

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΙΧΘΥΟΛΟΓΙΑΣ
ΚΑΙ ΥΔΑΤΙΝΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΙΧΘΥΟΛΟΓΙΑΣ - ΥΔΡΟΒΙΟΛΟΓΙΑΣ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**«Συσώρευση βαρέων μετάλλων σε εμπορικούς υδρόβιους
οργανισμούς»**

ΛΟΥΚΙΑ ΓΙΑΝΝΑΚΟΠΟΥΛΟΥ

ΒΟΛΟΣ 2018

«Συσσώρευση βαρέων μετάλλων σε εμπορικούς υδρόβιους οργανισμούς»

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή (Τ.Σ.Ε.):

- 1) Χρήστος Νεοφύτου, Ομότιμος Καθηγητής, Ιχθυολογία-Υδροβιολογία, Τμήμα Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, επιβλέπων
- 2) Δημήτριος Βαφείδης, Καθηγητής, Βιοποικιλότητα των Θαλάσσιων Βενθικών Ασπονδύλων και άμεση - έμμεση χρηστικότητα τους, Τμήμα Γεωπονία Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, μέλος
- 3) Κωνσταντίνος Σκόρδας, Επίκουρος Καθηγητής, Περιβαλλοντική Γεωχημεία, Τμήμα Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, μέλος

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή (Ε.Ε.Ε.):

- 1) Δημήτριος Βαφείδης, Καθηγητής, Βιοποικιλότητα των Θαλάσσιων Βενθικών Ασπονδύλων και άμεση - έμμεση χρηστικότητα τους, Τμήμα Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
- 2) Κωνσταντίνος Σκόρδας, Επίκουρος Καθηγητής, Περιβαλλοντική Γεωχημεία, Τμήμα Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
- 3) Γεώργιος Κατσέλης, Καθηγητής, Μελέτη ιχθυοπληθυσμών και αλιευτική εκμετάλλευση παράκτιας ζώνης, Τμήμα Τεχνολόγων Αλιείας – Υδατοκαλλιέργειών, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Δυτικής Ελλάδας
- 4) Κωνσταντίνος Κορμάς, Καθηγητής, Οικολογία Υδρόβιων Μικροοργανισμών, Τμήμα Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
- 5) Νικόλαος Τσιρόπουλος, Καθηγητής, Χημεία, Ανάλυση και Προσδιορισμός Οργανικών Ουσιών, Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
- 6) Παναγιώτα Παναγιωτάκη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Υδατοκαλλιέργειες, Τμήμα Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
- 7) Νικόλαος Νεοφύτου, Επίκουρος Καθηγητής, Υδατοκαλλιέργειες και Περιβάλλον, Τμήμα Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

ΛΟΥΚΙΑ ΓΙΑΝΝΑΚΟΠΟΥΛΟΥ

Συσσώρευση βαρέων μετάλλων σε εμπορικούς υδρόβιους οργανισμούς

Λουκία Γιαννακοπούλου, 2018,
«Συρσώρευση βαρέων μετάλλων σε εμπορικούς υδρόβιους οργανισμούς»

Αριθμός προκαταρκτικών σελίδων: 24
Συνολικός αριθμός σελίδων Δ.Δ.: 262
Αριθμός Πινάκων: 29
Αριθμός Σχημάτων: 51
Αριθμός Εικόνων: 11
Αριθμός βιβλιογραφικών αναφορών: 371

Στη μαμά μου...
Στη μνήμη του μπαμπά μου...

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλους όσους συνέβαλλαν στην ολοκλήρωση αυτής της προσπάθειας, την υλοποίηση της Διδακτορικής μου Διατριβής. Ο καθένας από το δικό του πόστο, όσο μικρό και αν ήταν το λιθαράκι του, συνέβαλλε έτσι ώστε να φέρω εις πέρας αυτή τη δύσκολη αποστολή. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους πίστεψαν στο πρόσωπό μου από την πρώτη στιγμή και στάθηκαν δίπλα μου υποστηρίζοντάς με όλα αυτά τα χρόνια, όχι μόνο στα εύκολα, αλλά κυρίως στα δύσκολα, ακόμα και αν δεν ήξεραν πόσο σημαντική ήταν έστω και η μια κουβέντα που μπορούσαν να μου πουν.

Ειδικότερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της Διδακτορικής Διατριβής, Ομότιμο Καθηγητή κ. Χρήστο Νεοφύτου για τη βοήθειά του καθ' όλη τη διάρκεια του πονήματος αυτού, καθώς επίσης και τα μέλη της Συμβουλευτικής Επιτροπής, τον Καθηγητή κ. Δημήτριο Βαφειδίδη και τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Σκόρδα για τη βοήθεια και τις συμβουλές που μου παρείχαν.

Ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω και στα υπόλοιπα μέλη της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής μου. Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή κ. Γεώργιο Κατσέλη για την αμέριστη στήριξή του στο πρόσωπό μου καθ' όλη τη διάρκεια της διδακτορικής μου διατριβής. Οι συμβουλές του, που μου προσφέρθηκαν απλόχερα όποτε και αν τις ζήτησα, και η καθαρή ματιά του σε στιγμές εξαιρετικά δύσκολες για μένα αποτέλεσαν πολύτιμο εργαλείο, αλλά και στήριγμα για τη συνέχιση της προσπάθειάς μου. Ευχαριστώ πολύ τον Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Κορμά, που διετέλεσε και μέλος της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής κατά τον πρώτο χρόνο του διδακτορικού μου και με στήριξε στα πρώτα δειλά βήματα, αλλά και στη συνέχεια. Θα ήθελα να ευχαριστήσω πολύ τον Καθηγητή κ. Νικόλαο Τσιρόπουλο για τις συμβουλές που μου προσέφερε όποτε και αν τις χρειάστηκα. Ευχαριστώ πολύ την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κα Παναγιώτα Παναγιωτάκη και τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Νικόλαο Νεοφύτου για τα σχόλιά τους σχετικά με τη διατριβή.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω στην κ. Γιολάντα Παπασταύρου, ευχαριστώντας μέσω της ιδίας και τον εκλιπόντα σύζυγό της τον Καθηγητή Αναστάσιο Παπασταύρου, για τη στήριξη που μου παρείχαν στην αρχή του διδακτορικού μου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα Σταυρούλα Αϋφαντή για τη συνεργασία μας όλα αυτά τα χρόνια. Ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω στον κ. Μανώλη Δημητρίου

και τη γυναίκα του Δέσποινα για την πολύτιμη βοήθειά τους κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα Αικατερίνη Χατζηπλή, την κα Αλεξάνδρα Μεζίτη και την κα Ολίβια Ράντφορντ για τη συμπαράστασή τους, καθώς όποτε τις χρειάστηκα ήταν εκεί για μένα.

Ευχαριστώ όλο τον κόσμο με τον οποίο συνεργαστήκαμε όλα αυτά τα χρόνια, τόσο στο εργαστήριο, όσο και έξω από αυτό, από όποιο πόστο και να υπηρετούσαν το χώρο του πανεπιστημίου, αλλά κι εκτός αυτού.

Τέλος, πάνω και πέρα απ' όλους, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, τη μητέρα μου Κατερίνα, τον πατέρα μου Κώστα, που δεν πρόλαβε να το δει να ολοκληρώνεται, γιατί τον χάσαμε, και την αδερφή μου Μαρία που με στήριξαν σε αυτή μου την προσπάθεια με όλες τους τις δυνάμεις, ακόμη και όταν τα πράγματα ήταν πάρα πολύ δύσκολα. Χωρίς τη στήριξή τους δε θα είχε ολοκληρωθεί η προσπάθεια αυτή. Ελπίζω ο πατέρας μου να χαίρεται από εκεί ψηλά για μένα...

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα μέταλλα διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στα θαλάσσια οικοσυστήματα. Η ρύπανση επηρεάζει τους υδρόβιους οργανισμούς και κατ' επέκταση τον άνθρωπο, καθώς τα βαρέα μέταλλα μεταφέρονται μέσω της κατανάλωσης της τροφής στον ίδιο. Η κατανάλωση των ιχθύων από τον άνθρωπο προσδίδει ένα ολοένα αυξανόμενο ενδιαφέρον για τη γνώση των συγκεντρώσεων των μετάλλων στους ιχθείς. Ο Παγασητικός Κόλπος (που βρίσκεται στην Κεντρική Ελλάδα) είναι ένα ευαίσθητο οικοσύστημα εξαιτίας της εγγύτητάς του με την πόλη του Βόλου, που χρησιμοποιείται ως λιμάνι και αποτελεί βιομηχανική περιοχή, αλλά και με την περιοχή του Αλμυρού, η οποία χαρακτηρίζεται από γεωργικές εκροές, αστικά και βιομηχανικά λύματα.

Η εργασία παρέχει πληροφορία για τις συγκεντρώσεις σε βαρέα μέταλλα δύο εμπορικών ειδών ιχθύων και τις διαφορές που καθένα παρουσιάζει στις συγκεντρώσεις που προσδιορίζονται στους ιστούς του, καθώς και κατά πόσο αυτό μπορεί να επηρεάσει τον άνθρωπο. Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν να εξετάσει τα επίπεδα συγκέντρωσης τεσσάρων μετάλλων σε ιστούς και όργανα δύο ειδών ιχθύων και να ανιχνεύσει κατά πόσο οι συγκεντρώσεις αυτές επηρεάζονται από παράγοντες όπως η εποχή, το μέγεθος, αλλά και το είδος των εξεταζόμενων ατόμων.

Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων μετρήθηκαν σε ένα βενθικό (*Mullus barbatus*) και ένα βενθοπελαγικό είδος (*Pagellus erythrinus*). Τα δείγματα συλλέχθηκαν σε μηνιαία βάση από το Σεπτέμβριο του 2009 μέχρι και τον Αύγουστο του 2010. Οι συγκεντρώσεις του χρωμίου (Cr), του χαλκού (Cu), του ψευδαργύρου (Zn) και του καδμίου (Cd) μετρήθηκαν στον μυϊκό ιστό, στα βράγχια, στη σπονδυλική στήλη, αλλά και στο ίδιο το εναπομείναν άτομο έπειτα από την ανατομία και αφότου

πραγματοποιήθηκαν οι απαραίτητες μετρήσεις. Επιπρόσθετα, μικρός αριθμός αναλύσεων πραγματοποιήθηκε στον εγκέφαλο, τις γονάδες, την καρδιά, το συκώτι και τους σπονδύλους των ιχθύων. Ο δείκτης ευρωστίας (K), ο γοναδοσωματικός δείκτης (GSI) και ο ηπατοσωματικός δείκτης (HSI) υπολογίστηκαν.

Ο προσδιορισμός βαρέων μετάλλων σε διαφορετικούς ιστούς ιχθύων προσφέρει μεγαλύτερη γνώση της διανομής και διακίνησης των μετάλλων στους ιχθείς. Τα μέταλλα τα οποία εξετάστηκαν χρησιμοποιούνται στις δραστηριότητες των βιομηχανιών της περιοχής, αλλά υπάρχουν και στο υπόστρωμα του κόλπου. Τα δύο είδη που ελέγχθηκαν είναι εμπορικά, άρα κρίνονται ιδιαίτερος σημαντικά.

Τα δείγματα χωνεύθηκαν σε σύστημα υγρής χώνευσης με μικροκύματα (χρησιμοποιήθηκε το πρωτόκολλο 3052 από την Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος). Η συγκέντρωση του ψευδαργύρου (Zn) μετρήθηκε με την τεχνική της φλόγας (Flame Atomic Absorption Spectrometry) και τη χρήση συνδυασμού ακετυλενίου με αέρα, ενώ οι συγκεντρώσεις του χαλκού (Cu), του χρωμίου (Cr) και του καδμίου (Cd) μετρήθηκαν με την τεχνική του φούρνου γραφίτη (Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry).

Η Μέγιστη Ασφαλής Κατανάλωση – MAK (Maximum Safe Consumption - MSC) υπολογίστηκε με δύο τρόπους: σε ημερήσια και σε εβδομαδιαία βάση. Τα αποτελέσματα της MAK εστιάζονται στις συγκεντρώσεις του Cr, του Cu, του Zn και του Cd στα δείγματα μυϊκού ιστού της κουτσομούρας και του λυθρινιού. Η συνιστώμενη ποσότητα προσδιορίστηκε σύμφωνα με τις οδηγίες της Κοινής Επιτροπής Εμπειρογνομόνων περί Προσθέτων των Τροφίμων (Joint Expert Committee of Food Additives).

Δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων, στην πλειοψηφία των περιπτώσεων, στα μικρού και μεσαίου μεγέθους άτομα και των δύο ειδών. Σε κάποιους ιστούς υπήρξε μια μικρή μείωση των συγκεντρώσεων των μετάλλων με την αύξηση του μήκους κατά την ανάπτυξη ή οι συγκεντρώσεις παρέμειναν σταθερές. Η μείωση των συγκεντρώσεων που παρουσιάστηκε σε κάποιους από τους ιστούς οφείλεται στα υψηλότερα μεταβολικά επίπεδα των νεαρότερων ατόμων από τα οποία προέρχονται.

Στα δείγματα από τα εναπομείναντα άτομα οι περιεκτικότητες των μετάλλων είναι για την κουτσομούρα ως εξής: Cr (0,05-6,08 mg/Kg ξηρού βάρους), Cu (0,10-9,43 mg/Kg ξ.β.), Zn (5,97-77,23 mg/Kg ξ.β.) και Cd (0,10-0,40 mg/Kg ξ.β.). Για τα δείγματα που προέρχονται από τα εναπομείναντα άτομα του λυθρινιού οι τιμές των μετάλλων είναι αντίστοιχα όπως παρακάτω: Cr (0,04-6,25 mg/Kg ξ.β.), Cu (0,19-7,25 mg/Kg ξ.β.), Zn (8,63-88,03 mg/Kg ξ.β.) και Cd (0,09-0,70 mg/Kg ξ.β.). Για τα δείγματα μυϊκού ιστού της κουτσομούρας οι τιμές του περιεχομένου σε μέταλλα είναι ως εξής: σε Cr (0,05-4,33 mg/Kg ξ.β.), σε Cu (1,34-7,91 mg/Kg ξ.β.), σε Zn (9,20-275,73 mg/Kg ξ.β.) και σε Cd (0,00-0,40 mg/Kg ξ.β.). Οι τιμές των δειγμάτων μυϊκού ιστού του λυθρινιού είναι αντίστοιχα: Cr (0,37-6,24 mg/Kg ξ.β.), Cu (1,56-6,75 mg/Kg ξ.β.), Zn (7,87-74,00 mg/Kg ξ.β.) και Cd (0,1-1,2 mg/Kg ξ.β.).

Στατιστικά σημαντικές διαφορές παρατηρήθηκαν ανάμεσα στους ιστούς των ιχθύων όσον αφορά τις συγκεντρώσεις του Cu, του Zn και του Cd. Οι συγκεντρώσεις του Cu και του Zn διαφοροποιήθηκαν αρκετά ανάμεσα στους ιστούς της κουτσομούρας, όπως αντίστοιχα οι συγκεντρώσεις του Zn και του Cd στο λυθρίνι. Σημαντικές ήταν οι διαφορές που βρέθηκαν εποχικά ανάμεσα στα επίπεδα των

μετάλλων, ενώ δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές ανάμεσα στα φύλα. Μικρές διαφορές παρατηρήθηκαν ανάμεσα στα στάδια ανάπτυξης και για τα δύο είδη ιχθύων.

Το είδος και το εξεταζόμενο δείγμα είχαν καθοριστικό ρόλο στη συσσώρευση των μετάλλων. Η εποχή και το μέγεθος των ατόμων που εξετάστηκαν ήταν οι σημαντικότεροι παράγοντες επίδρασης στην μεταβλητότητα των συγκεντρώσεων των μετάλλων στα δείγματα των ειδών.

Ο μήνας δειγματοληψίας κρίθηκε σημαντικός για τη διασπορά των μετάλλων στους διαφορετικούς ιστούς. Αυτό εμφανίζεται εξαιτίας των διαφορών που παρουσιάζουν τα είδη ανάμεσα στους κύκλους ανάπτυξης ή τους αναπαραγωγικούς τους κύκλους, αλλά και εξαιτίας των διαφορών που παρουσιάζονται στη θερμοκρασία του νερού ανά εποχή. Η εποχική διακύμανση είναι σημαντική, διότι μπορεί να επηρεάσει τη συσσώρευση των μετάλλων στους ιστούς των ιχθύων.

