FSA, 2004; Copat et al., 2013; Cava et al., 2005).

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

Η Εκτιμώμενη Ημερήσια Πρόσληψη (Estimated Daily Intake - EDI) που υπολογίστηκε για τα Li, V, Fe, Co, Ni, Mo, Cd, Ba, Cu, Zn, As, Se, Sr, Hg, Pb, U, βρέθηκε σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις κάτω των Θεσμοθετημένων Δόσεων Αναφοράς (Reference Doses - RfD) (παράγραφος 2.7.2.). Τη μόνη εξαίρεση αποτέλεσε ο Εσωτερικός Σαρωνικός Κόλπος όπου και για τα δύο είδη, οι συγκεντρώσεις της εν δυνάμει τοξικής ανόργανης μορφής του αρσενικού, που θεωρήθηκε ίση με 3% του ολικού, υπερέβη τη θεσμοθετημένη Δόση Αναφοράς των 0,3 μg/kg bw/day (0,49 για τη σαρδέλα και 0,79 μg/kg bw/day για το γαύρο; [Πίνακας 3.9.](#)). Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι ένα άτομο 70kg που καταναλώνει καθημερινά 68,68 g (μέσες τιμές σύμφωνα με [FAO, 2005-2012](#)) γαύρου ή σαρδέλας από τον Εσωτερικό Σαρωνικό μπορεί να λάβει μεγαλύτερη ημερήσια δόση ανόργανου αρσενικού (θεωρούμενο ίσο με 3% του ολικού στους υπολογισμούς) από ότι μπορεί να διασφαλίσει την δημόσια υγεία σύμφωνα με την θεσμοθετημένη Δόση Αναφοράς (RfD).

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

Η Μέγιστη Ασφαλής Κατανάλωση (Maximum Safe Consumption - MSC<sub>A</sub>, kg fish ww/d) δηλαδή η μέγιστη ποσότητα την οποία ένα άτομο 70 kg μπορεί να καταναλώσει με ασφάλεια σε ημερήσια βάση, ήταν για την πλειονότητα των εξεταζόμενων μετάλλων και στοιχείων (Li, V, Fe, Co, Ni, Mo, Cd, Ba, Cu, Zn, Se, Sr, Pb, U) αρκετά υψηλή για να διασφαλίσει την δημόσια υγεία ([Πίνακας 3.9.](#)).

Ωστόσο, οι μέσες συγκεντρώσεις As και στα δύο είδη σε όλες τις εξεταζόμενες περιοχές και οι μέσες συγκεντρώσεις Hg σε κάποιες περιπτώσεις οδηγούν σε χαμηλές τιμές Μέγιστης Ασφαλούς Κατανάλωσης. Συγκεκριμένα, η Μέγιστη Ασφαλής Κατανάλωση εξαιτίας του εν δυνάμει τοξικού ανόργανου 3% As, περιορίζεται σε 80 – 160 gr(ww) ψαριού σε ημερήσια βάση σε 5 από τις 6 εξεταζόμενες περιοχές, ενώ οδηγεί σε ιδιαίτερα χαμηλά όρια στον Εσωτερικό Σαρωνικό: πάνω από 30 gr γαύρου και 40 gr σαρδέλας σε ημερήσια βάση μπορούν να επιφέρουν κινδύνους σε ένα άτομο 70 kg σύμφωνα με τη θεσμοθετημένη Δόση Αναφοράς (RfD) που λαμβάνεται υπόψη στον υπολογισμό. Οι τιμές Μέγιστης Ασφαλούς Κατανάλωσης εξαιτίας του Hg θέτουν σχετικά χαμηλά όρια επίσης: η κατανάλωση πάνω

από 70 – 150 gr γαύρου για 5 από τις 6 εξεταζόμενες περιοχές ή πάνω από 120 gr σαρδέλας από τον Εσωτερικό Σαρωνικό σε ημερήσια βάση μπορεί να επιφέρει κίνδυνο σε ένα άτομο 70 kg (Πίνακας 3.9.) βάση των θεσμοθετημένων δόσεων. Σημειώνεται ότι, λαμβάνοντας υπόψη το χειρότερο ενδεχόμενο, θεωρήθηκε πως το σύνολο του Hg βρίσκεται στην τοξική μεθυλιωμένη μορφή του (MeHg) σε όλες τις παραμέτρους για την εκτίμηση επικινδυνότητας.

#### 3.5.4. Λόγος επικινδυνότητας (Hazard Quotient)

Για την πλειονότητα των εξεταζόμενων μετάλλων και στοιχείων (των Li, V, Fe, Co, Ni, Mo, Cd, Ba, Cu, Zn, Se, Sr, Hg, Pb, U) ο Λόγος Επικινδυνότητας (Hazard Quotient – HQ) ήταν αρκετά κάτω από το όριο ασφαλείας της μονάδας υποδεικνύοντας ότι δεν είναι πιθανό να παρουσιαστούν δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία ακόμα και ευαίσθητων πληθυσμιακών ομάδων λόγω της μεμονωμένης δράσης κάθε ενός από αυτά τα στοιχεία. Το As στον Εσωτερικό Σαρωνικό Κόλπο αποτέλεσε την εξαίρεση για άλλη μια φορά: οι τιμές HQ ήταν 1,64 για τη σαρδέλα και 2,64 για το γαύρο (μόνο το εν δυνάμει τοξικό ανόργανο 3% λήφθηκε υπόψη). Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι δεν μπορεί να αποκλειστεί η πιθανότητα για εν δυνάμει μακροχρόνιες (μη – καρκινογενείς) επιπτώσεις στην υγεία εξαιτίας του περιεχόμενου As (3%) στο γαύρο και τη σαρδέλα από τον Εσωτερικό Σαρωνικό Κόλπο για ένα άτομο 70 kg που καταναλώνει καθημερινά 68,68 g (μέσες τιμές σύμφωνα με [FAO, 2005-2012](#)). Για τις υπόλοιπες περιοχές οι τιμές HQ για το As (3%) κυμάνθηκαν μεταξύ 0,42 και 0,91, με την τελευταία τιμή (στον Αμβρακικό Κόλπο) να προσεγγίζει το όριο ασφαλείας της μονάδας. Ο Hg έδωσε επίσης τιμές HQ πολύ κοντά στο όριο για το γαύρο στον Εσωτερικό Σαρωνικό Κόλπο (0,94) ενώ στις υπόλοιπες περιοχές οι τιμές HQ για τον Hg κυμάνθηκαν μεταξύ 0,18 έως 0,73 και για τα δύο είδη ψαριών (Πίνακας 3.9.).

Όπως ήταν αναμενόμενο από τις παραπάνω τιμές HQ για το As και τον Hg, οι τιμές του Συνολικού Λόγου Επικινδυνότητας (Total Hazard Quotient - THQ), που λαμβάνει υπόψη αθροιστικά τη δράση των περιεχόμενων μετάλλων (Li, V, Fe, Co, Ni, Mo, Cd, Ba, Cu, Zn, As, Se, Sr, Hg, Pb, U), ήταν σε όλες τις περιπτώσεις πάνω από το όριο ασφαλείας της μονάδας (μεταξύ 1,16 και 4,25) (Πίνακας 3.9.). Το παραπάνω σημαίνει ότι εξαιτίας του συνόλου των περιεχόμενων μετάλλων και στοιχείων αθροιστικά δεν μπορεί να αποκλειστεί η πιθανότητα

**Πίνακας 3.10.** Υπολογιζόμενη συνεισφορά (%) του Λόγου Επικινδυνότητας (ΗQ) κάθε στοιχείου στον Συνολικό Λόγο Επικινδυνότητας (ΤΗQ) ανά είδος και περιοχή και αποτέλεσμα που προκύπτει αν αφαιρεθεί ο Λόγος Επικινδυνότητας κάποιων στοιχείων από το Συνολικό Λόγο Επικινδυνότητας (ΤΗQ).

Συνεισφορά του ΗQ κάθε στοιχείου στο ΤΗQ (%)																	ΤΗQ	ΤΗQ - ΗQ (As)	ΤΗQ - ΗQ(As+Hg)
Li	V	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	3%As	Se	Sr	Mo	Cd	Ba	Hg	Pb	U				
<b>Σαρδέλα</b>																			
THE	9,6	4,7	2,3	9,2	1,1	1,7	5,0	31,6	11,2	1,6	0,4	0,8	0,2	18,2	2,3	0,1	1,39	0,95	0,70
STR	5,0	2,5	2,4	8,4	0,7	2,6	5,1	37,6	16,2	1,4	0,2	0,9	0,1	15,3	1,8	0,1	1,16	0,72	0,54
THR	4,7	2,6	2,2	7,4	0,5	1,8	5,0	35,4	15,1	1,1	0,1	0,7	0,1	21,6	1,5	0,1	1,21	0,78	0,52
SAR	1,4	0,6	1,3	4,1	0,4	1,3	3,3	57,0	7,9	0,4	0,2	0,1	0,0	20,1	1,9	0,0	2,88	1,24	0,66
ART	6,1	2,0	2,1	6,9	0,6	1,5	4,1	40,7	9,9	0,9	0,3	0,5	0,1	23,7	0,6	0,1	1,51	0,90	0,54
AMV	4,0	1,2	1,3	6,2	0,4	0,9	4,2	48,8	6,4	0,5	0,4	0,4	0,1	24,4	0,6	0,1	1,49	0,76	0,40
<b>Γαύρος</b>																			
THE	6,6	17,6	1,5	6,8	0,6	1,7	4,6	22,5	4,6	1,0	0,2	1,4	0,2	29,5	1,1	0,1	2,09	1,62	1,00
STR	5,3	5,5	2,1	8,1	0,7	2,4	5,2	32,8	7,7	1,2	0,3	1,6	0,2	26,0	0,9	0,1	1,27	0,85	0,52
THR	4,7	5,5	2,2	7,6	0,6	2,3	5,8	30,2	6,7	1,0	0,2	1,6	0,1	30,8	0,6	0,1	1,50	1,04	0,58
SAR	1,3	0,5	0,9	3,4	0,3	1,2	2,5	62,3	4,0	0,5	0,1	0,1	0,1	22,1	0,8	0,0	4,25	1,60	0,66
ART	5,8	3,9	1,6	8,3	0,7	1,6	4,6	29,9	5,4	1,0	0,3	1,5	0,2	34,8	0,4	0,1	2,07	1,45	0,73
AMV	4,2	1,4	1,8	6,9	0,5	1,7	6,6	38,4	5,3	0,8	0,4	0,7	0,1	30,7	0,5	0,1	2,37	1,46	0,73

Θερμαϊκός Κόλπος (THE); Στρυμονικός Κόλπος (STR); Θρακικό Πέλαγος (THR); Εσωτερικός Σαρωνικός Κόλπος-Ελευσίνα (SAR); Στενό Αρτεμισίου (ART); Αμβρακικός Κόλπος (AMV); Για το As λήφθηκε υπόψη μόνο ένα 3% του συνολικού που θεωρήθηκε ότι βρίσκεται σε ανόργανη μορφή (NSW FA, 2010; FSA, 2004; Copat et al., 2013; Cava et al., 2005)

για εν δυνάμει μακροχρόνιες (μη-καρκινογενείς) επιπτώσεις στην υγεία για ένα άτομο 70 kg που καταναλώνει καθημερινά 68,68 g (μέσες τιμές σύμφωνα με [FAO, 2005-2012](#)) σαρδέλας ή γαύρου από τις εξεταζόμενες περιοχές.

Στη συνέχεια υπολογίστηκε η συνεισφορά των κύριων υπαίτιων αύξησης του Συνολικού Λόγου Επικινδυνότητας: η συνεισφορά του As (3%) κυμάνθηκε μεταξύ 22,5% και 62,3% του ΤΗQ, η συνεισφορά του Hg κυμάνθηκε από 15,3% έως 34,8% του ΤΗQ, ενώ για τα υπόλοιπα μέταλλα και στοιχεία οι συνεισφορές στο ΤΗQ κυμάνθηκαν μεταξύ 0,03% και 17,6% ([Πίνακας 3.10.](#)). Είναι αξιοσημείωτο ότι εάν αφαιρεθεί η συνεισφορά του As (3%) και του Hg από το Συνολικό Λόγο Επικινδυνότητας, αυτός πέφτει κάτω από το όριο ασφαλείας της μονάδας σε σχεδόν όλες τις εξεταζόμενες περιπτώσεις ([Πίνακας 3.10.](#)).

Αν εξεταστούν οι διαφορές ανάμεσα στα δύο είδη ψαριών όσον αφορά το Συνολικό Λόγο Επικινδυνότητας (ΤΗQ), παρατηρούνται υψηλότερες τιμές στο γαύρο από ότι στη σαρδέλα σε όλες τις εξεταζόμενες περιοχές. Τέλος, αν εξεταστούν οι περιοχές, όσον αφορά το ΤΗQ, προκύπτει και για τα δύο είδη ψαριών περίπου η ίδια διαβάθμιση των περιοχών (με φθίνουσες τιμές): Εσωτερικός Σαρωνικός Κόλπος > Αμβρακικός Κόλπος ≈ Στενό Αρτεμισίου ≈ Θερμαϊκός Κόλπος > Θρακικό Πέλαγος ≈ Στρυμονικός Κόλπος ([Πίνακας 3.10.](#)).

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

Οι τιμές του Δείκτη Μεταλλικής Ρύπανσης (Metal Pollution Index – MPI) για το συνολικό ρυπαντικό φορτίο από μέταλλα και στοιχεία (Li, Na, Mg, P, Ca, V, Mn, Co, Ni, Cu, Ga, Se, Rb, Sr, Mo, Pd, Cd, Cs, Ba, Tl, Pb, U) ανά είδος και περιοχή, κυμάνθηκαν μεταξύ 0,46 μg/g ww (για την σαρδέλα στον Αμβρακικό Κόλπο) και 0,89 μg/g ww (για το γαύρο στον Θερμαϊκό Κόλπο) ([Πίνακας 3.9.](#)).

Όπως προαναφέρθηκε ο Δείκτης Μεταλλικής Ρύπανσης MPI χρησιμοποιήθηκε για να γίνει σύγκριση μεταξύ των ειδών ανά περιοχή και σύγκριση μεταξύ των περιοχών ανά είδος. Όσον αφορά τη σύγκριση μεταξύ των ειδών, σε όλες τις περιοχές ο γαύρος παρουσίασε μεγαλύτερες τιμές του δείκτη MPI σε σχέση με τη σαρδέλα, υποδεικνύοντας την ύπαρξη ελαφρώς μεγαλύτερης συνολικής ρύπανσης από μέταλλα στους ιστούς του γαύρου, κάτι το οποίο είναι εξάλλου σύμφωνο και τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης

(παράγραφος 3.1.2.). Όσον αφορά τη σύγκριση μεταξύ των περιοχών, στη σαρδέλα μεγαλύτερες τιμές του δείκτη MPI παρουσιάστηκαν στον Θερμαϊκό Κόλπο και δευτερευόντως στον Εσωτερικό Σαρωνικό, ενώ στο γαύρο μεγαλύτερες τιμές παρουσιάστηκαν στον Θερμαϊκό Κόλπο και δευτερευόντως στον Αμβρακικό Κόλπο και στον Εσωτερικό Σαρωνικό (Πίνακας 3.9.).

### 3.5.6. Επικινδυνότητα Καρκινογένεσης λόγω Αρσενικού (As carcinogenic risk)

Οι τιμές Επικινδυνότητας Καρκινογένεσης λόγω Αρσενικού (As Carcinogenic Risk - As-CR) υπερέβησαν το μέγιστο θεσμοθετημένο αποδεκτό επίπεδο επικινδυνότητας του  $10^{-4}$  σε όλες τις περιοχές και στα δύο είδη (Πίνακας 3.9.). Το αποτέλεσμα αυτό υποδεικνύει ότι δεν μπορεί να αποκλειστεί η πιθανότητα ανάπτυξης καρκίνου, λόγω του εν δυνάμει τοξικού ανόργανου 3% 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.

Όσον αφορά τα εξεταζόμενα είδη, οι μέσες τιμές As-CR ανά είδος λαμβάνοντας υπόψη όλες τις περιοχές, ήταν  $3,2 \times 10^{-4}$  για τη σαρδέλα και λίγο υψηλότερες ( $4,1 \times 10^{-4}$ ) για το γαύρο, υποδεικνύοντας λίγο μεγαλύτερες πιθανότητες κινδύνου από το γαύρο. Όσον αφορά τις εξεταζόμενες περιοχές, οι τιμές As-CR βρέθηκαν αρκετά υψηλότερες στον Εσωτερικό Σαρωνικό Κόλπο ( $7,4 \times 10^{-4}$  για τη σαρδέλα και  $11,4 \times 10^{-4}$  για το γαύρο) υποδεικνύοντας μεγαλύτερες πιθανότητες κινδύνου, ενώ κυμάνθηκαν μεταξύ  $1,9 \times 10^{-4}$  και  $4,1 \times 10^{-4}$  στις υπόλοιπες περιοχές και για τα δύο είδη (Πίνακας 3.9.). Τα αποτελέσματα αυτά είναι σύμφωνα με τις στατιστικά σημαντικά μεγαλύτερες συγκεντρώσεις As που βρέθηκαν στον Εσωτερικό Σαρωνικό Κόλπο συγκριτικά με τις άλλες περιοχές (αποτελέσματα ANOVA και Kruskal-Wallis, παράγραφος 3.3.).

### 3.5.7. Τοξικότητα Υδραργύρου – Οφέλη Σεληνίου

Το Μοριακό Κλάσμα Σεληνίου/Υδραργύρου, υπερβαίνοντας το όριο της μονάδας και κυμαινόμενο μεταξύ 19,8 και 134,7 (Πίνακας 3.9.) σε όλες τις περιοχές και στα δύο είδη, αποδεικνύει την ύπαρξη σαφούς μοριακού πλεονάσματος Se, ένδειξη ασφαλούς κατανάλωσης του ψαριού όσον 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 υψηλές θετικές τιμές, 124,2 έως 1628,6 (Πίνακας 3.9.), υποδεικνύοντας ωφέλιμη επίδραση στην υγεία των καταναλωτών λόγω του περιεχόμενου Se σε όλες τις περιοχές και στα δύο είδη.

Όσον αφορά τα εξεταζόμενα είδη, οι μέσες τιμές του Μοριακού Κλάσματος Se / Hg από όλες τις περιοχές ήταν 72,9 για τη σαρδέλα και 25 για το γαύρο, ενώ οι μέσες τιμές Se-HBV ήταν 816,2 και 186,1 αντίστοιχα, υποδεικνύοντας μεγαλύτερα οφέλη από την κατανάλωση σαρδέλας λόγω του περιεχόμενου Se. Τα αποτελέσματα αυτά ήταν αναμενόμενα καθώς η συγκέντρωση Se ήταν στατιστικά σημαντικά υψηλότερη στη σαρδέλα στην πλειονότητα των περιοχών (αποτελέσματα ANOVA και Kruskal-Wallis , παράγραφος 3.1.2.).

Όσον αφορά τη σύγκριση των περιοχών, στη σαρδέλα και οι δύο παράμετροι παρουσίασαν τις μεγαλύτερες τιμές στον Στρυμονικό Κόλπο (Se / Hg = 134,74 και Se-HBV = 1628,64) ενώ μεγάλες τιμές παρουσίασαν επίσης στο Θρακικό Πέλαγος (88,43 και 1041,31 αντίστοιχα), στον Θερμαϊκό Κόλπο (77,63 και 774,58 αντίστοιχα) και στον Εσωτερικό Σαρωνικό όσον αφορά το δείκτη Se-HBV (727,77). Στο γαύρο ο δείκτης Se-HBV παρουσίασε τις μεγαλύτερες τιμές στον Εσωτερικό Σαρωνικό και στον Στρυμονικό Κόλπο (252,70 και 239,20 αντίστοιχα) και το μοριακό κλάσμα Se / Hg παρουσίασε την μεγαλύτερη τιμή στον Στρυμονικό Κόλπο (37,81) (Πίνακας 3.9.).

### 3.5.8. Διατροφική αξία

Για την εκτίμηση της διατροφικής αξίας των ψαριών υπολογίστηκε η συνεισφορά (%) στην θεσπισμένη Συνιστώμενη Ημερησία Πρόσληψη (Recommended Daily Allowances) κάθε θρεπτικού συστατικού (Πίνακας 3.11.). Παρατηρείται ότι η Συνιστώμενη Ημερησία Πρόσληψη για τα Mg, Fe, Cu, Zn και Mo καλύπτεται κατά ένα ποσοστό 2% έως 48% από την κατανάλωση σαρδέλας ή γαύρου. Οι ανάγκες σε Ca καλύπτονται σε ακόμα μεγαλύτερο βαθμό: 45% έως 76%. Η μέγιστη συνεισφορά σημειώθηκε για το P και το Se: 88% - 148% και 89% – 210% αντίστοιχα καλύπτονται από την κατανάλωση σαρδέλας και γαύρου από τις 6 εξεταζόμενες περιοχές.



Όσον αφορά τα εξεταζόμενα είδη, η κατανάλωση γαύρου φαίνεται να καλύπτει ελαφρώς μεγαλύτερα ποσοστά της Συνιστώμενης Ημερησίας Πρόσληψης συγκριτικά με τη σαρδέλα για όλα τα στοιχεία (Mg, Fe, Cu, Zn, Mo, Ca, P) εκτός το Se που η κατανάλωση σαρδέλας φαίνεται να καλύπτει μεγαλύτερο μέρος των αναγκών διατροφής (Πίνακας 3.11.). Όσον αφορά τις εξεταζόμενες περιοχές, οι σαρδέλες και οι γαύροι από τον Εσωτερικό Σαρωνικό Κόλπο φαίνεται να καλύπτουν μεγαλύτερα ποσοστά της Συνιστώμενης Ημερησίας Πρόσληψης συγκριτικά με τις υπόλοιπες περιοχές για τα Mg, Fe, Cu, Zn, Se και τα Mg, P, Cu, Se αντίστοιχα. Επίσης, οι γαύροι από τον Αμβρακικό Κόλπο φαίνεται να καλύπτουν μεγαλύτερα ποσοστά της Συνιστώμενης Ημερησίας Πρόσληψης συγκριτικά με τις υπόλοιπες περιοχές για τα Ca, Fe, Zn, Mo. Όλα τα παραπάνω είναι σύμφωνα με τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης (αποτελέσματα ANOVA και Kruskal-Wallis, παράγραφοι 3.1.2. και 3.3.2).

**Πίνακας 3.11.** Συνεισφορά (%) στην Συνιστώμενη Ημερησία Πρόσληψη (Recommended Daily Allowances) των θρεπτικών συστατικών στη σαρδέλα και το γαύρο (n=15 ανά περιοχή).

Είδη	Περιοχές	Συνεισφορά στην Συνιστώμενη Ημερησία Πρόσληψη (%)							
		Mg	P	Ca	Fe	Cu	Zn	Se	Mo
Σαρδέλα	Θερμαϊκός Κόλπος	16,8	138,7	76,4	16,6	9,3	21,3	143,3	5,8
	Στρυμονικός Κόλπος	16,4	122,6	55,4	13,9	12,2	17,9	173,6	2,6
	Θρακικό Πέλαγος	16,0	102,6	51,9	13,5	9,0	18,5	169,1	1,8
	Εσωτερικός Σαρωνικός Κόλπος (Ελευσίνα)	17,5	122,5	60,6	19,0	15,7	29,4	210,1	4,6
	Στενό Αρτεμισίου	15,8	98,5	52,1	15,9	9,1	18,8	139,5	4,8
	Αμβρακικός Κόλπος	12,3	88,4	47,2	9,8	5,5	19,2	88,9	6,8
Γαύρος	Θερμαϊκός Κόλπος	19,8	137,7	63,1	15,7	14,1	29,3	89,6	4,1
	Στρυμονικός Κόλπος	19,3	104,3	45,2	13,4	12,5	20,3	90,8	3,4
	Θρακικό Πέλαγος	18,6	118,0	53,2	16,8	14,0	26,6	92,4	2,6
	Εσωτερικός Σαρωνικός Κόλπος (Ελευσίνα)	25,6	148,4	68,2	18,8	20,0	32,5	157,6	5,4
	Στενό Αρτεμισίου	22,1	99,4	57,7	16,7	13,7	29,4	104,2	5,8
	Αμβρακικός Κόλπος	23,8	130,4	72,9	21,9	16,1	47,8	117,1	8,5

## 4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### 4.1. ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΚΙΝΔΥΝΩΝ ΚΑΙ ΟΦΕΛΩΝ ΣΤΗΝ ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΓΕΙΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ ΣΑΡΔΕΛΑΣ ΚΑΙ ΓΑΥΡΟΥ

Για να είναι δυνατή μια όσο το δυνατόν ολοκληρωμένη εκτίμηση των κινδύνων και των οφελών από την κατανάλωση σαρδέλας και γαύρου συνεκτιμήθηκαν τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις παρακάτω παραμέτρους (παράγραφοι 3.5.1 – 3.5.8):

- τη σύγκριση των συγκεντρώσεων των Pb, Cd, Hg, Cu, Zn, Ni, As, Se, Ba και Fe ανά είδος ψαριού και περιοχή με θεσμοθετημένα από διάφορες διεθνείς ή εθνικές αρχές Πρότυπα Ασφαλείας (Safety Standards) για αυτά τα στοιχεία ([Cardinal et al., 2011](#); [European Union, 2008a](#); [Fallah et al., 2011](#); [Percin et al., 2011](#); [Santerre et al., 2001](#); [Zhang et al., 2007](#), [Kalantzi et al., 2013](#)).
- τη σύγκριση της Εκτιμώμενης Ημερήσιας Πρόσληψης (Estimated Daily Intake) των Li, V, Fe, Co, Ni, Mo, Cd, Ba, Cu, Zn, As, Se, Sr, Hg, Pb, U ανά είδος ψαριού και περιοχή με Δόσεις Αναφοράς (Reference Doses) οι οποίες έχουν θεσμοθετηθεί από την [USEPA \(2014\)](#) για αυτά τα στοιχεία ([Onsanit et al., 2010](#); [Yang et al., 2013](#); [Kalantzi et al., 2013](#); [Copat et al., 2014](#)).
- την εκτίμηση της Μέγιστης Ασφαλούς Κατανάλωσης (Maximum Safe Consumption, σε kg ψαριού / μέρα) σε σχέση με κάθε ένα από τα Li, V, Fe, Co, Ni, Mo, Cd, Ba, Cu, Zn, As, Se, Sr, Hg, Pb, U ανά είδος ψαριού και περιοχή ([Metian et al., 2013](#); [Kalantzi et al., 2016](#)).
- την εκτίμηση του Λόγου Επικινδυνότητας (Hazard Quotient) ανά είδος ψαριού και περιοχή, για κάθε ένα από τα Li, V, Fe, Co, Ni, Mo, Cd, Ba, Cu, Zn, As, Se, Sr, Hg, Pb, U και του Συνολικού Λόγου Επικινδυνότητας (Total Hazard Quotient) λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω περιεχόμενα στοιχεία και μέταλλα ([Vieira et al., 2011](#); [Copat et al., 2013](#); [Storelli, & Barone, 2013](#); [Kalogeropoulos et al., 2012](#); [Onsanit et al., 2010](#); [Yang et al., 2013](#); [Kalantzi et al., 2016](#)).
- την εκτίμηση του Δείκτη Μεταλλικής Ρύπανσης (Metal Pollution Index) για τη σύγκριση του συνολικού ρυπαντικού φορτίου από μέταλλα (Li, Na, Mg, P, Ca, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Mo, Pd, Cd, Cs, Ba, Hg, Tl, Pb, U) μεταξύ διαφορετικών ειδών ή

περιοχών. (Rodriguez-Barroso et al., 2009; Usero et al., 2005; Ibrahim & El-Regal, 2014; Kalantzi et al., 2016).

- την εκτίμηση της Επικινδυνότητας Καρκινογένεσης λόγω Αρσενικού (As carcinogenic risk) (Vieira et al., 2011; Copat et al., 2013; Nadal et al., 2008; Kalantzi et al., 2016).
- την εκτίμηση της τοξικότητας του υδραργύρου και των οφελών από το σελήνιο (Μοριακό Κλάσμα Σεληνίου/Υδραργύρου και Δείκτης Οφελών στην Υγεία από το Σελήνιο (Se Health Benefit Values) (Olmedo, Hernandez et al., 2013; Copat et al., 2014; Kalantzi et al., 2016).
- την εκτίμηση της διατροφικής αξίας των ψαριών μέσω σύγκρισης των συγκεντρώσεων των περιεχόμενων μικρο- και μακρο-θρεπτικών συστατικών ανά είδος ψαριού και περιοχή (Mg, P, Ca, Fe, Cu, Zn, Se, Mo ) με τη Συνιστώμενη Ημερήσια Πρόσληψη (Recommended Daily Allowances for micro and macronutrients) που έχει θεσπιστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση για αυτά τα στοιχεία (European Union, 2008b) (Olmedo, Hernandez et al., 2013; Kalantzi et al., 2013).

#### 4.1.1. Εκτίμηση κινδύνων

Για την πλειονότητα των μετάλλων και στοιχείων (Li, V, Co, Ni, Mo, Cd, Ba, Cu, Se, Sr, Pb, U) οι τιμές των εξεταζόμενων παραμέτρων παρείχαν ενδείξεις ασφαλούς κατανάλωσης σαρδέλας και γαύρου από τις υπό μελέτη περιοχές. Κάποιες ανησυχητικές ενδείξεις υπήρχαν μόνο για τα As, Hg, Fe, Zn και για τις τιμές του Συνολικού Λόγου Επικινδυνότητας.