Η «Μέγιστη Ασφαλής Ημερήσια Κατανάλωση» (ΜΑΗΚ) του είδους *M. barbatus* ήταν άνω των 150 g για τις γυναίκες και δεν υπερέβαινε τα 200 g για τους άντρες, ενώ για το *P. erythrinus* υπερέβαινε τα 160g για τις γυναίκες και τα 220g για τους άντρες. Τα αποτελέσματα της ΜΑΚ δίνουν τη μέγιστη ποσότητα ιχθύος (σε g) που επιτρέπεται να καταναλώσει ο άνθρωπος ανά ημέρα ή ανά βδομάδα, χωρίς να εκτεθεί σε κάποιο κίνδυνο, εξαιτίας των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων που περιέχουν. Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα βρώσιμα μέρη των ειδών *M. barbatus* και *P. erythrinus* του Παγασητικού κόλπου δεν έδειξαν ενδεχόμενο κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία.

Λέξεις – κλειδιά: *Mullus barbatus*, *Pagellus erythrinus*, Βαρέα μέταλλα, Παγασητικός κόλπος.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1.1 Γενικά	1
1.2 Βαρέα μέταλλα και εισροή τους στα υδάτινα οικοσυστήματα.....	2
1.3 Τοξικότητα.....	4
1.3.1 Τοξικότητα βαρέων μετάλλων.....	6
1.4 Τροφικές σχέσεις ιχθύων	12
1.5 Επιδράσεις βαρέων μετάλλων στον άνθρωπο	13
1.6 Είδη που ελέγχθηκαν	15
1.7 Η περιοχή της Μεσογείου και οι έρευνες στον ελληνικό χώρο.....	18
1.8 Παγασητικός Κόλπος.....	19
1.9 Σκοπός της Διδακτορικής διατριβής.....	24
2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	26
2.1 Περιοχές δειγματοληψίας	26
2.2 Συλλογή δειγμάτων.....	28
2.3 Επιλογή και προετοιμασία δειγμάτων	29
2.4 Χώνευση δειγμάτων.....	32
2.4.1 Υγρή χώνευση.....	33
2.5 Ανάλυση δειγμάτων.....	35
2.5.1 Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης.....	36
2.5.1.1 Τεχνική φλόγας.....	37
2.5.1.2 Τεχνική φούρνου γραφίτη.....	38
2.5.1.3 Προετοιμασία προτύπων.....	41
2.6 Αντιδραστήρια	42
2.7 Ανάλυση κινδύνου των αποτελεσμάτων για ενδεχόμενη ανθρώπινη κατανάλωση	44

2.8 Στατιστική ανάλυση.....	46
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	48
3.1 Χαρακτηριστικά επιλεγθέντων δειγμάτων για ανάλυση μετάλλων.....	52
3.2 Διαφορές μεταξύ των ιστών και παράγοντες επίδρασης.....	58
3.2.1 Παράγοντες διαμόρφωσης μεταβλητότητας για το σύνολο των δειγμάτων των δύο ειδών	64
3.2.1.1 Επιδράσεις στη συσσώρευση του Cr στο σύνολο των δειγμάτων	64
3.2.1.2 Επιδράσεις στη συσσώρευση του Cu στο σύνολο των δειγμάτων	75
3.2.1.3 Επιδράσεις στη συσσώρευση του Zn στο σύνολο των δειγμάτων.....	76
3.2.1.4 Επιδράσεις στη συσσώρευση του Cd στο σύνολο των δειγμάτων	80
3.3 Παράγοντες επίδρασης στη συσσώρευση για τα δύο είδη ανά δείγμα.....	83
3.3.1 Σημαντικές επιδράσεις για το σύνολο των δειγμάτων ‘υπόλειμμα ιχθύος’	83
3.3.1.1 Επιδράσεις στη συσσώρευση του Cr (‘υπόλειμμα ιχθύος’).....	83
3.3.1.2 Επιδράσεις στη συσσώρευση του Cu (‘υπόλειμμα ιχθύος’)	85
3.3.1.3 Επιδράσεις στη συσσώρευση του Zn (‘υπόλειμμα ιχθύος’)	86
3.3.1.4 Επιδράσεις στη συσσώρευση του Cd (‘υπόλειμμα ιχθύος’).....	86
3.3.1.5 Το φύλο ως επίδραση στα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ των ειδών.....	87
3.3.1.6 Περιοχή δειγματοληψίας και δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ των ειδών	87
3.3.1.7 Συνδιακύμανση μετάλλων (σύνολο δειγμάτων ‘υπόλειμμα ιχθύος’)	90
3.3.2 Παράγοντες επίδρασης ανάμεσα στα δείγματα μυϊκού ιστού των δύο ειδών.....	90
3.3.3 Παράγοντες επίδρασης ανάμεσα στα δείγματα σπονδυλικής στήλης των δύο ειδών..	93
3.3.4 Παράγοντες επίδρασης ανάμεσα στα δείγματα βραγχίων των δύο ειδών	94
3.4 Παράγοντες επίδρασης ανά είδος και δείγμα	94
3.4.1 Παράγοντες επίδρασης και αλληλεπίδρασης για το <i>M. barbatus</i> ανά δείγμα.....	94

3.4.1.1 Παράγοντες επίδρασης στα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του <i>M. barbatus</i>	94
3.4.1.1.1 Επιδράσεις στη συσσώρευση του Cr.....	94
3.4.1.1.2 Επιδράσεις στη συσσώρευση του Cu	99
3.4.1.1.3 Επιδράσεις στη συσσώρευση του Zn	103
3.4.1.1.4 Επιδράσεις στη συσσώρευση του Cd	108
3.4.1.1.5 Περιοχές δειγματοληψίας	108
3.4.1.1.6 Συνδιακύμανση μετάλλων	108
3.4.1.2 Παράγοντες επίδρασης στα δείγματα μυϊκού ιστού του <i>M. barbatus</i>	109
3.4.1.3 Παράγοντες επίδρασης στα δείγματα σπονδυλικής στήλης του <i>M. barbatus</i>	109
3.4.1.4 Παράγοντες επίδρασης στα δείγματα βραγχίων του <i>M. barbatus</i>	110
3.4.2 Παράγοντες επίδρασης και αλληλεπίδρασης για το <i>P. erythrinus</i> ανά δείγμα	110
3.4.2.1 Παράγοντες επίδρασης στα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του <i>P. erythrinus</i>	110
3.4.2.1.1 Επιδράσεις στη συσσώρευση του Cr.....	110
3.4.2.1.2 Επιδράσεις στη συσσώρευση του Cu.....	115
3.4.2.1.3 Επιδράσεις στη συσσώρευση του Zn.....	119
3.4.2.1.4 Επιδράσεις στη συσσώρευση του Cd.....	124
3.4.2.1.5 Περιοχές δειγματοληψίας	126
3.4.2.1.6 Συνδιακύμανση μετάλλων	126
3.4.2.2 Παράγοντες επίδρασης στα δείγματα μυϊκού ιστού του <i>P. erythrinus</i>	127
3.4.2.3 Παράγοντες επίδρασης στα δείγματα σπονδυλική στήλης του <i>P. erythrinus</i>	127
3.4.2.4 Παράγοντες επίδρασης στα δείγματα βραγχίων του <i>P. erythrinus</i>	127
3.5 Αποτελέσματα Ανάλυσης Κινδύνου για τους καταναλωτές.....	128

4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ	131
4.1 Επιδράσεις στη συσσώρευση των μετάλλων.....	132
4.2 Τάσεις συσσώρευσης των μετάλλων στα δύο είδη.....	133
4.2.1 Ατομικά δείγματα	133
4.2.2 Ομογενοποιημένα δείγματα	134
4.3 Φυσιολογικές παράμετροι.....	135
4.4 Σύγκριση με άλλες μελέτες.....	137
4.4.1 Δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ - μυϊκού ιστού	137
4.4.2 Δείγματα βραγχίων	139
4.4.3 Δείγματα σπονδυλικής στήλης.....	141
4.5 Εποχή και μήνας δειγματοληψίας.....	142
4.6 Κατηγορία μεγέθους	147
4.6.1 Μεταβολισμός.....	151
4.7 Φύλο και στάδιο ωριμότητας.....	153
4.8 Περιοχές δειγματοληψίας	156
4.9 Αλληλεπίδραση μετάλλων	157
4.10 Μέγιστη Ασφαλής Κατανάλωση	158
 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	159
 6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	161
 7. ABSTRACT	186
 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

1. **Πίνακας 2.1** Στίγματα του καϊκιού κατά τις ημέρες των δειγματοληψιών, σ.27.
2. **Πίνακας 3.1:** Αριθμός ατόμων που αλιεύθηκαν μηνιαία (κατηγορία μεγέθους: I = μικρά, II = μεσαία, III = μεγάλα άτομα), σ.50.
3. **Πίνακας 3.2:** Χαρακτηριστικά συλλεχθέντων ατόμων του *M. barbatus*, ανά μήνα, σ.51.
4. **Πίνακας 3.3:** Χαρακτηριστικά συλλεχθέντων ατόμων του *P. erythrinus*, ανά μήνα, σ.51.
5. **Πίνακας 3.4:** Χαρακτηριστικά ατόμων κουτσομούρας από όπου προέρχονται τα δείγματα 'υπόλειμμα ιχθύος', σ.52.
6. **Πίνακας 3.5:** Χαρακτηριστικά ατόμων λυθρινιού από όπου προέρχονται τα δείγματα 'υπόλειμμα ιχθύος', σ.52.
7. **Πίνακας 3.6:** Χαρακτηριστικά ατόμων από όπου προέρχονται τα δείγματα μυϊκού ιστού, σ.53.
8. **Πίνακας 3.7:** Χαρακτηριστικά ατόμων από όπου προέρχονται τα δείγματα σπονδυλικής στήλης, σ.53.
9. **Πίνακας 3.8:** Χαρακτηριστικά ατόμων από όπου προέρχονται τα δείγματα των βραγχίων, σ.53.
10. **Πίνακας 3.9:** Χαρακτηριστικά ατόμων από όπου προέρχονται τα ομογενοποιημένα δείγματα, σ.54.
11. **Πίνακας 3.10:** Συσχέτιση ανάμεσα στους δείκτες K, GSI, HSI και των μέσων τιμών των μετάλλων των δύο ειδών, σ.57.
12. **Πίνακας 3.11:** Περιγραφικά στατιστικά περιεχομένου σε μέταλλα (mg/Kg ξηρού βάρους) των ατόμων του *M. barbatus* ('υπόλειμμα ιχθύος'), σ.62.
13. **Πίνακας 3.12:** Περιγραφικά στατιστικά περιεχομένου σε μέταλλα (mg/Kg ξηρού βάρους) των ατόμων του *P. erythrinus* ('υπόλειμμα ιχθύος'), σ.63.
14. **Πίνακας 3.13:** Περιγραφικά στατιστικά περιεχομένου σε μέταλλα (mg/Kg ξηρού βάρους) στα δείγματα μυϊκού ιστού, σπονδυλικής στήλης και βραγχίων του *M. barbatus*, σ.63.
15. **Πίνακας 3.14:** Περιγραφικά στατιστικά περιεχομένου σε μέταλλα (mg/Kg ξηρού βάρους) στα δείγματα μυϊκού ιστού, σπονδυλικής στήλης και βραγχίων του *P. erythrinus*, σ.63.
16. **Πίνακας 3.15:** Περιγραφικά στατιστικά περιεχομένου σε μέταλλα (mg/Kg ξηρού βάρους) στα ομογενοποιημένα δείγματα του *M. barbatus* και *P. erythrinus*, σ.64.
17. **Πίνακας 3.16:** Σημαντικές επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις στη συσσώρευση Cr για το σύνολο των εξεταζόμενων δειγμάτων (GLM Univariate), σ.65.
18. **Πίνακας 3.17:** Σημαντικές επιδράσεις στη συσσώρευση Cu για το σύνολο των εξεταζόμενων δειγμάτων (GLM Univariate), σ.75.
19. **Πίνακας 3.18:** Σημαντικές αλληλεπιδράσεις στη συσσώρευση Zn για το σύνολο των εξεταζόμενων δειγμάτων (GLM Univariate), σ.76.
20. **Πίνακας 3.19:** Σημαντικές επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις στη συσσώρευση Cd για το σύνολο των εξεταζόμενων δειγμάτων (GLM Univariate), σ.81.
21. **Πίνακας 3.20:** Σημαντικές επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις στη συσσώρευση Cr για το σύνολο των δειγμάτων 'υπόλειμμα ιχθύος' (GLM Univariate), σ.84.
22. **Πίνακας 3.21:** Σημαντικές επιδράσεις στη συσσώρευση Cu για το σύνολο των δειγμάτων 'υπόλειμμα ιχθύος' (GLM Univariate), σ.86.
23. **Πίνακας 3.22:** Σημαντικές επιδράσεις στη συσσώρευση Cd για το σύνολο των δειγμάτων 'υπόλειμμα ιχθύος' (GLM Univariate), σ.87.
24. **Πίνακας 3.23:** Σημαντικές επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις στη συσσώρευση Cr για το σύνολο των δειγμάτων μυϊκού ιστού (GLM Univariate), σ.90.
25. **Πίνακας 3.24:** Σημαντικές επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις στη συσσώρευση Cd για το σύνολο των δειγμάτων μυϊκού ιστού (GLM Univariate), σ.92.

26. **Πίνακας 3.25:** Σημαντικές επιδράσεις στη συσσώρευση Cr για τα δείγματα 'υπόλειμμα ιχθύος' του *M. barbatus* (GLM Univariate), σ.95.
27. **Πίνακας 3.26:** Σημαντικές επιδράσεις στη συσσώρευση Cr για τα δείγματα 'υπόλειμμα ιχθύος' του *P. erythrinus* (GLM Univariate), σ.110.
28. **Πίνακας 3.27:** Σημαντικές επιδράσεις στη συσσώρευση Zn για τα δείγματα 'υπόλειμμα ιχθύος' του *P. erythrinus* (GLM Univariate), σ.120.
29. **Πίνακας 3.28:** Σημαντικές επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις στη συσσώρευση Zn για τα δείγματα 'υπόλειμμα ιχθύος' του *P. erythrinus* (GLM Univariate), σ.124.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

1. **Σχήμα 3.1:** Κατά μήκος σύνθεση (σε cm) του *M. barbatus* για το σύνολο των δειγματοληψιών ανά μήνα. σ.48.
2. **Σχήμα 3.2:** Κατά μήκος σύνθεση (σε cm) του *P. erythrinus* για το σύνολο των δειγματοληψιών ανά μήνα. σ.49.
3. **Σχήμα 3.3:** Γοναδοσωματικός δείκτης ανά μήνα για τα *M. barbatus* και *P. erythrinus* (M.O., SE: τυπικό σφάλμα), σ.55.
4. **Σχήμα 3.4:** Ηπατοσωματικός δείκτης ανά μήνα για τα *M. barbatus* και *P. erythrinus* (M.O., SE), σ.56.
5. **Σχήμα 3.5:** Συντελεστής ευρωστίας ανά μήνα για τα *M. barbatus* και *P. erythrinus* (M.O., SE), σ.56.
6. **Σχήμα 3.6:** Διαφοροποίηση περιεχομένου σε Cr ανάμεσα στα μελετηθέντα είδη (MB: *M. barbatus*, PE: *P. erythrinus*, SE: τυπικό σφάλμα), σ.59.
7. **Σχήμα 3.7:** Διαφοροποίηση περιεχομένου σε Cu ανάμεσα στα μελετηθέντα είδη (MB: *M. barbatus*, PE: *P. erythrinus*, SE), σ.60.
8. **Σχήμα 3.8:** Διαφοροποίηση περιεχομένου σε Zn ανάμεσα στα μελετηθέντα είδη (MB: *M. barbatus*, PE: *P. erythrinus*, SE), σ.61.
9. **Σχήμα 3.9:** Διαφοροποίηση περιεχομένου σε Cd ανάμεσα στα μελετηθέντα είδη (MB: *M. barbatus*, PE: *P. erythrinus*, SE), σ.62.
10. **Σχήμα 3.10:** Διάγραμμα αλληλεπίδρασης εποχής και είδους για το Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) για το σύνολο των δειγμάτων, σ.66.
11. **Σχήμα 3.11 (α):** Διάγραμμα αλληλεπίδρασης είδους, δείγματος και κατηγορίας μεγέθους για το Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) για το σύνολο των δειγμάτων, σ.67.
12. **Σχήμα 3.11 (β):** Διάγραμμα αλληλεπίδρασης είδους, δείγματος και κατηγορίας μεγέθους για το Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) για το σύνολο των δειγμάτων, σ.68.
13. **Σχήμα 3.12 (α):** Διάγραμμα αλληλεπίδρασης είδους, δείγματος και φύλου για το Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) για το σύνολο των δειγμάτων, σ.70.
14. **Σχήμα 3.12 (β):** Διάγραμμα αλληλεπίδρασης είδους, δείγματος και φύλου για το Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) για το σύνολο των δειγμάτων, σ.71.
15. **Σχήμα 3.13:** Διάγραμμα αλληλεπίδρασης φύλου, δείγματος και κατηγορίας μεγέθους για το Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) για το σύνολο των δειγμάτων, σ.72.
16. **Σχήμα 3.14:** Διάγραμμα αλληλεπίδρασης κατηγορίας μεγέθους, δείγματος και φύλου για το Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) για το σύνολο των δειγμάτων, σ.73.
17. **Σχήμα 3.15:** Διάγραμμα αλληλεπίδρασης είδους και δείγματος για τον Zn (mg/Kg ξηρού βάρους) για το σύνολο των δειγμάτων, σ.77.
18. **Σχήμα 3.16:** Διάγραμμα αλληλεπίδρασης δείγματος και μήνα δειγματοληψίας για τον Zn (mg/Kg ξηρού βάρους) για το σύνολο των δειγμάτων, σ.78.

19. **Σχήμα 3.17:** Διάγραμμα αλληλεπίδρασης δείγματος και σταδίου ωριμότητας για τον Zn (mg/Kg ξηρού βάρους) για το σύνολο των δειγμάτων, σ.79.
20. **Σχήμα 3.18:** Διάγραμμα αλληλεπίδρασης δείγματος και μήνα δειγματοληψίας για το Cd (mg/Kg ξηρού βάρους) για το σύνολο των δειγμάτων, σ.81.
21. **Σχήμα 3.19:** Διάγραμμα αλληλεπίδρασης σταδίου ωριμότητας και μήνα δειγματοληψίας για το Cd (mg/Kg ξηρού βάρους) για το σύνολο των δειγμάτων, σ.82.
22. **Σχήμα 3.20:** Διάγραμμα αλληλεπίδρασης είδους και εποχής για το Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) για το σύνολο των δειγμάτων ‘υπόλειμμα ιχθύος’, σ.85.
23. **Σχήμα 3.21:** Περιεχόμενο σε Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) ατόμων και των δύο ειδών ανά περιοχή δειγματοληψίας (M.O., SE), σ.88.
24. **Σχήμα 3.22:** Περιεχόμενο σε Cu (mg/Kg ξηρού βάρους) ατόμων και των δύο ειδών ανά περιοχή δειγματοληψίας (M.O., SE), σ.89.
25. **Σχήμα 3.23:** Διάγραμμα αλληλεπίδρασης είδους και κατηγορίας μεγέθους για το Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) για το σύνολο των δειγμάτων μυϊκού ιστού, σ.91.
26. **Σχήμα 3.24:** Διάγραμμα αλληλεπίδρασης είδους και κατηγορίας μεγέθους για το Cd (mg/Kg ξηρού βάρους) για το σύνολο των δειγμάτων μυϊκού ιστού, σ.93.
27. **Σχήμα 3.25:** Περιεχόμενο σε Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) ατόμων του *M. barbatus* ανά μήνα δειγματοληψίας (M.O., SE), σ.95.
28. **Σχήμα 3.26:** Περιεχόμενο σε Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) ανά μηνιαία δειγματοληψία, στα μικρά, μεσαίου μεγέθους και μεγάλα συλλεχθέντα άτομα του *M. barbatus* (M.O., SE), σ.96.
29. **Σχήμα 3.27:** Διάγραμμα συσχέτισης εποχής – φύλου για το Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) για τα άτομα του *M. barbatus*, σ.97.
30. **Σχήμα 3.28:** Περιεχόμενο σε Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) ατόμων του *M. barbatus* ανά στάδιο ωριμότητας (M.O., SE), σ.98.
31. **Σχήμα 3.29:** Περιεχόμενο σε Cu (mg/Kg ξηρού βάρους) ατόμων του *M. barbatus* ανά μήνα δειγματοληψίας (M.O., SE), σ.99.
32. **Σχήμα 3.30:** Περιεχόμενο σε Cu (mg/Kg ξηρού βάρους) ανά μηνιαία δειγματοληψία, στα μικρά, μεσαίου μεγέθους και μεγάλα συλλεχθέντα άτομα του *M. barbatus* (M.O., SE), σ.101.
33. **Σχήμα 3.31:** Διάγραμμα συσχέτισης εποχής – φύλου για το Cu (mg/Kg ξηρού βάρους) για τα άτομα του *M. barbatus*, σ.102.
34. **Σχήμα 3.32:** Περιεχόμενο σε Cu (mg/Kg ξηρού βάρους) ατόμων του *M. barbatus* ανά στάδιο ωριμότητας (M.O., SE), σ.103.
35. **Σχήμα 3.33:** Περιεχόμενο σε Zn (mg/Kg ξηρού βάρους) ατόμων του *M. barbatus* ανά μήνα δειγματοληψίας (M.O., SE), σ.104.
36. **Σχήμα 3.34:** Περιεχόμενο σε Zn (mg/Kg ξηρού βάρους) ανά μηνιαία δειγματοληψία, στα μικρά, μεσαίου μεγέθους και μεγάλα συλλεχθέντα άτομα του *M. barbatus* (M.O., SE), σ.105.
37. **Σχήμα 3.35:** Διάγραμμα συσχέτισης εποχής – φύλου για το Zn (mg/Kg ξηρού βάρους) για τα άτομα του *M. barbatus*, σ.106.
38. **Σχήμα 3.36:** Περιεχόμενο σε Zn (mg/Kg ξηρού βάρους) ατόμων του *M. barbatus* ανά στάδιο ωριμότητας (M.O., SE), σ.107.
39. **Σχήμα 3.37:** Περιεχόμενο σε Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) ατόμων του *P. erythrinus* ανά μήνα δειγματοληψίας (M.O., SE), σ.111.
40. **Εικόνα 3.38:** Περιεχόμενο σε Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) ανά μήνα δειγματοληψίας, στα μικρά, μεσαίου μεγέθους και μεγάλα συλλεχθέντα άτομα του *P. erythrinus* (M.O., SE), σ.112.
41. **Σχήμα 3.39:** Διάγραμμα συσχέτισης εποχής – φύλου για το Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) για τα άτομα του *P. erythrinus*, σ.113.
42. **Σχήμα 3.40:** Περιεχόμενο σε Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) του *P. erythrinus* ανά στάδιο ωριμότητας (M.O., SE), σ.114.

43. **Σχήμα 3.41:** Περιεχόμενο σε Cu (mg/Kg ξηρού βάρους) ατόμων του *P. erythrinus* ανά μήνα δειγματοληψίας (M.O., SE), σ.116.
44. **Σχήμα 3.42:** Περιεχόμενο σε Cu (mg/Kg ξηρού βάρους) ανά μηνιαία δειγματοληψία, στα μικρά, μεσαίου μεγέθους και μεγάλα συλλεχθέντα άτομα του *P. erythrinus* (M.O., SE), σ.117.
45. **Σχήμα 3.43:** Διάγραμμα συσχέτισης εποχής – φύλου για το Cu (mg/Kg ξηρού βάρους) για τα άτομα του *P. erythrinus*, σ.118.
46. **Σχήμα 3.44:** Περιεχόμενο σε Cu (mg/Kg ξηρού βάρους) ατόμων του *P. erythrinus* ανά στάδιο ωριμότητας (M.O., SE), σ.119.
47. **Σχήμα 3.45:** Περιεχόμενο σε Zn (mg/Kg ξηρού βάρους) ατόμων του *P. erythrinus* ανά μήνα δειγματοληψίας (M.O., SE), σ.120.
48. **Σχήμα 3.46:** Περιεχόμενο σε Zn (mg/Kg ξηρού βάρους) ανά μηνιαία δειγματοληψία, στα μικρά, μεσαίου μεγέθους και μεγάλα συλλεχθέντα άτομα του *P. erythrinus* (M.O., SE), σ.121.
49. **Σχήμα 3.47:** Διάγραμμα συσχέτισης εποχής – φύλου για τον Zn (mg/Kg ξηρού βάρους) για τα άτομα του *P. erythrinus*, σ.122.
50. **Σχήμα 3.48:** Περιεχόμενο σε Zn (mg/Kg ξηρού βάρους) ατόμων του *P. erythrinus* ανά στάδιο ωριμότητας (M.O., SE), σ.123.
51. **Σχήμα 3.49:** Περιεχόμενο σε Cd (mg/Kg ξηρού βάρους) ατόμων του *P. erythrinus* ανά στάδιο ωριμότητας (M.O., SE), σ.125.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

1. **Εικόνα 1.1** Το είδος *Mullus barbatus* (FAO, Bauchot 1987), σ.16.
2. **Εικόνα 1.2** Το είδος *Pagellus erythrinus* (FAO, Bauchot 1987), σ.17.
3. **Εικόνα 1.3** Παγασητικός Κόλπος (Google earth, Πρόσβαση: 29-3-2016), σ.20.
4. **Εικόνα 1.4** Επιδράσεις που δέχεται η περιοχή (Google, Πρόσβαση: 29-4-2018), σ.21.
5. **Εικόνα 2.1:** Περιοχές δειγματοληψίας στον Παγασητικό Κόλπο (Πιν. 2.1), σ.26.
6. **Εικόνα 2.2:** Το καΐκι με το οποίο πραγματοποιήθηκαν οι δειγματοληψίες, σ.28.
7. **Εικόνα 2.3:** Ένα μικρό μέρος των δειγμάτων της παρούσας έρευνας, σ.29.
8. **Εικόνα 2.4:** Το σύστημα υγρής χώνευσης στις εγκαταστάσεις του Τμήματος, σ.33.
9. **Εικόνα 2.4:** Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (Perkin Elmer, AAnalyst 400 Atomic Absorption Spectrometer, USA) στις εγκαταστάσεις του Τμήματος, σ.35.
10. **Εικόνα 2.5:** Σύστημα του οργάνου της ατομικής φασματομετρίας με την τεχνική της φλόγας (AAnalyst400, User's Guide), σ.38.
11. **Εικόνα 2.6:** Σύστημα του οργάνου της ατομικής φασματομετρίας με την τεχνική του φούρνου γραφίτη (AAHGA, User's Guide), σ.39.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ - ΣΥΜΒΟΛΩΝ

Cr: Χρώμιο
 Cu: Χαλκός
 Zn: Ψευδάργυρος

Cd: Κάδμιο
 W: Ολικό βάρος
 Wg: Βάρος γονάδων
 Wl: Βάρος ήπατος
 WWet: Φρέσκο βάρος
 WDry: Ξηρό βάρος
 TL: Ολικό μήκος
 K: Συντελεστής ευρωστίας
 GSI: Γοναδοσωματικός δείκτης
 HSI: Ηπατοσωματικός δείκτης
 EPA 3052: Τυποποιημένη διαδικασία σύμφωνα με την Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος – US Environmental Protection Agency
 AAS: Atomic Absorption Spectrometry - Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης
 FAAS: Flame Atomic Absorption Spectrometry - Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης με την τεχνική της φλόγας
 GFAAS: Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry - Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης με την Τεχνική του Φούρνου Γραφίτη
 MAK: Μέγιστη Ασφαλής Κατανάλωση
 MAHK: Μέγιστη Ασφαλής Ημερήσια Κατανάλωση
 MSC: Maximum Safe Consumption
 ΧΑ: Η μέση τιμή του περιεχομένου του εκάστοτε εξεταζόμενου μετάλλου
 W_{ind}: Το ανθρώπινο σωματικό βάρος
 JLA: Αντιπροσωπεύει είτε το Προσωρινό Μέγιστο Ανεκτό Όριο Ημερήσιας Πρόσληψης, είτε το Προσωρινό Μέγιστο Ανεκτό Όριο Εβδομαδιαίας Πρόσληψης
 ΚΕΕΠΤ: Κοινής Επιτροπή Εμπειρογνομόνων περί Προσθέτων των Τροφίμων
 ΠΜΑΟΠ: Προσωρινό Μέγιστο Ανεκτό Όριο Πρόσληψης
 ΠΜΑΟΗΠ: Προσωρινό Μέγιστο Ανεκτό Όριο Ημερήσιας Πρόσληψης
 ANOVA: One-way analysis of variance - Ανάλυση Διακύμανσης προς έναν παράγοντα
 GLM Univariate: Ανάλυση διακύμανσης προς δύο ή περισσότερους παράγοντες
 IBR: Biomarker Response Index - Δείκτης Απόκρισης Βιοδείκτη
 PMTDI: Provisional Maximum Tolerable Daily Intake
 PTWI: Provisional Tolerable Weekly Intake
 MSDC: Maximum Safe Daily Consumption
 N: Αριθμός δειγμάτων (ή και ατόμων ενός δείγματος αναλόγως που αναφέρεται)
 M.O.: Μέσος όρος
 SD: Τυπική απόκλιση
 SE: Τυπικό σφάλμα
 ξ.β.: Ξηρού βάρους
 d.w: Dry weight
 Σεπ: Σεπτέμβριος
 Οκτ.: Οκτώβριος
 Νοέμ.: Νοέμβριος
 Δεκ.: Δεκέμβριος
 Ιαν.: Ιανουάριος
 Φεβ.: Φεβρουάριος
 Μάρ.: Μάρτιος
 Απρ.: Απρίλιος
 Μάι.: Μάιος
 Ιούν.: Ιούνιος
 Ιούλ.: Ιούλιος
 Αύγ.: Αύγουστος

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενικά

Τις τελευταίες δεκαετίες η επίδραση του ανθρώπου στα θαλάσσια οικοσυστήματα αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα ζητήματα για το περιβάλλον (Rozic *et al.* 2012), καθώς παρατηρείται αύξηση του πληθυσμού των παραθαλάσσιων πόλεων με αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη έκθεση των υδάτινων οικοσυστημάτων σε κινδύνους (Idris *et al.* 2007). Οι βιομηχανικές και γεωργικές δραστηριότητες, οι αστικές ενασχολήσεις, ο τουρισμός, οι ψυχαγωγικές δραστηριότητες είναι μόνο κάποιες από τις επιδράσεις που δέχεται το περιβάλλον από τον άνθρωπο (Lee & Olsen 1985, Nixon *et al.* 1986, Bachtiar *et al.* 1996, De Gregori *et al.* 1996, Black 2001, Constanzo *et al.* 2001, Yun-Ru *et al.* 2017).

Η αύξηση των ρύπων και των προϊόντων που παράγονται από τη διάσπασή τους επηρεάζει τα θαλάσσια συστήματα και τους υδρόβιους οργανισμούς. Οι ρύποι μπορούν να επηρεάσουν έναν οργανισμό ποικιλοτρόπως, καθώς η επίδραση εξαρτάται από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του ρύπου, αλλά και του νερού στο οποίο εισέρχεται, όπως επίσης και από τη βιολογική κοινότητα του θαλάσσιου συστήματος που επηρεάζει (Abel 2002). Σε κάποιες περιπτώσεις οι ρύποι (π.χ. εντομοκτόνα, ζιζανιοκτόνα) μπορούν να εξαλείψουν ακόμη και κάποια είδη σε περίπτωση που δεν μπορέσουν να ξεπεράσουν την τοξική επίδραση (Abel 2002).