##### Επίπεδα Fe και Zn

Οι μέσες συγκεντρώσεις Fe σε όλες τις εξεταζόμενες περιοχές και στα δύο είδη ψαριών υπερέβησαν τα θεσμοθετημένα Πρότυπα Ασφαλείας (Safety Standards). Οι μέσες συγκεντρώσεις Zn τα υπερέβησαν (στον Εσωτερικό Σαρωνικό και στον Αμβρακικό Κόλπο στο γαύρο) ή τα προσέγγισαν (στον Εσωτερικό Σαρωνικό στη σαρδέλα). Καμία άλλη υπέρβαση ορίων δεν σημειώθηκε για το Fe και το Zn. Πρέπει να σημειωθεί επίσης ότι ο Fe και ο Zn, σε συγκεντρώσεις εντός των θεσμοθετημένων ορίων, αποτελούν στοιχεία που

θεωρούνται απαραίτητα για την καλή υγεία (Olmedo, Hernandez et al., 2013) και για τα οποία έχουν θεσπιστεί ελάχιστες διατροφικές απαιτήσεις (European Union, 2008b). Υψηλά επίπεδα Zn, επίσης, μπορούν να μετριάσουν την τοξικότητα του Cu (Yuan et al., 2016). Από την εκτίμηση της διατροφικής αξίας, προέκυψε ότι η κατανάλωση σαρδέλας και γαύρου από τις περιοχές όπου σημειώθηκε υπέρβαση των Προτύπων Ασφαλείας καλύπτει τη Συνιστώμενη Ημερήσια Πρόσληψη για το Fe κατά ένα ποσοστό 10% - 22% και για το Zn κατά 33% (Εσωτερικός Σαρωνικός Κόλπος) και 48% (Αμβρακικός Κόλπος).

### Επίπεδα As

Σχεδόν σε όλες τις παραμέτρους που εξετάστηκαν σημειώθηκε υπέρβαση των ορίων επικινδυνότητας. Η Εκτιμώμενη Ημερήσια Πρόσληψη (EDI) για το As (3%) υπερέβη τη θεσμοθετημένη Δόση Αναφοράς (RfD) των 0,3 μg/kg bw/day (USEPA, 2014), και στα δύο είδη ψαριών στον Εσωτερικό Σαρωνικό Κόλπο (0,49 για τη σαρδέλα και 0,79 μg/kg bw/day για το γαύρο). Αντίστοιχα η Μέγιστη Ασφαλής Κατανάλωση ( $MSC_A$ ) για το As (3%) κυμάνθηκε σε χαμηλές τιμές και για τα δύο είδη σε όλες τις εξεταζόμενες περιοχές (80 – 160 gr(ww) ψαριού σε ημερήσια βάση). και σε ιδιαίτερα χαμηλές τιμές στον Εσωτερικό Σαρωνικό: ένα άτομο 70kg που θα καταναλώνει σε ημερήσια βάση 30 gr γαύρου και 40 gr σαρδέλας από τον Εσωτερικό Σαρωνικό μπορεί να λάβει μεγαλύτερη δόση ανόργανου αρσενικού από ότι μπορεί να διασφαλίσει την δημόσια υγεία. Ανάλογα, οι τιμές του Λόγου Επικινδυνότητας ( $HQ > 1$ ) υπέδειξαν ότι δεν μπορεί να αποκλειστεί η πιθανότητα για εν δυνάμει μακροχρόνιες, μη – καρκινογενείς επιπτώσεις στην υγεία εξαιτίας του περιεχόμενου As (3%) στο γαύρο και τη σαρδέλα από τον Εσωτερικό Σαρωνικό Κόλπο.

Για όλους τους παραπάνω υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκε μέση ημερήσια κατανάλωση άγριων ψαριών στην Ελλάδα ίση με 68,68 g/d και μέσο σωματικό βάρος ενήλικα του γενικού πληθυσμού ίσο με 70 kg (FAO, 2005-2012). Πρέπει να τονιστεί ότι για τη σύγκριση με την Εκτιμώμενη Ημερήσια Πρόσληψη (EDI), τον υπολογισμό της Μέγιστης Ασφαλούς Κατανάλωσης ( $MSC_A$ ) και του Λόγου Επικινδυνότητας ( $HQ$ ) χρησιμοποιήθηκε Δόση Αναφοράς (RfD) ίση με 0,3 μg/kg bw/day, θεσμοθετημένη από την USEPA, η οποία όμως θεωρεί μέτριας αξιοπιστίας την μελέτη πάνω στην οποία βασίστηκε ο υπολογισμός της Δόση Αναφοράς για το ανόργανο As (USEPA, 2012). 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, 2012).

Οι τιμές Επικινδυνότητας Καρκινογένεσης λόγω Αρσενικού υπερέβησαν το μέγιστο θεσμοθετημένο αποδεκτό επίπεδο ( $As-CR > 10^{-4}$ ) σε όλες τις περιοχές και στα δύο είδη υποδεικνύοντας ότι η πιθανότητα ανάπτυξης καρκίνου, δεν μπορεί να αποκλειστεί (είναι μεγαλύτερη από 1 στα 10.000) εάν ένα άτομο 70 kg καταναλώνει 68,68 g (μέσες τιμές σύμφωνα με FAO, 2005-2012) σαρδέλας ή γαύρου από τις εξεταζόμενες περιοχές για 365 μέρες το χρόνο και για 70 χρόνια.

Σε αυτό το σημείο οφείλει να γίνει μία επισήμανση: Σε όλους τους παραπάνω υπολογισμούς λήφθηκε υπόψη μόνο το ανόργανο εν δυνάμει τοξικό αρσενικό που θεωρήθηκε ίσο με 3% του ολικού (NSW FA, 2010; FSA, 2004; Copat et al., 2013; Cava-Montesinos et al., 2005), ποσοστό το οποίο με βάση σχετικό έλεγχο στη βιβλιογραφία κρίθηκε αξιόπιστο. Οι οργανικές μορφές του αρσενικού θεωρείται ότι έχουν χαμηλή ή καθόλου τοξικότητα και μπορούν ταχύτατα και αποτελεσματικά να αποβληθούν από τον οργανισμό μέσω των ούρων (Onsanit et al., 2010; EFSA, 2009; USEPA, 1997; Afonso et al., 2013). Σε άλλες μελέτες το ανόργανο As υπολογίζεται λιγότερο από 0,5% (Peshut et al., 2008), λιγότερο από 0,2% ή 1,8 (Johnson & Roose, 2002), λιγότερο από 2% ή 4% (USEPA, 1997), λιγότερο από 5% (USEPA, 1997; Mania et al., 2015), κυμαινόμενο από 1 – 5% (Peshut et al., 2008) ή λαμβάνοντας υπόψη το χειρότερο ενδεχόμενο θεωρείται ίσο με 10% ή 11% (Onsanit et al., 2010; Metian et al., 2013; Vieira et al., 2011; Kalantzi et al., 2016). Το ζήτημα είναι σχετικά περίπλοκο, ειδικά αν λάβουμε υπόψη ότι, σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων (EFSA, 2009; EFSA, 2014), η σχέση του ανόργανου αρσενικού ως προς το συνολικό δεν είναι σταθερή καθώς το ποσοστό του ανόργανου αρσενικού τείνει να μειώνεται όταν το συνολικό περιεχόμενο σε αρσενικό αυξάνεται και επίσης μπορεί να ποικίλει αναλόγως το είδος του θαλάσσιου οργανισμού.

Αν και σύμφωνα με μελέτη του 2009 της Ευρωπαϊκής Αρχής για την Ασφάλεια των Τροφίμων, η Εκτιμώμενη Ημερήσια Πρόσληψη στην παρούσα μελέτη βρίσκεται εντός των ορίων αναμενόμενης έκθεσης σε ανόργανο αρσενικό μέσω τροφής στην Ε.Ε. (EFSA, 2009), η

αβεβαιότητα για το πραγματικό περιεχόμενο σε ανόργανο As και κυρίως η υπέρβαση των ορίων επικινδυνότητας υπαγόρευσε την αναγκαιότητα να διεξαχθεί ειδοταυτοποίηση του As ώστε να διερευνηθεί το πραγματικό τοξικό του περιεχόμενο.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ειδοταυτοποίησης του αρσενικού που διεξάχθηκε (Kalantzi et al., 2017), το μεγαλύτερο μέρος του βρίσκεται σε οργανική μορφή και το κυριότερο είδος του, όπως ήταν αναμενόμενο, είναι η αρσеноβεταΐνη (AsB). Από τις ανόργανες μορφές ανιχνεύτηκαν μόνο ίχνη As(V) (0,009 mg/kg ww σαρδέλας και 0,015 mg/kg ww γαύρου) και μόνο σε μία περιοχή (Στενό Αρτεμισίου) (Kalantzi et al., 2017). Αξιοσημείωτο είναι ότι το πιο τοξικό είδος του αρσενικού As(III) (Afonso et al., 2013; FSA, 2009) δεν ανιχνεύτηκε καθόλου. Επίσης, πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι η πεντασθενής του μορφή As(V) θεωρείται τοξική μόνο μετά από μεταβολική αλλαγή σε τρισθενή As(III) (FSA, 2009). Από όσο είναι γνωστό μέχρι στιγμής, ειδοταυτοποίηση αρσενικού σε σαρδέλα και γάυρο από ελληνικές παράκτιες περιοχές έχει αναφερθεί μόνο σε μελέτη των Schaeffer et al. (2005) (Kalantzi et al., 2017), όπου επίσης δεν βρέθηκε ανόργανο αρσενικό σε ανιχνεύσιμες ποσότητες.

Προκειμένου να εξαλειφθεί η αβεβαιότητα πιθανής επικινδυνότητας εκτιμήθηκαν οι σχετικές παράμετροι (Πίνακας Π.1., Παράρτημα). Σύμφωνα, λοιπόν με τα αποτελέσματα από τη σύγκριση της συγκέντρωσης ανόργανου αρσενικού που ανιχνεύτηκε με τα θεσμοθετημένα Πρότυπα Ασφαλείας (safety stds), τη σύγκριση της Εκτιμώμενης Ημερήσιας Πρόσληψης (EDI) με τη Δόση Αναφοράς (RfD), τη Μέγιστη Ασφαλή Κατανάλωση (MSC<sub>A</sub>), το Λόγο Επικινδυνότητας (HQ) και τον υπολογισμό της Επικινδυνότητας Καρκινογένεσης (AS-CR), δεν αναμένονται κίνδυνοι ή επιπτώσεις στη δημόσια υγεία από την κατανάλωση σαρδέλας ή γαύρου από το Στενό Αρτεμισίου λόγω του περιεχομένου As(V). Τα παραπάνω αποτελέσματα συνάδουν με τις παρατηρήσεις ότι τα ψάρια δεν είναι η τροφή που κυρίως συνεισφέρει στην πρόσληψη ανόργανου As (EFSA, 2014; Khoramnejadian & Fatemi, 2015).

### Επίπεδα Hg

Σε όλες τις παραμέτρους για την εκτίμηση επικινδυνότητας, λαμβάνοντας υπόψη το χειρότερο ενδεχόμενο, θεωρήθηκε πως το σύνολο του Hg βρίσκεται στην τοξική

μεθυλιωμένη μορφή του (MeHg). Ανάλογη παραδοχή, ότι το σύνολο του Hg βρίσκεται 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 και η Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων ([EFSA, 2004](#)) συστήνει να θεωρηθεί ότι περισσότερο από 90% βρίσκεται σε μεθυλιωμένη μορφή.

Στην παρούσα μελέτη, οι μέσες συγκεντρώσεις Hg οδηγούν σε σχετικά χαμηλές τιμές της Μέγιστης Ασφαλούς Κατανάλωσης για το γαύρο (70 – 150 gr) σε 5 από τις 6 περιοχές (όλες εκτός του Στρυμονικού Κόλπου) και για τη σαρδέλα στον Εσωτερικό Σαρωνικό Κόλπο (120gr). Η Μέγιστη Ασφαλής Κατανάλωση υποδεικνύει για ένα άτομο 70 kg, βάση των θεσμοθετημένων δόσεων RfD ([USEPA, 2014](#)), ένα μέγιστο όριο ποσότητας ψαριού που διασφαλίζει την ασφαλή καθημερινή κατανάλωση του σε σχέση με κάθε ένα στοιχείο και μέταλλο, λαμβάνοντας υπόψη την εν δυνάμει τοξικότητα του ([Metian et al., 2013](#); [Kalantzi et al., 2016](#)). Οπότε αν η καθημερινή κατανάλωση γαύρου και σαρδέλας από τις παραπάνω περιοχές υπερβεί τις προαναφερθείσες ποσότητες δεν μπορούν να αποκλειστούν οι κίνδυνοι λόγω τοξικότητας του Hg. Στις υπόλοιπες εξεταζόμενες παραμέτρους δεν σημειώθηκε υπέρβαση ορίων επικινδυνότητας λόγω του Hg, παρά μόνο τιμές πολύ κοντά στο όριο όσον αφορά το Λόγο Επικινδυνότητας (HQ) και η βαρύνουσα συνεισφορά του στο Συνολικό Λόγο Επικινδυνότητας THQ.

Οι παραπάνω ενδείξεις κατέστησαν αναγκαία τη διερεύνηση της ισορροπίας Se – Hg καθώς το σελήνιο θεωρείται ότι μπορεί να επιφέρει μετριασμό της τοξικότητας του υδραργύρου. Για να διερευνηθεί η ισορροπία τους υπολογίστηκαν το Μοριακό Κλάσμα Σεληνίου/Υδραργύρου και ο Δείκτης Οφελών στην Υγεία από το Σελήνιο Se-HBV ([Olmedo, Hernandez et al., 2013](#); [Copat et al., 2014](#); [Kalantzi et al., 2016](#); [Kaneko & Ralston, 2007](#)). 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 ([Olmedo, Hernandez et al., 2013](#); [Copat et al., 2014](#); [Kalantzi et al., 2016](#)). Από την εξέταση αυτών των παραμέτρων προκύπτει ένδειξη ασφαλούς κατανάλωσης σε όλες τις περιοχές και στα δύο είδη από το σαφή μετριασμό της τοξικότητας του Hg λόγω του μοριακού πλεονάσματος Se καθώς και



ιδιαίτερα οφέλη στην υγεία των καταναλωτών που υποδεικνύονται από τις υψηλές θετικές τιμές (124,2 έως 1628,6) του δείκτη Se-HBV.

Όμως, οφείλει να γίνει μία σημαντική διευκρίνιση: Ενώ η προστατευτική δράση του Se απέναντι στην τοξικότητα του Hg έχει διαπιστωθεί σε μια πληθώρα μελετών όπου έχουν εξεταστεί πολλά διαφορετικά είδη οργανισμών από το 1967 οπότε και πρωτοαναφέρθηκε (Kaneko & Ralston, 2007; Copat et al., 2014), τα αποτελέσματα ως προς τον τρόπο με τον οποίο επιδρά το Se στην βιοσυσσώρευση ή στην τοξικότητα του Hg είναι αντικρουόμενα (Dang & Wang, 2011) με αποτέλεσμα η εκτίμηση κινδύνου λόγω του περιεχόμενου Hg να αποτελεί ένα πρόβλημα δύσκολο να επιλυθεί (Kaneko & Ralston, 2007).

Στη βιβλιογραφία έχει διατυπωθεί ότι υπάρχει κάποιος μηχανισμός μπλοκαρίσματος της μεθυλίωσης του Hg από το Se ή ότι το Se συνεισφέρει στην απομεθυλίωση του MeHg (Raimundo et al., 2014) ή ότι μειώνει την αφομοίωση ή τη βιοσυσσώρευση του (Dang & Wang, 2011). Όμως, σύμφωνα με τα αποτελέσματα των Dang & Wang (2011) το Se μπορεί να αλληλεπιδρά ανταγωνιστικά με τον Hg(II) αλλά όχι με το MeHg, καθώς η αφομοίωση MeHg στο είδος *Terapon jurbua* δεν φαίνεται να επηρεάζεται από την παρουσία Se. Στην παρούσα μελέτη έχει γίνει η παραδοχή ότι το σύνολο του Hg βρίσκεται στη μεθυλιωμένη μορφή του οπότε περαιτέρω διερεύνηση κρίνεται απαραίτητη. Ανάλογα με τους Dang & Wang (2011), οι Raimundo et al. (2014) σε μελέτη που έκαναν στην Πορτογαλία στο είδος *Sepia officinalis* ανίχνευσαν 95-99% ελεύθερο Se, μη συνδεδεμένο με το Hg, κατέληξαν όμως στο συμπέρασμα ότι ο μηχανισμός απομεθυλίωσης δεν ενεργοποιήθηκε πιθανόν λόγω μειωμένης τοξικότητας του MeHg (Raimundo et al., 2014).

Αντίθετα με τους Dang & Wang (2011) που μελέτησαν την αφομοίωση Se και Hg μέσω τροφής και τους Raimundo et al. (2014) που μελέτησαν τη συγκέντρωση Se, Hg και MeHg στους ιστούς, οι Ralston et al. (2008) μελέτησαν τα συμπτώματα της τοξικότητας του MeHg σε συνάρτηση με τα επίπεδα Se και Hg στους ιστούς. Τα αποτελέσματα της έρευνας τους έδειξαν ότι η τοξικότητα του MeHg δεν μπορεί να προβλεφθεί από την συγκέντρωση του Hg στους ιστούς αλλά σχετίζεται στατιστικά σημαντικά και αντίστροφα με τη συγκέντρωση Se και το μοριακό κλάσμα Hg/Se (Ralston et al., 2008). Υψηλές τιμές του κλάσματος Hg/Se σχετίστηκαν με την τοξικότητα και χαμηλές τιμές σχετίστηκαν με μειωμένη παρουσία ή μη ύπαρξη συμπτωμάτων τοξικότητας (Ralston et al., 2008), οπότε το κλάσμα Hg/Se



προτείνεται ως το πιο χρήσιμο στατιστικό κριτήριο εκτίμησης της τοξικότητας του MeHg (Ralston et al., 2008; Copat et al., 2014). Στην παρούσα μελέτη σημειώθηκαν χαμηλότερες έως αρκετά χαμηλότερες τιμές του λόγου Hg/Se (για τη σαρδέλα 0,01 - 0,03 και για το γαύρο 0,03 - 0,05) σε σχέση με τις προαναφερθείσες μελέτες (Olmedo, Hernandez et al., 2013; Kaneko & Ralston, 2007; Ralston et al., 2008; Copat et al., 2014) άρα θα μπορούσαμε να θεωρήσουμε ότι τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης δεν είναι πιθανό να συνεπάγονται ύπαρξη συμπτωμάτων τοξικότητας του Hg.

Σύμφωνα με τους Copat et al. (2014), ενώ στο παρελθόν η αλληλεπίδραση Se και Hg γινόταν αντιληπτή ως «προστατευτική δράση του Se απέναντι στην τοξικότητα του Hg», η σύγχρονη αντίληψη του ζητήματος είναι ότι η τοξικότητα του Hg μπορεί να υποβαθμίσει τα οφέλη από το Se, καθώς το δεσμεύει, μειώνει έτσι τη διαθεσιμότητα του και εμποδίζει τη συμμετοχή του σε βιολογικές λειτουργίες (Copat et al., 2014). Η τοξικότητα του MeHg φαίνεται ότι έχει στόχο τα ένζυμα που περιέχουν Se, διακόπτοντας τη σύνθεση τους (Ralston et al., 2008; Copat et al., 2014). Όταν η διαθεσιμότητα του Se μειωθεί, η λειτουργία των ενζύμων αυτών αναστέλλεται και τα συμπτώματα της τοξικότητας του Hg αρχίζουν να είναι ορατά (Copat et al., 2014). Αυξημένα επίπεδα Se, όμως, μπορούν να αντικαταστήσουν την ποσότητα που χάνεται λόγω της δράσης του MeHg και να διατηρηθεί έτσι η φυσιολογική σύνθεση και λειτουργία των ενζύμων που περιέχουν Se και τα οποία προσφέρουν αντιοξειδωτική προστασία στον εγκέφαλο (Ralston et al., 2008; Copat et al., 2014). Στην παρούσα μελέτη σημειώθηκε μοριακό πλεόνασμα Se και στα δύο είδη σε όλες τις περιοχές (τιμές Se/ Hg 19,82 – 134,74) ενώ οι τιμές του Δείκτη Se-HBV που προέκυψαν από την παρούσα μελέτη είναι μία με δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες που υπολογίστηκαν στις προαναφερθείσες μελέτες (Olmedo, Hernandez et al., 2013; Kaneko & Ralston, 2007; Ralston et al., 2008; Copat et al., 2014), άρα θα μπορούσαμε να θεωρήσουμε ότι στην παρούσα μελέτη τα οφέλη που προσφέρει το Se στον οργανισμό πιθανά δεν διακυβεύονται από την τοξικότητα του Hg.

#### Ενδείξεις Συνολικού Λόγου Επικινδυνότητας (THQ)

Οι τιμές του Συνολικού Λόγου Επικινδυνότητας (THQ) βρέθηκαν μεγαλύτερες από τη μονάδα σε όλες τις περιοχές και τα δύο είδη. Τιμές μικρότερες της μονάδας υποδεικνύουν

ότι δεν είναι πιθανό να παρουσιαστούν δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία ακόμα και ευαίσθητων πληθυσμιακών ομάδων (Vieira et al., 2011; Copat et al., 2013; Storelli, & Barone, 2013; Kalogeropoulos et al., 2012; Onsanit et al., 2010; Yang et al., 2013; Kalantzi et al., 2016). Επομένως, οι τιμές ΤΗQ που βρέθηκαν για όλες τις περιοχές, υποδεικνύουν ότι για ένα άτομο 70 kg που καταναλώνει καθημερινά 68,68 g (μέσες τιμές σύμφωνα με FAO, 2005-2012) σαρδέλας ή γαύρου δεν μπορεί να αποκλειστεί η πιθανότητα για εν δυνάμει μακροχρόνιες (μη-καρκινογενείς) επιπτώσεις στην υγεία λόγω του συνόλου των μετάλλων και στοιχείων αθροιστικά.

Κύριοι υπαίτιοι για τις υψηλές τιμές του Συνολικού Λόγου Επικινδυνότητας ΤΗQ διαπιστώθηκε ότι είναι το As (υπολογισμός με βάση 3%) και ο Hg με συνεισφορά 22,5% έως 62,3% και 15,3% έως 34,8% του ΤΗQ αντίστοιχα. Είναι αξιοσημείωτο ότι εάν αφαιρεθεί η συνεισφορά του As (3%) και του Hg από το Συνολικό Λόγο Επικινδυνότητας, αυτός πέφτει κάτω από το όριο ασφαλείας της μονάδας. Όμως, όπως διαπιστώθηκε υπάρχουν μόνο ίχνη ανόργανου αρσενικού, για τα οποία όλες οι παράμετροι που εξετάστηκαν δίνουν ενδείξεις ασφαλούς κατανάλωσης και ανάλογα για τον Hg διαπιστώθηκε ότι λόγω της ισορροπίας με το Se δεν είναι πιθανό στις ανιχνεύσιμες ποσότητες να επιφέρει συμπτώματα τοξικότητας. Άρα, αφού οι όποιες πιθανότητες επιπτώσεων στην υγεία με βάση το Συνολικό Λόγο Επικινδυνότητας ΤΗQ, οφείλονται κυρίως στην τοξικότητα των As και Hg, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι ανάλογα και αυτές μπορούν να θεωρηθούν αμελητέες.

#### 4.1.2. Εκτίμηση οφελών

Για την εκτίμηση των οφελών στην δημόσια υγεία από την κατανάλωση σαρδέλας και γαύρου όσον αφορά το περιεχόμενο τους σε απαραίτητα στοιχεία και μέταλλα (Mg, P, Ca, Fe, Cu, Zn, Se, Mo ), έγινε σύγκριση με τη Συνιστώμενη Ημερήσια Πρόσληψη (Recommended Daily Allowances) για αυτά (European Union, 2008b). Προέκυψε ότι και τα δύο είδη σε όλες τις εξεταζόμενες περιοχές είναι πλούσια σε απαραίτητα θρεπτικά συστατικά. Συγκεκριμένα, η συνεισφορά στην θεσπισμένη Συνιστώμενη Ημερήσια Πρόσληψη των Mg, Fe, Cu, Zn, Mo, Ca, P, Se καλύπτεται κατά ένα ποσοστό 2% έως 210%. Τα μέγιστα επίπεδα συνεισφοράς σημειώθηκαν για το Ca (45% έως 76%), το P (88% - 148%) και το Se (89% – 210%).

Αυτά τα υψηλά ποσοστά σε συνδυασμό με τις ιδιαίτερα υψηλές τιμές του Δείκτη Οφελών στην Υγεία από το Σελήνιο (Se-HBV) υποδεικνύουν ιδιαίτερα οφέλη στην υγεία των καταναλωτών λόγω του περιεχόμενου Se σε όλες τις περιοχές και στα δύο είδη. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σύμφωνα με αναφορές στη βιβλιογραφία ότι τα πελαγικά ψάρια μπορούν να θεωρηθούν πλούσιες πηγές Se (Kaneko & Ralston, 2007; Copat et al., 2014). Η αυξημένη πρόσληψη Se, εκτός από τη διατροφική του αξία, έχει συνδεθεί με αντικαρκινική δράση και προστατευτική δράση σε καρδιολογικές και νευρολογικές ασθένειες (Larsen et al., 2011; Kaneko & Ralston, 2007) αλλά και την ικανότητα να μειώνει τη βιολογική δραστηριότητα μετάλλων όπως το Cd, ο Ag, το Tl και ο Pb (Renieri et al., 2014; Copat et al., 2014; Marval-León et al., 2014).

Εκτός από το Se, όλα τα θρεπτικά στοιχεία που βρέθηκαν στο γαύρο και τη σαρδέλα καθώς και οι περιεχόμενες πρωτεΐνες, υδατάνθρακες και βιταμίνες, παίζουν ζωτικό ρόλο στην ανθρώπινη διατροφή, τη πρόληψη ασθενειών και τη βελτίωση της υγείας (Καλαντζή, 2013; Kalogeropoulos et al., 2012; Renieri et al., 2014; Olmedo, Pla et al., 2013; Vieira et al., 2011; Storelli et al., 2013; Castro-Gonzalez & Mendez-Armenta, 2008; Lund, 2013; Larsen et al., 2011).

Αξίζει να σημειωθεί ότι και στα δύο είδη ψαριών αλλά και σε όλες τις εξεταζόμενες περιοχές, από τα 26 μέταλλα και στοιχεία που εξετάστηκαν αυτά που βρέθηκαν σε υψηλότερες συγκεντρώσεις (κατά μια τάξη μεγέθους σε σχέση με τα υπόλοιπα) είναι τα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά P, Ca, Mg, Na (σε g/kg ) και έπειτα από αυτά ο Fe και ο Zn τα οποία, παρά την ύπαρξη άνω επιτρεπόμενου ορίου, αποτελούν επίσης απαραίτητα θρεπτικά συστατικά για τη διατήρηση της υγείας του ανθρώπινου οργανισμού.

Τέλος, δεν πρέπει να ξεχνάμε ότι τα ψάρια αποτελούν σημαντικότερη πηγή λιπαρών οξέων ω-3 τα οποία παρουσιάζουν αντιφλεγμονώδη και αντικαρκινική δράση, συμβάλλουν στη σωστή ανάπτυξη του νευρικού συστήματος, έχουν προστατευτική δράση απέναντι στην στεφανιαία νόσο και μια σειρά από πολλά άλλα οφέλη για την ανθρώπινη υγεία (Storelli et al., 2013; Olmedo, Pla et al., 2013; Castro-Gonzalez & Mendez-Armenta, 2008; Lund, 2013; Hoekstra et al., 2013; Larsen et al., 2011). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των Zotos & Vouzanidou (2012) και των Gencbay & Turhan (2016) η σαρδέλα και ο γαύρος αντίστοιχα αποτελούν εξαιρετική πηγή ω-3 λιπαρών οξέων, DHA και EPA για την ανθρώπινη διατροφή.

Επίσης, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης η σαρδέλα και ο γαύρος αποτελούν εξαιρετική πηγή πρωτεϊνών με περιεκτικότητα 21,6 - 27,6% και 25,1 - 33,2 % αντίστοιχα (Πίνακας 3.1.) ενώ η συνήθης σύσταση των ψαριών σε πρωτεΐνες κυμαίνεται από 15% έως 18% με περιεκτικότητα έως 28% να συναντάται περιστασιακά σε κάποια είδη (Murray & Burt, 2001).

Βιβλιογραφικά, έχει αναφερθεί ευρέως η σύσταση κατανάλωσης ψαριών δύο φορές την εβδομάδα (Lund, 2013; Hoekstra et al., 2013; Afonso et al., 2013; Domingo et al., 2006). Επίσης, σε πολλές μελέτες έχει διαπιστωθεί ότι τα οφέλη μιας δίαιτας πλούσιας σε θαλασσινά, υπερτερούν κατά πολύ των κινδύνων (Lund, 2013; USFDA, 2009; FAO/WHO, 2011; Larsen et al., 2011). Οι Hoekstra et al., (2013) υπολόγισαν ότι η κατανάλωση 500 g ψαριών τη βδομάδα θα προσέφερε πολύ μεγαλύτερα οφέλη στον Ολλανδικό πληθυσμό σε σχέση με την παρούσα κατανάλωση, παρά την συνεπαγόμενη αύξηση των πιθανοτήτων για κινδύνους. Στην παρούσα μελέτη, με βάση την μέση ημερήσια κατανάλωση άγριων ψαριών που λήφθηκε υπόψη για την Ελλάδα, ίση με 68,68 g/d (FAO, 2005-2012), υπολογίζεται μέση εβδομαδιαία κατανάλωση 480,76 g. Άρα, τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης επιβεβαιώνουν τα παραπάνω συμπεράσματα καθώς παρατηρούμε ότι 480,76 g εβδομαδιαίας κατανάλωσης σαρδέλας και γαύρου επιφέρουν ελάχιστους κινδύνους (λόγω των αυξημένων επιπέδων Fe και Zn -που αποτελούν όμως απαραίτητα θρεπτικά συστατικά) αλλά πολύ μεγάλα οφέλη όσον αφορά την πρόσληψη θρεπτικών συστατικών.

#### 4.1.3. Σύγκριση μεταξύ των ειδών και μεταξύ των περιοχών

Η εκτίμηση κινδύνων και οφελών υπέδειξε την ύπαρξη ελαφρώς μεγαλύτερης συνολικής ρύπανσης από μέταλλα στους ιστούς του γαύρου σε σχέση με τη σαρδέλα (λόγω των τιμών του Δείκτη Μεταλλικής Ρύπανσης (MPI) αλλά και μεγάλα οφέλη για τη δημόσια υγεία καθώς ο γαύρος φαίνεται να είναι πιο πλούσιος συγκριτικά με τη σαρδέλα στα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά Mg, Fe, Cu, Zn, Mo, Ca, P (καλύπτοντας ελαφρώς μεγαλύτερα ποσοστά της Συνιστώμενης Ημερησίας Πρόσληψης) καθώς και σε πρωτεΐνες. Αντίστοιχα όμως η κατανάλωση σαρδέλας φαίνεται να προσφέρει μεγαλύτερα οφέλη από το Se (ποσοστά της Συνιστώμενης Ημερησίας Πρόσληψης και Δείκτης Se-HBV). Όλα τα παραπάνω αποτελέσματα είναι σύμφωνα με τις στατιστικά σημαντικές διαφορές που βρέθηκαν στις

συγκεντρώσεις των προαναφερθέντων μετάλλων ανάμεσα στα δύο είδη (αποτελέσματα ANOVA και Kruskal-Wallis, παράγραφος 3.1.2.).

Η χρήση του Δείκτη Μεταλλικής Ρύπανσης (MPI) ως μέσο σύγκρισης υπέδειξε την ύπαρξη ελαφρώς μεγαλύτερης συνολικής ρύπανσης από μέταλλα στον Θερμαϊκό Κόλπο και στον Εσωτερικό Σαρωνικό Κόλπο (και για τα δύο είδη) και επίσης στον Αμβρακικό (για το γαύρο) συγκριτικά με τις υπόλοιπες περιοχές. Όσον αφορά τη διατροφική αξία, οι σαρδέλες και οι γαύροι από τον Εσωτερικό Σαρωνικό Κόλπο και οι γαύροι από τον Αμβρακικό φαίνεται να είναι πιο πλούσιοι σε απαραίτητα θρεπτικά συστατικά καλύπτοντας ελαφρώς μεγαλύτερα ποσοστά της Συνιστώμενης Ημερησίας Πρόσληψης συγκριτικά με τις υπόλοιπες περιοχές. Τέλος, μεγαλύτερα οφέλη από την κατανάλωση σαρδέλας και γαύρου λόγω του περιεχόμενου Se φαίνεται να υπάρχουν κυρίως στον Στρυμονικό Κόλπο αλλά και στον Εσωτερικό Σαρωνικό Κόλπο. Όλα τα παραπάνω αποτελέσματα είναι σύμφωνα με τις στατιστικά σημαντικές διαφορές που βρέθηκαν στις συγκεντρώσεις των μετάλλων ανάμεσα στις περιοχές (αποτελέσματα Kruskal-Wallis, παράγραφος 3.3.).

#### 4.2. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΒΙΟΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Βιβλιογραφικά έχει αναφερθεί μία πληθώρα παραγόντων που είναι δυνατό να επηρεάζουν τη βιοσυσσώρευση των μετάλλων στα ψάρια: περιοχή αλίευσης, εποχικότητα, περιβαλλοντικοί παράγοντες, βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων, διατροφή των ψαριών, βιολογικά χαρακτηριστικά, μέγεθος, τροφικό επίπεδο, σύσταση και είδος των ψαριών (Galitsopoulou, 2014; Zhou et al., 2008; Saha et al., 2006; Copat, Bella et al., 2012; Castro-Gonzalez & Mendez-Armenta, 2008; Renieri et al., 2014; Metian et al., 2013; Vieira et al., 2011). Ανάμεσα σε αυτούς τους παράγοντες υπάρχουν ή είναι δυνατό να υπάρξουν συσχετίσεις (π.χ. το είδος και η περιοχή αλίευσης επιδρούν στη διατροφή, η διατροφή στο τροφικό επίπεδο κλπ). Στην παρούσα μελέτη διερευνήθηκε η επίδραση του περιβάλλοντος, του είδους των ψαριών, της σύστασης και του μεγέθους τους στη βιοσυσσώρευση μετάλλων εξετάζοντας:

- α) Τις διαφορές στη βιοσυσσώρευση μετάλλων μεταξύ των ειδών στην ίδια περιοχή και τις διαφορές στη σύσταση και το μέγεθος μεταξύ των ειδών στην ίδια περιοχή (διαφορές καθοριζόμενες από το είδος). Οι διαφορές στη βιοσυσσώρευση μετάλλων μεταξύ διαφορετικών ειδών ψαριών είναι σημαντικό να λαμβάνονται υπόψη τόσο στην εκτίμηση κινδύνων και οφελών για τη δημόσια υγεία όσο και στη δυνατότητα χρήσης των διαφόρων ειδών ως βιοδεικτών για την εκτίμηση της θαλάσσιας ρύπανσης.
- β) Τις διαφορές στη βιοσυσσώρευση μετάλλων μεταξύ των περιοχών εντός του ίδιου είδους και τις διαφορές στη σύσταση και το μέγεθος μεταξύ των περιοχών εντός του ίδιου είδους (διαφορές καθοριζόμενες από το περιβάλλον). Η επίδραση του περιβάλλοντος στη βιοσυσσώρευση μετάλλων συζητείται αναλυτικά στην παράγραφο 4.4. καθώς αποτελεί βασικό κριτήριο για την αξιολόγηση του γαύρου και της σαρδέλας ως βιοδεικτών για την εκτίμηση της θαλάσσιας ρύπανσης.
- γ) Τη συσχέτιση των παραμέτρων της σύστασης (λίπος, πρωτεΐνες, τέφρα, υγρασία) και του μεγέθους (μήκος, βάρος) με τη βιοσυσσώρευση. Η γνώση της σύστασης των ψαριών είναι σημαντική τόσο από πλευράς αξιολόγησης της ποιότητας τους όσο και για την εφαρμογή διάφορων τεχνολογικών διεργασιών (Šimat & Bogdanović, 2012). Συνεπώς, η γνώση της συσχέτισης της σύστασης με το περιεχόμενο ρυπαντικό μεταλλικό φορτίο αλλά και τα περιεχόμενα απαραίτητα μέταλλα είναι πολύ σημαντική.

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές μελέτες για τη βιοσυσσώρευση μετάλλων στους ιστούς γαύρου και σαρδέλας, στις περισσότερες όμως από αυτές εξετάζεται ένας μικρός αριθμός μετάλλων και είτε έχουν διεξαχθεί σε άλλες τοποθεσίες ή τα ψάρια είχαν διαφορετικό μέγεθος, οπότε δεν μπορούν να γίνουν ακριβείς συγκρίσεις με τις συγκεντρώσεις που βρέθηκαν στην παρούσα μελέτη, αφού τόσο το περιβάλλον όσο και το μέγεθος επιδρούν στη βιοσυσσώρευση. Στο βαθμό που μπορεί να γίνει σύγκριση, στο Αιγαίο Πέλαγος, οι [Kalogeropoulos et al. \(2012\)](#) βρήκαν σε σαρδέλες στον Ευβοϊκό Κόλπο παρόμοιες συγκεντρώσεις με τις τιμές της παρούσας μελέτης για το Cd, το Cu και το Zn αλλά χαμηλότερες για το Fe και το Pb. Στην ίδια μελέτη βρήκαν σε γαύρους στον Κόλπο Καβάλας παρόμοιες συγκεντρώσεις για το Cu αλλά χαμηλότερες για το Fe, το Cd, το Zn και υψηλότερες για τον Hg. Στη μελέτη της [Galitsopoulou \(2014\)](#) έγιναν μετρήσεις Cd και Pb για γαύρους από τη Χαλκιδική και σαρδέλες από την Αδριατική και την Τυνησία και βρίσκονται στο ίδιο εύρος τιμών με την παρούσα μελέτη (λαμβάνοντας υπόψη όλες τις περιοχές). Συγκρίσιμες τιμές με την παρούσα μελέτη βρέθηκαν για τα Cu, Hg, Ni, Se, V σε γαύρους από τον Κόλπο της Κατάνια (Ιταλία) ([Copat, Brundo et al., 2012](#)). Παρόμοιο εύρος συγκεντρώσεων με κάποιες ή όλες τις περιοχές της παρούσας μελέτης καταγράφηκαν σε γαύρους και σαρδέλες από τις ακτές της Καταλονίας και της Ανδαλουσίας (Ισπανία) για το Cd ([Falco et al., 2006](#); [Olmedo, Pla et al., 2013](#)), για τον Hg σε γαύρους ([Falco et al., 2006](#); [Nadal et al., 2008](#); [Olmedo, Pla et al., 2013](#)) και σαρδέλες ([Olmedo, Pla et al., 2013](#)), για τον Pb σε σαρδέλες ([Falco et al., 2006](#); [Nadal et al., 2008](#)) και γαύρους ([Nadal et al., 2008](#); [Olmedo, Pla et al., 2008](#)) και για το As σε σαρδέλες ([Nadal et al., 2008](#)). Παρόμοιες συγκεντρώσεις βρέθηκαν επίσης σε σαρδέλες από Πορτογαλικές ακτές για τον Hg και το Cd ([Vieira et al., 2011](#)).

#### **4.2.1. Διαφορές στη βιοσυσσώρευση μετάλλων καθοριζόμενες από το είδος των ψαριών**

Στατιστικά σημαντικές διαφορές καθοριζόμενες από το είδος των ψαριών σημειώθηκαν τόσο στη βιοσυσσώρευση μετάλλων όσο στη σύσταση και το μέγεθος. Σε κάποιες μελέτες οι διαφορές στη βιοσυσσώρευση μετάλλων μεταξύ διαφορετικών ειδών ψαριών έχουν αποδοθεί εν μέρει σε διαφορετικά επίπεδα ρύπανσης του περιβάλλοντος καθώς συγκρίνονται είδη από διαφορετικές περιοχές δειγματοληψίας ([Maulvault et al., 2015](#); [Saha](#)

et al., 2006; Cacador et al., 2012; Renieri et al., 2014; Galitsopoulou et al., 2012). Στην παρούσα μελέτη, για να αποκλειστεί η πιθανότητα οι παρατηρούμενες διαφορές μεταξύ των ειδών να οφείλονται σε εξωτερικούς παράγοντες (π.χ. διαφορετικές περιβαλλοντικές πιέσεις), τα είδη σε κάθε περιοχή εξετάστηκαν χωριστά. Η στατιστική ανάλυση (nMDS, ANOSIM, ANOVA και Kruskal Wallis, παράγραφοι 3.1.1. και 3.1.2.) υποδεικνύει ότι, σε κάθε περιοχή, η βιοσυσσώρευση μετάλλων και στοιχείων είναι ισχυρά καθοριζόμενη από το είδος των ψαριών (species - specific) είτε εξετάζοντας τη συνολική κατανομή των μετάλλων, είτε εξετάζοντας κάθε στοιχείο ή μέταλλο χωριστά. Η καθοριζόμενη από το είδος διαφοροποίηση στην συγκέντρωση των μετάλλων είναι τόσο έντονη που παραμένει στατιστικά σημαντική ακόμα και όταν όλες οι περιοχές εξετάζονται μαζί (Πίνακας 3.2.) παρά την επίσης στατιστικά σημαντική επίδραση του περιβάλλοντος στη βιοσυσσώρευση (παράγραφος 3.3.). Άρα η διαφοροποίηση του εξεταζόμενου είδους αποτελεί παράγοντα ικανό να οδηγήσει σε διαφοροποίηση της βιοσυσσώρευσης μετάλλων είτε στο ίδιο είτε σε διαφορετικό περιβάλλον διαβίωσης. Καθοριζόμενη από το είδος διαφοροποίηση στην βιοσυσσώρευση μετάλλων έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία από τους Renieri et al. (2014), Saha et al. (2006), Kalantzi et al. (2013), Djedjibegovic et al. (2012), Galitsopoulou et al. (2012), Sarkar et al. (2008), Uysal et al. (2008), Vieira et al. (2011), Onsanit et al. (2010), Cacador et al. (2012), Bat et al. (2013), Oros & Gomoiu (2012).

Στην παρούσα μελέτη, στην πλειονότητα των εξεταζόμενων μετάλλων και στοιχείων (23 από τα 26) παρατηρήθηκε σαφής τάση μεγαλύτερης συσσώρευσης στο ένα από τα δύο είδη ψαριών. Λαμβάνοντας υπόψη όλες τις περιοχές, τα περισσότερα στοιχεία (20 από τα 26) παρουσίασαν τάση μεγαλύτερης συσσώρευσης στο γαύρο (Hg, Cd, Mg, V, Cu, Zn, Ni, Li, Na, Ba, Co, As, Mn, Fe, Pd, U, Rb, Mo, Sr, P). Μόνο σε 3 από τα 26 εξεταζόμενα στοιχεία και μέταλλα (Cs, Pb, Se) υπήρχε τάση μεγαλύτερης συσσώρευσης στη σαρδέλα και μόνο σε 3 από τα 26 (Ca, Ga, Tl) δεν υπήρχε σαφής τάση συσσώρευσης μεταξύ των ειδών (ANOVA και Kruskal Wallis, παράγραφος 3.1.2.). Ανάλογα με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, έχουν καταγραφεί στη βιβλιογραφία υψηλότερες συγκεντρώσεις στο γαύρο συγκριτικά με τη σαρδέλα για το As (Falco et al., 2006 και Nadal et al., 2008 στην Καταλονία), για το Cd (Falco et al., 2006; Galitsopoulou et al., 2012 στο Θερμαϊκό Κόλπο), για τον Hg (Falco et al., 2006; Gilmartin & Revelante, 1975 στην Αδριατική), για το Mn (Nadal et al., 2008) και για το Cu (Gilmartin & Revelante, 1975). Ανάλογα επίσης με τα αποτελέσματα της παρούσας



μελέτης, έχουν καταγραφεί στη βιβλιογραφία υψηλότερες συγκεντρώσεις στη σαρδέλα συγκριτικά με το γαύρο στο Pb ([Galitsopoulou et al., 2012](#); [Falco et al., 2006](#); [Nadal et al., 2008](#)). Αντίθετα όμως με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης οι [Copat, Bella et al. \(2012\)](#) στην Κατάνια βρήκαν υψηλότερες συγκεντρώσεις Pb στο γαύρο και Hg στη σαρδέλα και οι [Nadal et al. \(2008\)](#) υψηλότερες συγκεντρώσεις Cu στη σαρδέλα. Διευκρινίζεται ότι οι συγκρίσεις σε όλες τις παραπάνω μελέτες αναφέρονται σε σαρδέλες και γαύρους από την ίδια μεταξύ τους περιοχή αλίευσης, ελλείψει όμως στατιστικών ελέγχων δεν γνωρίζουμε αν οι παραπάνω διαφορές στις συγκεντρώσεις των δύο ειδών είναι στατιστικά σημαντικές.

Γενικά, στη βιβλιογραφία οι διαφορές στη βιοσυσσώρευση μετάλλων μεταξύ διαφορετικών ειδών ψαριών έχουν αποδοθεί κυρίως σε διαφορετική διατροφή ([Storelli et al., 2013](#); [Metian et al., 2013](#); [Saha et al., 2006](#); [Renieri et al., 2014](#); [Uysal et al., 2008](#); [Bat et al., 2013](#); [Kalantzi et al., 2013](#); [Vieira et al., 2011](#)) και σε διαφορετικό τροφικό επίπεδο ([Metian et al., 2013](#); [Cacador et al., 2012](#); [Oros & Gomoiu, 2012](#); [Saha et al., 2006](#); [Renieri et al., 2014](#)). Στη βιβλιογραφία το τροφικό επίπεδο του γαύρου κυμαίνεται από 3,1 έως 3,5 και της σαρδέλας από 3,1 έως 3,2 (μέσες τιμές) ([Stergiou & Karpouzi, 2002](#); [Froese & Pauly, 2017a](#); [Froese & Pauly, 2017b](#)). Αν και οι τιμές του τροφικού επιπέδου του γαύρου και της σαρδέλας δεν παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις σε διάφορα μέρη της Μεσογείου ([Karachle & Stergiou, 2013](#)), χρειάζεται προσοχή καθώς το τροφικό επίπεδο δεν αποτελεί σταθερή παράμετρο αλλά εντός του ίδιου είδους μπορεί να διαφέρει χωρικά ή σε διαφορετικές χρονικές περιόδους ([Stergiou & Karpouzi, 2002](#)). Στο Β. Αιγαίο, συγκεκριμένα, όπου βρίσκονται 3 από τις 6 περιοχές δειγματοληψίας της παρούσας μελέτης, έχουν υπολογιστεί μέσες τιμές τροφικού επιπέδου (κατά τη διάρκεια 5 χρόνων) 3,135 για το γαύρο και 3,058 για τη σαρδέλα ([Karachle & Stergiou, 2013](#)). Επίσης, την περίοδο δειγματοληψίας της παρούσας μελέτης (Σεπτέμβρη - αρχές Οκτώβρη) στο Β. Αιγαίο παρατηρούνται οι μέγιστες τιμές τροφικού επιπέδου και για τα δύο είδη ([Karachle & Stergiou, 2013](#)).

Όσον αφορά τη διατροφή τους, γαύρος και σαρδέλα ανήκουν στην ίδια λειτουργική τροφική ομάδα (functional trophic group), αυτή των παμφάγων με προτίμηση σε ζωικό υλικό ([Stergiou & Karpouzi, 2002](#); [Karachle & Stergiou, 2013](#); [Nunes et al., 2015](#)), όμως ο γαύρος τρέφεται σχεδόν αποκλειστικά με ζωοπλαγκτόν ενώ η διατροφή της σαρδέλας περιλαμβάνει συχνά και φυτοπλαγκτόν ([Karachle & Stergiou, 2013](#); [Froese & Pauly, 2017c](#);

Froese & Pauly, 2017d). Με βάση όλα τα παραπάνω, παρατηρούμε ότι ελάχιστη διαφορά στις διατροφικές συνήθειες μεταξύ των δύο ειδών, παρόλο που ανήκουν στην ίδια λειτουργική τροφική ομάδα, αποτελεί παράγοντα ικανό να οδηγήσει σε σημαντικές διαφορές στη βιοσυσσώρευση μετάλλων. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σύμφωνα με τις παρατηρήσεις του Rainbow (1995) ότι ακόμα και κοντινά σχετιζόμενα είδη στην ίδια περιοχή μπορεί να συσσωρεύουν σημαντικά διαφορετικές συγκεντρώσεις. Οι Gilmartin & Revelante (1975) που μελέτησαν την παρουσία μετάλλων σε γαύρους και σαρδέλες στην Αδριατική απέδωσαν επίσης τις διαφορές στη βιοσυσσώρευση μεταξύ των δύο ειδών στο διαφορετικό τρόπο διατροφής τους και σε διαφορετικές μεταναστευτικές πορείες.

Παράλληλα, άλλοι παράγοντες στους οποίους έχουν αποδοθεί οι διαφορές στη βιοσυσσώρευση μεταξύ των ειδών αποτελούν οι διαφορετικές οικολογικές ανάγκες (Maulvault et al., 2015; Oros & Gomoiu, 2012; Kalantzi et al., 2013), οι διαφορετικοί ρυθμοί φυσιολογικών διεργασιών (Vieira et al., 2011), ο διαφορετικός μεταβολισμός (Maulvault et al., 2015; Renieri et al., 2014; Kalantzi et al., 2013), οι διαφορετικοί οδοί ή ρυθμοί πρόσληψης και αποβολής κάθε μετάλλου (Vieira et al., 2011; Sarkar et al., 2008; Saha et al., 2006) και ο αναπαραγωγικός κύκλος (Renieri et al., 2014). Την περίοδο δειγματοληψίας της παρούσας μελέτης ο γαύρος ήταν στο τέλος της περιόδου αναπαραγωγής του (Απρίλη έως Σεπτέμβρη) και η σαρδέλα στην αρχή της (Οκτώβρη έως Απρίλη) (Karachle & Stergiou, 2013). Η αύξηση των μεταβολικών απαιτήσεων κατά τη διάρκεια της αναπαραγωγικής περιόδου, μπορεί να διευκολύνει την απορρόφηση κάποιων απαραίτητων μετάλλων (Copat, Brundo et al., 2012; Strogyloudi et al., 2014) και πιθανά να εξηγεί εν μέρει τις πολύ υψηλές συγκεντρώσεις τους (P, Ca, Mg, Na, Fe, Zn) συγκριτικά με τα υπόλοιπα στοιχεία και στα δύο είδη και ειδικά στο γαύρο.

Τέλος, η διαφοροποίηση στη βιοσυσσώρευση μεταξύ δύο ειδών μπορεί να οφείλεται σε μια σειρά εσωτερικών παραγόντων όπως το μέγεθος, η ηλικία, το φύλο (Sarkar et al., 2008; Saha et al., 2006) και η σύσταση σε λίπος και πρωτεΐνες (Kalantzi et al., 2013). Σύμφωνα με το στατιστικό έλεγχο στην παρούσα μελέτη, το μέγεθος και η σύσταση αποτελούν παράγοντες διαφοροποίησης της βιοσυσσώρευσης μεταξύ σαρδέλας και γαύρου καθώς διαφέρουν σημαντικά μεταξύ των ειδών (παράγραφος 3.1.) και παρουσίασαν συσχετίσεις με τη βιοσυσσώρευση μετάλλων (παράγραφος 3.2.). Ανάλογα, στη μελέτη των Kalantzi et al. (2016) η διαφοροποίηση στη συσσώρευση μετάλλων ανάμεσα στην τσιπούρα και το

λαβράκι είχε αποδοθεί εν μέρει στη διαφορετική τους σύσταση σε λίπος και πρωτεΐνες.

#### 4.2.2. Διαφορές στη σύσταση των ιστών και στο μέγεθος καθοριζόμενες από το είδος

Η στατιστική ανάλυση (ANOSIM, ANOVA και Kruskal Wallis, παράγραφοι 3.1.1. και 3.1.2.) υποδεικνύει ότι η σύσταση των ιστών είναι ισχυρά καθοριζόμενη από το είδος των ψαριών είτε εξετάζοντας συνολικά όλες τις παραμέτρους της σύστασης, είτε εξετάζοντας κάθε παράμετρο χωριστά: λίπος, πρωτεΐνες, τέφρα και υγρασία. Καθοριζόμενη από το είδος διαφοροποίηση, όπως ήταν αναμενόμενο, βρέθηκε και στο μέγεθος (μήκος, βάρος) (ANOVA και Kruskal Wallis, παράγραφος 3.1.2.). Στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί από τους [Kaya & Turan \(2010\)](#) και τους [Vieira et al. \(2011\)](#) καθοριζόμενη από το είδος περιεκτικότητα σε λίπος, από τους [Vieira et al. \(2011\)](#) καθοριζόμενη από το είδος περιεκτικότητα σε υγρασία και από τους [Murray & Burt \(2001\)](#) καθοριζόμενη από το είδος περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες.

Όσον αφορά το μέγεθος, το βάρος και το μήκος ήταν σε όλες τις εξεταζόμενες περιοχές στατιστικά σημαντικά υψηλότερα στην σαρδέλα συγκριτικά με το γαύρο (ANOVA και Kruskal Wallis, παράγραφος 3.1.2.). Τιμές μήκους ανάλογες με την παρούσα μελέτη έχουν καταγραφεί για το γαύρο και τη σαρδέλα στις εξεταζόμενες περιοχές από τους [Karachle & Stergiou \(2013\)](#). Ανάλογες τιμές μήκους κατέγραψαν επίσης οι [Brosset et al. \(2015\)](#) στον Κόλπο του Λέοντα (Gulf of Lions, Νότια Γαλλία) για το γαύρο και τη σαρδέλα και οι [Stefanelli et al. \(2004\)](#) για το γαύρο στην Αδριατική.

Όσον αφορά τη σύσταση, στο γαύρο στις περισσότερες περιοχές βρέθηκαν στατιστικά σημαντικά υψηλότερες οι πρωτεΐνες, η υγρασία και η τέφρα ενώ αντίθετα το λίπος ήταν σε όλες τις εξεταζόμενες περιοχές στατιστικά σημαντικά υψηλότερο στην σαρδέλα (ANOVA και Kruskal Wallis, παράγραφος 3.1.2.). Ανάλογες τιμές υγρασίας έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία για τη σαρδέλα ([Murray & Burt, 2001](#)) και ανάλογες τιμές περιεκτικότητας σε λίπος για το γαύρο ([Roncarati et al., 2012](#); [Šimat & Bogdanović, 2012](#); [Bayarri et al., 2001](#); [Stefanelli et al., 2004](#)) και τη σαρδέλα ([Zotos & Vouzanidou, 2012](#); [Murray & Burt, 2001](#)). Οι υψηλότερες τιμές λίπους στη σαρδέλα ήταν σχετικά αναμενόμενες καθώς η δειγματοληψία έλαβε χώρα λίγο πριν και στην αρχή της περιόδου αναπαραγωγής της, οπότε και

καταναλώνει τροφές υψηλής ενέργειας που αποθηκεύεται σε μορφή λίπους (Karachle & Stergiou, 2013). Δεν στάθηκε δυνατό να βρεθούν ανάλογες τιμές με την παρούσα μελέτη για όλες τις παραμέτρους της σύστασης καθώς εκτός από το είδος των ψαριών, ένα πλήθος παραγόντων επηρεάζουν τη σύσταση των ιστών: περιβαλλοντικές συνθήκες περιοχής (θερμοκρασία νερού, αλατότητα, παρουσία ρυπαντών), εποχικότητα, διατροφή, αφθονία και ποιότητα της τροφής, σεξουαλική ωριμότητα, φάση του αναπαραγωγικού κύκλου (Šimat & Bogdanović, 2012; Murray & Burt, 2001; Zotos & Vouzanidou, 2012; Kaya & Turan, 2010; Bat et al., 2014; Grigorakis, 2007).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του στατιστικού ελέγχου, συνυπάρχει διαφοροποίηση στη σύσταση και το μέγεθος λόγω είδους (παράγραφος 3.1.) και λόγω διαφορετικών περιβαλλοντικών συνθηκών στις περιοχές (παράγραφος 3.3.). Διαφοροποίηση στη σύσταση σε λίπος στο γαύρο για διαφορετικές περιοχές έχει βρεθεί και από τους Bat et al. (2014). Στην παρούσα μελέτη, η καθοριζόμενη από το είδος διαφοροποίηση στη σύσταση είναι τόσο έντονη που παραμένει στατιστικά σημαντική ακόμα και όταν όλες οι περιοχές εξετάζονται μαζί (Πίνακας 3.2.) παρά τις στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ τους στη σύσταση (Πίνακας 3.7.).

Σε αυτό το σημείο οφείλει να διευκρινιστεί ότι οι διαφορές στη σύσταση και το μέγεθος ενώ μπορούν να εξηγήσουν εν μέρει τις καθοριζόμενες από το είδος διαφορές στη βιοσυσσώρευση μετάλλων, αντίθετα δεν μπορούν να εξηγήσουν τις καθοριζόμενες από το περιβάλλον διαφορές στη βιοσυσσώρευση μετάλλων σύμφωνα με τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης. Παρατηρούμε δηλαδή ότι εντός του ίδιου είδους, οι επιδράσεις περιβάλλοντος, σύστασης και μεγέθους στη βιοσυσσώρευση μετάλλων συνυπάρχουν χωρίς όμως να εξηγούν ή να οφείλονται η μία στην άλλη (παράγραφος 3.3.2.).

#### **4.2.3. Συσχέτιση της σύστασης και του μεγέθους με τη βιοσυσσώρευση μετάλλων**

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης η επίδραση της σύστασης και του μεγέθους στη βιοσυσσώρευση φαίνεται να μην είναι δεδομένη αλλά ισχυρά καθοριζόμενη από το εξεταζόμενο είδος και το εξεταζόμενο μέταλλο, καθώς οι συσχετίσεις που βρέθηκαν είναι γενικά παρεμφερείς αλλά όχι ταυτόσημες σε σαρδέλες και γαύρους

(παράγραφος 3.2.). Από την ανασκόπηση της βιβλιογραφίας δεν προέκυψαν αναφορές για την επίδραση όλων των παραμέτρων της σύστασης συνολικά (proximate composition) στη βιοσυσσώρευση μετάλλων. Αναφορές βρέθηκαν μόνο για συσχετίσεις με κάποιες παραμέτρους της σύστασης σε σχέση με ένα πολύ περιορισμένο αριθμό στοιχείων. Στην παρούσα μελέτη εξετάστηκε η σχέση όλων των παραμέτρων της σύστασης (πρωτεϊνών, λίπους, τέφρας, υγρασίας) και του μεγέθους (μήκους, βάρους) με τη βιοσυσσώρευση 26 μετάλλων και στοιχείων στους ιστούς γαύρου και σαρδέλας. Στατιστικά σημαντικές συσχετίσεις (θετικές ή αρνητικές) βρέθηκαν για τα περισσότερα στοιχεία και μέταλλα. Με πόσα και ποια μέταλλα συσχετίζονται στατιστικά σημαντικά η υγρασία, το λίπος, η τέφρα, οι πρωτεΐνες, το βάρος και το μήκος εξαρτάται από το εξεταζόμενο είδος. Σε γενικές γραμμές δεν παρατηρούνται αντίθετες τάσεις συσχέτισης στα δύο είδη: όταν σε ένα είδος υπάρχει σαφής τάση θετικής ή αρνητικής συσχέτισης (στατιστικά σημαντική στην πλειονότητα των στοιχείων), στο άλλο είδος είτε θα παρατηρείται η ίδια τάση λιγότερο έκδηλη (σε λιγότερα στοιχεία) είτε δεν θα προκύπτει στατιστικά σημαντική συσχέτιση της παραμέτρου με τη βιοσυσσώρευση.