Τα βαρέα μέταλλα στα υδάτινα οικοσυστήματα είναι ένας σημαντικός ρύπος (Jaric *et al.* 2011, Khallaf *et al.* 2018), εξαιτίας της μεγάλης διεισδυτικής τους ικανότητας, της συσσώρευσης και της βιομεγέθυνσής τους στην τροφική αλυσίδα (Olojo *et al.* 2005, Erdogrul & Erbilir 2007, Jaric *et al.* 2011, Pazi *et al.* 2017, Jiang *et*

al. 2018). Παράλληλα μπορούν να επηρεάσουν τον άνθρωπο μέσω της κατανάλωσης των ιχθύων, καθώς αποτελούν γεύμα με μεγάλη διατροφική αξία γι' αυτόν (Keskin *et al.* 2007, Yipel *et al.* 2016, Mol *et al.* 2017). Οι ιχθείς υφίστανται τις επιβλαβείς επιδράσεις από τα βαρέα μέταλλα και χρησιμοποιούνται στην παρακολούθηση των υδάτινων οικοσυστημάτων (Al – Yousuf & El – Shahawi 1999, Farkas *et al.* 2002, Osman *et al.* 2012).

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον για τον προσδιορισμό των βαρέων μετάλλων στους ιχθείς, εξαιτίας της αυξημένης κατανάλωσής τους από τον άνθρωπο (Nabavi *et al.* 2012, Kaya & Turkoglu 2017). Όλα τα μέταλλα μπορούν να καταστούν επιβλαβή για τους οργανισμούς αν βρεθούν πάνω από ορισμένες συγκεντρώσεις, ακόμη και αν είναι χρήσιμα για τις βιολογικές λειτουργίες των ίδιων των οργανισμών (Μπόμπορη 1996, Kuzmina & Ushakova 2007, Zhong *et al.* 2018). Μέταλλα όπως ο χαλκός (Cu) και ο ψευδάργυρος (Zn) είναι θεμελιώδη για την ύπαρξη της ζωής καθώς είναι στοιχειώδη για τα βιολογικά συστήματα των οργανισμών, ενώ μέταλλα όπως το κάδμιο (Cd) δεν έχουν καμία βιολογική λειτουργία (Squadrone *et al.* 2013, Korkmaz *et al.* 2017) και είναι τοξικά (Palmer & Rand 1977). Οι οργανισμοί προσλαμβάνουν τα μέταλλα από το νερό, τα ιζήματα και την τροφή (Łuczyńska *et al.* 2018, Yi *et al.* 2017, Afonso *et al.* 2018). Σε μεγάλες συγκεντρώσεις μπορούν να έχουν αρνητικές συνέπειες για τους οργανισμούς (Jonsson 2000).

1.2 Βαρέα μέταλλα και είσοδός τους στα υδάτινα οικοσυστήματα

Σχεδόν όλα τα μέταλλα βρίσκονται ελεύθερα στη φύση. Η παρουσία των βαρέων μετάλλων στα εδάφη οφείλεται, σύμφωνα με τους Kabata-Pendias &

Bruemmer (1991), στα μητρικά πετρώματα και στις δραστηριότητες ανθρωπογενούς προελεύσεως. Οι βιογεωχημικοί κύκλοι τροφοδοτούν τα ιζήματα του θαλάσσιου περιβάλλοντος με νέες εισόδους, μέσω βιοτικών και αβιοτικών διαδικασιών (Garett 2000).

Ως βαρέα μέταλλα ονομάζονται τα μέταλλα που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από $5,0 \text{ gr/cm}^3$ (Forstner & Whitman 1983, Αλούπη 1999, Ζωτιάδης 2004, Μουστάκης 2005) ή ατομικό βάρος μεγαλύτερο του 20 που είναι το ατομικό βάρος του ασβεστίου (Ca) (Mason 1991, Αλούπη 1999, Ζωτιάδης 2004, Μουστάκης 2005).

Τα βαρέα μέταλλα προσλαμβάνονται στο θαλάσσιο περιβάλλον μέσω της διάβρωσης που προκαλείται από τα κύματα, μέσω της μεταφοράς από τα ποτάμια, από τη δραστηριότητα των υποθαλάσσιων ηφαιστείων και τις διεργασίες που συντελούνται στα ιζήματα, από τον άνεμο με τη μεταφορά σωματιδίων (Bryan 1976, Γαβριήλ 2002, Miri *et al.* 2017, Pal & Maiti 2018), μέσω της απόπλυσης των εδαφών των χώρων υγειονομικής ταφής, αλλά και της ναυτιλίας (Doong *et al.* 2008, Alhas *et al.* 2009, Marcovecchio *et al.* 2010). Το μεγαλύτερο ποσοστό των μετάλλων ανθρωπογενούς προελεύσεως που προσλαμβάνονται στο θαλάσσιο περιβάλλον, τα ιζήματα και τους οργανισμούς, σχετίζονται με τις μεταλλευτικές δραστηριότητες στις βιομηχανίες, με τα αστικά λύματα, με τις εκπομπές αερίων των αυτοκινήτων (Forstner 1980, Salomons & Gerritse 1981, Bubb & Lester 1991), με τις ενασχολήσεις στα λιμάνια, αλλά και με τις λανθασμένες ενέργειες στις υδατοκαλλιέργειες, όπως η μη σωστή χρήση ουσιών για τον έλεγχο της βιοεπίστρωσης (antifouling) (BurrIDGE *et al.* 1999, Marcovecchio 2004, Dalman *et al.* 2006).

1.3 Τοξικότητα

Η μεταφορά των βαρέων μετάλλων στην τροφική αλυσίδα μπορεί να γίνει μέσα στο ίδιο τροφικό επίπεδο, αλλά και μεταξύ διαφορετικών τροφικών επιπέδων (Jara-Martini *et al.* 2009). Το φαινόμενο της αύξησης των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων από τα κατώτερα προς τα ανώτερα επίπεδα της τροφικής αλυσίδας ονομάζεται **βιομεγέθυνση** (Μπόμπορη 1996, Barron 2002). Η βιομεγέθυνση αποτελεί τον συνδυασμό τόσο της **βιοσυγκέντρωσης**, όσο και της **βιοσυσσώρευσης** (Macek *et al.* 1979). Η **βιοσυγκέντρωση** είναι η πρόσληψη βαρέων μετάλλων μόνο μέσω του νερού (Spacie *et al.*, 2003), ενώ η **βιοσυσσώρευση** αφορά την πρόσληψη βαρέων μετάλλων από τους οργανισμούς με οποιονδήποτε τρόπο, είτε άμεσα, με την πρόσληψη αυτών μέσω του ιζήματος ή του νερού, είτε έμμεσα, με την τροφή (Μπόμπορη 1996, Barron 2002, Spacie *et al.* 2003).

Η χρόνια έκθεση σε βαρέα μέταλλα είναι πιθανό να επιδράσει στη βιοποικιλότητα, την πυκνότητα και τη βιομάζα των οργανισμών ενός υδάτινου οικοσυστήματος (Greig *et al.* 2010, Bachouche *et al.* 2017, Khallaf *et al.* 2018). Οι οργανισμοί είναι δείκτες ρύπανσης ενός υδάτινου οικοσυστήματος καθώς μπορούν να δώσουν σημαντική πληροφορία για την ύπαρξη ρύπων στο υπό εξέταση οικοσύστημα (Rashed 2001, Has-Schon *et al.* 2006, Sunlu 2006, Alibabic *et al.* 2007). Συσσωρεύουν μόνο τις βιολογικά διαθέσιμες μορφές των ρύπων (Marcovecchio 2004) και αντανakλούν προηγούμενη ή παρούσα έκθεσή των οργανισμών σε αυτού του είδους τους ρύπους (Yilmaz 2003, Henry *et al.* 2004). Οι υδρόβιοι οργανισμοί δίνουν χρήσιμα συμπεράσματα μέσω του χρόνου παραμονής τους για τον τρόπο με τον οποίο μεταφέρονται τα βαρέα μέταλλα από τα κατώτερα στα ανώτερα στρώματα της

τροφικής αλυσίδας (Μπόμπορη 1996, Marcovecchio 2004). Η εξέταση των ιστών και των οργάνων επιτρέπει τη μεγαλύτερη κατανόηση της διασποράς των μετάλλων στους ιχθείς (Catsiki & Strogyloudi 1999). Οι βενθικοί οργανισμοί (ιδιαίτερος οι ιζηματοφάγοι), που ζουν κυρίως μέσα στο ίζημα και ο κύκλος της ζωής τους, ή ένα μέρος αυτού, είναι μέσα ή πάνω από τα ιζήματα, εκτίθενται τόσο στη διαλυτή φάση (υδάτινη στήλη και υπόγεια νερά), όσο και στους ρύπους που περιέχονται στο ίζημα (Dallinger *et al.* 1987, Καλαντζή 2013, Korkmaz *et al.* 2017, Khallaf *et al.* 2018).

Οι μελέτες για τη βιοσυσσώρευση των βαρέων μετάλλων στους ιχθείς είναι σημαντικές για δύο λόγους: **α)** προκειμένου να προσδιοριστούν οι συγκεντρώσεις των ρύπων στους ίδιους τους οργανισμούς, τα όρια ανοχής αυτών και η επίδρασή τους στα διάφορα είδη και **β)** προκειμένου να εξακριβωθεί η χωρική και χρονική κατανομή των βαρέων μετάλλων, αλλά και η διαφοροποίηση της τάσης συγκέντρωσής τους ανάμεσα στα είδη, αλλά και οι διαδικασίες μεταφοράς τους μέσα στην τροφική αλυσίδα (Asuquo *et al.* 2004).

Το χρώμιο (**Cr**) καλύπτει το 0,01% του φλοιού της γης (Emsley 2001, Reid 2012). Χρησιμοποιείται στην παραγωγή μεταλλευτικών προϊόντων (Μεγαδούκα 2016), στη βιομηχανία χάλυβα, σε ανεμογεννήτριες, φούρνους, μαχαιροπίρουνα, διακοσμητικά (Phillip 1988), σε ηλεκτρικές εφαρμογές, στο θαλάσσιο εξοπλισμό, την αυτοκινητοβιομηχανία και τα αεροσκάφη (Nriagu 1988), αλλά και ως συντηρητικό ξυλείας (Μπόμπορη 1996).

Ο χαλκός (**Cu**) υπάρχει στο φλοιό της γης, επομένως βρίσκεται στα επιφανειακά νερά. Χρησιμοποιείται σε μεταλλευτικές δραστηριότητες, στη βιομηχανία δέρματος, στον ηλεκτρικό εξοπλισμό (Patterson *et al.* 1998), στις ουσίες για τον έλεγχο της

βιοεπίστρωσης, στα λιπάσματα, ενώ υπάρχει στα αέρια που εκλύονται από τη καύση των ορυκτών καυσίμων και στα δημοτικά απόβλητα (Grossel 2012).

Ο ψευδάργυρος (**Zn**) είναι το 23ο πιο άφθονο στοιχείο στο φλοιό της Γης (USGS 2010a, Naito *et al.* 2010). Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις Zn παρατηρούνται σε περιοχές με αστικά απόβλητα και βιομηχανικές δραστηριότητες (Tsushima *et al.* 2010), σε μεγάλο όγκο λυμάτων από το βιολογικό καθαρισμό και στις απορροές στους δρόμους, ενώ σημαντικές είναι και οι περιεκτικότητες σε Zn των γεωργικών αποβλήτων (Dean *et al.* 2007, Naito *et al.* 2010). Η κύρια χρήση του Zn είναι ως προστατευτική επίστρωση του σιδήρου και του χάλυβα (Μεγαδούκα 2016). Τέλος, ο Zn χρησιμοποιείται στα ελαστικά και τα φρένα των αυτοκινήτων (Legret & Pagotto 2006, Hogstrand 2012).

Η ποσότητα του καδμίου (**Cd**) στη γεώσφαιρα είναι γενικά χαμηλή καθώς οι συγκεντρώσεις του στο γλυκό νερό δεν υπερβαίνουν τα 0,5 µg/L, ενώ στο θαλασσινό νερό είναι ακόμη χαμηλότερες και είναι κοντά στα 0,002 µg/L (Pan *et al.* 2010, McGeer *et al.* 2012). Υψηλές ποσότητες μπορούν να εμφανιστούν στα θαλάσσια ιζηματογενή πετρώματα (Thorton 1995, McGeer *et al.* 2012). Το Cd βρίσκει εφαρμογή σε μπαταρίες, σε βαφικές ύλες, ως σταθεροποιητής, σε υφάσματα (ICA 2000, Panagapko 2007, Μεγαδούκα 2016), σε φωτοβολταϊκά και σε επιμεταλλώσεις, δηλαδή σε εφαρμογές που απαιτείται αντοχή στη διάβρωση (ICA 2000).

1.3.1 Τοξικότητα βαρέων μετάλλων

Η βιοδιαθεσιμότητα και η τοξικότητα των μετάλλων εξαρτάται από την κατάσταση που βρίσκονται στο περιβάλλον. Ο χημικός τύπος των μετάλλων μπορεί να

επηρεαστεί σημαντικά από την ποιότητα του νερού, ειδικά από το pH, και τη σκληρότητά του (Borgmann 1983).

Ειδικότερα, η τοξικότητα των μετάλλων εξαρτάται από (Campell *et al.* 1988, Ζωτιάδης 2004, Miri *et al.* 2017, Gruszecka-Kosowska *et al.* 2018): α) τη μορφή του μετάλλου, δηλαδή αν για παράδειγμα είναι σε ανόργανη ή οργανική μορφή, αν είναι ελεύθερο ιόν ή αν βρίσκεται ως σύμπλοκο στα ιζήματα, β) το είδος του ιόντος του μετάλλου και το κατά πόσο αυτό έχει την τάση να δημιουργεί σύμπλοκα με άλλα μέταλλα ή όχι, γ) τη θερμοκρασία, την αλατότητα, το pH, τη σκληρότητα του νερού και το φως, που είναι κάποιοι από τους παράγοντες που επηρεάζουν τη φυσιολογία των οργανισμών, δ) το είδος, την ηλικία, το φύλο, τον αναπαραγωγικό κύκλο, τη διατροφή, τον κύκλο ζωής, τη θέση που βρίσκεται στην τροφική αλυσίδα, αλλά και τις ιδιαιτερότητες κάθε είδους και κάθε ατόμου ξεχωριστά, όπως επίσης και ε) το είδος της επίδρασης του μετάλλου (οξεία ή χρόνια και διαφορές που παρουσιάζουν μεταξύ τους).

Η βλάβη που μπορεί να προκληθεί από τα μέταλλα σε έναν οργανισμό είναι αποτέλεσμα τόσο της δόσης, όσο και της διάρκειας της έκθεσής του σε αυτά, ενώ σημαντικοί είναι οι βιομετασχηματισμοί σε κυτταρικό επίπεδο και οι μεταβολίτες (Βαλαβανίδης 2008). Ο μεταβολισμός και ο βιομετασχηματισμός είναι οι βιοχημικές διεργασίες που εκτελεί ένας οργανισμός για να μετατρέψει τις τοξικές ουσίες σε υδατοδιαλυτές ή σε μεταβολίτες, προκειμένου να απεκκριθούν ευκολότερα (Φλαμπούρη 2015). Ο Cu είναι σημαντικό μέταλλο για τη λειτουργία των μεταβολικών ενζύμων (Authman *et al.* 2015). Τα ένζυμα είναι υπεύθυνα για το βιομετασχηματισμό της τοξικής ουσίας που βρίσκεται σε έναν οργανισμό, ενώ ο βιομετασχηματισμός της σχετίζεται με τη δόση, αλλά και τη συσσώρευση των μεταβολιτών της στα όργανα και τους ιστούς (Φλαμπούρη 2015).

Ο Βαλαβανίδης (2008) αναφέρει ότι εισέρχεται στον οργανισμό και εκεί λαμβάνουν χώρα η τοξικοκινητική διεργασία (απορρόφηση, διάχυση, κατανομή, αποθήκευση, μεταβολισμός, αποτοξίνωση, βιομετασχηματισμοί, συσσώρευση, απέκκριση) και στη συνέχεια η τοξικοδυναμική διεργασία (τοπικά αποτελέσματα, τοπική ενεργοποίηση, τοπική απενεργοποίηση, κυτταροπροστατευτικοί μηχανισμοί, επιδιορθωτικοί μηχανισμοί, βλάβες σε ιστούς και όργανα). Ουσιαστικά η πορεία που ακολουθεί η χημική ουσία στον οργανισμό είναι η παρακάτω: Δόση της τοξικής ουσίας → Τοξική ουσία, Μεταβολισμός και συσσώρευση σε όργανο – στόχο → Τοξικό αποτέλεσμα (Βαλαβανίδης 2008). Η πλειοψηφία των χημικών ενώσεων είναι υδρόφοβες, επομένως συγκεντρώνονται κατά κύριο λόγο στους λιπαρούς ιστούς των οργανισμών, όπου και διαλύονται, ενώ εξαιτίας της αργής μεταφοράς τους μέσω των μεμβρανών χρειάζονται περισσότερο χρόνο για να μεταβολιστούν και να απεκκριθούν από έναν οργανισμό (Βαλαβανίδης 2008).

Όταν ένας οργανισμός εκτίθεται σε χαμηλά επίπεδα ρύπανσης, τότε υπάρχει αύξηση της πρωτεϊνικής σύνθεσης προκειμένου να αντιμετωπίσει την καταπόνηση που υφίσταται, επομένως παράγει πρωτεΐνες που είναι υπεύθυνες για την αντιμετώπιση των επιπτώσεων της καταπόνησης, όπως πρωτεΐνες που σχετίζονται με το στρες, μεταλλοθειονίνες (MTs), αντιοξειδωτικά ένζυμα και ένζυμα βιομετασχηματισμού (Tsangaris *et al.* 2010). Οι μεταλλοθειονίνες, που είναι χαμηλού μοριακού βάρους με υψηλή περιεκτικότητα σε κυστεΐνη, μπορούν να δεσμεύσουν μέταλλα, όπως για παράδειγμα το Cd, μειώνοντας την τοξικότητά τους (Larsen & Perkins 2001), αλλά και ιόντα Zn και Cu στο μεταβολισμό των οποίων συμμετέχουν (Μαγκαφά, 1995). Η λειτουργία των μεταλλοθειονινών περιλαμβάνει τον ενδοκυτταρικό μεταβολισμό, την αποθήκευση και την αποτοξίνωση των μετάλλων, ενώ έχουν αντιοξειδωτική δράση,

αλλά εμπλέκονται και στη λειτουργία του ανοσοβιολογικού συστήματος, όπως και στην προστασία των κυττάρων (Κοντάνα 2011).

Τα διαλυμένα μεταλλικά ιόντα μπορούν να βρεθούν στα φυσικά νερά ως ενυδατωμένα, περιβαλλόμενα από μόρια νερού, ως σύμπλοκα με ανόργανα ιόντα και ως σύμπλοκα με οργανικούς υποκαταστάτες, όπως είναι για παράδειγμα τα χουμικά οξέα και τα αμινοξέα. Τα ελεύθερα διαλυμένα ιόντα ή τα διαλυτά σύμπλοκα είναι περισσότερο διαθέσιμα στους οργανισμούς. Σε άλλες περιπτώσεις αδέσμευτα μεταλλικά ιόντα είναι ελεύθερα να δεσμευτούν με συγκεκριμένα ιόντα ή μόρια σχηματίζοντας αδιάλυτα σύμπλοκα. Τα αδιάλυτα σύμπλοκα αποτίθενται στα ιζήματα του πυθμένα και γίνονται λιγότερο διαθέσιμα στους οργανισμούς (Atchison 1987).

Στα παράκτια ιζήματα τα μέταλλα κρίνονται ως γεωχημικά αδρανή σε ζητήματα ρύπανσης και βιοσυσσώρευσης, εξαιτίας της ανθεκτικότητας που παρουσιάζουν στην αποσάθρωση, ενώ συνδέονται στα ιζήματα όπως παρακάτω (Forstner & Whitman 1983, Tessier & Cambell 1991, Ζωτιάδης 2004): α) βρίσκονται εντός του κρυσταλλικού πλέγματος και συμμετέχουν ως κύρια στοιχεία ή ιχνοστοιχεία σε πυριτικά ή άλλα βαρέα ορυκτά των ιζημάτων, όπως είναι για παράδειγμα ο μαγνητίτης και ο χρωμίτης, β) είναι προσροφημένα σε λεπτόκοκκα υλικά ιζημάτων με μεγάλη ενεργή επιφάνεια, όπως είναι για παράδειγμα τα αργιλικά, που έχουν τη δυνατότητα να προσροφούν κατιόντα μετάλλων από το νερό μέσω της ιοντοανταλλαγής, γ) μέσω μηχανισμών συγκαθίζησης καταβυθίζονται με υδροξείδια σιδήρου ή μαγγανίου και ανθρακικά σε οξυγονωμένα συστήματα (Lee 1975) και δ) βρίσκονται ενωμένα με σουλφίδια στα ιζήματα, ως υπολείμματα κλαστικών κόκκων και προϊόντων διαγένεσης, με τον σιδηροπυρίτη (FeS_2) να είναι η πιο άφθονη μορφή.

Η επαναδιαλυτοποίηση μετάλλων από τις διάφορες φάσεις των ιζημάτων είναι πιθανό να ενέχει κινδύνους για τα θαλάσσια οικοσυστήματα. Συνήθως η αποδέσμευση αυτή των βαρέων μετάλλων από τα ιζήματα σχετίζεται με τις χημικές μεταβολές του νερού, όπως για παράδειγμα την αύξηση της αλατότητας και της θερμοκρασίας ή τη μείωση του pH (Saulnier & Mucci 2000, Cantwell *et al.* 2002), κάτι που εντείνεται από τις φυσικές διεργασίες, όπως είναι η δράση των κυμάτων, οι παλίρροιες, τα ρεύματα που ως αποτέλεσμα έχουν την επαναιώρηση του ιζήματος (Burgess & Scott 1992, Eggleton & Thomas 2004). Ως επακόλουθο είναι ο μετασχηματισμός των ρύπων σε μια πιο βιοδιαθέσιμη και τοξική μορφή (Zhuang *et al.* 1994, Sturm *et al.* 2002). Ως σημαντικότεροι από τους προαναφερθέντες παράγοντες επίδρασης στην κατανομή των μετάλλων στο ίζημα θεωρούνται το pH, το δυναμικό οξειδοαναγωγής (Kersten & Forstner 1991, Δαμικούκα 2011), όπως και το διαλυτό οργανικό υλικό (Peng *et al.* 2009, Δαμικούκα 2011).

Τα μέταλλα μπορούν να δράσουν με συνέργεια (συνεργιστική δράση μετάλλων), δηλαδή ο συνδυασμός τους και οι ενώσεις που σχηματίζουν να έχουν μεγαλύτερη τοξικότητα από την περίπτωση κατά την οποία θα δρούσε μόνο του το μέταλλο στο περιβαλλοντικό μέσο (Connell & Miller 1986, Βλαχώνης 1997, Ali & Khan 2018). Σε άλλες περιπτώσεις δρουν ανταγωνιστικά, κάτι που συμβαίνει όταν η δράση τους περιορίζεται από την ύπαρξη ενός άλλου μετάλλου στο περιβάλλον ή ακόμη μπορεί να μην υπάρχει καμία αλληλεπίδραση μεταξύ τους (Ting & Teo 1994, Φυτιάνος 1996, Eggleton & Thomas 2004).

Η επίδραση των βαρέων μετάλλων στα υδάτινα οικοσυστήματα αντιμετωπίζεται από τους μηχανισμούς επιδιόρθωσης των βιολογικών συστημάτων των ίδιων των οργανισμών (Mzimela *et al.* 2003). Η πλειοψηφία των υδρόβιων οργανισμών

προσλαμβάνει τα βαρέα μέταλλα μέσω του νερού και της τροφής, είτε πρόκειται για ίζημα, είτε για άλλους οργανισμούς (Bordajandi *et al.* 2003, Παρασκευοπούλου 2009). Τα βαρέα μέταλλα προσλαμβάνονται από τους ιχθείς μέσω του επιθηλίου των βραγχίων, μέσω του δέρματος, αλλά και του πεπτικού συστήματος μέσω της τροφής (Burger *et al.* 2002, Authman *et al.* 2015).

Η τοξικότητα των μετάλλων στους ιχθείς μπορεί να έχει άμεσες επιδράσεις στην αναπαραγωγή και στην ανάπτυξη (Bervoets & Blust 2003, Bachouche *et al.* 2017), μέχρι και την ολική εξάλειψη πληθυσμών (Stebbing 1985, Alhas *et al.* 2009, Greig *et al.* 2010, Bachouche *et al.* 2017). Υπάρχουν όμως και οι έμμεσες επιδράσεις που σχετίζονται με τη δραστηριότητα των ιχθύων (π.χ. υπερδραστηριότητα). Στα ρυπασμένα περιβάλλοντα επηρεάζεται ο προσανατολισμός τους, αλλά και η αντίληψή τους, μειώνονται οι αντιστάσεις τους απέναντι στους θηρευτές τους, καθώς και οι αντοχές τους (Atchison *et al.* 1987). Η οσφρητική ικανότητα των ιχθύων επηρεάζεται με συνέπεια τη δυσκολία στην ανεύρεση τροφής (Sullivan *et al.* 1978), αλλά ακόμα και τη δυσκολία επιστροφής στον τόπο αναπαραγωγής στους μεταναστευτικούς πληθυσμούς (Brett 1964, Pane *et al.* 2004a,b).

Ένα από τα όργανα των ιχθύων τα οποία έρχονται σε άμεση επαφή, πρώτα, με τα βαρέα μέταλλα και είναι ένα από τα όργανα που υφίστανται και τη μεγαλύτερη επίδραση είναι τα βράγχια (Mauceri *et al.* 2005, Pandey *et al.* 2008, Alm-Eldeen *et al.* 2018), που είναι υπεύθυνα για την αναπνοή και την ωσμορύθμιση, αλλά και το συκώτι, που είναι το κύριο όργανο αποτοξίνωσης και αποθήκευσης των μετάλλων (Yilmaz 2003, Alm-Eldeen *et al.* 2018). Τα νεφρά, είναι υπεύθυνα για την ωσμορύθμιση, για τη σύνθεση της κορτιζόλης και την εξάλειψη των αποβλήτων (Larsen & Perkins 2001),

οπότε επηρεάζονται σημαντικά, αλλά και το δέρμα που έρχεται σε άμεση επαφή με τα βαρέα μέταλλα που υπάρχουν στο νερό (McKim & Lien 2001).

1.4 Τροφικές σχέσεις ιχθύων

Παράγοντες που μπορούν να επιδράσουν στη συγκέντρωση των μετάλλων στους οργανισμούς είναι η διατροφή (π.χ. φυτοπλαγκτονοφάγο, ζωοπλαγκτονοφάγο ή παμφάγο), καθώς η τροφή είναι από τις σημαντικότερες εισόδους των βαρέων μετάλλων στους οργανισμούς (Amudsen *et al.* 1997), αλλά και το μέσο που διαβιεί κάθε είδος (π.χ. ίζημα) (Ali & Khan 2018). Σημαντικό ρόλο έχουν η κινητικότητα και η βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο οικοσύστημα που ρυπαίνουν, το χρονικό διάστημα παραμονής τους σε αυτό και η τοξικότητά τους (Riter 1995).

Πολλοί είναι οι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την τοξικοκινητική των μετάλλων. Για παράδειγμα, η τοξικοκινητική του Cd σχετίζεται με την ηλικία και το είδος των ιχθύων, το φύλο τους, τη διατροφή, τις εποχικές και ετήσιες μεταβολές, τη γεωγραφική μεταβλητότητα (Amudsen *et al.* 1997, Burger *et al.* 2003a, Burger 2008, Biswas *et al.* 2012), αλλά και με φυσικούς παράγοντες όπως η θερμοκρασία (Gaspic *et al.* 2002, Bervoets & Blust 2003, Saei-Dekhordi & Fallah 2011).

Άτομα ιχθύων σε πρώιμη ηλικία μπορεί να είναι πιο επιρρεπή, σε σχέση με μεγαλύτερα άτομα, ως αποδέκτες μεγαλύτερων συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων (Rakocovic *et al.* 2018). Αυτό μπορεί να οφείλεται είτε στο μεγαλύτερο μεταβολικό ρυθμό των νεαρότερων ατόμων, είτε στο πόσο κοντά είναι στις εστίες ρύπανσης (Storelli & Marcotrigiano 1999, Pierce *et al.* 2008, Galitsopoulou *et al.* 2012). Υπάρχουν έρευνες όπου έχει παρατηρηθεί ότι μετά από κάποια ηλικία υπάρχει μια

σταθεροποίηση στις συγκεντρώσεις των μετάλλων σε κάποια είδη ιχθύων (π.χ. *Noemacheilus barbatulus* L.) ανά περίπτωση (Douben 1989, Galitsopoulou *et al.* 2009). Στα βενθικά είδη ιχθύων συχνά υπάρχει μία τάση συσσώρευσης μεγαλύτερων συγκεντρώσεων, λόγω της σχέσης τους με τα ιζήματα, αν και αυτό δεν είναι απόλυτο (Kljakovic Gaspic *et al.* 2002, Saei-Dehkordi *et al.* 2010).

Ένας οργανισμός επιδεικνύει ανοχή και προσαρμογή αποβάλλοντας ορισμένη ποσότητα μετάλλων (Wang 2002). Η ποσότητα της τροφής, η ποιότητά της, τα θρεπτικά της συστατικά και η περιεκτικότητά της σε βαρέα μέταλλα (Nott & Nicolaidou 1994, Wallace & Lopez 1997) είναι που διαφοροποιούν την αντίδραση κάθε είδους ιχθύων στα βαρέα μέταλλα. Η επίδραση των βαρέων μετάλλων μπορεί να οδηγήσει σε έλλειψη ευαίσθητων ειδών (Roch *et al.* 1985), με αποτέλεσμα την αύξηση του πληθυσμού περισσότερων ανεκτικών ειδών (Lang & Lang-Dobler 1979). Οι θηρευτές εξαναγκάζονται να τρέφονται όλο και περισσότερο με ορισμένα ή ακόμη και με ένα μόνο είδος, που είναι ιδιαίτερα ανεκτικό στα βαρέα μέταλλα (Dallinger & Kautzky 1985). Η ανοχή στα βαρέα μέταλλα σχετίζεται με το κατά πόσο οι οργανισμοί μπορούν να τα αποβάλλουν ή ακόμη και να αποκλείσουν την είσοδό τους σε αυτούς (Dallinger *et al.* 1987).

1.5 Επίδρασεις βαρέων μετάλλων στον άνθρωπο

Οι αυξημένες συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στους υδρόβιους οργανισμούς μπορούν να θέσουν τη δημόσια υγεία σε κίνδυνο. Τα βαρέα μέταλλα έχουν την ικανότητα να προκαλέσουν στον άνθρωπο μορφολογικές δυσμορφίες, νευροφυσιολογικές διαταραχές, μεταλλάξεις, τερατογενέσεις, καρκινογενέσεις (Bubb &

Lester 1991, Idris *et al.* 2007, Vejrup *et al.* 2018), αλλά και εγκεφαλικές διαταραχές (Παπαδημητρίου 2005, Hamida *et al.* 2018).

Ο Cu αποτελεί ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα ουσιώδους συστατικού αρκετών ενζύμων, αλλά και της σύνθεσης της αιμοσφαιρίνης (Sivaperumal *et al.* 2007), που σχετίζεται με το **σύνδρομο Menkes** (πολυδυστροφία). Το σύνδρομο αυτό έχει άμεση σχέση με την ομοιοστασία και κάποιες δυσλειτουργίες ή θανάτους στην πρώιμη νηπιακή ηλικία (Kaler 1998, Lutsenko *et al.* 2007, Grosell 2012), ενώ ευθύνεται και για άλλες γενετικές ανωμαλίες (Παπαδημητρίου 2005). Επίσης, σχετίζεται με τη γλουταθειόνη (GSH) του ανθρώπινου οργανισμού, δηλαδή το σημαντικότερο αντιοξειδωτικό του ανθρώπου (Banci *et al.* 2010a), ενώ προκαλεί αλλεργικές δερματίτιδες (Παπαδημητρίου 2005).