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι το είδος που παρουσιάζει κάθε φορά την περισσότερη σαφή τάση συσχέτισης (θετική ή αρνητική) σε μία παράμετρο της σύστασης είναι το ίδιο είδος που παρουσιάζει στατιστικά σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις αυτής της παραμέτρου: Ο γαύρος, ο οποίος είχε στατιστικά σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις σε πρωτεΐνες και υγρασία, παρουσίασε σαφέστερη τάση θετικής και αρνητικής συσχέτισης αντίστοιχα, ενώ η σαρδέλα, η οποία είχε στατιστικά σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις σε λίπος είχε σαφέστερη από το γαύρο αρνητική συσχέτιση του λίπους με τη βιοσυσσώρευση μετάλλων στους ιστούς. Παρατηρούμε λοιπόν, ότι από το είδος καθορίζεται όχι μόνο η σύσταση (παράγραφος 4.2.) αλλά και η επίδραση που αυτή θα έχει στη βιοσυσσώρευση μετάλλων.

### Επίδραση του λίπους

Στην παρούσα μελέτη παρουσιάζεται μια τάση αρνητικής συσχέτισης του λίπους με τη βιοσυσσώρευση μετάλλων στη σαρδέλα (στατιστικά σημαντική στην πλειονότητα των στοιχείων), δηλαδή αύξηση της συγκέντρωσής τους με την μείωση του λίπους των ιστών.

Στο γαύρο όμως κυριαρχεί μια τάση μη συσχέτισης του λίπους με τη βιοσυσσώρευση μετάλλων. Συσχέτιση με το λίπος έχει μελετηθεί στη βιβλιογραφία μόνο για έναν περιορισμένο αριθμό στοιχείων. Συγκεκριμένα, οι [Bat et al. \(2014\)](#) μελέτησαν την συσχέτιση ανάμεσα στο περιεχόμενο λίπος στο γαύρο και στη συσσωρευση Zn και As. Η συσχέτιση με το Zn ήταν αρνητική ενώ δεν υπήρχε στατιστικά σημαντική συσχέτιση με τη συσσωρευση As. Στην παρούσα εργασία στο γαύρο αρνητική συσχέτιση με το λίπος παρουσίασε μόνο το V ενώ τα υπόλοιπα στοιχεία και μέταλλα δεν παρουσίασαν στατιστικά σημαντική συσχέτιση. Αρνητική συσχέτιση του περιεχόμενου Se με το λίπος βρήκαν οι [Marval-León et al. \(2014\)](#) εξετάζοντας συνολικά πολλά είδη ψαριών, μεταξύ των οποίων η σαρδέλα και ο γαύρος. Στη σαρδέλα, οι [Vieira et al. \(2011\)](#) έχουν αναφέρει πιθανή θετική συσχέτιση του περιεχόμενου λίπους με τη βιοσυσσώρευση Pb. Στην παρούσα μελέτη όμως η συσχέτιση της βιοσυσσώρευσης του Pb με το λίπος στη σαρδέλα βρέθηκε αρνητική όπως και για τα περισσότερα στοιχεία και μέταλλα (15 από τα 26: Na, Mg, P, Ca, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Se, Rb, Sr, Cs, Pb). Τα υπόλοιπα μέταλλα στη σαρδέλα δεν παρουσίασαν στατιστικά σημαντική συσχέτιση με το λίπος. Πρέπει να σημειωθεί ότι σε κανένα από τα δύο είδη ψαριών δεν βρέθηκαν στοιχεία ή μέταλλα να παρουσιάσουν θετική συσχέτιση με το λίπος ( $p < 0,05$ ; [Πίνακας 3.5.](#)).

Οι αρνητικές συσχετίσεις που βρέθηκαν στην παρούσα μελέτη μπορούν να εξηγηθούν πιθανόν από τη χαμηλή συγγένεια των μετάλλων με το λίπος ([Kalantzi et al., 2016](#); [Grigorakis, 2007](#)). Οι [Moreda-Piñeiro et al. \(2012\)](#) απέδωσαν, επίσης, τις αρνητικές συσχετίσεις του λίπους με τη βιοδιαθεσιμότητα Cd και V, στο ότι τα μέταλλα δεν είναι λιπόφιλα και άρα δεν αναμένεται να συσσωρευθούν στο λίπος. Ανάλογα, οι [Farkas et al. \(2003\)](#) βρήκαν αρνητικές συσχετίσεις ανάμεσα στη συσσωρευση Pb, Zn και την ηλικία και το μέγεθος των ψαριών και θεώρησαν πιθανό ότι λαμβάνει χώρα αραίωση των μετάλλων στα μεγαλύτερα ηλικιακά ψάρια λόγω του περισσότερου λίπους που διαθέτουν. Οι [Lindqvist & Block \(2001\)](#) εξέτασαν το ζήτημα από αντίστροφη σκοπιά: μελέτησαν την επίδραση των μετάλλων στη συσσωρευση λίπους σε έντομα του εδάφους και βρήκαν χαμηλότερες συγκεντρώσεις λίπους στις περιοχές με το μεγαλύτερο ρυπαντικό φορτίο από μέταλλα. Στην παρούσα μελέτη δεν παρατηρήθηκε κάτι ανάλογο μεταξύ των περιοχών ([Πίνακας 3.7.](#)), όμως το συμπέρασμα των [Lindqvist & Block \(2001\)](#) ότι η αποτελεσματική απέκκριση των μετάλλων από τους οργανισμούς απαιτεί παραπάνω ενέργεια αφήνοντας λιγότερη

ενέργεια διαθέσιμη για τη συσσώρευση λίπους, είναι πιθανό να εξηγεί εν μέρει τις αρνητικές συσχετίσεις που βρέθηκαν στην παρούσα μελέτη.

Επίσης, σύμφωνα με τον [Grigorakis \(2007\)](#) το περιεχόμενο λίπος αυξάνεται με το αυξανόμενο μέγεθος του ψαριού και στην παρούσα μελέτη υπήρχαν κατά κύριο λόγο αρνητικές συσχετίσεις του μεγέθους με τις συγκεντρώσεις των μετάλλων. Οπότε πρέπει να εξεταστεί το ενδεχόμενο η σχέση του λίπους με το μέγεθος να εξηγεί εν μέρει την αρνητική συσχέτιση του λίπους με τις συγκεντρώσεις μετάλλων. Όμως, κάτι τέτοιο δεν μπορεί να θεωρηθεί πιθανό για τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης καθώς παρατηρούμε ότι ενώ τόσο στη σαρδέλα όσο και στο γαύρο κυριαρχούν εξίσου αρνητικές συσχετίσεις των συγκεντρώσεων των μετάλλων με το μέγεθος (μήκος, βάρος), δεν ισχύει το ανάλογο για τις συσχετίσεις του λίπους με τα μέταλλα και στα δύο είδη ([Πίνακας 3.5.](#)).

Εν κατακλείδι, τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης επιβεβαιώνουν ως ένα βαθμό το συμπέρασμα του [Grigorakis \(2007\)](#) ότι οι πλουσιότεροι σε λίπος ιστοί έχουν χαμηλότερη συγγένεια για πρόσληψη μετάλλων. Όμως αυτό δεν ισχύει πάντα για όλα τα μέταλλα. Η ύπαρξη ή όχι αρνητικής συσχέτισης του λίπους και η ένταση της καθορίζεται από το εξεταζόμενο είδος ψαριού και το εξεταζόμενο στοιχείο. Ενδέχεται, επίσης, να ισχύει και το αντίστροφο: η συσσώρευση δηλαδή λιγότερου λίπους στα ψάρια που έχουν συσσωρεύσει μεγαλύτερο ρυπαντικό φορτίο από μέταλλα. Σε κάθε περίπτωση, τόσο η βιοσυσσώρευση μετάλλων όσο και η σύσταση των ιστών σε λίπος εξαρτώνται από ένα πλήθος παραγόντων που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη στην ανάλυση των συσχετίσεων που προκύπτουν.

### Επίδραση των πρωτεϊνών

Στην παρούσα μελέτη παρουσιάζεται μια τάση θετικής συσχέτισης των πρωτεϊνών με τη βιοσυσσώρευση μετάλλων και στα δύο είδη ψαριών (στατιστικά σημαντική στην πλειονότητα των στοιχείων), δηλαδή αύξηση της συγκέντρωσης τους με την αύξηση της περιεκτικότητας των ιστών σε πρωτεΐνες στο κάθε είδος. Διευκρινίζεται ότι τα στοιχεία που εμφάνισαν τις θετικές συσχετίσεις, αν και παρεμφερή σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό, δεν ταυτίζονται στα δύο είδη: Mg, P, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Mo, Pd, Cs, Hg Pb, U στο γαύρο και Na, Mg, P, Ca, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Se, Rb, Sr, Pd στη σαρδέλα. Μόνο δυο στοιχεία (Ti, V) παρουσίασαν αρνητική συσχέτιση στο γαύρο και κανένα στη



σαρδέλα. Αξιοσημείωτο είναι ότι τα 14 από τα 15 στοιχεία που παρουσίασαν αρνητική συσχέτιση με τη σύσταση σε λίπος στη σαρδέλα, έχουν θετική συσχέτιση με τη σύσταση σε πρωτεΐνες ( $p < 0,05$ ; Πίνακας 3.5.).

Οι παραπάνω θετικές συσχετίσεις μπορούν να εξηγηθούν πιθανόν από την υψηλή συγγένεια των μετάλλων με τις πρωτεΐνες (Kalantzi et al., 2016; Grigorakis, 2007). Στη βιβλιογραφία στατιστικός έλεγχος για τη συσχέτιση των περιεχόμενων πρωτεϊνών με τη βιοσυσώρευση μετάλλων έχει γίνει από τους Marval-León et al. (2014) για το Se, χωρίς να βρουν κάποια στατιστικά σημαντική συσχέτιση. Το Se όμως βρίσκεται κυρίως δεσμευμένο σε πρωτεΐνες (στη μορφή σεληνοκυστεΐνης και σεληνομεθειονίνης) (Marval-León et al., 2014), το οποίο πιθανόν να εξηγεί τις θετικές συσχετίσεις που ανιχνεύτηκαν στην παρούσα μελέτη, τόσο στη σαρδέλα όσο και στο γαύρο. Σύμφωνα με τους Amiard et al., (2006) τα ιόντα Ni έχουν υψηλή συγγένεια με την κυστεΐνη και αυτό ίσως εξηγεί τις θετικές συσχετίσεις που βρέθηκαν και στα δύο είδη ψαριών στην παρούσα μελέτη.

Οι πρωτεΐνες με την υψηλότερη δυνατότητα δέσμησης μεταλλικών ιόντων είναι οι μεταλλοθειονίνες (Blindauer & Leszczyszyn, 2010). Ειδικά στα ψάρια οι διεργασίες αποτοξίνωσης εξαρτώνται κυρίως από τις μεταλλοθειονίνες (Amiard et al., 2006) οι οποίες δεσμεύουν ένα μεγάλο αριθμό τοξικών μετάλλων διευκολύνοντας τη μεταφορά και την απέκκριση τους. Δεσμεύουν επίσης απαραίτητα μέταλλα με σκοπό τη μεταφορά τους για τις ανάγκες του οργανισμού (Copat, Brundo et al., 2012; Amiard et al., 2006; Coyle et al., 2002; Galitsopoulou, 2014) και διαδραματίζουν σημαντικότατο ρόλο στην ομοίωσή τους (Blindauer & Leszczyszyn, 2010; Amiard et al., 2006; Coyle et al., 2002; Galitsopoulou, 2014). Η αυξημένη αντοχή σε έκθεση σε μέταλλα έχει συνδεθεί με αυξημένες συγκεντρώσεις μεταλλοθειονίνων και για αυτό το λόγο έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως βιοχημικοί δείκτες έκθεσης σε μέταλλα (Amiard et al., 2006; Oaten et al. 2017; Galitsopoulou, 2014).

Οι μεταλλοθειονίνες λειτουργούν ως δεξαμενές αποθήκευσης του Zn και του Cu που απαιτούνται για τις μεταβολικές και άλλες διεργασίες (Amiard et al., 2006; Stroglyoudi et al., 2014). Αυτό πιθανόν να εξηγεί τις θετικές συσχετίσεις που βρέθηκαν στην παρούσα μελέτη ανάμεσα στις περιεχόμενες πρωτεΐνες το Zn και το Cu, τόσο στη σαρδέλα όσο και στο γαύρο. Ανάλογα, οι Stroglyoudi et al. (2014) βρήκαν ότι οι υψηλότερες συγκεντρώσεις του Zn στο είδος *Paracentrotus lividus* (αχινός) συνέπιπταν με τις υψηλότερες



συγκεντρώσεις των μεταλλοθειονινών.

Στην παρούσα μελέτη βρέθηκαν θετικές συσχετίσεις των πρωτεϊνών με το Pb και το Co και στα δύο είδη ψαριών και με τον Hg στο γαύρο. Οι συσχετίσεις αυτές πιθανόν οφείλονται στο γεγονός ότι οι μεταλλοθειονίνες, εκτός από Cu και Zn, συνήθως δεσμεύουν άτομα Hg, Pb, και Co όταν αυτά είναι παρόντα (Amiard et al., 2006; Coyle et al., 2002; Galitsopoulou, 2014). Επίσης, αύξηση της συγκέντρωσης μεταλλοθειονινών έχει συσχετιστεί ευρέως με την αύξηση των επιπέδων Cd στη βιβλιογραφία (Amiard et al., 2006; Blindauer & Leszczyszyn, 2010; Coyle et al., 2002; Galitsopoulou, 2014) αλλά στην παρούσα μελέτη δεν υπήρχε στατιστικά σημαντική συσχέτιση των πρωτεϊνών με το Cd σε κανένα από τα δύο είδη. Το αποτέλεσμα αυτό δεν αποτελεί έκπληξη καθώς έχει αναφερθεί ότι δεν παρατηρείται πάντα αύξηση των επιπέδων των μεταλλοθειονινών με την έκθεση σε μέταλλα αλλά σημειώνονται διαφορές τόσο μεταξύ διαφορετικών ειδών όσο και εντός του ίδιου είδους εξαιτίας πολλών παραγόντων, περιβαλλοντικών και φυσιολογικών (Amiard et al., 2006; Oaten et al. 2017) ενώ και η εποχικότητα παίζει σημαντικό ρόλο στην εμφάνιση ή όχι στατιστικά σημαντικών σχέσεων του μεταλλικού φορτίου με τη συγκέντρωση των μεταλλοθειονινών (Oaten et al. 2017). Πρέπει να σημειωθεί ότι αν και οι μεταλλοθειονίνες είναι οι μόνες πρωτεΐνες που έχουν μελετηθεί εκτενώς σε σχέση με κάποια μέταλλα, αποτελούν μικρό μέρος του συνόλου των πρωτεϊνών οπότε η συσχέτιση της βιοσυσσώρευσης μεταλλικού φορτίου με το σύνολο των πρωτεϊνών χρήζει περαιτέρω διερεύνησης.

Εν κατακλείδι, οι θετικές συσχετίσεις που βρέθηκαν στην παρούσα μελέτη επιβεβαιώνουν ως ένα βαθμό το συμπέρασμα του Grigorakis (2007) ότι οι πλουσιότεροι σε πρωτεΐνες ιστοί έχουν υψηλότερη συγγένεια για πρόσληψη μετάλλων. Όμως αυτό δεν ισχύει πάντα για όλα τα μέταλλα. Η ύπαρξη ή όχι θετικής συσχέτισης των πρωτεϊνών και η ένταση της καθορίζεται από το εξεταζόμενο είδος ψαριού και το εξεταζόμενο στοιχείο, ενώ η δέσμευση τόσο τοξικών, όσο και απαραίτητων μετάλλων από τις μεταλλοθειονίνες παίζει πιθανόν σημαντικότερο ρόλο.

### Επίδραση της τέφρας

Στην παρούσα μελέτη παρουσιάζεται μια σαφής τάση θετικής συσχέτισης της τέφρας με

τη βιοσυσσώρευση μετάλλων και στα δύο είδη ψαριών (στατιστικά σημαντική στην πλειονότητα των στοιχείων). Από την ανασκόπηση της βιβλιογραφίας δεν προέκυψαν άλλες αναφορές για τη συσχέτιση της βιοσυσσώρευσης μετάλλων με την περιεχόμενη τέφρα. Τα στοιχεία που εμφάνισαν τις θετικές συσχετίσεις στην παρούσα μελέτη, αν και παρεμφερή σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό, δεν ταυτίζονται στα δύο είδη: Mg, P, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Mo, Cs, Hg Pb, U στο γαύρο και Li, Mg, P, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, Se, Rb, Sr, Cd, Ba, Tl, Pb, U στη σαρδέλα. Μόνο 2 στοιχεία (As, Hg) στη σαρδέλα και 3 στοιχεία (V, Cd, Tl) στο γαύρο παρουσίασαν αρνητική συσχέτιση, ενώ για τα υπόλοιπα (7 και 4 στοιχεία αντίστοιχα) δεν προέκυψε στατιστικά σημαντική συσχέτιση ( $p < 0,05$ ; Πίνακας 3.5.).

Η σαφής τάση θετικής συσχέτισης που παρατηρήθηκε ήταν σχετικά αναμενόμενη, καθώς η τέφρα αποτελείται κυρίως από μέταλλα και άλλα στοιχεία (Murray & Burt, 2001), δεν είναι όμως δεδομένη σε κάθε περίπτωση, καθώς η ύπαρξη ή όχι συσχέτισης της τέφρας καθορίζεται από το εξεταζόμενο είδος ψαριού και το εξεταζόμενο στοιχείο.

#### Επίδραση της υγρασίας

Στην παρούσα μελέτη η επίδραση της υγρασίας στη βιοσυσσώρευση φαίνεται να είναι ισχυρά καθοριζόμενη από το είδος και το εξεταζόμενο στοιχείο. Στη σαρδέλα κυριαρχεί μια τάση μη συσχέτισης με τη βιοσυσσώρευση μετάλλων (για 17 από τα 26 στοιχεία και μέταλλα), ενώ στο γαύρο παρουσιάζεται μια σαφής τάση αρνητικής συσχέτισης (Mg, P, Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Mo, Cs, Hg, Pb, U είχαν αρνητική συσχέτιση και μόνο τα V, Cd, Tl θετική). Στη σαρδέλα αρνητική συσχέτιση βρέθηκε μόνο για τα As, Mo και θετική για τα Na, Mg, V, Sr, Cs, Ba, Tl ( $p < 0,05$ ; Πίνακας 3.5.). Από την ανασκόπηση της βιβλιογραφίας δεν προέκυψαν άλλες αναφορές για τη συσχέτιση της περιεχόμενης υγρασίας με την βιοσυσσώρευση μετάλλων. Αναφορές υπάρχουν μόνο για αρνητική συσχέτιση της υγρασίας με το περιεχόμενο λίπος (Šimat & Bogdanović, 2012; Murray & Burt, 2001; Zotos & Vouzanidou, 2012; Vieira et al., 2011; Brosset et al., 2015). Συνεπώς, η συσχέτιση του λίπους με τις συγκεντρώσεις μετάλλων πρέπει να λαμβάνεται υπόψη όταν εξετάζεται η συσχέτιση τους με την περιεχόμενη υγρασία. Στην παρούσα μελέτη αξιοσημείωτο είναι ότι στα περισσότερα στοιχεία που παρουσιάζουν αρνητική συσχέτιση της υγρασίας με τη βιοσυσσώρευση, η συσχέτιση με το λίπος είναι μη στατιστικά σημαντική

(γαύρος) αλλά και το αντίστροφο: στα περισσότερα στοιχεία που παρουσιάζουν αρνητική συσχέτιση του λίπους με τη βιοσυσσώρευση, η συσχέτιση με την υγρασία είναι μη στατιστικά σημαντική (σαρδέλα) (Πίνακας 3.5.).

### Επίδραση του μεγέθους

Στην παρούσα μελέτη παρουσιάζεται μια τάση αρνητικής συσχέτισης του βάρους και του μήκους με τη βιοσυσσώρευση μετάλλων και στα δύο είδη ψαριών (στατιστικά σημαντική στην πλειονότητα των στοιχείων), δηλαδή αύξηση της συγκέντρωσης τους με την μείωση του μεγέθους των ψαριών στο κάθε είδος. Διευκρινίζεται ότι η επίδραση του μεγέθους καθορίζεται από το είδος καθώς τα στοιχεία που εμφάνισαν τις παραπάνω συσχετίσεις, αν και παρεμφερή σε μεγάλο βαθμό, δεν ταυτίζονται σε σαρδέλες και γαύρους. Συγκεκριμένα, αρνητική συσχέτιση με το μέγεθος στο γαύρο βρέθηκε στα Na, Mg, P, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Sr, Mo, Pd, Hg, Pb, U και στη σαρδέλα στα Mg, P, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Rb, Sr, Mo, Pd, Pb. Θετική συσχέτιση παρουσίασαν με το μέγεθος μόνο τα V, Cd, Tl στο γαύρο και κανένα στοιχείο στη σαρδέλα. Για τα υπόλοιπα στοιχεία δεν βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές συσχετίσεις (Πίνακας 3.5.).

Συσχέτιση του μεγέθους των ψαριών με τη βιοσυσσώρευση μετάλλων έχει αναφερθεί ευρέως στη βιβλιογραφία. Οι περισσότερες αναφορές καταγράφουν αρνητικές συσχετίσεις όμως αρκετά συχνά τα αποτελέσματα είναι αντικρουόμενα. Για αρκετά μέταλλα βρέθηκαν στη βιβλιογραφία ανάλογα αποτελέσματα με την παρούσα μελέτη αλλά κυρίως αφορούν άλλα είδη. Για τα Na, Mg, P, Ca, Mn, Co, Ga, Sr, Mo, Pd, U (αρνητική συσχέτιση με το μέγεθος στην παρούσα μελέτη) δεν βρέθηκαν σχετικές αναφορές.

- Για τον Cu στην βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί κυρίως αρνητικές συσχετίσεις με το μέγεθος στη σαρδέλα (Canli & Atli, 2003) και σε άλλα είδη (Stroglyoudi et al., 2014; Sarkar et al., 2008; Bosch et al., 2016; Perugini et al., 2014; Canli & Atli, 2003). Στην παρούσα μελέτη αρνητική συσχέτιση ανιχνεύτηκε στο γαύρο αλλά στη σαρδέλα δεν υπήρχε στατιστικά σημαντική συσχέτιση. Ανάλογα αποτελέσματα μη συσχέτισης έχουν αναφερθεί για άλλα είδη από τους Obaidat et al. (2015), Yi & Zhang (2012), Canli & Atli (2003) ενώ από τους Farkas et al. (2003) έχει αναφερθεί θετική συσχέτιση.

- Για το Fe στην παρούσα μελέτη οι συσχετίσεις με το μέγεθος ήταν αρνητικές σε γαύρους και σαρδέλες και ανάλογα αποτελέσματα έχουν αναφερθεί για άλλα είδη από τους [Canli & Atli \(2003\)](#), [Strogyloudi et al. \(2014\)](#), [Bosch et al. \(2016\)](#). Αντίθετα όμως αποτελέσματα έχουν αναφερθεί για τη σαρδέλα (θετική συσχέτιση) από τους [Canli & Atli \(2003\)](#).
- Για τον Hg στην βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί κυρίως θετικές συσχετίσεις με το μέγεθος στη σαρδέλα ([Vieira et al., 2011](#)) και σε άλλα είδη ([Storelli et al., 2013](#); [Dang & Wang, 2012](#); [Yi & Zhang, 2012](#); [Farkas et al., 2003](#); [Bosch et al., 2016](#); [Perugini et al., 2014](#); [Vieira et al., 2011](#)). Στην παρούσα μελέτη όμως δεν βρέθηκε στατιστικά σημαντική συσχέτιση του Hg με το μέγεθος στη σαρδέλα και ανάλογα αποτελέσματα είχαν οι [Hayase et al. \(2009\)](#) για δύο άλλα είδη σαρδέλας (Ιαπωνική (*Sardinops melanosticus*) και Ειρηνικού (*Sardinops sagax*). Στο γαύρο, στην παρούσα μελέτη βρέθηκε αρνητική συσχέτιση του Hg με το μήκος και το βάρος και ανάλογα αποτελέσματα είχαν για άλλα είδη οι [Sarkar et al. \(2008\)](#), [Vieira et al. \(2011\)](#), [Yi & Zhang \(2012\)](#).
- Για το Cd στο γαύρο στην παρούσα μελέτη βρέθηκαν θετικές συσχετίσεις με το μέγεθος. Ανάλογα αποτελέσματα έχουν αναφερθεί για άλλα είδη από τους [Yi & Zhang \(2012\)](#), [Canli & Atli \(2003\)](#), [Strogyloudi et al. \(2014\)](#), [Farkas et al. \(2003\)](#). Όμως, σε μελέτη της [Galitsopoulou \(2014\)](#) δεν είχε βρεθεί στατιστικά σημαντική συσχέτιση του Cd με το μέγεθος στο γαύρο. Στη σαρδέλα στην παρούσα μελέτη δεν υπήρχε συσχέτιση και ανάλογα αποτελέσματα έχουν αναφερθεί για το Cd σε σαρδέλες από τους [Canli & Atli \(2003\)](#), [Galitsopoulou, \(2014\)](#) και σε άλλα είδη από τους [Obaidat et al. \(2015\)](#), [Vieira et al. \(2011\)](#), [Canli & Atli 2003](#); [Hayase et al. \(2009\)](#), ενώ οι [Vieira et al. \(2011\)](#) ανέφεραν θετική συσχέτιση του Cd με το μέγεθος σε σαρδέλες. Αντίθετα, σε άλλα είδη έχουν αναφερθεί αρνητικές συσχετίσεις των συγκεντρώσεων Cd με το μέγεθος ([Canli & Atli, 2003](#); [Bosch et al., 2016](#); [Perugini et al., 2014](#)).
- Για το Ni οι συσχετίσεις ήταν αρνητικές με το μέγεθος και στα δύο είδη στην παρούσα μελέτη και ανάλογα αποτελέσματα έχουν αναφέρει οι [Strogyloudi et al. \(2014\)](#) και [Bosch et al. \(2016\)](#).
- Για το As στην παρούσα μελέτη δεν βρέθηκε συσχέτιση με το μέγεθος στη σαρδέλα και

- ανάλογα αποτελέσματα έχουν αναφερθεί για τη σαρδέλα από τους [Vieira et al. \(2011\)](#). Στο γαύρο στην παρούσα μελέτη βρέθηκε αρνητική συσχέτιση του As με το μέγεθος και ανάλογα αποτελέσματα έχουν καταγραφεί σε άλλα είδη ([Obaidat et al., 2015](#); [Bosch et al., 2016](#); [Perugini et al., 2014](#); [Vieira et al., 2011](#)) ενώ επίσης σε άλλα είδη έχει αναφερθεί θετική συσχέτιση του As με το μέγεθος ([Afonso et al., 2013](#)).
- Για το Pb οι συσχετίσεις ήταν αρνητικές με το μέγεθος και στα δύο είδη στην παρούσα μελέτη και ανάλογα αποτελέσματα έχουν αναφέρει για τη σαρδέλα οι [Galitsopoulou et al. \(2012\)](#), [Canli & Atli \(2003\)](#), ενώ μη στατιστικά σημαντικές συσχετίσεις έχουν αναφερθεί για το Pb στη σαρδέλα και στο γαύρο από τους [Vieira et al. \(2011\)](#) και [Galitsopoulou \(2014\)](#) αντίστοιχα. Αρνητικές συσχετίσεις του Pb έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία και για άλλα είδη ([Sarkar et al., 2008](#); [Obaidat et al., 2015](#); [Farkas et al., 2003](#); [Bosch et al., 2016](#); [Perugini et al., 2014](#); [Canli & Atli, 2003](#)) καθώς και θετικές ([Yi & Zhang, 2012](#); [Sarkar et al., 2008](#)).
  - Για το Zn οι συσχετίσεις ήταν αρνητικές με το μέγεθος σε σαρδέλες και γαύρους στην παρούσα μελέτη και ανάλογα αποτελέσματα έχουν αναφέρει για άλλα είδη οι [Canli & Atli \(2003\)](#), [Strogyloudi et al. \(2014\)](#), [Sarkar et al. \(2008\)](#), [Farkas et al. \(2003\)](#), [Perugini et al. \(2014\)](#). Για τη σαρδέλα έχει αναφερθεί μη στατιστικά σημαντική συσχέτιση του Zn με το μέγεθος από τους [Canli & Atli \(2003\)](#) και θετικές συσχετίσεις για άλλα είδη από τους [Yi & Zhang \(2012\)](#), [Sarkar et al. \(2008\)](#), [Canli & Atli \(2003\)](#).
  - Για το Se στην παρούσα μελέτη υπήρχε αρνητική συσχέτιση με το μέγεθος στο γαύρο και απουσία συσχέτισης στη σαρδέλα. Ανάλογα αποτελέσματα έχουν αναφερθεί για άλλα είδη από τους [Hayase et al. \(2009\)](#) (απουσία συσχέτισης στην Ιαπωνική σαρδέλα (*Sardinops melanosticus*) και τη σαρδέλα Ειρηνικού (*Sardinops sagax*) και τους [Perugini et al. \(2014\)](#) (αρνητική συσχέτιση).
  - Οι [Hayase et al. \(2009\)](#) κατέγραψαν θετικές συσχετίσεις του μεγέθους με τα V και Cs, τα οποία στην παρούσα μελέτη είχαν ανάλογα θετική συσχέτιση (V στο γαύρο) ή μη στατιστικά σημαντική (V στη σαρδέλα, Cs και στα δύο είδη). Στην ίδια μελέτη ([Hayase et al., 2009](#)) αναφέρθηκαν αρνητικές συσχετίσεις με το μέγεθος για τα Li, Rb, Ba, Tl τα οποία στην παρούσα μελέτη είχαν μη στατιστικά σημαντικές συσχετίσεις εκτός από το Rb στη σαρδέλα (αρνητική) και το Tl στο γαύρο (θετική συσχέτιση).