Το Cr μπορεί να επηρεάσει τη λειτουργία των κυττάρων (Knoll & Fromm 1960), ενώ σχετίζεται και με την αύξηση των επιπέδων καρκίνου στους πνεύμονες (Andrew *et al.* 2003, Reid 2012). Επιδρά στις αιματολογικές παραμέτρους, αλλά και στην αναστολή της απορρόφησης του σιδήρου (Fe) και του Cu από το στομάχι (Stefanidou *et al.* 2006, Hogstrand 2012), ενώ προκαλεί παραμορφώσεις του εμβρύου (Hogstrand 2012).

Πρόσφατες έρευνες παρουσίασαν σύνδεση του Cd με τον καρκίνο του προστάτη και του μαστού (Pan *et al.* 2010, McGeer *et al.* 2012). Επηρεάζει πληθώρα οργάνων, όπως τα νεφρά, την καρδιά και τους πνεύμονες (Houston 2007, Kaya *et al.* 2017), το σκελετικό και αναπαραγωγικό σύστημα, τον εγκέφαλο, αλλά ακόμα και το κεντρικό νευρικό σύστημα του ανθρώπου (ATSDR 2003b). Επιπρόσθετα, είναι ικανό να προκαλέσει πνευμονοπάθειες, εμφύσημα, νεφρικές, καρδιαγγειακές και μυοσκελετικές

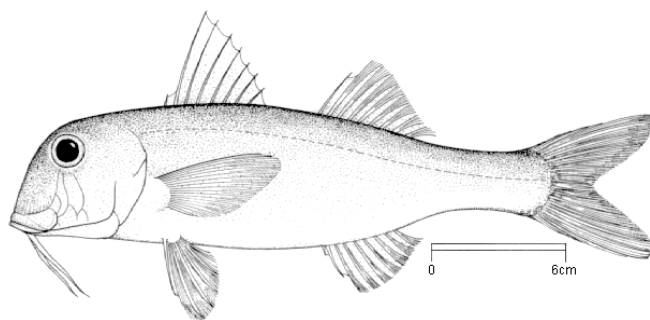
βλάβες (Castro-Gonzalez & Mendez-Armenta 2008), ενώ αναφέρονται αυξημένες συγκεντρώσεις στα νεφρά και στους μύες (ATDSR 2003).

Η Ανάλυση Κινδύνου των αποτελεσμάτων σε ενδεχόμενη ανθρώπινη κατανάλωση και ο υπολογισμός της Μέγιστης Ασφαλούς Κατανάλωσης για τους καταναλωτές είναι απαραίτητες ενέργειες, διότι οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στους ιχθείς είναι μία πηγή πιθανού κινδύνου για τον άνθρωπο (Cambell 1994, Akoto *et al.* 2014, Yabanli & Alparslan 2015, Afonso *et al.* 2018). Για την πλειοψηφία των ανθρώπων η κύρια οδός εισόδου των βαρέων μετάλλων στον οργανισμό τους είναι η διατροφή, σε σημείο μάλιστα που συγκρινόμενη με άλλες οδούς εισόδου (όπως για παράδειγμα μέσω της αναπνοής και της δερματικής επαφής) των συγκεκριμένων ρύπων να υπερβαίνει το 90% (Loutfy *et al.* 2006, Saha & Zaman 2013).

1.6 Είδη που ελέγχθηκαν

Στην παρούσα μελέτη εξετάστηκαν δύο είδη. Το πρώτο είδος που εξετάστηκε ήταν η κουτσομούρα *Mullus barbatus* (Linnaeus, 1758) (Εικ. 1.1), το οποίο είναι βιοδείκτης (Lionetto *et al.* 2001, Pavlovic *et al.* 2010). Η απόκριση του βιοδείκτη αντανακλά την ευαισθησία που επιδεικνύει το οικοσύστημα που εξετάζεται στις επιβαρύνσεις που δέχεται (Adams & Rowland 2002). Η κουτσομούρα είναι βενθικό είδος και απαντάται στη Μεσόγειο Θάλασσα (Golani *et al.* 2006), στα Βρετανικά Νησιά, στη Σκανδιναβία, στο Ντακάρ, στη Σενεγάλη, στα Κανάρια Νησιά, στη Μαύρη Θάλασσα και στις Αζόρες (Hureau 1986). Έχει ιδιαίτερη προτίμηση στους αμμόδεις και ιλύώδεις πυθμένες (Hureau 1986). Βρίσκεται συνήθως σε βάθη 50-300 m (Mytilineou *et al.* 2005) και σε υποτροπικές περιοχές στα 100-300 m (Ben-Tuvia 1990,

Muus & Nielsen 1999). Τα νεαρά άτομα προτιμούν ρηχότερους πυθμένες, όπου η ποικιλία των τροφικών ειδών είναι μεγαλύτερη (Karakasis & Eleutheriou 1997).



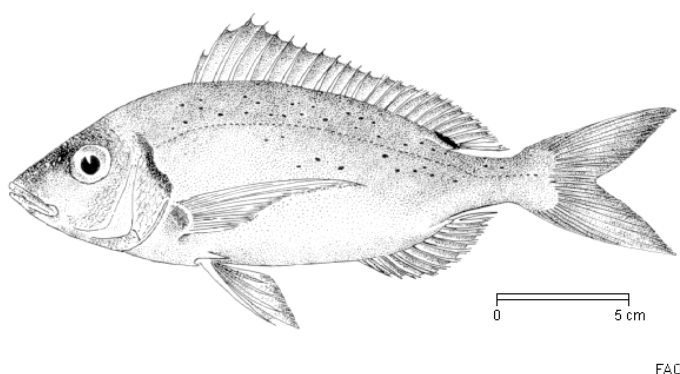
FAO

Εικόνα 1.1: Το είδος *Mullus barbatus* (FAO, Bauchot 1987).

Το είδος καταναλώνει, δεκάποδα και μικρά καρκινοειδή (δεκάποδα όπως τα είδη *Processa nouveli* και *Alpheus glaber*, αμφίποδα όπως τα *Phtisica marina* και *Westwoodilla*) και πολύχαιτους (όπως τα *Micronephrys maryae*, *Protodorvillea kefersteini* και *Tharyx heterochaeta*), αλλά και μαλάκια, μυσιδώδη, εχινόδερμα και μικρά ψάρια (Machias & Labropoulou 2002, Bachouche *et al.*, 2017). Θηρευτές του στην Ελλάδα αποτελούν είδη όπως τα *Serranus cabrilla*, *Saurida undosquamis* και *Pagrus pagrus* (Vasilopoulou & Papaconstantinou 1993). Η πρώτη γεννητική ωριμότητα εμφανίζεται στο μήκος των 10,3 cm (Stergiou *et al.* 1991). Στον Παγασητικό κόλπο έχει καταγραφεί γεννητική ωρίμανση σε άτομα των 10,5 cm (Stergiou *et al.* 1997).

Το δεύτερο είδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν το λυθρίνι *Pagellus erythrinus* (Linnaeus, 1758) (Εικ. 1.2). Το *P. erythrinus* απαντάται στις θαλάσσιες περιοχές της Νορβηγίας και από τη Μεσόγειο Θάλασσα μέχρι και τη Γουινέα-Μπισσάου (Sanches 1991), συμπεριλαμβανομένου του Πράσινου Ακρωτηρίου, της Μαδέρα και των

Καναρίων Νήσων. Το λυθρίνι ανήκει στα βενθοπελαγικά είδη και κυρίως προτιμά πυθμένες βραχώδεις, αμμώδεις, με βότσαλο ή άργιλο, αλλά και βάθη που ποικίλλουν από 30 έως 90 m στη Μεσόγειο και μέχρι τα 300 m στον Ατλαντικό Ωκεανό (Bauchot & Hureau 1986, Kucuksezgin *et al.* 2002). Είναι πρωτόγυνο ερμαφρόδιτο (μετά το τρίτο έτος της ηλικίας τους), σε μήκος περίπου στα 15 cm (Bauchot & Hureau 1986).



Εικόνα 1.2 Το είδος *Pagellus erythrinus* (FAO, Bauchot 1987).

Τα άτομα του *P. erythrinus* τρέφονται κυρίως με πολύχαιτους (όπως της οικογένειας Glyceridae), καρκινοειδή (όπως της οικογένειας Natantia και της οικογένειας Annelidae), τελεόστεους, αλλά και λιγότερο με κεφαλόποδα, εχινόδερμα, γαστερόποδα και δίθυρα (Κουσουλάκη 2007). Τα μικρότερα άτομα προτιμούν κατά κύριο λόγο να τρέφονται με πολύχαιτους, ενώ τα μεγαλύτερα άτομα με γαρίδες και καβούρια (Κουσουλάκη 2007). Κατά τη διάρκεια του χειμώνα και της άνοιξης προτιμούν να τρέφονται με πολύχαιτους, με καρκινοειδή το καλοκαίρι και με εχινόδερμα το φθινόπωρο (Κουσουλάκη 2007). Στον ελληνικό χώρο έχουν βρεθεί περίπου 82 βενθικοί οργανισμοί που αποτελούν μέρος της διατροφής του είδους (Caragitsou & Papaconstantinou 1985). Οι διαφοροποιήσεις που παρουσιάζονται στο

δισαιτολόγιο οφείλονται στο μεγαλύτερο βάθος που μετακινείται καθώς μεγαλώνει (Caragitsou & Papaconstantinou 1988).

Τα είδη που μελετήθηκαν έχουν σημαντική εμπορική αξία (FAO 1973, Ε.Π.ΑΛ. 2007-2013, FAO 2010). Αποτελούν αλιευμένα είδη της μηχανότρατας, της οποίας η αλιευτική παραγωγή αντιστοιχεί περίπου σε κάτι λιγότερο από το μισό της συνολικής αλιευτικής παραγωγής (Fao 2008, Σκαρβέλης και συν. 2009). Η κουτσομούρα και τα σπαροειδή αποτελούν μεγάλο μέρος του αλιεύματος της Μεσογείου (Papaconstantinou & Farrugio 2000). Η κουτσομούρα αναφέρεται ως ένα από τα σημαντικότερα αλιεύματα της Μεσογείου (FAO 2010, Cicek 2015), ενώ το λυθρίνι αποτελεί σημαντικό είδος για τις υδατοκαλλιέργειες (Mihelakakis *et al.* 2001).

1.7 Η περιοχή της Μεσογείου και οι έρευνες στον ελληνικό χώρο

Η Μεσόγειος είναι μια ημίκλειστη βαθιά θάλασσα με ιδιαίτερα γεωγραφικά χαρακτηριστικά (UNEP 1989, Βλαχώνης 1997). Τα νερά της Μεσογείου ανανεώνονται κατά μέσο όρο κάθε 80 – 90 χρόνια, ενώ τα νερά της επηρεάζονται τόσο από τους ανέμους που πνέουν στην περιοχή, όσο και από τα νερά των ποταμών, όπως επίσης και από την ατμοσφαιρική ρύπανση (Μουστακής 2005). Για την καλύτερη εκτίμηση της κατάστασης της Μεσογείου από το 1975 μέχρι τώρα το Μεσογειακό Πρόγραμμα ή Mediterranean Pollution Monitoring and Research Programme (MED POL), δηλαδή το Μεσογειακό Πρόγραμμα για τη Ρύπανση – Συστηματική Παρακολούθηση και Έρευνα της Μεσογείου, βρίσκεται σε εφαρμογή από 22 χώρες (UNEP).

Πολλές είναι οι έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι στιγμής στη Μεσόγειο Θάλασσα τόσο στην υδάτινη στήλη (π.χ. Roth & Hornung 1977, Alonso

Castillo *et al.* 2013, Chatzinikolaou *et al.*, 2018), όσο και στα ιζήματα (π.χ. Buccolieri *et al.* 2006, Jiltar *et al.* 2015), αλλά και στους οργανισμούς (π.χ. Miramand *et al.* 1991, Zyadah & Chouikhi 1999, Kalay & Canli 1999, Kucuksezgin *et al.* 2002, Copat *et al.* 2013, Duran *et al.* 2014, Barone *et al.* 2018, Cammilleri *et al.*, 2018).

Στον ελληνικό χώρο οι περισσότερες έρευνες είχαν ως κύριο στόχο την μελέτη των βαρέων μετάλλων στα θαλάσσια οικοσυστήματα και ειδικότερα στο νερό (π.χ. Κουτσούκος & Αβραμίδου-Καλλίτση 1986, Grimanis 1989, Christophoridis *et al.* 2009), στο ίζημα (Voutsinou – Taliadouri & Satsmadjis 1980, Papatheodorou & Alexandropoulou 1996, Friligos *et al.* 1998, Σκόρδας και συν. 2009, Skordas *et al.* 2015, Βουτσίνου – Ταλιαδούρη και συν. 2017) και στους οργανισμούς (π.χ. Μπόμπορη 1996, Βλαχώνης 1997, Tsangaris *et al.* 2010, Tsangaris *et al.* 2013), αλλά και στα εσωτερικά νερά, όπως στα ποτάμια οικοσυστήματα (π.χ. Scoullou *et al.* 1996, Dassenakis *et al.* 1997) και στα λιμναία οικοσυστήματα (π.χ. Papagiannis *et al.* 2004, Bobori & Economidis 2008, Hahladakis *et al.* 2013). Επίσης, έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί σε ιζήματα και οργανισμούς στις υδατοκαλλιέργειες (π.χ. Kalantzi *et al.* 2013, Farmaki *et al.* 2014, Nikolaou *et al.* 2014, Castritsi – Catharios *et al.* 2015), ενώ έχουν γίνει και μελέτες στο εργαστήριο που σχετίζονται με την τοξικότητα των βαρέων μετάλλων στους υδρόβιους οργανισμούς (π.χ. Παπαθανασίου 1987).

1.8 Παγασητικός Κόλπος

Ο Παγασητικός κόλπος (Εικ. 1.3) είναι ένας ημίκλειστος κόλπος στο βορειοδυτικό Αιγαίο. Έχει μέσο βάθος 69 m, με το βαθύτερο σημείο του τα 108 m. Η

επιφάνειά του είναι 520 km^2 και ο όγκος του φτάνει στα 36 Km^3 (Theodorou *et al.* 1997, Πετυχάκης και συν. 2004, Petihakis *et al.* 2005).

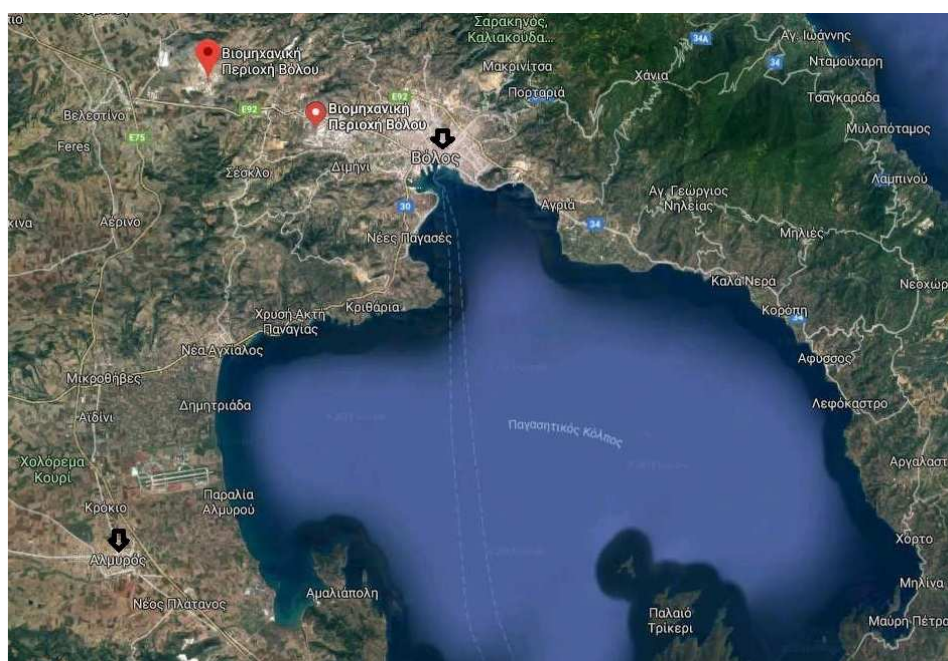


Εικόνα 1.3 Παγασητικός Κόλπος (Google earth, Πρόσβαση: 29-3-2016).

Η περιοχή χαρακτηρίζεται από αύξηση του πληθυσμού της πόλης του Βόλου και των γύρω περιοχών, βιομηχανοποίηση και έντονη γεωργία, με αποτέλεσμα την επίδραση στα παράκτια και υπό-παράκτια οικοσυστήματα, διότι δέχονται μεγάλες ποσότητες από αστικές, βιομηχανικές και αγροτικές εκροές (Petihakis *et al.* 2005). Ο Παγασητικός κόλπος δέχεται τις επιδράσεις τόσο της βιομηχανικής περιοχής (Α΄ και Β΄ Βιομηχανική Περιοχή Βόλου - ΒΙ.ΠΕ.), όσο της πόλης του Βόλου και του λιμανιού της (Petihakis *et al.* 2012), όπως επίσης της περιοχής του Αλμυρού με τη βιομηχανική, αγροτική και κτηνοτροφική δραστηριότητα (Petihakis *et al.* 2005), αλλά και του λιμανιού της Αμαλιάπολης (Εικ. 1.4). Η βιομηχανική ζώνη του Βόλου περιλαμβάνει

εργοστάσια επεξεργασίας μετάλλου, δραστηριότητες που σχετίζονται με την παραγωγή και τη συσκευασία τροφίμων, μονάδες επεξεργασίας ξύλου, καθώς και μια μονάδα επεξεργασίας τσιμέντου (Tsangaris *et al.* 2013), ενώ παράλληλα υπάρχουν πολλά διυλιστήρια ελαιολάδου (Petihakis *et al.* 2005). Το οικοσύστημα του Παγασητικού κόλπου συνδέεται με το σύστημα της λίμνης Κάρλας (Petihakis *et al.* 2005).

Η βιομηχανική δραστηριότητα στην περιοχή σχετίζεται άμεσα με τα μέταλλα που εξετάστηκαν, ενώ παράλληλα είναι μέταλλα που υπάρχουν στο υπόστρωμά της (Tsangaris *et al.* 2013). Επιπρόσθετα, δισθενή μέταλλα όπως ο Zn και ο Cu δεσμεύονται από τις μεταλλοθειονίνες των οργανισμών, οι οποίες συμμετέχουν στον μεταβολισμό τους (Μαγκαφά 1995), ενώ δεσμεύουν ενδοκυτταρικά και τη μεγαλύτερη ποσότητα του Cd (Larsen & Perkins 2001).



Εικόνα 1.4 Επιδράσεις που δέχεται η περιοχή (Google, Πρόσβαση: 29-4-2018).

Το μικροκλίμα του κόλπου ακολουθεί τα γενικά χαρακτηριστικά της λεκάνης της Μεσογείου με δύο βασικές ομάδες ανέμων: ανέμους που πνέουν κάθε χρόνο από τον Ιούλιο μέχρι το Σεπτέμβριο με βορειοδυτική κατεύθυνση και νότιους ζεστούς και ξηρούς ανέμους (Petihakis *et al.* 2005). Κατά κύριο λόγο οι άνεμοι χαρακτηρίζονται αδύναμοι με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός θερμοκλινούς, όπου η μέση θερμοκρασία ετησίως είναι 16,5°C και με μέγιστη θερμοκρασία τον Ιούλιο (31°C) και ελάχιστη τον Ιανουάριο (11 °C) (Petihakis *et al.* 2005).

Η ταχύτητα των ρευμάτων είναι σχετικά χαμηλή (<40cm/s), κάτι το οποίο είναι αναμενόμενο με τους αδύναμους ανέμους που πνέουν στην περιοχή, καθώς οι άνεμοι είναι η κύρια αιτία δημιουργίας ρευμάτων (Petihakis *et al.* 2005). Στον εξωτερικό κόλπο η κίνηση των επιφανειακών και υπο – επιφανειακών στρωμάτων επηρεάζεται από τους ανέμους, από την ανταλλαγή υδάτινων μαζών μεταξύ του κόλπου και του Αιγαίου, αλλά και του Βόρειου Ευβοϊκού, ενώ η δυναμική συμπεριφορά του εσωτερικού κόλπου εξαρτάται σημαντικά από τον άνεμο που πνέει στην περιοχή (Petihakis *et al.* 2005). Υπάρχει μια αρνητική περιδίνηση (αντικυκλωνική κυκλοφορία) στην ανατολική πλευρά του Παγασητικού και μια θετική περιδίνηση (κυκλωνική κυκλοφορία) στην κεντρική – δυτική πλευρά του κόλπου (Petihakis *et al.* 2005).

Κατά την περίοδο του χειμώνα η στήλη του νερού είναι ομογενοποιημένη και δημιουργεί ένα εποχιακό θερμοκλινές (επίσης αλοκλινές και πυκνοκλινές) σε βάθη 20-40m (Petihakis *et al.* 2005, Petihakis *et al.* 2012 part I). Τον υπόλοιπο χρόνο εμφανίζονται δύο στρώματα με διαφορές στην αλατότητα και την πυκνότητα (Petihakis *et al.* 2005). Αυτό συμβαίνει κατά κύριο λόγο την περίοδο του καλοκαιριού και την είσοδο θερμότερων νερών από το Αιγαίο. Τα δύο στρώματα μπορούν να γίνουν εμφανή καθ' όλη τη διάρκεια του έτους (Βουτσινού – Ταλιαδούρη και συν. 1985). Ειδικότερα,

τον Αύγουστο η στήλη του νερού χωρίζεται σε τρία στρώματα: το επιφανειακό στρώμα (0-20m) με υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλή αλατότητα, ένα ενδιάμεσο στρώμα (20-50m) όπου υπάρχει απότομη αύξηση της αλατότητας και πτώση της θερμοκρασίας και ένα τρίτο βαθύ στρώμα (>50m) με λιγότερο ή περισσότερο σταθερά χαρακτηριστικά (Petihakis *et al.* 2005). Η θερμοκρασία και η αλατότητα ακολουθεί το πρότυπο ενός παράκτιου οικοσυστήματος. Η θερμοκρασία αυξάνεται μεταξύ Μαΐου και Σεπτεμβρίου και δημιουργείται ένα θερμοκλινές, όπως και ένα αλοκλινές (Kormas *et al.* 2014). Τα επιφανειακά νερά είναι καλά οξυγονωμένα και οι τιμές της αλατότητας είναι χαμηλότερες σε σχέση με τα βαθύτερα σημεία του κόλπου, ενώ δείχνουν είσοδο φρέσκου νερού στη δυτική πλευρά, από την περιοχή του Πηλίου και του Αλμυρού, σε αντίθεση με τα επιφανειακά νερά στην ανατολική πλευρά και το διάυλο του Τρίκερι (Petihakis *et al.* 2005, Petihakis *et al.* 2012 part I).

Ο Παγασητικός κόλπος παρά τις ανθρωπογενείς επιδράσεις είναι ένα μεσο – ολιγοτροφικό σύστημα (Kormas *et al.* 2014). Με βάση τα φυσικοχημικά του χαρακτηριστικά ο Παγασητικός κόλπος χωρίζεται σε τρία μέρη: τον εσωτερικό κόλπο που είναι ένα μεσοτροφικό σύστημα με ευτροφικές κρίσεις (άνθιση φυτοπλαγκτού), το ανώτερο κεντρικό – εξωτερικό τμήμα που είναι ολιγοτροφικό και το κατώτερο κεντρικό – εξωτερικό τμήμα του οποίου η παραγωγή εξαρτάται από το θερμοκλινές (Petihakis *et al.* 2005).

Στην περιοχή του Παγασητικού κόλπου έχουν πραγματοποιηθεί έρευνες μόνο για άλλα είδη, όπως για παράδειγμα στο βιοδείκτη *Mytilus galloprovincialis* με τιμές Cu, 3,8 μg/g ξηρού βάρους και Zn, 81 μg/g ξ.β. (Tsangaris *et al.* 2011). Ενδεικτικά ακόμη, οι Nikolaou *et al.* (2014) ανέφεραν τιμές Cu, 3,04-23,08 mg/Kg ξ.β. και Zn, 17,18-65,20 mg/Kg ξ.β., στην τσιπούρα του Παγασητικού κόλπου και στο λαβράκι Cu,

7,46-64,30 mg/Kg ξ.β. και Zn, 21,29-95,44 mg/Kg ξ.β.. Σε δείγματα του επιφανειακού ιζήματος του Παγασητικού κόλπου οι Σκόρδας και συν. (2009) ανέφεραν τιμές Cr, 66-463 ppm, Cu, 10-49 ppm και Zn, 38-132 ppm, ενώ έχουν αναφερθεί αντίστοιχα και τιμές Cr, 267 µg/g, Cu, 41 µg/g και Zn, 124 µg/g (Scoullou 2004, Tsangaris *et al.* 2010). Για το *M. barbatus* οι έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί είναι περισσότερες σε σχέση με το *P. erythrinus*, ενώ στα μέταλλα που εξετάζονται στην παρούσα εργασία εστιάζονται και άλλες έρευνες επομένως υπάρχουν περισσότερα δεδομένα (π.χ. Catsiki & Stroggiyloudi 1999, Tsangaris *et al.*, 2013, Kaya & Turkoglu 2017, Pazi *et al.* 2017).

1.9 Σκοπός της Διδακτορικής διατριβής

Σκοπός της παρούσας Διδακτορικής διατριβής ήταν η κατανόηση της τάσης συσσώρευσης τεσσάρων βαρέων μετάλλων (Cr, Cu, Zn, Cd) των ειδών *M. barbatus* και *P. erythrinus* του Παγασητικού κόλπου, η εξάρτηση των προσδιοριζόμενων συγκεντρώσεων των μετάλλων από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των εξεταζόμενων ατόμων και αν τα μέταλλα που εξετάστηκαν έδειξαν παρόμοιο πρότυπο συσσώρευσης.

Επιμέρους στόχοι της διατριβής ήταν:

- 1) Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των εξεταζόμενων μετάλλων με τη χρήση της Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης η οποία έγινε ανά είδος, δείγμα (βράγχια, μυϊκός ιστός, σπονδυλική στήλη, στο εναπομείναν άτομο, έπειτα από την αφαίρεση μέρους του μυοσκελετικού συστήματος και οργάνων προς εξέταση), μέγεθος σύλληψης, εποχή και μήνα δειγματοληψίας, φύλο, στάδιο ωριμότητας και περιοχή αλίευσης. Παράλληλα, πραγματοποιήθηκε μικρός αριθμός αναλύσεων για

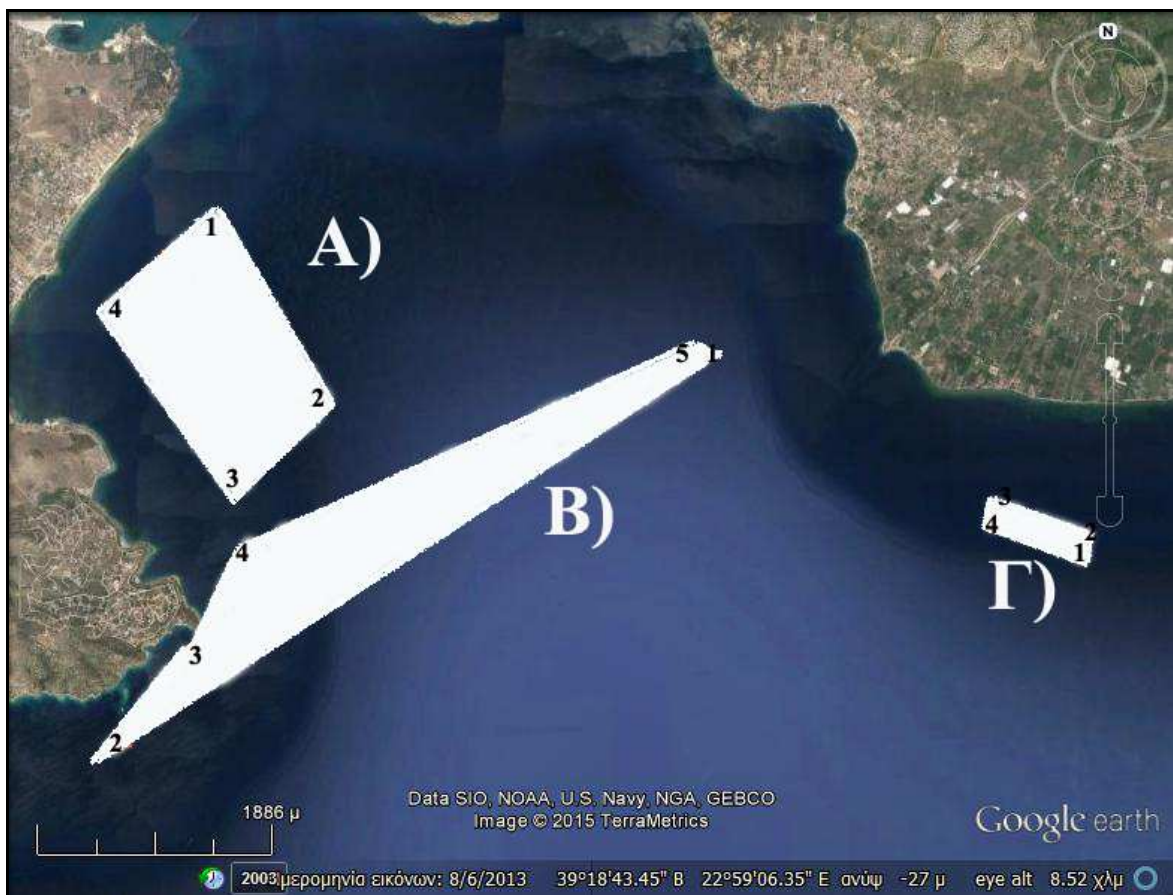
τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων στον εγκέφαλο, τις γονάδες, την καρδιά, το συκώτι και τους σπονδύλους του ουραίου πτερυγίου των δύο ειδών.

- 2) Εξετάστηκε κατά πόσο κάθε παράγοντας (π.χ. είδος, εποχή) επιδρά σημαντικά ή όχι στη συσσώρευση των μετάλλων, αλλά και το αν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους οι παράγοντες αυτοί, δηλαδή αν δρουν ή όχι ανεξάρτητα ο ένας από τον άλλο.
- 3) Ο συσχετισμός των προσδιοριζόμενων συγκεντρώσεων των μετάλλων μεταξύ τους για να διαπιστωθεί αν αλληλεπιδρούν.
- 4) Ελέγχθηκε ποιά είναι η ασφαλής δοσολογία, σύμφωνα με τα διεθνή πρότυπα κατανάλωσης.

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1 Περιοχές δειγματοληψίας

Οι περιοχές δειγματοληψίας (sampling sites) στον Παγασητικό Κόλπο παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.1 και είναι τρεις (Α, Β, Γ). Τα στίγματα των δειγματοληπτικών επιφανειών φαίνονται στον Πίνακα 2.1.



Εικόνα 2.1: Περιοχές δειγματοληψίας στον Παγασητικό Κόλπο (Πιν. 2.1).

Το βάθος των δειγματοληπτικών περιοχών κυμάνθηκε μεταξύ 21 m και 54,25 m (βυθόμετρο Goldstar, FFC-800). Μανωμένα δίχτυα χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια όλων των δειγματοληψιών. Το άνοιγμα ματιού του δικτυού ήταν στα 19-32 mm, ενώ το μήκος τους σε οργιές κυμάνθηκε από 700 μέχρι 2000. Κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών κρατήθηκε ημερολόγιο για τις συνθήκες κατά τις οποίες έλαβε χώρα η δειγματοληψία, ενώ καταγράφηκε το στίγμα του καϊκιού (Πιν. 2.1) ανά μηνιαία δειγματοληψία, σύμφωνα με το Παγκόσμιο Σύστημα Θεσιθεσίας (GPS-Navman Tracker 5430i).

Πίνακας 2.1 Στίγματα του καϊκιού κατά τις ημέρες των δειγματοληψιών.