Διευκρινίζεται ότι στις παραπάνω μελέτες έχουν καταγραφεί συσχετίσεις των συγκεντρώσεων μετάλλων είτε με το βάρος, είτε με το μήκος, είτε και με τα δύο, είτε με κάποια άλλη παράμετρο του μεγέθους. Στην παρούσα μελέτη, βάρος και μήκος είχαν ίδια μεταξύ τους τάση συσχέτισης και ίδιο εύρος τιμών συντελεστή συσχέτισης Spearman σχεδόν σε όλα τα εξεταζόμενα στοιχεία ( $p < 0,05$ ; Πίνακες 3.4., 3.5.) οπότε λήφθηκαν υπόψη από κοινού. Ανάλογες ομοιότητες στις συσχετίσεις μήκους και βάρους έχουν αναφερθεί από τους [Yi & Zhang \(2012\)](#) και τους [Canli & Atli \(2003\)](#).

Σύμφωνα με τους [Canli & Atli \(2003\)](#), [Galitsopoulou \(2014\)](#), [Yi & Zhang \(2012\)](#), εκτός από την περίπτωση του Hg, δεν έχει αποδειχτεί στη βιβλιογραφία μια ξεκάθαρη συσχέτιση του μεγέθους με τη βιοσυσσώρευση μετάλλων παρά το πλήθος των πηγών. Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης όμως σε συνδυασμό με τις σχετικές αναφορές που βρέθηκαν, υποδεικνύουν ότι η επίδραση του μεγέθους είναι ισχυρά καθοριζόμενη από το είδος και από το εξεταζόμενο μέταλλο, με μια τάση αρνητικής συσχέτισης να υπερισχύει στην πλειονότητα των στοιχείων. Σε ανάλογο συμπέρασμα σχετικά με τη συσχέτιση μεγέθους και μεταλλικού φορτίου (ότι εξαρτάται από το είδος και το στοιχείο) στα μαλάκια κατέληξαν οι [Sarkar et al. \(2008\)](#). Πρέπει, εξάλλου, να ληφθεί υπόψη ότι εκτός από τις διαφορές μεταξύ των ειδών, υπάρχουν διαφορές στους μηχανισμούς συσσώρευσης και αποβολής διαφορετικών μετάλλων και διαφορές στη μεταβολική συμπεριφορά τους. Σε αυτές τις διαφορές είχαν αποδοθεί οι διαφορετικές συσχετίσεις του Cd και του Pb με το μέγεθος σε μελέτη της [Galitsopoulou \(2014\)](#).

Οι αρνητικές συσχετίσεις των συγκεντρώσεων μετάλλων με το μέγεθος που βρέθηκαν εντός του ίδιου είδους ψαριών είναι πιθανό να οφείλονται στους υψηλότερους ρυθμούς μεταβολισμού των μικρότερων οργανισμών συγκριτικά με τους γηραιότερους, καθώς βρίσκονται ακόμα σε στάδιο ανάπτυξης ([Canli & Atli, 2003](#); [Bosch et al., 2016](#); [Vieira et al., 2011](#); [Galitsopoulou, 2014](#); [Galitsopoulou et al., 2012](#); [Farkas et al., 2003](#); [Perugini et al., 2014](#); [Yi & Zhang, 2012](#)) και είναι πιθανό σε κάποια ηλικία οι ρυθμοί μεταβολισμού και συνεπακόλουθα οι συγκεντρώσεις μετάλλων να σταθεροποιούνται ([Canli & Atli, 2003](#); [Yi & Zhang, 2012](#); [Galitsopoulou et al., 2012](#), [Galitsopoulou, 2014](#)).

Όμως, η αναμενόμενη αραίωση στις συγκεντρώσεις μετάλλων λόγω ανάπτυξης των οργανισμών και μείωσης του ρυθμού των μεταβολικών δραστηριοτήτων μπορεί να μην

γίνει εμφανής αν υπάρχει στο περιβάλλον διαβίωσης ρυπαντικό μεταλλικό φορτίο σε μεγάλες ποσότητες. Σε αυτή την περίπτωση μπορεί να συμβεί συσσώρευση των μετάλλων στους ιστούς με την πάροδο του χρόνου και όχι αραίωση, με αποτέλεσμα να προκύπτουν θετικές συσχετίσεις (Canli & Atli, 2003; Yi & Zhang, 2012). Πιθανή επισκίαση της επίδρασης του μεγέθους στη βιοσυσσώρευση μετάλλων από την επίδραση περιβαλλοντικών παραγόντων έχει αναφερθεί και από τους Hayase et al. (2009). Πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι στην παρούσα μελέτη σημειώθηκαν διαφορές στο μέγεθος εντός του ίδιου είδους καθοριζόμενες από το περιβάλλον (παράγραφος 3.3.2.). Πρέπει να ληφθεί υπόψη επίσης, ότι τοξικά επίπεδα ρύπανσης από μέταλλα στο περιβάλλον είναι δυνατό να επιφέρουν προβλήματα στην ανάπτυξη ή ακόμα και θάνατο των οργανισμών που εκτίθενται σε αυτά (Canli & Atli, 2003). Οπότε, δεν μπορεί να αποκλειστεί το ενδεχόμενο μικρά ψάρια που έχουν εκτεθεί σε αυτά να μην έχουν καταφέρει να φτάσουν σε μεγαλύτερο μέγεθος και αντίστοιχα τα ψάρια που έχουν εκτεθεί σε ρύπανση μικρότερης έκτασης να έχουν φτάσει σε μεγαλύτερο μέγεθος και συνεπακόλουθα να έχουν συσσωρεύσει χαμηλότερο ρυπαντικό φορτίο μετάλλων (Galitsopoulou, 2014).

Εν κατακλείδι, τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η επίδραση του μεγέθους στη βιοσυσσώρευση καθορίζεται από το είδος και από το εξεταζόμενο μέταλλο, με μια τάση αρνητικής συσχέτισης να υπερισχύει στην πλειονότητα των στοιχείων. Τα στοιχεία που παρουσίασαν αυτές τις συσχετίσεις συμπίπτουν σε μεγάλο βαθμό στα δύο εξεταζόμενα πελαγικά είδη, μπορούν να διαφέρουν αρκετά όμως σε σχέση με άλλα είδη. Διαφορές στις συσχετίσεις μεταξύ διαφορετικών στοιχείων, εντός του ίδιου είδους, μπορεί να οφείλονται σε διαφορετικούς μηχανισμούς συσσώρευσης και αποβολής τους. Οι αρνητικές συσχετίσεις εντός του ίδιου είδους ψαριών είναι πιθανό να οφείλονται στους υψηλότερους ρυθμούς μεταβολισμού των μικρότερων οργανισμών συγκριτικά με τους γηραιότερους ενώ δεν μπορεί να αποκλειστεί το ενδεχόμενο η έκθεση μικρών ψαριών σε τοξικά επίπεδα ρύπανσης από μέταλλα να έχει επιφέρει προβλήματα στην ανάπτυξη τους και να μην έχουν καταφέρει να φτάσουν σε μεγαλύτερο μέγεθος. Διαφορετικές συσχετίσεις για το ίδιο μέταλλο και στο ίδιο είδος που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία σε άλλες περιοχές, είναι πιθανό να οφείλονται σε περιβαλλοντικούς ή άλλους παράγοντες που επιδρούν στη βιοσυσσώρευση μετάλλων και επισκιάζουν την επίδραση του μεγέθους με αποτέλεσμα οι αναφερόμενες συσχετίσεις αρκετές φορές να αποκλίνουν μεταξύ τους.



#### 4.3. ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΤΩΝ ΥΠΟ ΜΕΛΕΤΗ ΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΠΕΡΙΟΧΩΝ ΑΠΟ ΜΕΤΑΛΛΑ

Για την εκτίμηση και τη σύγκριση της ρύπανσης από μέταλλα των 6 παράκτιων περιοχών χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης των μετρήσεων στους ιστούς σαρδέλας και γαύρου (Li, Na, Mg, P, Ca, V, Mn, Co, Ni, Cu, Ga, Se, Rb, Sr, Mo, Pd, Cd, Cs, Ba, Tl, Pb, U), συνεκτιμήθηκαν οι μετρήσεις από δείγματα θαλασσινού νερού (Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) καθώς και τα αποτελέσματα της εκτίμησης κινδύνων και οφελών. Για τη διερεύνηση των πηγών της ρύπανσης συνεκτιμήθηκαν δεδομένα για τις πιέσεις που ασκούνται στις περιοχές δειγματοληψίας (παράγραφος 2.1.).

Στατιστικά σημαντικές διαφορές βρέθηκαν σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις μεταξύ των περιοχών όσον αφορά τη συνολική κατανομή των μετάλλων αλλά και κάθε ένα μέταλλο ή στοιχείο χωριστά, (nMDS, ANOSIM, Kruskal Wallis, παράγραφος 3.3.) υποδεικνύοντας διαφορετικά ρυπαντικά φορτία στην κάθε περιοχή. Αυτό το αποτέλεσμα ήταν αναμενόμενο καθώς οι εξεταζόμενες περιοχές παρουσιάζουν διαφορετικά γεωφυσικά χαρακτηριστικά και διαφορετικό βαθμό ανθρωπογενούς επιβάρυνσης.

Προσπαθώντας να λάβουμε μια γενική εικόνα της κατανομής του μεταλλικού φορτίου, παρά τις διαφορές μεταξύ των περιοχών και των ειδών, παρατηρούμε ότι υψηλότερες συγκεντρώσεις σε γενικές γραμμές έχουν τα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά Na, P, Ca, Mg (0,5 – 10,4 g/kg), Fe και Zn (14 – 48 mg/kg) (τα μόνα που ξεπέρασαν κάποια όρια ασφαλείας). Είναι γνωστό εξάλλου ότι οι περισσότεροι οργανισμοί έχουν την τάση, μέσω διατροφικών και μεταβολικών διεργασιών, να συγκρατούν τα απαραίτητα μέταλλα παρά να τα αποβάλλουν με αποτέλεσμα την υψηλή τους συσσώρευση στους ιστούς (Elkareem et al., 2014). Σε σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις, έπειτα από τα απαραίτητα μέταλλα βρέθηκε το As (4,2 – 26,9 mg/kg) που παρά την εν δυνάμει τοξικότητα του, όπως διαπιστώθηκε δεν ενέχει κινδύνους, έπειτα το Sr (5 – 13,6 mg/kg) που θεωρείται τοξικό αλλά ήταν εντός των ορίων, το Mn (2,3 – 5,1 mg/kg) που θεωρείται απαραίτητο αλλά εν δυνάμει τοξικό σε μεγάλες συγκεντρώσεις (Nadal et al., 2008; Galitsopoulou, 2014) (δεν έχουν οριστεί όμως ούτε όρια ασφαλείας ούτε συνιστώμενη ημερήσια πρόσληψη), έπειτα το τοξικό Rb (0,7 – 1,4 mg/kg) (επίσης δεν έχουν οριστεί όρια ασφαλείας (Kalantzi, 2013)), στο ίδιο περίπου εύρος τιμών τα απαραίτητα Se και Cu (0,49 – 2 mg/kg) (έχουν όρια ασφαλείας και ήταν εντός), έπειτα εντός ορίων τα Ni, Li, V, Ba (0,08 – 1,88 mg/kg). Σε κοντινές τιμές και εντός



των ορίων ήταν ο Pb (65 – 201 µg/kg), έπειτα ο Hg (18 – 96 µg/kg) που όπως διαπιστώθηκε δεν ενέχει κινδύνους, έπειτα τα Co και Mo που θεωρούνται απαραίτητα στοιχεία (Galitsopoulou, 2014; Kalantzi, 2013; Paraskevoudou et al., 2014) και ήταν εντός ορίων (28 – 53 µg/kg και 9 – 43 µg/kg αντίστοιχα) και το τοξικό αλλά εντός ορίων U (2,4 – 4,1 µg/kg). Τέλος, για τα Ga, Pd, Cs, Tl οι συγκεντρώσεις κυμάνθηκαν από 0,3 έως 48 µg/kg.

#### 4.3.1. Σαρωνικός Κόλπος

Στον Εσωτερικό Σαρωνικό Κόλπο (Ελευσίνα) σημειώθηκαν τα περισσότερα μέγιστα ανάμεσα στις περιοχές, τόσο σε τοξικά στοιχεία (Pb, Cu, Hg, As, Rb, Sr) όσο και σε απαραίτητα (Se, Mg, P, Fe, Zn). Συγκεκριμένα, για 16 από τα 26 εξεταζόμενα μέταλλα και στοιχεία υπήρχε μέγιστο σε τουλάχιστον ένα από τα δύο είδη ψαριών ή στο θαλασσινό νερό ( $p < 0,005$ ; Πίνακας 3.7.). Τα αποτελέσματα αυτά ήταν σχετικά αναμενόμενα όσον αφορά τα τοξικά στοιχεία, καθώς η συνολική πίεση που ασκείται στην Ελευσίνα και την Ψυτάλλεια από όπου έγινε και η δειγματοληψία, έχει αξιολογηθεί ως βαριά (heavy) (Pavlidou et al., 2015; Simboura et al., 2016). Όσον αφορά τα απαραίτητα στοιχεία, τα αποτελέσματα ήταν σύμφωνα με την εκτίμηση οφελών καθώς προέκυψε ότι οι σαρδέλες και οι γαύροι από τον Εσωτερικό Σαρωνικό έχουν μεγάλη διατροφική αξία συγκριτικά με τις υπόλοιπες περιοχές (παράγραφος 4.1.4.). Ένας μικρός μόνο αριθμός στοιχείων βρέθηκε σε ελάχιστα επίπεδα συγκέντρωσης μεταξύ των περιοχών για το γαύρο, τη σαρδέλα ή το θαλασσινό νερό (Cd, Li, V, Ba, Mn, Co).

Αν λάβουμε υπόψη ότι οι μετρήσεις έγιναν στη βιομηχανική ζώνη της πιο ανεπτυγμένης αστικά περιοχής στην Ελλάδα και κοντά σε ένα από τα μεγαλύτερα λιμάνια της Μεσογείου, μπορούν να εξηγηθούν τα μέγιστα επίπεδα Pb, Cu, Hg και As που σημειώθηκαν εκεί σε σύγκριση με όλες τις άλλες στις περιοχές (Pb, Cu, Hg και As και στα δύο είδη ψαριών, Pb, Cu και στο νερό). Τα μέταλλα αυτά έχουν ποικίλες χρήσεις στη βιομηχανία, σε φυτοφάρμακα, σε υλικά επίστρωσης σκαφών και οι αντίστοιχες δραστηριότητες (βιομηχανικές, λιμενικές, απόθεση γεωργικών λυμάτων) αποτελούν τις κύριες πιέσεις που ασκούνται στην Ελευσίνα και την Ψυτάλλεια με βάση τις τιμές του Δείκτη Πίεσης (Pressure Index) (Simboura et al., 2016; Pavlidou et al., 2015).

Συγκεκριμένα, ο Pb έχει πολλαπλές βιομηχανικές χρήσεις (EFSA, 2010; Galitsopoulou, 2014; Christoforidis et al., 2009), χρησιμοποιείται σε υλικά επίστρωσης θαλάσσιων σκαφών για την προστασία τους από φύκη και μύκητες (Καλαντζή, 2013) και μπορεί να πηγάει από εκροές υγειονομικής ταφής (Christoforidis et al., 2009). Οι Paraskevopoulou et al. (2014) βρήκαν αυξημένες συγκεντρώσεις Cu σε δείγματα θαλασσινού νερού από την Ελευσίνα και τον Εσωτερικό Σαρωνικό και απέδωσαν την ύπαρξη τους στη χρήση τους στα υλικά επίστρωσης σκαφών όπως αντίστοιχα έχει γίνει σε αρκετές άλλες μελέτες σε περιοχές με ανάλογη λιμενική δραστηριότητα (Paraskevopoulou et al., 2014). Ο Cu χρησιμοποιείται επίσης σε φυτοφάρμακα (Christoforidis et al., 2009; Maanan et al., 2008; Sarkar et al., 2008; Καλαντζή, 2013), σε βαφές και χημικά (Bat et al., 2014). Ο Hg μπορεί να πηγάει από λύματα πετροχημικής βιομηχανίας (Longo et al., 2013) (στην Ελευσίνα υπάρχουν διυλιστήρια), από αστικά λύματα και έχει διάφορες χρήσεις στη βιομηχανία και σε φυτοφάρμακα (Galitsopoulou, 2014; Nadal et al., 2008; Castro-Gonzalez & Mendez-Armenta, 2008). Τέλος, το As χρησιμοποιείται σε βιομηχανικές δραστηριότητες και σε φυτοφάρμακα, ζιζανιοκτόνα κλπ. (Copat et al., 2013; Castro-Gonzalez & Mendez-Armenta, 2008). Στην παρούσα μελέτη βρέθηκαν 4 – 6 φορές μεγαλύτερες συγκεντρώσεις As από ότι σε μια προγενέστερη μελέτη των Schaeffer et al. (2005) στο γαύρο και τη σαρδέλα στον Κόλπο της Ελευσίνας (Kalantzi et al., 2017).

Παρά το γεγονός ότι οι Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Αστικών Αποβλήτων (Ε.Ε.Α.Α.) στο νησί της Ψυτάλλειας αποτελούν πηγή Cd (Paraskevopoulou et al., 2014), στην παρούσα μελέτη στο Σαρωνικό σημειώθηκε ελάχιστο στις συγκεντρώσεις Cd και στα δύο είδη συγκριτικά με όλες τις υπόλοιπες περιοχές (Πίνακας 3.7). Σε συγκριτική μελέτη των Scoullou et al. (2015) στον Σαρωνικό στη διάρκεια 38 χρόνων (1977-2015) σε δείγματα θαλασσινού νερού παρατηρήθηκε δραματική μείωση στις συγκεντρώσεις Cd η οποία αποδόθηκε στο ότι σταμάτησε η εγκατάλειψη λυμάτων από την παραγωγή φωσφορικών λιπασμάτων όταν έκλεισε το εργοστάσιο στα μέσα της δεκαετίας του '90. Πράγματι, στο βαθμό που μπορεί να γίνει σύγκριση, στην παρούσα μελέτη καταγράφονται χαμηλότερες συγκεντρώσεις Cd σε σχέση με προγενέστερες μελέτες στα είδη *Mytilus galloprovincialis* (μύδι) και *Parapenaeus longirostris* (γαρίδα) (Kalogeropoulos et al., 2012; Vlahogianni et al., 2007).

Στην ίδια συγκριτική μελέτη (Scoullou et al., 2015) παρατηρήθηκε επίσης σημαντική μείωση στα Cu, Fe, Mn, Pb, Zn τα χρόνια 1977 - 2015 λόγω της βελτίωσης των βιομηχανικών

διεργασιών, της μείωσης των βιομηχανικών εκπομπών και αποβλήτων που νομοθετήθηκε και εφαρμόστηκε, της χρήσης αμόλυβδης βενζίνης αλλά και λόγω της αποβιομηχάνισης. Επίσης, σύμφωνα με τους [Vlahogianni et al., 2007](#) η λειτουργία των Εγκαταστάσεων Επεξεργασίας Αστικών Αποβλήτων (Ε.Ε.Α.Α.) στο νησί της Ψυτάλλειας (μέσα '90) είχε καταλυτικό ρόλο στη μείωση των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων. Όμως, αντίθετα από ότι θα ήταν αναμενόμενο με βάση τα παραπάνω, στην παρούσα μελέτη σημειώνονται στον Σαρωνικό μέγιστα συγκριτικά με τις άλλες περιοχές στο Cu και στο Pb (στα δύο είδη και το νερό), στο Zn (στη σαρδέλα και το νερό) και στο Fe (στη σαρδέλα) ([Πίνακας 3.7.](#)). Στο βαθμό που μπορεί να γίνει σύγκριση, παρόμοιο εύρος συγκεντρώσεων ή ακόμα και υψηλότερες σημειώθηκαν για αυτά τα μέταλλα (Cu, Fe, Pb, Zn) στις μετρήσεις στον Σαρωνικό και τον Κόλπο της Ελευσίνας στα είδη *Mytilus galloprovincialis* (μύδι) και *Parapenaeus longirostris* (γαρίδα) ([Kalogeropoulos et al., 2012](#); [Vlahogianni et al., 2007](#)).

Οι [Scoullou et al. \(2015\)](#) συμπεραίνουν από τις μειώσεις των συγκεντρώσεων μετάλλων που παρατήρησαν στο θαλασσινό νερό την περίοδο 1977-2015, ότι η μελέτη περίπτωσης (case study) του Κόλπου της Ελευσίνας μπορεί να αποδείξει ότι ακόμα και ένα βαριά ρυπασμένο περιβάλλον μπορεί να αποκατασταθεί όταν οι ρυπαντικές πηγές μειώνονται. Οι παρούσες μετρήσεις όμως στη σαρδέλα και το γαύρο καθιστούν φανερό ότι η επιδιωκόμενη αποκατάσταση μάλλον χρειάζεται μεγαλύτερο χρονικό διάστημα για να αποτυπωθεί στους ζωντανούς οργανισμούς, καθώς, αν και εντός ορίων ασφαλείας στην εκτίμηση επικινδυνότητας (εκτός το Fe και το Zn) οι συγκεντρώσεις της πλειονότητας των εξεταζόμενων μετάλλων και στοιχείων είναι στατιστικά σημαντικά υψηλότερες από όλες τις υπόλοιπες περιοχές οι οποίες δεν έχουν δεχτεί ανθρωπογενείς πιέσεις της ίδιας τάξης μεγέθους με το Σαρωνικό.

#### 4.3.2. Θερμαϊκός Κόλπος

Αν και στο εξωτερικό μέρος του Θερμαϊκού Κόλπου, από όπου έγινε η δειγματοληψία, η συνολική πίεση που ασκείται έχει αξιολογηθεί ως μέτρια ([Simboura et al., 2016](#); [Pavlidou et al., 2015](#)), σημειώθηκαν πολλά μέγιστα σε σύγκριση με τις υπόλοιπες περιοχές (σε 13 από τα 26 εξεταζόμενα στοιχεία και μέταλλα), κυρίως σε τοξικά στοιχεία (Cd, Ni, Sr, U, Li, V, Ba) στα δύο είδη ψαριών (και το θαλασσινό νερό για τα Cd και Ni) και σε κάποια θρεπτικά

απαραίτητα στοιχεία στη σαρδέλα (Ca, P) ( $p < 0,005$ ; Πίνακας 3.7.). Αυτά τα αποτελέσματα υποδεικνύουν πιθανότατα επίδραση από την βαριά συνολική πίεση που ασκείται στο εσωτερικό του Θερμαϊκού, στον Κόλπο της Θεσσαλονίκης, όπου θεωρείται ότι συνυπάρχει η μεγαλύτερη ποικιλία πιέσεων συγκριτικά με πλήθος άλλων παράκτιων περιοχών στην Ελλάδα (συμπεριλαμβανομένου και του Σαρωνικού) (Simboura et al., 2016). Ο Θερμαϊκός και ο Σαρωνικός είναι οι μόνες από τις εξεταζόμενες περιοχές που παρουσιάζουν τόσο ευρύ φάσμα πιέσεων και αυτός ίσως είναι ο λόγος της εμφάνισης τόσων μέγιστων στις συγκεντρώσεις των εξεταζόμενων μετάλλων και στοιχείων μόνο στις δύο αυτές περιοχές. Όπως και στο Σαρωνικό, στο Θερμαϊκό ένας πολύ μικρός αριθμός στοιχείων βρέθηκε σε ελάχιστα επίπεδα συγκέντρωσης ανάμεσα στις περιοχές, για το γαύρο, τη σαρδέλα ή το θαλασσινό νερό (Se, Na, Cu, As).

Με βάση τις τιμές Δείκτη Πίεσης (Pressure Index), κυριότερη πίεση στον Κόλπο της Θεσσαλονίκης φαίνεται ότι ασκεί η απόθεση αποχετευτικών και βιομηχανικών λυμάτων. Στη Θεσσαλονίκη επίσης, βρίσκεται ένα από τα μεγαλύτερα εμπορικά λιμάνια στην Ελλάδα. Στο εξωτερικό του Θερμαϊκού, από όπου έγινε και η δειγματοληψία, με βάση τις τιμές Δείκτη Πίεσης, κύριο ρόλο στην επιβάρυνση φαίνεται να έχουν τα γεωργικά λύματα και ο ευτροφισμός (Simboura et al., 2016; Pavlidou et al., 2015). Ο Θερμαϊκός εκτός από τις τοπικές πηγές ρύπανσης, δέχεται αποχετευτικά, βιομηχανικά και γεωργικά λύματα που μεταφέρονται μέσω του ιδιαίτερα επιβαρυμένου Αξιού, του Αλιάκμονα και αρκετών άλλων ποταμών και ρεμάτων (Pavlidou et al., 2015; Christophoridis et al., 2009; Skoulikidis, 2009). Τα παραπάνω δεδομένα μπορούν να αιτιολογήσουν τα μέγιστα που σημειώθηκαν ανάμεσα στις περιοχές στο Cd (από βιομηχανικές δραστηριότητες, λιπάσματα (Djedjibegovic et al., 2012; Maanan et al., 2008; Castro-Gonzalez & Mendez-Armenta, 2008; Simboura et al., 2016), ζιζανιοκτόνα, χωματερές (Galitsopoulou, 2014) και χρήση σε υλικά επίστρωσης σκαφών (Καλαντζή, 2013)), στο Ni (από βιομηχανικές δραστηριότητες, διυλιστήρια και λύματα (Metian et al., 2013; Maanan et al., 2008; Bradi, 2005)) και στο P (από φωσφορικά λιπάσματα). Σημειώνεται ότι παρά τα μέγιστα που ανιχνεύτηκαν, όλα τα τοξικά στοιχεία ήταν εντός των ορίων επικινδυνότητας.

Στην παρούσα μελέτη βρέθηκαν 2 φορές χαμηλότερες συγκεντρώσεις As από ότι σε προγενέστερη μελέτη των Schaeffer et al. (2005) στο γαύρο στον Θερμαϊκό (Kalantzi et al., 2017), το μέγεθος όμως των ψαριών σε εκείνη τη μελέτη δεν είναι γνωστό ώστε να

εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα από τη σύγκριση. Συγκρίσιμες συγκεντρώσεις Cd και Pb με την παρούσα μελέτη βρέθηκαν στον Θερμαϊκό στη σάρκα γαύρου και σαρδέλας στη μελέτη της Galitsopoulou (2014).

#### 4.3.3. Στρυμονικός Κόλπος και Θρακικό Πέλαγος

Στατιστικά σημαντικές διαφορές βρέθηκαν ανάμεσα στο Στρυμονικό και το Θρακικό Πέλαγος, αν και όχι τόσο αισθητές όσο στις περιπτώσεις των υπόλοιπων περιοχών (nMDS, ANOSIM, Kruskal Wallis, παράγραφος 3.3.). Και στις δύο περιοχές, σημειώθηκαν πολύ λίγα ή καθόλου μέγιστα και μόνο σε δύο στοιχεία (Cs και Tl) ενώ βρέθηκαν πάρα πολλά ελάχιστα (σε 14 από τα 26 εξεταζόμενα στοιχεία) τόσο σε τοξικά στοιχεία (Cu, Ni, As, Pb, Hg) όσο και σε απαραίτητα (Se, P, Ca, Fe, Mg).

Παρατηρούμε ότι παρόλο που ο Έβρος αποτελεί έναν από τους πιο βαριά ρυπασμένους ποταμούς στην Ανατολική Μεσόγειο (λόγω βιομηχανικής και εξορυκτικής δραστηριότητας, αποχετευτικών λυμάτων και ιδιαίτερα έντονης γεωργικής δραστηριότητας τις περιοχές απορροής του) (Pitta et al., 2014; Skoulikidis, 2009; Boubonari et al., 2008), η επίδραση όλου αυτού του ρυπαντικού φορτίου ασκεί μέτρια πίεση στις ακτές (Simboura et al., 2016) και σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης δεν είναι εμφανής στο Θρακικό Πέλαγος. Αυτό οφείλεται πιθανότατα στο γεγονός ότι το Θρακικό Πέλαγος είναι ανοιχτή θάλασσα και συγκριτικά με τις υπόλοιπες εξεταζόμενες περιοχές που είναι ημίκλειστα υδάτινα σώματα, είναι περισσότερο εφικτό να μετριάζεται η επιβάρυνση που δέχεται. Οι Boubonari et al. (2008) χρησιμοποίησαν το είδος *Ulva rigida* (μακροάλγη) ως βιοδείκτη και παρατήρησαν μείωση των συγκεντρώσεων Zn, Cu, Pb και Cd με την αύξηση της απόστασης από τον ανατολικό κλάδο του Έβρου. Στη μελέτη της Galitsopoulou (2014) σημειώθηκαν σχεδόν ίσες συγκεντρώσεις Cd στη σάρκα γαύρου στο Θρακικό Πέλαγος σε σχέση με την αντίστοιχες τιμές στην παρούσα μελέτη.

Στο Στρυμονικό Κόλπο, η απουσία ιδιαίτερης επιβάρυνσης από βιομηχανικές δραστηριότητες και η ελαφριά πίεση που ασκείται κυρίως λόγω γεωργικών δραστηριοτήτων (Simboura et al., 2016) μπορούν να εξηγήσουν την απουσία μέγιστων συγκεντρώσεων, το πλήθος των ελάχιστων συγκεντρώσεων σε σχέση με τις υπόλοιπες

περιοχές και τα στοιχεία στα οποία αυτά σημειώθηκαν (Cu, Ni, As, Pb, Hg). Ίσως όμως ο κυριότερος λόγος για τα πολύ χαμηλά επίπεδα ρυπαντικού φορτίου που βρέθηκαν, να είναι η αραιώση που συντελείται στον κόλπο καθώς η ετήσια εισροή υδάτων από ποτάμια είναι περίπου 10 φορές υψηλότερη από τις απώλειες στην ατμόσφαιρα (Sylaios et al., 2006). Πρέπει επίσης να ληφθεί υπόψη ότι η δειγματοληψία έγινε κεντρικά στον Στρυμονικό Κόλπο και έχει αναφερθεί ότι η συγκέντρωση μετάλλων φαίνεται να μειώνεται στις κεντρικές περιοχές και να αυξάνεται κοντά στις ακτές πιθανόν ως αποτέλεσμα της κυκλοφορίας του νερού στον κόλπο (τα παλιρροιακά ρεύματα σχηματίζουν κυκλωνικούς (αριστερόστροφους) δακτυλίους στις εκβολές του Στρυμόνα) (Stamatis et al., 2002). Τέλος, συγκριτικά με τις άλλες περιοχές, φαίνεται να υπάρχουν μεγαλύτερα οφέλη από την κατανάλωση σαρδέλας και γαύρου από τον Στρυμονικό Κόλπο λόγω του περιεχόμενου Se σύμφωνα με την εκτίμηση οφελών, ενώ σύμφωνα με την εκτίμηση κινδύνων, μόνο ο Fe υπερβαίνει κάποια όρια ασφαλείας (παράγραφος 4.1.).

Σύμφωνα με τους Zeri et al., (2000), εκτός από άλλες τοπικές πηγές ρύπανσης ή την ατμοσφαιρική απόθεση, η εισροή υδάτων από τη Μαύρη Θάλασσα προς το Β. Αιγαίο και αντίστροφα, παίζει σημαντικό ρόλο στην κατανομή του μεταλλικού φορτίου. Τόσο ο Στρυμονικός Κόλπος (Sylaios et al., 2006) όσο και το Θρακικό Πέλαγος (Zeri et al., 2000; Zeri & Voutsinou-Taliadouri, 2003) δέχονται επίδραση από εισροή υδάτων από τη Μαύρη Θάλασσα. Το γεγονός αυτό μπορεί να ευθύνεται εν μέρει για τις ομοιότητες μεταξύ τους (πλήθος μέγιστων και ελάχιστων συγκεντρώσεων μεταξύ των περιοχών και στοιχεία στα οποία αυτές παρατηρούνται).

#### 4.3.4. Στενό Αρτεμισίου

Στο Στενό Αρτεμισίου, ένας σχετικά μικρός αριθμός στοιχείων βρέθηκε σε ελάχιστα (Pb, Cu, Zn, Mn, Rb, Cs, P, Ga) ή μέγιστα επίπεδα συγκεντρώσεων (Ni, Sr, Cd, Na, Co, Cs, Pd). Τα στοιχεία για τα οποία σημειώθηκαν τα μέγιστα ή ελάχιστα δεν συμπίπτουν για τα δύο είδη ψαριών. Όλα τα εξεταζόμενα στοιχεία ήταν εντός ορίων ασφαλείας (εκτός του Fe, όπως σε όλες τις περιοχές).

Ο Παγασητικός Κόλπος συνδέεται μέσω του Δίαυλου Τρικεριού με το Στενό Αρτεμισίου

και μέσω αυτού με το Αιγαίο Πέλαγος. Ο Παγασητικός αποτελεί αποδέκτη αστικών λυμάτων, γεωργικών και βιομηχανικών αποβλήτων (Petihakis et al., 2012b; Tsangaris et al., 2013). Οι επιβαρύνσεις αυτές όμως δεν αντανακλώνται στις συγκεντρώσεις των μετάλλων που ανιχνεύτηκαν στο Στενό Αρτεμισίου (π.χ. σημειώθηκαν ελάχιστες συγκεντρώσεις σε Pb, Cu, Zn). Αυτό το αποτέλεσμα όμως, ήταν ως ένα βαθμό αναμενόμενο παρά το γεγονός ότι το Στενό Αρτεμισίου αποτελεί το μοναδικό κανάλι επικοινωνίας του Παγασητικού με το Αιγαίο Πέλαγος καθώς έχει αναφερθεί ότι λόγω της χαμηλής έντασης των ανέμων και της κυκλοφορίας του νερού (συνδυασμός κυκλωνικών δακτυλίων και αντικυκλωνικών δινών) (Karageorgis et al., 2002; Petihakis et al., 2012a) η πόλη του Βόλου και οι Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Αστικών Αποβλήτων λειτουργούν ως σημειακές πηγές ρύπανσης (Karageorgis et al., 2002).

Όσον αφορά το Ni, για το οποίο σημειώθηκε μέγιστη συγκέντρωση στο γαύρο μεταξύ των περιοχών, υπάρχουν αναφορές ότι οι υψηλές τοπικές συγκεντρώσεις δεν οφείλονται σε ανθρωπογενείς πηγές αλλά σε υψηλά φυσικά επίπεδα (background levels) Ni και φυσικό εμπλουτισμό από τη διάβρωση πετρωμάτων υπερβασικού περιδοτίτη, οφιόλιθου και μεταμορφωμένων πετρωμάτων στον Παγασητικό Κόλπο και στο Δίαυλο Τρικεριού (Tsangaris et al., 2013; Karageorgis et al., 2002). Επίσης, έχει αναφερθεί η ανίχνευση ορυκτών χλωρίτη (που περιέχουν Ni) στην περιοχή (Δίαυλος Τρικεριού και Ωρεών) (Perisoratis & Conispoliatis, 1997).

Εκτός από την πίεση λόγω της βιομηχανικής δραστηριότητας στο Βόλο, όπου όπως αναφέρθηκε λειτουργεί ως σημειακή πηγή ρύπανσης, σε όλες τις υπόλοιπες περιοχές που συνδέονται με το Στενό του Αρτεμισίου ασκούνται μόνο ελαφριές πιέσεις (slight) λόγω γεωργικών δραστηριοτήτων και υδατοκαλλιεργειών (Δίαυλοι Τρικεριού και Ωρεών) (Simboura et al., 2016). Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγήσει τον περιορισμένο αριθμό μέγιστων συγκεντρώσεων μετάλλων στο Στενό Αρτεμισίου και ίσως τα μέγιστα επίπεδα Cd (στο γαύρο), το οποίο χρησιμοποιείται σε λιπάσματα (Djedjibegovic et al., 2012; Maanan et al., 2008; Castro-Gonzalez & Mendez-Armenta, 2008; Simboura et al., 2016).

Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι σύμφωνα με τους Petihakis et al. (2012a) την περίοδο του φθινοπώρου, οπότε και έγινε η δειγματοληψία στην παρούσα μελέτη, λαμβάνει χώρα εκροή υδάτων από τον Παγασητικό στο Στενό Αρτεμισίου ενώ τις άλλες εποχές επικρατεί



εισροή προς τον Παγασητικό Κόλπο. Επίσης, ανάλογα με την εποχή και τις ατμοσφαιρικές συνθήκες στον Παγασητικό Κόλπο μπορεί να συντελείται είτε αραίωση είτε συμπύκνωση (Petihakis et al., 2012a). Όμως, ο γαύρος και η σαρδέλα είναι δυνατό να ενσωματώσουν τη ρύπανση που έχει προηγηθεί χρονικά (time-integrating) και άρα είναι ίσως πιθανό να αποτυπώνουν μια συνολική εικόνα του μεταλλικού φορτίου της περιοχής ενσωματώνοντας την ρύπανση που έχει προηγηθεί της δειγματοληψίας, είτε πρόκειται για περιόδους εκροής υδάτων από τον Παγασητικό προς το Αιγαίο ή εισροής, είτε για περιόδους αραίωσης ή συμπύκνωσης.

#### 4.3.5. Αμβρακικός Κόλπος

Στον Αμβρακικό Κόλπο, ένας μικρός αριθμός μετάλλων βρέθηκε σε μέγιστα επίπεδα συγκεντρώσεων (7 από τα 26 εξεταζόμενα) τα οποία αφορούν κυρίως θρεπτικά συστατικά (Mo, Mn, Ca, Fe, Zn, Co) και κυρίως στο γαύρο. Αντίθετα, στη σαρδέλα για πολλά θρεπτικά συστατικά (Cu, Se, Mg, Na, Fe, Zn, Ca, P) σημειώθηκαν ελάχιστα. Τα μέγιστα σε θρεπτικά συστατικά στο γαύρο στον Αμβρακικό είναι σύμφωνα με τα αποτελέσματα της εκτίμησης οφελών καθώς καλύπτονται ελαφρώς μεγαλύτερα ποσοστά της Συνιστώμενης Ημερησίας Πρόσληψης συγκριτικά με τις υπόλοιπες περιοχές (παράγραφος 4.1.4.). Επίσης, τόσο ο μικρός αριθμός των μέγιστων, όσο και τα στοιχεία για τα οποία αυτά σημειώθηκαν συνάδουν με την μικρή σχετικά πίεση λόγω βιομηχανικής δραστηριότητας σύμφωνα με τους σχετικούς Δείκτες Πίεσης (Simboura et al., 2016; Pavlidou et al., 2015). Από την εκτίμηση κινδύνου προέκυψε ότι ο Fe και ο Zn υπερέβησαν κάποια όρια ασφαλείας (μόνο στο γαύρο).

Ανάλογα με την παρούσα μελέτη (όπου σημειώθηκαν μέγιστα επίπεδα Mn), υψηλές συγκεντρώσεις Mn στον Αμβρακικό συγκριτικά με άλλες θαλάσσιες περιοχές του ελλαδικού χώρου βρέθηκαν και σε μία παλαιότερη μελέτη (Voutsinou-Taliadouri & Balopoulos, 1991) σε ιζήματα και αποδόθηκαν σε φυσική προέλευση: πιθανή αλληλεπίδραση του αλμυρού νερού με αιωρούμενο οξείδιο του μαγγανίου που μεταφέρεται από τον Άραχθο. Σε ανάλογα συμπεράσματα για την προέλευση Mn και του Fe που εντοπίστηκαν σε δείγματα νερού και ιζήματος από τις εκβολές του Λούρου στον Αμβρακικό, κατέληξαν και οι Scoullou et al. (1996). Ο Fe, όπως και το Mn, στην παρούσα μελέτη ήταν σε μέγιστα επίπεδα στο



γαύρο στον Αμβρακικό.

Όσον αφορά το Zn και το Mo (επίσης μέγιστα στην παρούσα μελέτη), υψηλά επίπεδα συγκεντρώσεων βρέθηκαν και από τον [Karageorgis \(2007\)](#) σε ιζήματα από τον Αμβρακικό συγκριτικά με άλλες περιοχές του ελλαδικού χώρου και αποδόθηκαν στη διάβρωση πετρωμάτων (αναλύθηκε ίζημα από προ-βιομηχανική περίοδο και βρέθηκαν υψηλά φυσικά επίπεδα των μετάλλων). Υψηλή συγκέντρωση Zn βρέθηκε και από τους [Stroglyoudi et al. \(2014\)](#) σε είδος αχινού (*Paracentrotus lividus*) που χρησιμοποιήθηκε ως βιοδείκτης στον Αμβρακικό. Συνολικά, τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης συνάδουν με το συμπέρασμα στο οποίο κατέληξε ο [Karageorgis \(2007\)](#), ότι ο εμπλουτισμός του Αμβρακικού σε μέταλλα οφείλεται μάλλον περισσότερο σε φυσικές διεργασίες, παρά σε ανθρωπογενή επιβάρυνση.

Με βάση τους Δείκτες Πίεσης, η συνολική πίεση που ασκείται στον Αμβρακικό Κόλπο έχει αξιολογηθεί ως βαριά (heavy) ([Pavlidou et al., 2015](#)) ή υψηλή (high) ([Simboura et al., 2016](#)) και η συνολική οικολογική του κατάσταση ως φτωχή (poor) ενώ π.χ. για τον Εσωτερικό Σαρωνικό και το Θερμαϊκό Κόλπο η οικολογική κατάσταση έχει αξιολογηθεί ως μέτρια (moderate) ([Simboura et al., 2016](#)). Δεδομένων των παραπάνω, είναι αξιοσημείωτο ότι στον Αμβρακικό Κόλπο βρέθηκε τόσο μικρός αριθμός μέγιστων (και αυτά κυρίως λόγω φυσικής προέλευσης) σε αντίθεση με τον Εσωτερικό Σαρωνικό και το Θερμαϊκό Κόλπο όπου σημειώθηκε πληθώρα μέγιστων λόγω ανθρωπογενούς επιβάρυνσης. Οι αντιφάσεις αυτές ανάμεσα στην αξιολόγηση της οικολογικής κατάστασης και το ρυπαντικό μεταλλικό φορτίο, φαίνεται ουσιαστικά να επιβεβαιώνουν την υπόθεση των [Simboura et al. \(2016\)](#) ότι στους οικολογικούς δείκτες λαμβάνεται περισσότερο υπόψη και αποτυπώνεται καλύτερα η πίεση που ασκείται λόγω ευτροφισμού σε σχέση με την πίεση που ασκείται λόγω της ρύπανσης από μέταλλα.

#### 4.4. ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΤΗΣ ΣΑΡΔΕΛΑΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΓΑΥΡΟΥ ΩΣ ΒΙΟΔΕΙΚΤΩΝ

##### 4.4.1. Ο γαύρος και η σαρδέλα ως βιοδείκτες στη βιβλιογραφία

Βιβλιογραφικά οι αναφορές για τη χρήση της σαρδέλας ή του γαύρου σε μελέτες βιοπαρακολούθησης είναι πολύ περιορισμένες. Σε ανάλογο συμπέρασμα έχουν καταλήξει και οι Nunes et al. (2015) μελετώντας τη σαρδέλα. Ο γαύρος και η σαρδέλα έχουν χρησιμοποιηθεί σε μελέτη βιοπαρακολούθησης από τους Copat, Bella et al. (2012) για να εκτιμηθεί η ρύπανση από Cd, Pb, Hg και Cr στη Σικελία και συμπέραναν ότι αντανακλούν ικανοποιητικά τα αναμενόμενα επίπεδα ρύπανσης σε σχέση με τη φυσική και ανθρωπογενή προέλευση των εξεταζόμενων μετάλλων.

Επίσης, οι Ahdy et al. (2007) χρησιμοποίησαν μια πληθώρα ειδών, ανάμεσα τους και η σαρδέλα, ως βιοδείκτες για την εκτίμηση της ρύπανσης από Cu, Sr, Zn, Cr, Cd, Fe, Se, Hg, Ca, K, και Pb στην Αλεξάνδρεια (Αίγυπτο) και την εκτίμηση κινδύνων. Οι Hayase et al. (2009) χρησιμοποίησαν δύο είδη σαρδέλας (την Ιαπωνική *Sardinops melanosticus* και του Ειρηνικού *Sardinops sagax*) ως βιοδείκτες για να μελετήσουν τη ρύπανση από 24 στοιχεία και μέταλλα (Li, Mg, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Se, Rb, Sr, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Cs, Ba, Tl, Pb, Bi) στα παράκτια ύδατα της Ιαπωνίας και των Η.Π.Α. στο Β. Ειρηνικό. Οι Nunes et al. (2015) σε μελέτη στις δυτικές ακτές της Πορτογαλίας αξιολόγησαν τη χρήση της σαρδέλας ως βιοδείκτη, αλλά μελετώντας ένζυμα ως βιοχημικούς δείκτες και συμπέραναν ότι μπορεί να συμπεριληφθεί επιτυχώς σε μελέτες βιοπαρακολούθησης.

Οι Guerranti et al. (2016) χρησιμοποίησαν το γαύρο ως βιοδείκτη σε Ιταλικές ακτές, αλλά μελετώντας τη ρύπανση από PCBs και PAHs. Οι Copat, Brundo et al. (2012) αξιολόγησαν τη ρύπανση του Κόλπου της Κατάνια (Σικελία) μελετώντας τη βιοσυσσώρευση μετάλλων, PCBs και PAHs καθώς και βιοχημικούς δείκτες στο γαύρο. Τέλος, οι Bat et al. (2014) χρησιμοποίησαν το γαύρο ως βιοδείκτη για να ελέγξουν τα επίπεδα As, Cu, Zn, Hg, Cd, Pb στη νότια ακτή της Μαύρης Θάλασσας (Τουρκία και Γεωργία).

##### 4.4.2. Κριτήριο 1ο: Διαφορές στη βιοσυσσώρευση καθοριζόμενες από το περιβάλλον

Οι περιοχές που εξετάστηκαν στην παρούσα μελέτη παρουσιάζουν διαφορετικά γεωφυσικά χαρακτηριστικά και διαφορετικό βαθμό ανθρωπογενούς επιβάρυνσης.

Συνεπακόλουθα, δεδομένου ότι οι μετρήσεις σε ένα βιοδείκτη πρέπει να καθορίζονται από και να απεικονίζουν τα χαρακτηριστικά της περιοχής (site-specific) (Sarkar et al., 2008; Metian et al., 2013; Zhou et al., 2008; Li et al., 2010), ως πρωταρχικό κριτήριο για την αξιολόγηση της καταλληλότητας του γαύρου και της σαρδέλας ως βιοδεικτών επιλέγεται ο έλεγχος κατά πόσο η υφιστάμενη διαφοροποίηση των περιοχών απεικονίζεται στη συσσώρευση μετάλλων στους ιστούς τους.

Η στατιστική ανάλυση (nMDS, ANOSIM, Kruskal Wallis, παράγραφοι 3.3.1. και 3.3.2.) υποδεικνύει ότι η συσσώρευση μετάλλων και άλλων στοιχείων στους ιστούς γαύρου και σαρδέλας είναι ισχυρά καθοριζόμενη από το περιβάλλον διαβίωσης των ψαριών (site-specific) είτε εξετάζοντας τη συνολική κατανομή των μετάλλων στους ιστούς του κάθε είδους είτε εξετάζοντας κάθε στοιχείο ή μέταλλο χωριστά. Η καθοριζόμενη από το περιβάλλον διαφοροποίηση στην συγκέντρωση των μετάλλων είναι τόσο έντονη που παραμένει στατιστικά σημαντική ακόμα και όταν τα δύο είδη ψαριών εξετάζονται από κοινού παρά την επίσης στατιστικά σημαντική επίδραση της διαφοροποίησης των δύο ειδών (παράγραφος 3.1).

Διαφορές καθοριζόμενες από το περιβάλλον στους ιστούς γαύρου και σαρδέλας είχαν ανιχνευτεί από τους Galitsopoulou et al. (2012) στη συσσώρευση Cd και Pb καθώς και από τους Hayase et al. (2009) στη συσσώρευση Sr και As στους ιστούς Ιαπωνικής σαρδέλας (*Sardinops melanosticus*) και σαρδέλας Ειρηνικού (*Sardinops sagax*). Οι Nunes et al. (2015) βρήκαν σημαντικές διαφορές μεταξύ των περιοχών δειγματοληψίας σε μελέτη βιοπαρακολούθησης όπου χρησιμοποίησαν τη σαρδέλα αλλά μελετώντας ένζυμα ως βιοχημικούς δείκτες. Οι Guerranti et al. (2016), που χρησιμοποίησαν το γαύρο ως βιοδείκτη, απέδωσαν τις διαφορές σε PAHs στο διαφορετικό ρυπαντικό φορτίο των περιοχών δειγματοληψίας. Στη βιβλιογραφία επίσης έχει συσχετιστεί η ανάπτυξη, η αναπαραγωγή και η αφθονία του γαύρου με τις περιβαλλοντικές συνθήκες (Martin et al., 2008).

Τέλος, στην παρούσα μελέτη διαφορές καθοριζόμενες από το περιβάλλον παρατηρήθηκαν, εκτός από τη συσσώρευση μετάλλων, και στις παραμέτρους της σύστασης και του μεγέθους. Πρέπει ωστόσο να τονιστεί, όπως αναλύθηκε παραπάνω (παράγραφος 3.3.2.), ότι η διαφοροποίηση των περιοχών όσον αφορά τη σύσταση δεν μπορεί να εξηγήσει την υφιστάμενη διαφοροποίηση στη βιοσυσσώρευση των μετάλλων μεταξύ των

περιοχών. Αυτό αποτελεί επιπλέον επιβεβαίωση ότι η επίδραση του περιβάλλοντος στη βιοσυσσώρευση μετάλλων είναι πολύ έντονη και δεν είναι αποτέλεσμα ούτε της διαφοροποίησης λόγω είδους, ούτε λόγω σύστασης.

Παρατηρούμε λοιπόν ότι το πρωταρχικό κριτήριο αξιολόγησης για την καταλληλότητα της σαρδέλας και του γαύρου ως βιοδεικτών, με βάση τη στατιστική ανάλυση, πληρούνται. Η ανάλυση της προηγούμενης παραγράφου (4.3.) συνηγορεί σε αυτό το συμπέρασμα, καθώς το ρυπαντικό φορτίο σε μέταλλα που ανιχνεύτηκε στην κάθε περιοχή συνάδει σε μεγάλο βαθμό με τις τοπικές πηγές ρύπανσης (φυσικές και ανθρωπογενείς).

Στη βιβλιογραφία η ικανότητα ενός οργανισμού να απεικονίζει τα χαρακτηριστικά της περιοχής αλίευσης αποδίδεται σε οργανισμούς περιορισμένης κινητικότητας (Sarkar et al., 2008; Metian et al., 2013; Zhou et al., 2008; Li et al., 2010). Όταν όμως δεν εξετάζονται μεμονωμένοι σταθμοί αλλά ευρύτερες γεωγραφικά περιοχές, όπως στην συγκεκριμένη μελέτη, οργανισμοί με υψηλότερη κινητικότητα ενδείκνυται περισσότερο (Whitfield & Elliott, 2002). Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης συνηγορούν σε αυτό το συμπέρασμα καθώς σαρδέλα και ο γαύρος, που αποτελούν οργανισμούς υψηλής κινητικότητας (Martin et al., 2008), φαίνεται ότι έχουν την ικανότητα να απεικονίσουν με σαφήνεια το τοπικό ρυπαντικό φορτίο από μέταλλα χωρίς αυτό να είναι αποτέλεσμα της διαφοροποίησης λόγω είδους ή σύστασης. Επίσης, επιτρέπουν την διεξαγωγή αξιόπιστων χωρικών συγκρίσεων αφού αποτυπώνουν τις υφιστάμενες διαφορές ανάμεσα στις περιοχές. Οπότε, με βάση το πρώτο κριτήριο αξιολόγησης, τα είδη αυτά μπορούν να θεωρηθούν εξαιρετικά χρήσιμοι βιοδείκτες.

#### **4.4.3. Κριτήριο 2ο: Συσχέτιση του ρυπαντικού φορτίου του οργανισμού με το περιβάλλον**

Ως δεύτερο κριτήριο αξιολόγησης της καταλληλότητας του γαύρου και της σαρδέλας ως βιοδεικτών επιλέγεται ο έλεγχος αν υπάρχει συσχέτιση του ρυπαντικού φορτίου από μέταλλα στους ιστούς τους με το περιβάλλον και συγκεκριμένα με το αντίστοιχο ρυπαντικό φορτίο στο θαλασσινό νερό. Αυτό το κριτήριο και σε άλλες μελέτες έχει θεωρηθεί σημαντικό (Boubonari et al., 2008).

Τα μέγιστα επίπεδα συγκεντρώσεων των μετάλλων που εξετάστηκαν στο θαλασσινό

νερό (Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) μεταξύ των περιοχών συμπίπτουν σε αρκετές περιπτώσεις με τα αντίστοιχα στους ιστούς σαρδέλας και γαύρου (παράγραφος 3.4.). Επιπλέον, από τις θετικές συσχετίσεις που ανιχνεύτηκαν προκύπτει ότι η σαρδέλα φαίνεται να είναι κατάλληλη για την παρακολούθηση της συσσώρευσης Pb, ο γαύρος για την παρακολούθηση της συσσώρευσης Ni και Cu και τα δύο είδη φαίνεται να είναι κατάλληλα για την παρακολούθηση της συσσώρευσης Zn. Άρα, και το δεύτερο κριτήριο αξιολόγησης που τέθηκε ικανοποιείται σε μεγάλο βαθμό.

Επίσης, όπως αναλύθηκε, η υφιστάμενη διαφοροποίηση ανάμεσα στις περιοχές απεικονίζεται πολύ καλύτερα στις μετρήσεις σε γαύρο και σαρδέλα από ότι στις μετρήσεις στο θαλασσινό νερό (παράγραφος 3.3.2.). Οπότε οι μετρήσεις στο γαύρο και τη σαρδέλα μας προσφέρουν μια σαφώς πιο αξιόπιστη εικόνα για την ρύπανση της κάθε περιοχής από μέταλλα επιβεβαιώνοντας τη σημασία να εξετάζονται απευθείας οι οργανισμοί με σκοπό να εκτιμηθεί πιο σωστά η βιολογική σημαντικότητα των επιπέδων ρύπανσης. Το αποτέλεσμα αυτό αφενός μεν ενισχύει τα συμπεράσματα από το πρώτο κριτήριο αξιολόγησης που τέθηκε, αφετέρου δε ήταν αναμενόμενο καθώς βασικό πλεονέκτημα της χρήσης βιοδεικτών είναι ότι προσφέρει πιο αξιόπιστα αποτελέσματα σε σχέση με την χημική ανάλυση σε περιβαλλοντικά δείγματα. Σε ανάλογα συμπεράσματα είχαν καταλήξει οι [Metian et al. \(2013\)](#) αξιολογώντας τη χρήση του ψαριού *P. leopardus* ως βιοδείκτη στη Νέα Καληδονία (Ν. Ειρηνικός) έπειτα από σύγκριση μετρήσεων Cd σε ίζημα και στον εξεταζόμενο βιοδείκτη.

#### **4.4.4. Άλλα πλεονεκτήματα χρήσης της σαρδέλας και του γαύρου**

Εκτός από το γεγονός ότι γαύρος και σαρδέλα προσφέρουν σαφή απεικόνιση του ρυπαντικού φορτίου από μέταλλα στις εξεταζόμενες περιοχές (site- specific) και υπάρχουν θετικές συσχετίσεις με τις μετρήσεις στο θαλασσινό νερό, πληρούν και μια σειρά από άλλα κριτήρια όσον αφορά την καταλληλότητα τους να χρησιμοποιηθούν ως βιοδείκτες.

Η υψηλή κινητικότητα, το είδος της διατροφής τους (βασισμένη σε πλαγκτόν) και ο μικρός χρόνος ζωής τους τα καθιστούν ιδιαίτερα ευαίσθητα σε περιβαλλοντικές αλλαγές ([Martin et al., 2008](#); [Bat et al., 2014](#)), χαρακτηριστικό που τους επιτρέπει να αποτυπώνουν

εύκολα την επίδραση των ασκούμενων πιέσεων (Romero et al., 2007; Zhou et al., 2008; Li et al., 2010; Bat et al., 2014). Ο μικρός χρόνος ζωής τους (Martin et al., 2008; Bat et al., 2014; Γιαννουλάκη, 2014) μπορεί να συντελέσει στην ανίχνευση βραχυπρόθεσμων επιβαρύνσεων και ξαφνικών μεταβολών του περιβάλλοντος (Li et al., 2010). Επίσης, έχουν σημαντικό ρόλο στην τροφική αλυσίδα (Nunes et al., 2015; Γιαννουλάκη, 2014), ελέγχοντας την αφθονία των θηρευτών τους αλλά και του μεσοζωοπλαγκτού που αποτελεί την τροφή τους (Γιαννουλάκη, 2014).

Όπως γνωρίζουμε από τη βιβλιογραφία (Ozden, 2013), αλλά παρατηρήθηκε και στην παρούσα μελέτη, αποτελούν είδη που συσσωρεύουν μέταλλα σε αρκετά μεγάλο βαθμό χωρίς όμως να επέρχεται ο θάνατος, χαρακτηριστικό το οποίο καθιστά εύκολες τις μετρήσεις σε αυτά (Sarkar et al., 2008; Cacador et al., 2012; Zhou et al., 2008). Ο γαύρος και η σαρδέλα όπως είναι γνωστό έχουν ευρύτατη γεωγραφική κατανομή (Galitsopoulou, 2014; Nunes et al., 2015), γεγονός που επιτρέπει τη διεξαγωγή χωρικών συγκρίσεων ανάμεσα σε πληθώρα περιοχών όσον αφορά το ρυπαντικό τους φορτίο σε μέταλλα (Sarkar et al., 2008; Zhou et al., 2008; Li et al., 2010). Επιπλέον, είναι διαθέσιμα όλη τη διάρκεια της χρονιάς σε μεγάλες ποσότητες (Nunes et al., 2015) και πληρούν το κριτήριο της εύκολης αναγνώρισης και των γνωστών χαρακτηριστικών (Li et al., 2010), οπότε καθίσταται εύκολη και επαναλήψιμη η δειγματοληψία.

Είναι πολύ σημαντικό ότι μας παρέχουν τη δυνατότητα να λάβουμε μια ολοκληρωμένη εικόνα του ρυπαντικού φορτίου από μέταλλα στην κάθε περιοχή, καθώς α) έγινε δυνατή η μέτρηση μιας ευρύτερης κλίμακας μετάλλων και στοιχείων στους ιστούς γαύρου και σαρδέλας σε σχέση με τις δυνατότητες που υπάρχουν στο νερό χρησιμοποιώντας αναλυτικές μεθόδους, β) όπως όλοι οι βιοδείκτες, ο γαύρος και η σαρδέλα ενσωματώνουν τη ρύπανση που έχει προηγηθεί χρονικά (time-integrating) και άρα μπορούν να αποτυπώνουν ρυπαντές που δεν βρίσκονται πλέον στο νερό ή έχουν διαλείψουσα παρουσία.

Τέλος, όπως γνωρίζουμε από τη βιβλιογραφία (Galitsopoulou, 2014) αλλά έγινε και φανερό από τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, ο γαύρος και η σαρδέλα έχουν ιδιαίτερη διατροφική αξία και αποτελούν δύο από τα πιο ευρέως καταναλούμενα και δημοφιλή είδη στην Ελλάδα, τη Μεσόγειο και πολλά άλλα μέρη (Ozden, 2013;

Kalogeropoulos et al., 2012; Olmedo, Pla et al., 2013; Copat, Bella et al., 2012; Nadal et al., 2008; Bat et al., 2014; Galitsopoulou et al., 2012). Αυτά τους τα χαρακτηριστικά αποτελούν σημαντικότερη παράμετρο που οφείλει να ληφθεί υπόψη στην αξιολόγηση της καταλληλότητας τους, καθώς η δυνατότητα διερεύνησης των επιπτώσεων της ρύπανσης στα οικοσυστήματα, τους οργανισμούς και τελικά τον άνθρωπο είναι από τους βασικούς λόγους που χρησιμοποιούνται οι βιοδείκτες (Copat, Brundo et al., 2012; Whitfield & Elliott, 2002; Cacador et al., 2012; Zhou et al., 2008; Li et al., 2010).

Παρατηρούμε, λοιπόν, ότι παρόλο που βιβλιογραφικά δεν υπάρχουν πολλές αναφορές για τη χρήση της σαρδέλας ή του γαύρου ως βιοδεικτών, μπορούν να θεωρηθούν κατάλληλοι και εξαιρετικά χρήσιμοι βιοδείκτες καθώς είναι δυνατό να συνεισφέρουν α) στην εξακρίβωση και την ποσοτικοποίηση της θαλάσσιας ρύπανσης, β) στην εξακρίβωση των πηγών της ρύπανσης από μέταλλα, γ) στη διεξαγωγή χωρικών συγκρίσεων καθώς και δ) στην εκτίμηση των κινδύνων και οφελών για τη δημόσια υγεία, ε) στο να κατανοήσει το ευρύτερο κοινό τις επιπτώσεις που είναι δυνατό να έχουν οι ανθρώπινες δραστηριότητες στα οικοσυστήματα και την υγεία μας και συνεπώς στ) να καλλιεργηθεί η αναγκαία ευαισθητοποίηση και δημόσια απαίτηση για να εφαρμοστούν τα απαραίτητα μέτρα πρόληψης, προστασίας και αποκατάστασης του περιβάλλοντος.

#### 4.4.5. Σύγκριση καταλληλότητας των δύο ειδών

Εάν επιχειρηθεί να γίνει σύγκριση των δύο ειδών με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, ο γαύρος φαίνεται μάλλον λίγο καταλληλότερος από τη σαρδέλα για τη χρήση του ως βιοδείκτης καθώς:

- Τα περισσότερα από τα εξεταζόμενα μέταλλα και στοιχεία (20 από τα 26) παρουσίασαν τάση μεγαλύτερης συσσώρευσης στο γαύρο (παράγραφος 3.1.2.). Η ιδιότητα ενός οργανισμού να συσσωρεύει μέταλλα σε μεγάλες συγκεντρώσεις, όπως ήδη συζητήθηκε, αποτελεί βασικό κριτήριο για την αξιολόγηση του ως κατάλληλου βιοδείκτη (Sarkar et al., 2008; Cacador et al., 2012; Zhou et al., 2008).
- Η στατιστική ανάλυση (απεικόνιση nMDS της κατανομής των συγκεντρώσεων μετάλλων μεταξύ των περιοχών και ανάλυση ομοιοτήτων ANOSIM) υπέδειξε ότι στο γαύρο η

υφιστάμενη διαφοροποίηση των περιοχών απεικονίζεται με λίγο πιο εμφανή τρόπο (παράγραφος 3.3.1.). Επίσης, σε κάποιες περιοχές οι συγκεντρώσεις μετάλλων που ανιχνεύτηκαν στο γαύρο συνάδουν σε μεγαλύτερο βαθμό με τις τοπικές πηγές ρύπανσης (Ni και Cd στο Στενό Αρτεμισίου και Zn, Mn, Fe στον Αμβρακικό Κόλπο). Άρα το πρώτο κριτήριο αξιολόγησης για την ικανότητα απεικόνισης του τοπικού ρυπαντικού φορτίου από μέταλλα (site-specific bioaccumulation) ([Sarkar et al., 2008](#); [Metian et al., 2013](#); [Zhou et al., 2008](#); [Li et al., 2010](#)), πληρούται σε ελαφρώς μεγαλύτερο βαθμό.

Σε κάθε περίπτωση οφείλει να διευκρινιστεί ότι και τα δύο είδη προσφέρουν εξίσου αξιόπιστα αποτελέσματα, έχουν πλεονεκτήματα και είναι κατάλληλα για χρησιμοποιηθούν ως βιοδείκτες. Ακόμα πιο αποτελεσματικός είναι ο συνδυασμός τους. Σύμφωνα με τον [Rainbow \(1995\)](#), για να ληφθεί μια πλήρης απεικόνιση των τοπικών ρυπαντικών φορτίων και των πηγών τους, είναι απαραίτητη η χρήση συνδυασμού διαφορετικών ειδών ως βιοδεικτών, το οποίο επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης.



## 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

### Εκτίμηση κινδύνων και οφελών από την κατανάλωση σαρδέλας και γαύρου όσον αφορά την περιεκτικότητά τους σε μέταλλα και στοιχεία

Οι τιμές μιας πληθώρας παραμέτρων και ορίων θεσπισμένων από διεθνείς και εθνικές αρχές, παρείχαν κατά κύριο λόγο ενδείξεις ασφαλούς κατανάλωσης για δύο από τα πιο ευρέως καταναλούμενα είδη ψαριών στην Ελλάδα και τη Μεσόγειο. Συγκεκριμένα διαπιστώθηκε ότι 480,76 g εβδομαδιαίας κατανάλωσης σαρδέλας και γαύρου από τις υπό μελέτη περιοχές επιφέρουν ελάχιστους κινδύνους (λόγω των αυξημένων επιπέδων απαραίτητων μετάλλων όπως ο Fe σε όλες τις περιπτώσεις και ο Zn στο γαύρο από τον Εσωτερικό Σαρωνικό και τον Αμβρακικό Κόλπο) αλλά μεγάλα οφέλη όσον αφορά την πρόσληψη των θρεπτικών συστατικών Mg, Fe, Cu, Zn, Mo, Ca, P, Se τα οποία είναι απαραίτητα για την ανθρώπινη διατροφή, τη πρόληψη ασθενειών και τη βελτίωση της υγείας. Επίσης, τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι τα εξεταζόμενα είδη αποτελούν εξαιρετική πηγή πρωτεϊνών. Εν δυνάμει τοξικό ανόργανο αρσενικό βρέθηκε μόνο σε ίχνη στο Στενό Αρτεμισίου και ήταν εντός όλων των ορίων ασφαλείας. Από την μελέτη της ισορροπίας Se – Hg συμπεραίνεται ότι δεν είναι πιθανή η ύπαρξη συμπτωμάτων τοξικότητας του Hg και άρα τα οφέλη που προσφέρει το Se στον οργανισμό πιθανά δεν διακυβεύονται. Επιβεβαιώνεται το συμπέρασμα αρκετών άλλων μελετών ότι τα οφέλη μιας δίαιτας πλούσιας σε θαλασσινά, υπερτερούν κατά πολύ των κινδύνων, ειδικά αν συνυπολογιστεί η συνεισφορά των ψαριών στην πρόσληψη απαραίτητων πρωτεϊνών, υδατανθράκων, βιταμινών και λιπαρών οξέων που παίζουν ζωτικό ρόλο για την ανθρώπινη υγεία.

### Διερεύνηση παραγόντων που επηρεάζουν τη βιοσυσώρευση μετάλλων στη σαρδέλα και το γαύρο

Τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης έδειξαν ότι η βιοσυσώρευση μετάλλων καθορίζεται τόσο από το είδος όσο και από το περιβάλλον διαβίωσης των ψαριών και συσχετίζεται με τις παραμέτρους της σύστασης των ιστών (λίπος, πρωτεΐνες, τέφρα, υγρασία) και του μεγέθους (βάρος, μήκος). Οι επιδράσεις του είδους και του

περιβάλλοντος στη βιοσυσσώρευση μετάλλων συνυπάρχουν χωρίς να επισκιάζουν ή να εξηγούν η μία την άλλη.

Στην πλειονότητα των εξεταζόμενων μετάλλων και στοιχείων παρατηρήθηκε σαφής τάση μεγαλύτερης συσσώρευσης στο ένα από τα δύο είδη ψαριών και συγκεκριμένα στο γαύρο. Αν και γαύρος και σαρδέλα ανήκουν στην ίδια λειτουργική τροφική ομάδα, ελάχιστη διαφορά στις διατροφικές συνήθειες, αποτελεί παράγοντα ικανό να οδηγήσει σε σημαντικές διαφορές στη βιοσυσσώρευση μετάλλων μεταξύ των δύο ειδών. Οι διαφορές στη βιοσυσσώρευση οφείλονται επίσης στη διαφορετική σύσταση και μέγεθος του κάθε είδους και πιθανόν σε μια σειρά άλλων παραγόντων (π.χ. τη διαφορετική φάση αναπαραγωγικού κύκλου την περίοδο δειγματοληψίας).

Όπως για τη βιοσυσσώρευση των μετάλλων, ανάλογα και για τη σύσταση και το μέγεθος συνυπάρχει διαφοροποίηση λόγω είδους και διαφοροποίηση λόγω περιβαλλοντικών συνθηκών. Το βάρος, το μήκος και το λίπος ήταν στις περισσότερες περιπτώσεις στατιστικά σημαντικά υψηλότερα στην σαρδέλα, ενώ οι πρωτεΐνες, η υγρασία και η τέφρα ήταν γενικά στατιστικά σημαντικά υψηλότερα στο γαύρο.

Η επίδραση της σύστασης και του μεγέθους στη βιοσυσσώρευση, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης, δεν είναι δεδομένη αλλά ισχυρά καθοριζόμενη από το εξεταζόμενο είδος και το εξεταζόμενο μέταλλο. Από το είδος, λοιπόν, καθορίζεται όχι μόνο η σύσταση αλλά και η επίδραση που αυτή θα έχει στη βιοσυσσώρευση μετάλλων, χωρίς να παρατηρούνται αντίθετες τάσεις μεταξύ των δύο ειδών. Οι επιδράσεις της σύστασης και του μεγέθους συνυπάρχουν με την επίδραση του περιβάλλοντος εντός του ίδιου είδους χωρίς να εξηγούν ή να οφείλονται η μία στην άλλη.

Όσον αφορά την υγρασία, στη σαρδέλα κυριαρχεί μια τάση μη συσχέτισης με τη βιοσυσσώρευση μετάλλων, ενώ στο γαύρο παρουσιάζεται μια σαφής τάση αρνητικής συσχέτισης. Με το λίπος παρουσιάζεται μια τάση αρνητικής συσχέτισης με τη βιοσυσσώρευση μετάλλων στη σαρδέλα ενώ στο γαύρο μια έκδηλη τάση μη συσχέτισης. Η περιεχόμενη τέφρα παρουσίασε μια σαφή τάση θετικής συσχέτισης με τη βιοσυσσώρευση μετάλλων, οι πρωτεΐνες γενικά μια τάση θετικής συσχέτισης ενώ το μέγεθος γενικά παρουσιάζει μια τάση αρνητικής συσχέτισης με τα περισσότερα από τα εξεταζόμενα μέταλλα και στα δύο είδη. Διευκρινίζεται ότι τα στοιχεία που εμφάνισαν τις παραπάνω

συσχετίσεις, αν και παρεμφερή δεν ταυτίζονται στα δύο είδη.

Η κυριαρχούσα τάση για αρνητικές συσχετίσεις με το λίπος και θετικές με τις πρωτεΐνες οφείλεται πιθανόν στην χαμηλή και υψηλή αντίστοιχα συγγένεια για πρόσληψη μετάλλων. Η ύπαρξη όμως ή όχι συσχέτισης και η ένταση της καθορίζεται πάντα από το εξεταζόμενο είδος ψαριού και το εξεταζόμενο στοιχείο. Επίσης, ενδέχεται τα ψάρια που έχουν συσσωρεύσει μεγαλύτερο ρυπαντικό φορτίο από μέταλλα να συσσωρεύουν λιγότερο λίπος, ενώ όσον αφορά τη συσχέτιση της βιοσυσσώρευσης με τις πρωτεΐνες, η δέσμευση τόσο τοξικών, όσο και απαραίτητων μετάλλων από τις μεταλλοθειονίνες παίζει πιθανόν σημαντικότατο ρόλο. Σε κάθε περίπτωση η βιοσυσσώρευση των μετάλλων όσο και η σύσταση των ιστών εξαρτώνται από ένα πλήθος παραγόντων που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη στην ανάλυση των συσχετίσεων που προκύπτουν.

Η κυριαρχούσα τάση για αρνητικές συσχετίσεις με το μέγεθος στα περισσότερα στοιχεία είναι πιθανό να οφείλεται στους υψηλότερους ρυθμούς μεταβολισμού των μικρότερων οργανισμών συγκριτικά με τους γηραιότερους ενώ δεν μπορεί να αποκλειστεί το ενδεχόμενο η έκθεση μικρών ψαριών σε τοξικά επίπεδα ρύπανσης από μέταλλα να επιφέρει προβλήματα στην ανάπτυξη τους. Η ύπαρξη ή όχι συσχέτισης και η ένταση της καθορίζεται πάντα από το εξεταζόμενο είδος ψαριού και το εξεταζόμενο στοιχείο. Περιβαλλοντικοί ή άλλοι παράγοντες που επιδρούν στη βιοσυσσώρευση μετάλλων είναι δυνατό να επισκιάσουν την επίδραση του μεγέθους. Διαφορές στις συσχετίσεις μεταξύ στοιχείων, εντός του ίδιου είδους, μπορεί, τέλος, να οφείλονται σε διαφορετικούς μηχανισμούς συσσώρευσης και αποβολής τους.

#### Εκτίμηση της θαλάσσιας ρύπανσης από μέταλλα στις έξι παράκτιες περιοχές

Στατιστικά σημαντικά διαφορετικά ρυπαντικά φορτία ανιχνεύτηκαν σε κάθε περιοχή συγκριτικά με τις υπόλοιπες, ωστόσο υψηλότερες συγκεντρώσεις σε όλες τις περιοχές φαίνεται να έχουν τα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά Na, P, Ca, Mg, Fe και Zn.

Στον Εσωτερικό Σαρωνικό Κόλπο (Ελευσίνα) και δευτερευόντως στον Θερμαϊκό, σημειώθηκαν τα περισσότερα μέγιστα στις συγκεντρώσεις μετάλλων και στοιχείων ανάμεσα στις περιοχές. Στον Σαρωνικό τα μέγιστα σημειώθηκαν τόσο σε τοξικά στοιχεία

όσο και σε απαραίτητα, ενώ στον Θερμαϊκό κυρίως σε τοξικά στοιχεία. Ο Θερμαϊκός και ο Σαρωνικός είναι οι μόνες από τις εξεταζόμενες περιοχές που παρουσιάζουν τόσο ευρύ φάσμα πιέσεων (έντονα αστικό περιβάλλον, βιομηχανικές, λιμενικές δραστηριότητες, γεωργικά λύματα) και αυτός ίσως είναι ο λόγος της εμφάνισης μεγάλου πλήθους μέγιστων μόνο στις δύο αυτές περιοχές. Η έντονη ανθρωπογενής επιβάρυνση αποτυπώνεται επίσης σε στοιχεία που παρουσίασαν μέγιστα (πχ Pb, Cu, Hg, As στον Σαρωνικό και Cd, Ni, P στον Θερμαϊκό). Αν και έχουν ληφθεί μέτρα μείωσης των ρυπαντικών πηγών, οι μετρήσεις στη σαρδέλα και το γαύρο στον Εσωτερικό Σαρωνικό καθιστούν φανερό ότι η επιδιωκόμενη αποκατάσταση μάλλον χρειάζεται μεγαλύτερο χρονικό διάστημα για να αποτυπωθεί στους ζωντανούς οργανισμούς.

Στις υπόλοιπες περιοχές (Αμβρακικό Κόλπο, Στρυμονικό Κόλπο, Θρακικό Πέλαγος, Στενό Αρτεμισίου) οι πιέσεις αφορούν κυρίως γεωργικές δραστηριότητες και αυτό αποτυπώνεται στα λίγα ή πολύ λίγα μέγιστα που σημειώθηκαν στην κάθε περιοχή. Το Θρακικό Πέλαγος είναι ανοιχτή θάλασσα και συγκριτικά με τις υπόλοιπες εξεταζόμενες περιοχές που είναι ημίκλειστα υδάτινα σώματα, είναι περισσότερο εφικτό να μετριάζεται η επιβάρυνση που δέχεται. Στο Στρυμονικό Κόλπο, η απουσία ιδιαίτερης επιβάρυνσης, η αραιώση που λαμβάνει χώρα στον κόλπο και η κυκλοφορία του νερού συντελούν στην ανίχνευση ελάχιστου ρυπαντικού φορτίου. Στο Στενό Αρτεμισίου δεν αντανάκλαται η επιβάρυνση που δέχεται ο Παγασητικός Κόλπος παρόλο που αποτελεί το μοναδικό κανάλι επικοινωνίας του με το Αιγαίο. Ο γαύρος και η σαρδέλα είναι πιθανό να αποτυπώνουν μια συνολική εικόνα του μεταλλικού φορτίου της περιοχής ενσωματώνοντας την ρύπανση κατά τις περιόδους εκροής υδάτων από τον Παγασητικό προς το Αιγαίο, τις περιόδους εισροής, τις περιόδους αραιώσης και τις περιόδους συμπύκνωσης. Οι υψηλές τοπικές συγκεντρώσεις Ni στο Στενό πιθανόν δεν οφείλονται σε ανθρωπογενείς πηγές αλλά σε υψηλά φυσικά επίπεδα (background levels). Ανάλογα, στον Αμβρακικό Κόλπο, ο εμπλουτισμός σε μέταλλα (Fe, Zn, Mn, Mo) οφείλεται μάλλον περισσότερο σε φυσικές διεργασίες, παρά σε ανθρωπογενή επιβάρυνση.

Σημειώθηκαν αντιφάσεις ανάμεσα στην αξιολόγηση της οικολογικής κατάστασης των περιοχών και το ρυπαντικό μεταλλικό φορτίο που βρέθηκε. Αυτό μάλλον οφείλεται στο γεγονός ότι στους οικολογικούς δείκτες λαμβάνεται περισσότερο υπόψη και αποτυπώνεται καλύτερα η πίεση που ασκείται λόγω ευτροφισμού σε σχέση με την πίεση που ασκείται

λόγω της ρύπανσης από μέταλλα.

#### Αξιολόγηση γαύρου και σαρδέλας ως βιοδεικτών

Παρόλο που, βιβλιογραφικά δεν υπάρχουν πολλές αναφορές για τη χρήση της σαρδέλας ή του γαύρου ως βιοδεικτών, διαπιστώθηκε ότι οι μετρήσεις των συγκεντρώσεων των μετάλλων στους ιστούς τους προσέφεραν ολοκληρωμένη απεικόνιση του ρυπαντικού φορτίου κάθε περιοχής από μέταλλα που συνάδει με τις τοπικές πηγές ρύπανσης και αποτύπωσαν με σαφήνεια τις διαφορές ανάμεσα σε περιοχές. Διαπιστώθηκε ότι τα διαφορετικά αποτελέσματα μεταξύ των περιοχών δεν οφείλονται στις διαφορές λόγω είδους ή σύστασης των ψαριών σε λίπος, πρωτεΐνες, τέφρα, υγρασία (παρόλο που αυτές συνυπάρχουν) αλλά στον διαφορετικό βαθμό και είδος ανθρωπογενούς επιβάρυνσης, τα διαφορετικά φυσικά επίπεδα συγκεντρώσεων μετάλλων και τις διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες στις περιοχές.

Επίσης, βρέθηκαν θετικές συσχετίσεις των συγκεντρώσεων μετάλλων στο γαύρο και τη σαρδέλα με τις μετρήσεις στο θαλασσινό νερό και ικανοποιήθηκαν μια σειρά από επιπλέον κριτήρια αξιολόγησης για να χρησιμοποιηθούν ως βιοδείκτες. Τα αποτελέσματα που προσφέρουν είναι αξιόπιστα και ο συνδυασμός τους αποδείχθηκε ιδιαίτερα αποτελεσματικός. Οπότε ο γαύρος και η σαρδέλα μπορούν να θεωρηθούν κατάλληλοι και εξαιρετικά χρήσιμοι βιοδείκτες με δυνατότητα να συνεισφέρουν:

- α) στην εξακρίβωση και ποσοτικοποίηση της θαλάσσιας ρύπανσης από μέταλλα,
- β) στην ένδειξη των πηγών ρύπανσης από μέταλλα,
- γ) στη διεξαγωγή χωρικών συγκρίσεων των επιπέδων της ρύπανσης,
- δ) στην εκτίμηση των κινδύνων και οφελών για τη δημόσια υγεία,
- ε) στο να κατανοήσει το ευρύτερο κοινό τις επιπτώσεις που είναι δυνατό να έχουν οι ανθρώπινες δραστηριότητες στα οικοσυστήματα και την υγεία μας και συνεπώς
- στ) να καλλιεργηθεί η αναγκαία ευαισθητοποίηση και δημόσια απαίτηση για να εφαρμοστούν τα απαραίτητα μέτρα πρόληψης, προστασίας και αποκατάστασης του περιβάλλοντος.

## 6. ΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΟΥ ΠΑΡΑΧΘΗΚΑΝ ΚΑΙ ΑΝΑΜΕΝΟΜΕΝΕΣ

Προκαταρκτικά αποτελέσματα της παρούσας μελέτης παρουσιάστηκαν το 11<sup>ο</sup> Συμπόσιο Ωκεανογραφίας & Αλιείας στη Μυτιλήνη το 2015 (σελίδες 445 – 448 από τα πρακτικά):

<https://cloudfs.hcmr.gr/index.php /s/ld8RsUEpBatAQan#pdfviewer>

Τα αποτελέσματα ειδοταυτοποίησης του αρσενικού δημοσιεύτηκαν στο Journal of Environmental Sciences: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.03.033>

Τέλος, προς δημοσίευση σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά πρόκειται να σταλούν τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης όσον αφορά:

- ✓ Την αξιολόγηση της σαρδέλας και του γαύρου ως βιοδεικτών και την εκτίμηση της ρύπανσης από μέταλλα των εξεταζόμενων θαλάσσιων περιοχών.
- ✓ Την εκτίμηση κινδύνων και οφελών για την δημόσια υγεία λόγω της κατανάλωσης σαρδέλας και γαύρου από τις εξεταζόμενες περιοχές όσον αφορά το περιεχόμενο τους σε μέταλλα.
- ✓ Την διερεύνηση παραγόντων που επιδρούν στη βιοσυσσώρευση μετάλλων στους ιστούς: είδος ψαριού, σύσταση σε υγρασία, τέφρα, λίπος, πρωτεΐνες και μέγεθος (βάρος, μήκος).

## 7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 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), 99-107.
- Ahdy, H. H. H., & Abdallah, A. M. & Tayel, F. T. (2007). Assessment of heavy metals and nonessential content of some edible and soft tissues. *Egyptian Journal of Aquatic Research*, *33*, 85-97
- Albanis, T. A., Hela, D., Papakostas, G., & Goutner, V. (1996). Concentration and bioaccumulation of organochlorine pesticide residues in herons and their prey in wetlands of Thermaikos Gulf, Macedonia, Greece. *Science of the total environment*, *182*(1), 11-19.
- Amiard, J. C., Amiard-Triquet, C., Barka, S., Pellerin, J., & Rainbow, P. S. (2006). Metallothioneins in aquatic invertebrates: their role in metal detoxification and their use as biomarkers. *Aquatic Toxicology*, *76*(2), 160-202.
- Amvrakikos Management Body (2006). Amvrakikos Wetlands National Park. Amvrakikos Management Body, <<http://www.amvrakikos.eu/english/foreas.pdf>>
- Association of Official Analytical Chemists (AOAC) (1990) Official Method of Analysis 15th Edition, Washington D.C., U.S.A.
- Bat, L., Sezgin, M., Baki, O. G., Üstün, F., & Şahin, F. (2013). Determination of heavy metals in some commercial fish from the Black Sea coast of Turkey. *Walailak Journal of Science and Technology*, *10*(6), 581-589.
- Bat, L., Kaya, Y., & Öztekin, H. C. (2014). Heavy metal levels in the Black Sea anchovy (*Engraulis encrasicolus*) as biomonitor and potential risk of human health. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, *14*, 845-851.
- Bayarri, S., Baldassarri, L. T., Iacovella, N., Ferrara, F., & di Domenico, A. (2001). PCDDs, PCDFs, PCBs and DDE in edible marine species from the Adriatic Sea. *Chemosphere*, *43*(4), 601-610.
- Bilandžić, N., Đokić, M., & Sedak, M. (2011). Metal content determination in four fish species from the Adriatic Sea. *Food Chemistry*, *124*(3), 1005-1010.
- Blindauer, C. A., & Leszczyszyn, O. I. (2010). Metallothioneins: unparalleled diversity in structures and functions for metal ion homeostasis and more. *Natural product reports*, *27*(5), 720-741.
- Bosch, A. C., O'Neill, B., Sigge, G. O., Kerwath, S. E., & Hoffman, L. C. (2016). Heavy metals in marine fish meat and consumer health: a review. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *96*(1), 32-48.
- Boubonari, T., Malea, P., & Kevrekidis, T. (2008). The green seaweed *Ulva rigida* as a bioindicator of metals (Zn, Cu, Pb and Cd) in a low-salinity coastal environment. *Botanica Marina*, *51*(6), 472-484.

- Bradi, B.H. (2005). *Heavy metals in the environment, Interface Science and Technology*, ed. Hubbard, A., Vol. 6. Elsevier Academic Press: Neubrucke
- Brosset, P., Fromentin, J. M., Ménard, F., Pernet, F., Bourdeix, J. H., Bigot, J. L., ... & Saraux, C. (2015). Measurement and analysis of small pelagic fish condition: A suitable method for rapid evaluation in the field. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 462, 90-97.
- Γιαννουλάκη, Μ. (2014). Τα μικρά πελαγικά στις Ελληνικές θάλασσες, Πρακτικά της ημερίδας ΙΘΑΒΙΠΕΥ (ΕΛΚΕΘΕ): Ελληνική αλιεία και περιβάλλον: πρότυπα, τάσεις και προοπτικές, [http://imbriv.hcmr.gr/en/wp-content/uploads/2015/05/imerida\\_alieias\\_27\\_5\\_2015-1.pdf](http://imbriv.hcmr.gr/en/wp-content/uploads/2015/05/imerida_alieias_27_5_2015-1.pdf)
- Caçador, I., Costa, J. L., Duarte, B., Silva, G., Medeiros, J. P., Azeda, C., ... & Cabral, H. (2012). Macroinvertebrates and fishes as biomonitors of heavy metal concentration in the Seixal Bay (Tagus estuary): Which species perform better?. *Ecological Indicators*, 19, 184-190.
- Canli, M. & Atli, G. (2003). The relationships between heavy metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) levels and the size of six Mediterranean fish species. *Environmental Pollution*, 121, 129–136.
- Cardinal, M., Cornet, J., Donnay-Moreno, C., Gouygou, J. P., Berge, J. P., Rocha, E., et al. (2011). Seasonal variation of physical, chemical and sensory characteristics of sea bream (*Sparus aurata*) reared under intensive conditions in Southern Europe. *Food Control*, 22, 574–585.
- Castro-González, M. I., & Méndez-Armenta, M. (2008). Heavy metals: Implications associated to fish consumption. *Environmental toxicology and pharmacology*, 26(3), 263-271.
- Cava-Montesinos, P., Nilles, K., Cervera, M.L., & De la Guardia, M., (2005). Non-chromatographic speciation of toxic arsenic in fish. *Talanta*, 66, 895–901
- Chang, S. K. (2010). Protein analysis. *Food Analysis 4<sup>th</sup> ed. Springer*, 133-146.
- Christophoridis, C., Dedepsidis, D., & Fytianos, K. (2009). Occurrence and distribution of selected heavy metals in the surface sediments of Thermaikos Gulf, N. Greece. Assessment using pollution indicators. *Journal of hazardous materials*, 168 (2), 1082-1091.
- Clarke K. R., & Warwick, R. M. (1994). Change in marine communities: an approach to statistical analysis and interpretation (pp. 1–144). Plymouth, UK: Plymouth Marine Laboratory, Natural Environment Research Council.
- Copat, C., Bella, F., Castaing, M., Fallico, R., Sciacca, S., & Ferrante, M. (2012). Heavy metals concentrations in fish from Sicily (Mediterranean Sea) and evaluation of possible health risks to consumers. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 88(1), 78-83.
- Copat, C., Brundo, M. V., Arena, G., Grasso, A., Conti, G. O., Ledda, C., ... & Ferrante, M. (2012). Seasonal variation of bioaccumulation in *Engraulis encrasicolus* (Linnaeus, 1758) and related biomarkers of exposure. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 86, 31-37.
- 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



- Copat, C., Vinceti, M., D'Agati, M. G., Arena, G., Mauceri, V., Grasso, A., & Ferrante, M. (2014). Mercury and selenium intake by seafood from the Ionian Sea: A risk evaluation. *Ecotoxicology and environmental safety*, *100*, 87-92.
- Coyle, P., Philcox, J. C., Carey, L. C., & Rofe, A. M. (2002). Metallothionein: the multipurpose protein. *Cellular and molecular life sciences*, *59*(4), 627-647.
- Dang, F., & Wang, W. X. (2011). Antagonistic interaction of mercury and selenium in a marine fish is dependent on their chemical species. *Environmental science & technology*, *45*(7), 3116-3122.
- Dang, F., & Wang, W. X. (2012). Why mercury concentration increases with fish size? Biokinetic explanation. *Environmental pollution*, *163*, 192-198.
- Djedjibegovic, J., Larssen, T., Skrbo, A., Marjanovic, A., & Sober, M. (2012). Contents of cadmium, copper, mercury and lead in fish from the Neretva river (Bosnia and Herzegovina) determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). *Food Chemistry*, *131*, 469-476.
- Domingo, J. L., Bocio, A., Falcó, G., & Llobet, J. M. (2007). Benefits and risks of fish consumption: Part I. A quantitative analysis of the intake of omega-3 fatty acids and chemical contaminants. *Toxicology*, *230*(2), 219-226.
- Elkareem, M. M. A., Karrar, A. M., & Ali, A. K. S. (2014). Relationship of Biometric Size-Weight, Nutritive Value and Metal Concentrations in Clarias Lazera (Cuvier and Valenciennes) Reared in Treated Wastewater. *Jordan Journal of Biological Sciences*, *7*(3), 217-225.
- European Environment Agency (EEA) (2015). WISE WFD Database. <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/wise-wfd> (accessed 12.06.15.).
- European Food Safety Authority (EFSA) (2004). Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the Commission related to mercury and methylmercury in food. *EFSA Journal*, *34*, 1-14.
- European Food Safety Authority (EFSA) (2009). Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). Scientific opinion on arsenic in food. *EFSA Journal*, *7*(10), 1351.
- European Food Safety Authority (EFSA) (2010). Scientific Opinion on Lead in Food. *EFSA Journal*, *4*, 1570-1717.
- European Food Safety Authority (EFSA) (2014). Scientific Opinion dietary exposure to inorganic arsenic in the European population. *EFSA Journal*, *12*(3), 3597.
- European Union. (2008a). Commission Regulation (EC) No. 629/2008. Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. Official Journal of the European Union L 173 (pp. 6-9).
- European Union. (2008b). Commission Directive 2008/100/EC amending Council Directive 90/496/EEC on nutrition labeling for foodstuffs as regards recommended daily allowances, energy conversion factors and definitions. 28 October 2008.

- Falco G., Llobet J.M., Bocio A., & Domingo J.L. (2006). Daily Intake of Arsenic, Cadmium, Mercury and Lead by Consumption of Edible Marine Species, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 6106-6112.
- Fallah, A. A., Saei-Dehkordi, S. S., Nematollahi, A., & Jafari, T. (2011). Comparative study of heavy metal and trace element accumulation in edible tissues of farmed and wild rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) using ICP-OES technique. *Microchemical Journal*, 98, 275–279.
- FAO/WHO (2011). Report of the Joint FAO/WHO Expert Consultation on the Risks and Benefits of Fish Consumption. Rome, Food and Agriculture Organization of the United Nations; Geneva, World Health Organization.
- Farkas, A., Salánki, J., & Specziár, A. (2003). Age-and size-specific patterns of heavy metals in the organs of freshwater fish *Abramis brama* L. populating a low-contaminated site. *Water research*, 37(5), 959-964.
- Folch, J., Lees, M., & Stanley, G.H.S. (1957). A simple method for the isolation and purification of total lipides from animal tissues. *Journal of Biological Chemistry*, 226, 497–509.
- Food and Agricultural Organization (FAO) (2005-2012). National Aquaculture Sector Overview. Greece. National Aquaculture Sector Overview Fact Sheets. Text by Christofilogiannis, P. In: FAO Fisheries and Aquaculture Department [online]. Rome. Updated 19 November 2010. URL: <[http://www.fao.org/fishery/countrysector/naso\\_greece/en](http://www.fao.org/fishery/countrysector/naso_greece/en)>
- Food Safety Authority of Ireland (FSA) (2009). Mercury, Lead, Cadmium, Tin and Arsenic in Food. *Toxicology Factsheet Series, Issue No. 1*, 1-13.
- Food Standards Agency (FSA) (2004). Total and inorganic arsenic in the 1999 total diet study. <http://www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/fsis5104arsenic.pdf>
- Froese, R. & Pauly, D. (2017a). FishBase. *Sardina pilchardus* (Walbaum, 1792) European pilchard, <<http://www.fishbase.se/Summary/SpeciesSummary.php?ID=1350&AT=sardine>>.
- Froese, R. & Pauly, D. (2017b). FishBase. *Engraulis encrasicolus* (Linnaeus, 1758) European anchovy, <<http://www.fishbase.se/summary/Engraulis-encrasicolus.html>>.
- Froese, R. & Pauly, D. (2017c). FishBase. Food items reported for *Engraulis encrasicolus*, <<http://www.fishbase.se/TrophicEco/FoodItemsList.php?vstockcode=76&genus=Engraulis&species=encrasicolus>>.
- Froese, R. & Pauly, D. (2017d). FishBase. Food items reported for *Sardina pilchardus*, <<http://www.fishbase.se/TrophicEco/FoodItemsList.php?vstockcode=1368&genus=Sardina&species=pilchardus>>.
- Galitsoroulou, A. (2014). Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των τοξικών μετάλλων (καδμίου και μολύβδου) στα αλιεύματα σαρδέλα (*Sardinia pilchardus*), γαύρο (*Engraulis encrasicolus*) και καλαμάρι (*Loligo opalescens*): διερεύνηση των μηχανισμών μεταβολής της συγκέντρωσης των μετάλλων κατά τη μεταποίηση των αλιευμάτων με θερμική επεξεργασία και κονσερβοποίηση.

- Galitsopoulou, A., Georgantelis, D., & Kontominas, M. (2012). The influence of industrial-scale canning on cadmium and lead levels in sardines and anchovies from commercial fishing centres of the Mediterranean Sea. *Food Additives & Contaminants: Part B*, 5:1, 75-81.
- Gencbay, G., & Turhan, S. (2016). Proximate Composition and Nutritional Profile of the Black Sea Anchovy (*Engraulis encrasicolus*) Whole Fish, Fillets, and By-Products. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 25(6), 864-874.
- Gilmartin, M., & Revelante, N. (1975). The concentration of mercury, copper, nickel, silver, cadmium, and lead in the Northern Adriatic anchovy, *Engraulis encrasicolus*, and sardine, *Sardina pilchardus*. *Fishery Bulletin*, 73(1), 194-201.
- Grigorakis, K. (2007) Compositional and organoleptic quality of farmed and wild gilthead sea bream (*Sparus aurata*) and sea bass (*Dicentrarchus labrax*) and factors affecting it: A review. *Aquaculture*, 272,55–75.
- Guerranti, C., Grazioli, E., Focardi, S., Renzi, M., & Perra, G. (2016). Levels of chemicals in two fish species from four Italian fishing areas. *Marine Pollution Bulletin*, 111(1), 449-452.
- Harris, J. H. (1995). The use of fish in ecological assessments. *Austral Ecology*, 20(1), 65-80.
- Hayase, D., Horai, S., Isobe, T., William, T., Takahashi, S., Omori, K., & Tanabe, S. (2009). Monitoring trace elements in coastal waters using sardine as a bioindicator. *Interdisciplinary Studies on Environmental Chemistry-Environmental Research in Asia*, Eds., Y. Obayashi, T. Isobe, A. Subramanian, S. Suzuki and S. Tanabe, 187-175.
- Hoekstra, J., Hart, A., Owen, H., Zeilmaker, M., Bokkers, B., Thorgilsson, B., & Gunnlaugsdottir, H. (2013). Fish, contaminants and human health: quantifying and weighing benefits and risks. *Food and chemical toxicology*, 54, 18-29.
- Ibrahim, N. K., & El-Regal, M. A. (2014). Heavy metals accumulation in marine edible molluscs, TimsahLake, Suez Canal, Egypt. *ARPJ Journal of Science and Technology*, 4(4), 282-288.
- Johnson, A., & Roose, M. (2002). *Inorganic arsenic levels in Puget Sound fish and shellfish from 303 (d) listed waterbodies and other areas*. Washington State Department of Ecology. URL: <<http://www.ecy.wa.gov/biblio/0203057.html>>.
- 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, 680–694.
- Καλαντζή, Ι. (2013). Μέταλλα και ιχθυοκαλλιέργειες: Επιπτώσεις στο ίζημα, στο βένθος και στους ιχθύες. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Κρήτης.
- 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.

- Kalantzi, I., Mylona, K., Sofoulaki, K., Tsapakis, M., & Pergantis, S. A. (2017). Arsenic speciation in fish from Greek coastal areas. *Journal of Environmental Sciences*.
- 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*, 3702–3708.
- Kaneko, J. J., & Ralston, N. V. (2007). Selenium and mercury in pelagic fish in the central north Pacific near Hawaii. *Biological trace element research*, *119*(3), 242-254.
- Karachle, P. K., & Stergiou, K. I. (2013). Feeding and ecomorphology of three clupeoids in the N Aegean Sea. *Mediterranean Marine Science*, *15*(1), 9-26.
- Karageorgis, A. P., Sioulas, A. I., & Anagnostou, C. L. (2002). Use of surface sediments in Pagassitikos Gulf, Greece, to detect anthropogenic influence. *Geo-Marine Letters*, *21*(4), 200-211.
- Karageorgis, A. P. (2007). Geochemical study of sediments from the Amvrakikos Gulf lagoon complex, Greece. *Transitional Waters Bulletin*, *1*(3), 3-8.
- Kaya, Y., & Turan, H. (2010). Comparison of protein, lipid and fatty acids composition of anchovy (*Engraulis encrasicolus* L. 1758) during the commercial catching season. *Journal of muscle foods*, *21*(3), 474-483.
- Khoramnejadian, S. & Fatemi, F. (2015). Bioaccumulation of Arsenic in Blue Swimmer Crab. *International Proceedings of Chemical, Biological and Environmental Engineering*, *88*, 59-64.
- Larsen, R., Eilertsen, K. E., & Elvevoll, E. O. (2011). Health benefits of marine foods and ingredients. *Biotechnology advances*, *29*(5), 508-518.
- Li, L., Zheng, B., & Liu, L. (2010). Biomonitoring and bioindicators used for river ecosystems: definitions, approaches and trends. *Procedia environmental sciences*, *2*, 1510-1524.
- Lindqvist, L., & Block, M. (2001). Metal pollution and fat accumulation in the carabid beetle *Pterostichus melanarius* (Coleoptera, Carabidae). *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, *66*(2), 184-188.
- Longo, G., Trovato, M., Mazzei, V., Ferrante, M., & Conti, G. O. (2013). *Ligia italica* (Isopoda, Oniscidea) as bioindicator of mercury pollution of marine rocky coasts. *PloS one*, *8*(3), e58548.
- Lund, E. K. (2013). Health benefits of seafood; is it just the fatty acids?. *Food chemistry*, *140* (3), 413-420.
- Maanan, M. (2008). Heavy metal concentrations in marine molluscs from the Moroccan coastal region. *Environmental Pollution*, *153*, 176-183.
- Mania, M., Rebeniak, M., Szydal, T., Wojciechowska-Mazurek, M., Starska, K., Ledzion, E., & Postupolski, J. (2015). Total and inorganic arsenic in fish, seafood and seaweeds-exposure assessment. National Institute of Public Health-National Institute of Hygiene, Department of Food Safety, Warsaw, Poland, *Roczniki Państwowego Zakładu Higieny*, *66*(3).

- Martín, P., Bahamon, N., Sabatés, A., Maynou, F., Sánchez, P., & Demestre, M. (2008). European anchovy (*Engraulis encrasicolus*) landings and environmental conditions on the Catalan Coast (NW Mediterranean) during 2000–2005. *Hydrobiologia*, *612*(1), 185-199.
- Marval-León, J. R., Cámara-Martos, F., Amaro-López, M. A., & Moreno-Rojas, R. (2014). Bioaccessibility and content of Se in fish and shellfish widely consumed in Mediterranean countries: influence of proteins, fat and heavy metals. *International journal of food sciences and nutrition*, *65*(6), 678-685.
- Maulvault, A. L., Anacleto, P., Barbosa, V., Sloth, J. J., Rasmussen, R. R., Tediosi, A., ... & Marques, A. (2015). Toxic elements and speciation in seafood samples from different contaminated sites in Europe. *Environmental research*, *143*, 72-81.
- 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.
- Milne, A., Landing, W., Bizimiz, M., & Morton, P. (2010). Determination of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in seawater using high resolution magnetic sector inductively coupled mass spectrometry (HR-ICP-MS). *Analytica Chimica Acta*, *665*, 200-207.
- Moreda-Piñeiro, J., Moreda-Piñeiro, A., Romarís-Hortas, V., Domínguez-González, R., Alonso-Rodríguez, E., López-Mahía, P., ... & Bermejo-Barrera, P. (2012). Trace metals in marine foodstuff: bioavailability estimation and effect of major food constituents. *Food chemistry*, *134*(1), 339-345.
- Murray, J., & Burt, J. R. (2001). The Composition of Fish. *FAO in partnership with SIFAR (Support unit for International Fisheries and Aquatic Research, Ministry of Technology, Torry Research Station, Torry Advisory Note.; No 38*.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: An International Journal*, *14*:4, 780-795.
- New South Wales Food Authority (NSW FA) (2010). Inorganic arsenic in seaweed and certain fish, October 2010, NSW/FA/CP043/1102. Silverwater NSW 1811 Australia. URL <[http://www.foodauthority.nsw.gov.au/\\_Documents/scienceandtechnical/inorganic\\_arsenic\\_seaweed\\_seafood.pdf](http://www.foodauthority.nsw.gov.au/_Documents/scienceandtechnical/inorganic_arsenic_seaweed_seafood.pdf)>.
- Nunes, B. S., Travasso, R., Gonçalves, F., & Castro, B. B. (2015). Biochemical and physiological modifications in tissues of *Sardina pilchardus*: spatial and temporal patterns as a baseline for biomonitoring studies. *Frontiers in environmental science*, *3*, 7.
- Oaten, J. F. P., Hudson, M. D., Jensen, A. C., & Williams, I. D. (2017). Seasonal effects to metallothionein responses to metal exposure in a naturalised population of *Ruditapes*

- philippinarum in a semi-enclosed estuarine environment. *Science of the Total Environment*, 575, 1279-1290.
- Obaidat, M. M., Massadeh, A. M., Al-Athamneh, A. M., & Jaradat, Q. M. (2015). Heavy metals in fish from the Red Sea, Arabian Sea, and Indian Ocean: effect of origin, fish species and size and correlation among the metals. *Environmental monitoring and assessment*, 187(4), 218.
- Olmedo, P., Hernandez, 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.
- 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.
- 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, 1334–1342.
- Oros, A., & Gomoiu, M. (2012). A Review of Metal Bioaccumulation Levels in the Romanian Black Sea Biota during the Last Decade—A Requirement for Implementing Marine Strategy Framework Directive (Descriptors 8 and 9). *J Environ Prot Ecol*, 13(3), 1730.
- Özden, Ö. (2013). Monitoring programme on toxic metals in bluefish (*Pomatomus saltatrix*), anchovy (*Engraulis encrasicolus*) and sardine (*Sardina pilchardus*) from Istanbul, Turkey: Levels and estimated weekly intake. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 90(5), 542-551.
- Paraskevopoulou, V., Zeri, C., Kaberi, H., Chalkiadaki, O., Krasakopoulou, E., Dassenakis, M., & Scoullou, M. (2014). Trace metal variability, background levels and pollution status assessment in line with the water framework and Marine Strategy Framework EU Directives in the waters of a heavily impacted Mediterranean Gulf. *Marine Pollution Bulletin*, 87, 323-337.
- Pavlidou, A., Simboura, N., Rousselaki, E., Tsapakis, M., & Pagou, K. (2015). Methods of eutrophication assessment in the context of the water framework directive: examples from the Eastern Mediterranean coastal areas. *Continental Shelf Research*, 108, 156–168.
- Percin, F., Sogut, O., Altinelataman, C., & Soylak, M. (2011). Some trace elements in front and rear dorsal ordinary muscles of wild and farmed bluefin tuna (*Thunnus thynnus* L. 1758) in the Turkish part of the eastern Mediterranean Sea. *Food and Chemical Toxicology*, 49, 1006-1010
- Perisoratis, K., & Conispoliatis, N. (1997). Depositional zones and factors affecting the presence of clay minerals in the sediments of Maliacos Gulf and the adjacent straits. *Πρακτικά 5ου Πανελληνίου Συμπόσιου Ωκεανογραφίας & Αλιείας 1997, ΤΟΜΟΣ Ι*, 89 – 92.

- Perugini, M., Visciano, P., Manera, M., Zaccaroni, A., Olivieri, V., & Amorena, M. (2009). Levels of total mercury in marine organisms from Adriatic Sea, Italy. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, *83*(2), 244-248.
- Perugini, M., Visciano, P., Manera, M., Zaccaroni, A., Olivieri, V., & Amorena, M. (2014). Heavy metal (As, Cd, Hg, Pb, Cu, Zn, Se) concentrations in muscle and bone of four commercial fish caught in the central Adriatic Sea, Italy. *Environmental monitoring and assessment*, *186*(4), 2205-2213.
- Peshut, P. J., Morrison, R. J., & Brooks, B. A. (2008). Arsenic speciation in marine fish and shellfish from American Samoa. *Chemosphere*, *71*(3), 484-492.
- Petihakis, G., Triantafyllou, G., Korres, G., Pollani, A., & Theodorou, A. (2012a). Ecosystem modeling: Towards the development of a management tool for a marine coastal system: Part I: General circulation, hydrological and dynamical structure. *Journal of Marine Systems*, *94*, S34-S48.
- Petihakis, G., Triantafyllou, G., Korres, G., Tsiaras, K., & Theodorou, A. (2012b). Ecosystem modelling: Towards the development of a management tool for a marine coastal system part-II, ecosystem processes and biogeochemical fluxes. *Journal of Marine Systems*, *94*, S49-S64.
- Pitta, E., Zeri, C., Tzortziou, M., Dimitriou, E., Paraskevopoulou, V., Dassenakis, E., ... & Anagnostou, E. (2014). Dissolved organic matter cycling in eastern Mediterranean rivers experiencing multiple pressures. The case of the trans-boundary Evros River. *Mediterranean Marine Science*, *15*(2), 398-415.
- Rainbow, P. S. (1995). Biomonitoring of heavy metal availability in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, *31*(4-12), 183-192.
- 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.
- Ralston, N. V., Ralston, C. R., Blackwell, J. L., & Raymond, L. J. (2008). Dietary and tissue selenium in relation to methylmercury toxicity. *Neurotoxicology*, *29*(5), 802-811.
- 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. *Toxics*, *2*(3), 417-442.
- Rizos, D.I. (2004). Συμβολή στη γνώση της βιολογίας και οικολογίας του *Eunice aphroditois* (Annelida: Polychaeta).
- Rodriguez-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*, 169-181.
- Romero, J., Martínez-Crego, B., Alcoverro, T., & Pérez, M. (2007). A multivariate index based on the seagrass *Posidonia oceanica* (POMI) to assess ecological status of coastal waters under the water framework directive (WFD). *Marine Pollution Bulletin*, *55*(1), 196-204.

- Roncarati, A., Brambilla, G., Meluzzi, A., Iamiceli, A. L., Fanelli, R., Moret, I., ... & di Domenico, A. (2012). Fatty acid profile and proximate composition of fillets from *Engraulis encrasicolus*, *Mullus barbatus*, *Merluccius merluccius* and *Sarda sarda* caught in Tyrrhenian, Adriatic and Ionian seas. *Journal of Applied Ichthyology*, 28(4), 545-552.
- Saha, M., Sarkar, S. K., & Bhattacharya, B. (2006). Interspecific variation in heavy metal body concentrations in biota of Sunderban mangrove wetland, northeast India. *Environment International*, 32, 203-207.
- Santerre, C. R., Bush, P. B., Xu, D. H., Lewis, G. W., Davis, J. T., Grodner, R. M., et al. (2001). Metal residues in farm-raised channel catfish, rainbow trout, and red swamp crayfish from the Southern US. *Journal of Food Science*, 66, 270-273.
- Sarkar, S. K., Cabral, H., Chatterjee, M., Cardoso, I., Bhattacharya, A. K., Satpathy, K. K., & Alam, M. A. (2008). Biomonitoring of Heavy Metals Using the Bivalve Molluscs in Sunderban Mangrove Wetland, Northeast Coast of Bay of Bengal (India): Possible Risks to Human Health. *Clean*, 36 (2), 187 – 194.
- Schaeffer, R., Soeroes, C., Ipolyi, I., Fodor, P., & Thomaidis, N. S. (2005). Determination of arsenic species in seafood samples from the Aegean Sea by liquid chromatography–(photo-oxidation)–hydride generation–atomic fluorescence spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 547(1), 109-118.
- Scoullou, M., Dassenakis, M., & Zeri, C. (1996). Trace metal behaviour during summer in a stratified Mediterranean system: the Louros estuary (Greece). *Water, Air, & Soil Pollution*, 88(3), 269-295.
- Scoullou, M., Dassenakis, M., Paraskevopoulou, V., Botsou, F., Sakellari, A., Karavoltsos, S., ... & Zervoudaki, T. (2015). Trace metals in seawater and sediments of the Gulf of Elefsis: (1977–2015). *International Conference on the Environmental Perspectives of the Gulf of Elefsis. A Mediterranean case study where Science meets the Society*, pp. 11-12.
- Sigel, H., (1986). *Metal Ions in Biological Systems: Concepts on Metal Ion Toxicity* Vol 20. Marcel Dekker, INC, New York.
- Šimat, V., & Bogdanović, T. (2012). Seasonal changes in proximate composition of anchovy (*Engraulis encrasicolus*, L.) from the central Adriatic. *Acta Adriatica*, 53(1), 125-131.
- Simboura, N., Tzapakis, M., Pavlidou, A., Assimakopoulou, G., Pagou, K., Kontoyannis, H., & Diliberto, S. (2015). Assessment of the environmental status in Hellenic coastal waters (Eastern Mediterranean): from the Water Framework Directive to the Marine Strategy Water Framework Directive. *Mediterranean Marine Science*, 16 (1), 46-64.
- Simboura, N., Pavlidou, A., Bald, J., Tzapakis, M., Pagou, K., Zeri, C., Androni, A., & Panayotidis, P. (2016). Response of ecological indices to nutrient and chemical contaminant stress factors in Eastern Mediterranean coastal waters. *Ecological Indicators* 70, 89–105.



- Skoulikidis, N. T. (2009). The environmental state of rivers in the Balkans—a review within the DPSIR framework. *Science of the Total Environment*, 407 (8), 2501-2516
- Stamatis, N., Ioannidou, D., Christoforidis, A., & Koutrakis, E. (2002). Sediment pollution by heavy metals in the Strymonikos and Ierissos gulfs, north Aegean Sea, Greece. *Environmental Monitoring and Assessment*, 80(1), 33-49.
- Stefanelli, P., Di Muccio, A., Ferrara, F., Barbini, D. A., Generali, T., Pelosi, P., ... & Ausili, A. (2004). Estimation of intake of organochlorine pesticides and chlorobiphenyls through edible fishes from the Italian Adriatic Sea during 1997. *Food Control*, 15(1), 27-38.
- Stergiou, K. I., & Karpouzi, V. S. (2002). Feeding habits and trophic levels of Mediterranean fish. *Reviews in fish biology and fisheries*, 11, 217-254.
- Storelli, M.M, & Barone, G. (2013). Toxic Metals (Hg, Pb, and Cd) in Commercially Important Demersal Fish from Mediterranean Sea: Contamination Levels and Dietary Exposure Assessment. *Journal of Food Science*, 78, Nr. 2, T362-366
- Strogyloudi, E., Pancucci-Papadopoulou, M. A., & Papadopoulos, G. L. (2014). Metal and metallothionein concentrations in *Paracentrotus lividus* from Amvrakikos gulf (Ionian Sea-Greece). *Environmental monitoring and assessment*, 186(9), 5489-5499.
- Sylaios, G., Koutrakis, E., & Kallianiotis, A. (2006). Hydrographic variability, nutrient distribution and water mass dynamics in Strymonikos Gulf (Northern Greece). *Continental Shelf Research*, 26(2), 217-235.
- Tsangaris, C., Cotou, E., Papathanassiou, E., & Nicolaidou, A. (2010). Assessment of contaminant impacts in a semi-enclosed estuary (Amvrakikos Gulf, NW Greece): bioenergetics and biochemical biomarkers in mussels. *Environmental monitoring and assessment*, 161(1-4), 259-269.
- Tsangaris, C., Kaberi, H., & Catsiki, V. A. (2013). Metal levels in sediments and transplanted mussels in Pagassitikos Gulf (Aegean Sea, Eastern Mediterranean). *Environmental monitoring and assessment*, 185(7), 6077-6087.
- United States Food and Drug Administration (USFDA) (2009). Department of Health and Human Services, Report of quantitative risk and benefit assessment of consumption of commercial fish, focusing on fetal neurodevelopment effects (measured by verbal development in children) and on coronary heart disease and stroke in the general population. URL: <http://www.fda.gov/Food/FoodSafety/ProductSpecificInformation/Seafood/FoodbornePathogensContaminants/Methylmercury/ucm088758.htm>.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA) (1991). Guidance on handling chemical concentration data near the detection limit in risk assessments. November 4. US EPA, Region 3 Philadelphia, PA. <<http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/index.htm>>.

- United States Environmental Protection Agency (USEPA) (1996) Method 3052: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils, in Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods - SW-846. USEPA, Washington DC.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA) (1997). Arsenic and fish consumption. Health and Ecological Effects Division. Office of Science and Technology. Office of Water. EPA-822-R-97-003. December 3, 1997. Region VI Library, Dallas, TEXAS 75202
- United States Environmental Protection Agency (USEPA) (2007) Method 6020A: Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. USEPA, Washington DC.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA) (2012). Technology Transfer Network - Air Toxics Web Site arsenic compounds fact sheet, April 1992; Revised in December 2012, USEPA, Washington DC, URL<<https://www3.epa.gov/airtoxics/hlthef/arsenic.html>>.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA) (2014). Regional Screening Level (RSL) Fish Ingestion. May 2014. USEPA, Region 3, Philadelphia, PA. URL [http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/pdf/MAY\\_2014\\_FISH\\_THQ1\\_watermark.pdf](http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/pdf/MAY_2014_FISH_THQ1_watermark.pdf).
- Usero, J., Morillo, J., & Gracia, I. (2005). Heavy metal concentrations in molluscs from the Atlantic coast of southern Spain. *Chemosphere*, 59, 1175–1181.
- Uysal, K., Emre, Y., & Köse, E. (2008). The determination of heavy metal accumulation ratios in muscle, skin and gills of some migratory fish species by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) in Beymelek Lagoon (Antalya/Turkey). *Microchemical Journal* 90, 67–70.
- Vieira, C., Morais, S., Ramos, S., Delerue-Matos, C., & Oliveira, M. B. P. P. (2011). 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, 923–932.
- Vlahogianni, T., Dassenakis, M., Scoullou, M. J., & Valavanidis, A. (2007). Integrated use of biomarkers (superoxide dismutase, catalase and lipid peroxidation) in mussels *Mytilus galloprovincialis* for assessing heavy metals' pollution in coastal areas from the Saronikos Gulf of Greece. *Marine Pollution Bulletin*, 54(9), 1361-1371.
- Voutsinou-Taliadouri, F., & Balopoulos, E. T. (1991). Geochemical and physical oceanographic aspects of the Amvrakikos Gulf (Ionian Sea, Greece). *Toxicological & Environmental Chemistry*, 31(1), 177-185.
- Whitfield, A. K., & Elliott, M. (2002). Fishes as indicators of environmental and ecological changes within estuaries: a review of progress and some suggestions for the future. *Journal of Fish Biology*, 61(sA), 229-250.
- Willie, S.N., Iida, Y., & McLaren, J.W. (1998). Determination of Cu, Ni, Zn, Mn, Co, Pb, Cd and V in seawater using flow-injection ICP-MS. *Atomic Spectroscopy*, 19 (3), 67-72.

- 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*, 1392-1405.
- Yi, Y. J., & Zhang, S. H. (2012). Heavy metal (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) concentrations in seven fish species in relation to fish size and location along the Yangtze River. *Environmental Science and Pollution Research*, *19*(9), 3989-3996.
- Yildirim, Y, Gonulalan, Z., Narin, I. & Soylak, M. (2009). Evaluation of trace heavy metal levels of some fish species sold at retail in Kaysri, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, *149*, 223–228.
- Yuan, L., Li, M., Zhang, Y., Tao, Z., & Wang, R. (2016). The protective effects of dietary zinc on dietary copper toxicity in large yellow croaker *Larimichthys croceus*. *Aquaculture*, *462*, 30-34.
- Zeri, C., Voutsinou-Taliadouri, F., Romanov, A. S., Ovsjany, E. I., & Moriki, A. (2000). A comparative approach of dissolved trace element exchange in two interconnected basins: Black Sea and Aegean Sea. *Marine Pollution Bulletin*, *40*(8), 666-673.
- Zeri, C., & Voutsinou-Taliadouri, F. (2003). Processes affecting the distribution of dissolved trace metals in the North Aegean Sea (Eastern Mediterranean). *Continental Shelf Research*, *23*(9), 919-934.
- Zhang, Z., He, L., Li, J., & Wu, Z. B. (2007). Analysis of heavy metals of muscle and intestine tissue in fish - in Banan section of Chongqing from three Gorges reservoir, China. *Polish Journal of Environmental Studies*, *16*, 949-958.
- Zhou, Q., Zhang, J., Fu, J., Shi, J., & Jiang, G. (2008). Biomonitoring: an appealing tool for assessment of metal pollution in the aquatic ecosystem. *Analytica chimica acta*, *606*(2), 135-150.
- Zotos, A., & Vouzanidou, M. (2012). Seasonal Changes in composition, fatty acid, cholesterol and mineral content of six highly commercial fish species of Greece. *Food Science and Technology International*, *18*(2), 139 – 149.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

**Πίνακας Π.1.** Εκτίμηση κινδύνου από την κατανάλωση σαρδέλας και γαύρου (n=15) από το Στενό Αρτεμισίου λόγω του περιεχομένου ανόργανου αρσενικού As(V).

	Σαρδέλα	Γαύρος	Έλεγχος ορίων
mg As(V) / kg λυοφιλιωμένου δείγματος (σύμφωνα με τους <a href="#">Kalantzi et al., 2017</a> )	0,028	0,046	
mg As(V) / kg δείγματος σε υγρό βάρος (ww)	0,009	0,015	< Πρότυπα Ασφαλείας (safety std = 1,3 mg/kg)
Εκτιμώμενη Ημερήσια Πρόσληψη (EDI)* (μg As(V)/ kg bodyweight/ day)	0,009	0,014	< Δόση Αναφοράς (RfD = 0,3 μg/ kg bodyweight/day)
Λόγος Επικινδυνότητας (HQ)*	0,03	0,05	< 1
Μέγιστη Ασφαλής Κατανάλωση (MSC <sub>A</sub> )* (kg fish/day)	2,298	1,460	ok
Επικινδυνότητα Καρκινογένεσης λόγω Αρσενικού (As-CR)*	0,000014	0,000022	< 10 <sup>-4</sup>

\*Σε όλους τους υπολογισμούς για την εκτίμηση κινδύνων χρησιμοποιείται το υγρό βάρος των δειγμάτων.