Περιοχές δειγματοληψίας	Γεωγραφικό πλάτος	Γεωγραφικό μήκος
Περιοχή Α	1) 39 19 49.00 B	22 56 49.00 A
	2) 39 18 58.00 B	22 57 27.00 A
	3) 39 18 37.00 B	22 56 57.00 A
	4) 39 19 23.00 B	22 56 13.00 A
Περιοχή Β	1) 39 19 7.00 B	22 59 45.00 A
	2) 39 19 9.43 B	22 59 40.19 A
	3) 39 17 49.00 B	22 56 42.00 A
	4) 39 18 14.00 B	22 56 59.00 A
	5) 39 17 27.00 B	22 56 23.00 A
Περιοχή Γ	1) 39 18 10.00 B	23 1 55.00 A
	2) 39 18 15.00 B	23 1 58.48 A
	3) 39 18 22.30 B	23 1 28.88 A
	4) 39 18 18.00 B	23 1 25.00 A

Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν στις επιλεγθείσες περιοχές, καθώς εκεί βρίσκονται οι μεγαλύτεροι πληθυσμοί των ειδών που μελετήθηκαν, έπειτα από συζητήσεις που έγιναν με τους παράκτιους αλιείς για το πού υπήρχαν οι οργανισμοί που χρησιμοποιήθηκαν, αλλά και εξαιτίας των επιδράσεων που δέχονται.

2.2 Συλλογή δειγμάτων

Η συλλογή των δειγμάτων έγινε σε **μηνιαία βάση** από το Σεπτέμβριο του 2009 μέχρι και τον Αύγουστο του 2010 στις τρεις περιοχές δειγματοληψίας. Στο μέσο περίπου κάθε μήνα (± 2 ημέρες), συλλέχθηκαν 100 άτομα (50 άτομα από κάθε είδος). Συνολικά συλλέχθηκαν 1200 άτομα, δηλαδή 600 άτομα από κάθε είδος. Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν με επαγγελματικό καΐκι το οποίο αλίευε κυρίως κουτσομούρες (Εικ. 2.2).



Εικόνα 2.2: Το καΐκι με το οποίο πραγματοποιήθηκαν οι δειγματοληψίες.

Ακολουθούσε η διαλογή των ατόμων ώστε στα δείγματα που συλλέγονται να υπάρχουν μικρά, μεσαίου και μεγάλου μεγέθους άτομα. Σε περίπτωση που ο αριθμός των συλλεχθέντων ατόμων ήταν μικρός, τότε όλα τα άτομα κρατούνταν και

ακολουθούσε και δεύτερη ημέρα δειγματοληψίας την επόμενη ή την μεθεπόμενη ημέρα μέχρι τη συμπλήρωση του αριθμού 100 (αυτό συνέβη σε πέντε δειγματοληψίες).

2.3 Επιλογή και προετοιμασία δειγμάτων

Σε κάθε δειγματοληψία τα δείγματα (Εικ. 2.3) τοποθετήθηκαν σε πλαστικές σακούλες και με τη βοήθεια ενός μικρού φορητού ψυγείου μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο. Στη συνέχεια, όλα τα δείγματα κωδικοποιήθηκαν και μετρήθηκε το ολικό βάρος (W, g), το βάρος των γονάδων (Wg), το βάρος από το ήπαρ (Wl) και το ολικό μήκος (TL, cm). Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με ακρίβεια $\pm 0,01$ cm για το μήκος και $\pm 0,01$ g για το βάρος.



Εικόνα 2.3: Ένα μικρό μέρος των δειγμάτων της παρούσας έρευνας.

Ολόκληρα τα βράγχια, 2-5 g μυϊκού ιστού και ένα κομμάτι της σπονδυλικής στήλης προετοιμάστηκαν για περαιτέρω επεξεργασία. Το τμήμα του μυϊκού ιστού που συλλέχθηκε προερχόταν από την περιοχή κάτω από το ραχιαίο πτερύγιο και άνωθεν της πλευρικής γραμμής (Łuczyńska & Brucka-Jastrzebska 2006). Το εναπομείναν άτομο, έπειτα από την ανατομία, προετοιμάστηκε κι αυτό για περαιτέρω ανάλυση (‘υπόλειμμα ιχθύος’).

Το φύλο και η γεννητική ωριμότητα καταγράφηκαν, έπειτα από μακροσκοπική εξέταση των δειγμάτων. Για τα στάδια της γεννητικής ωριμότητας των δύο ειδών χρησιμοποιήθηκε η κλίμακα Nikolskii (1963a). Όλα τα δείγματα διατηρήθηκαν σε καταψύκτη (-20°C). Επιλέχθηκε ικανοποιητικός αριθμός δειγμάτων με βάση τη βιβλιογραφία για περαιτέρω μελέτη.

Υπολογίστηκαν ο συντελεστής ευρωστίας, ο γοναδοσωματικός και ο ηπατοσωματικός δείκτης, όπως επίσης και το ποσοστό υγρασίας των δειγμάτων.

Ο **συντελεστής ευρωστίας (K)**, υπολογίστηκε από τον τύπο $K=W/TL^b \cdot 100$, όπου, W=βάρος ιχθύος (g), TL= ολικό μήκος ιχθύος (cm) και b η σταθερά που εξάγεται από τη σχέση μήκους – βάρους $W=a \cdot TL^b$ για κάθε είδος (Bagenal & Tesch 1978, Bolger & Connolly 1989, Bervoets & Blust 2003).

Ο **γοναδοσωματικός δείκτης (GSI)**, υπολογίστηκε από την εξίσωση $GSI=W_g/W \cdot 100$, όπου, W_g =βάρος γονάδων (g) and W=συνολικό βάρος ιχθύος (g) για κάθε είδος (Lloret *et al.* 2002).

Ο **ηπατοσωματικός δείκτης (HSI)**, υπολογίστηκε από τον τύπο $HSI=W_l/W \cdot 100$, όπου, W_l =βάρος ήπατος (g) and W=συνολικό βάρος ιχθύος (g) για κάθε είδος (Heidinger & Crawford 1977).

Το ποσοστό υγρασίας (%) υπολογίστηκε από τον τύπο $(WWet - WDry)/WWet \cdot 100$, όπου, WWet είναι το φρέσκο βάρος σε g και το WDry, είναι το ξηρό βάρος σε g του δείγματος (Yang & Miyazaki 2003).

Στην κατά μήκος σύνθεση τα δείγματα του *M. barbatus* χωρίστηκαν ανά 1,6 cm, ενώ τα δείγματα του *P. erythrinus* ανά 1,5 cm. Το βήμα ορίστηκε σύμφωνα με τον κανόνα του Sturges (1926): $c=R/1+3,3221 \cdot \log N$ (c: διάστημα ανάμεσα στις κλάσεις, R: εύρος τιμών). Τα άτομα της κουτσομούρας χωρίστηκαν σε μικρά, μεσαίου και μεγάλου μεγέθους ως εξής: I (11,1 - 16,0 cm), II (16,1 - 23,0 cm) και III (23,1 - 28,00 cm). Για το λυθρίνι έγινε ο διαχωρισμός όπως παρακάτω: I (10,1 - 16,00 cm), II (16,1 - 22,0 cm) και III (22,1 - 26,0 cm).

Επιπρόσθετα, πραγματοποιήθηκε ένας μικρός αριθμός ομογενοποιημένων δειγμάτων (Hornung 1987, Watanabe *et al.* 2003, Arain *et al.* 2008) τόσο για το *M. barbatus*, όσο και για το *P. erythrinus*. Τα ομογενοποιημένα δείγματα αποτελούν το 4,6% του συνόλου των δειγμάτων που εξετάστηκαν. Η ποσότητα των εξεταζόμενων οργάνων ή ιστών (γονάδες, συκώτι, εγκέφαλος, καρδιά, σπόνδυλοι ουραίου πτερυγίου), της πλειοψηφίας των ατόμων, ήταν μικρότερη της απαιτούμενης για να πραγματοποιηθεί η υγρή χώνευση (0,5g ξηρού βάρους) σε ατομικό επίπεδο.

Θεωρήθηκε απαραίτητο να υπάρχει μια πιο ξεκάθαρη εικόνα για ολόκληρο το ψάρι που να περιλαμβάνει τον ακριβή προσδιορισμό της έκθεσης του καταναλωτή σε βαρέα μέταλλα. Επομένως τα εναπομείναντα άτομα, έπειτα από την αφαίρεση των ιστών και των οργάνων που συλλέχθηκαν, αποτέλεσαν τον κύριο όγκο των δειγμάτων που ελέγχθηκαν ('υπόλειμμα ιχθύος'). Κύριος στόχος ήταν να ελεγχθούν τα βρώσιμα μέρη των ιχθύων που καταναλώνονται από τον άνθρωπο και κατ' επέκταση το πώς αντιδρά κάθε είδος στην πιθανή έκθεσή του σε βαρέα μέταλλα. Στα συγκεκριμένα

δείγματα ελέγχθηκε το κατά πόσο η εποχή (φθινόπωρο, χειμώνας, άνοιξη, καλοκαίρι) είναι ένας από τους σημαντικούς παράγοντες στη συγκέντρωση βαρέων μετάλλων των υπό εξέταση ειδών.

Τα δείγματα ξηράθηκαν σε κλίβανο (Universal Oven UFP 800, Memmert GmbH + Co.KG, Germany) στους 60°C για 72 ώρες (Adeniyi 2008). Μετά την εξαγωγή τους από τον κλίβανο ακολουθούσε η κονιοποίηση των δειγμάτων, η οποία πραγματοποιούνταν την ίδια μέρα και ολοκληρωνόταν μέχρι το τέλος της επόμενης ημέρας για την αποφυγή προσρόφησης υγρασίας. Για την κονιοποίηση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε πορσελάνινο ιγδίο (Catsiki *et al.* 1994). Έπειτα από κάθε χρήση του ιγδίου ακολουθούσε σχολαστικός καθαρισμός. Η διαδικασία αυτή λάμβανε χώρα για κάθε ένα δείγμα ξεχωριστά.

2.4 Χώνευση δειγμάτων

Το στάδιο της χώνευσης αποτελεί καθοριστικής σημασίας βήμα, διότι σε περίπτωση που ξένα στοιχεία υπεισέλθουν στα δείγματα, τότε μπορεί να οδηγήσουν σε λανθασμένα συμπεράσματα κατά την ανάλυση των μετάλλων (Twynan 2005).

Η χρήση κλειστών δοχείων επιλέγεται ευρέως, όπως η χρήση πολυτετραφθοροαιθυλενίου (PTFE), μέσα σε ένα κλωβό μεταφοράς (Rotor) που βρίσκονται σε σειρά τα δοχεία (Vessel), καθώς και η χρήση ενός χαλαζία απόλυτης καθαρότητας (Sensor) (Twynan 2005). Πλέον, η διαδικασία πραγματοποιείται σε ειδικούς φούρνους μικροκυμάτων, ενώ η ταχύτητα της διαδικασίας και η αποτελεσματικότητά της αύξησε θεαματικά τη χρήση της τεχνικής αυτής (Ojeda & Rojas 2005).

Η πλειοψηφία των τεχνικών υγρής χώνευσης χρησιμοποιεί συνδυασμό οξειδωτικών αντιδραστηρίων (π.χ. HNO_3) και μη οξειδωτικών αντιδραστηρίων (π.χ. HF) (Kuehner 1972).

2.4.1 Υγρή χώνευση

Τα δείγματα χωνεύθηκαν σε σύστημα υγρής χώνευσης (Microwave 3000, Anton Paar, Austria) που βρίσκεται στις εγκαταστάσεις του Τμήματος Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος (Εικ. 2.4) και συντηρήθηκαν σε ψυγείο (-4°C) μέχρι την ανάλυση των μετάλλων. Για τη χώνευση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το πρωτόκολλο EPA 3052 (τυποποιημένη διαδικασία σύμφωνα με την Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος – US Environmental Protection Agency).



Εικόνα 2.4: Το σύστημα υγρής χώνευσης στις εγκαταστάσεις του Τμήματος.

Για τη χώνευση, 0,5g (ελάχιστη ποσότητα 0,25g) κονιοποιημένου δείγματος χωνεύθηκε με 3 ml υδροφθορικού οξέος (HF 39,5%, Carlo Erba) και 9 ml νιτρικού οξέος (HNO₃ 65%, Carlo Erba) σε 16 -μέτριας πίεσης- δοχεία (φτιαγμένα από PEEK και PTFE-TFM) για 15 min (η διαδικασία της χώνευσης περιελάμβανε ότι το σύνολο των δειγμάτων έπρεπε να φτάσει και να παραμείνει σε θερμοκρασία 180 °C ± 5 °C για τουλάχιστον 9,5 min).

Τα δείγματα αφέθηκαν να κρυώσουν σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια έγινε η πλήρωσή τους με δισαπεσταγμένο νερό (18 Ω) μέχρι τον απαιτούμενο όγκο (50 ml) σε δοκιμαστικό σωλήνα (τύπου Falcon). Στη συνέχεια, όλα τα δείγματα φιλτραρίστηκαν με φίλτρα σύριγγας (πόρος μεμβράνης 0,45 μm, από τον οίκο TPP) πριν αποθηκευτούν σε συντήρηση ψυγείου (-4°C) μέχρι την ανάλυση. Η ανάλυση έλαβε χώρα σε σύντομο χρονικό διάστημα.

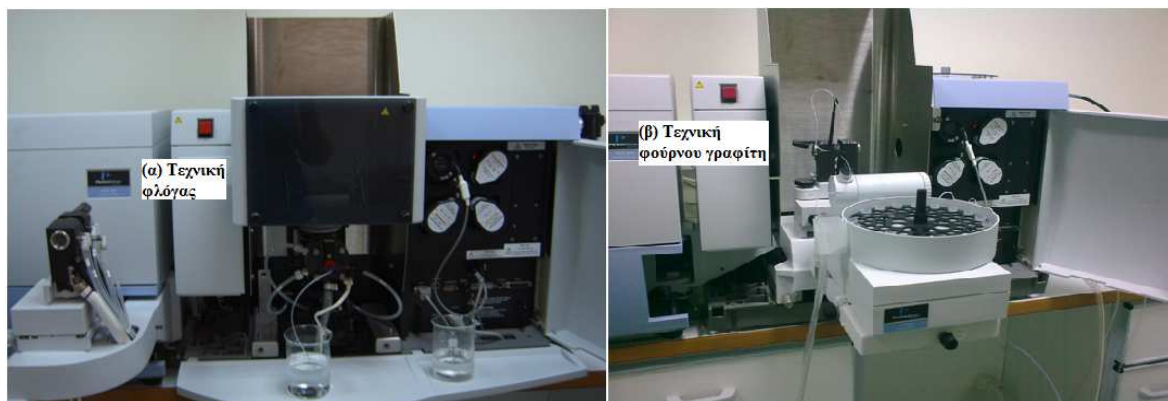
Για τη χώνευση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε αναγνωρισμένο πρόγραμμα (EPA 3052-16) της Υπηρεσίας Προστασίας Περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency), κατάλληλο για τη χρήση του οργάνου της υγρής χώνευσης που βρίσκεται στις εγκαταστάσεις του Τμήματος Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος. Η μέθοδος αυτή ενδείκνυται για την ολική διάλυση του δείγματος, κάτι το οποίο απαιτείται για ερευνητικούς σκοπούς.

Σύμφωνα με τους Karadede & Unlu (2000), η υγρή χώνευση προσφέρει πλεονεκτήματα έναντι άλλων μεθόδων καθώς: α) απαιτείται μικρότερος χρόνος για την εφαρμογή της μεθόδου β) η χώνευση σε φούρνο μικροκυμάτων διαρκεί λιγότερο, γ) τα δοχεία συγκρατούν όλα τα πτητικά αέρια εντός του διαλύματος και δε διαχέονται στον αέρα.

Συμπεριλαμβανομένων όλων των αραιώσεων που πραγματοποιήθηκαν πριν τον προσδιορισμό των μετάλλων, τα αποτελέσματα εκφράστηκαν σε mg μετάλλου ανά Kg ξηρού βάρους ιστού ή οργάνου (mg/Kg ξηρού βάρους). Η έκφραση των αποτελεσμάτων σε ξηρό βάρος, συμβάλλει στο να αποφευχθούν λάθη τα οποία σχετίζονται με τα επίπεδα υγρασίας στους ιστούς και τα όργανα των ιχθύων (Ayas & Kolankaya 1996).

2.5 Ανάλυση δειγμάτων

Η Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (Perkin Elmer, Aanalyst 400 Atomic Absorption Spectrometer, USA) που βρίσκεται στις εγκαταστάσεις του Τμήματος Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος (Εικ. 2.4) χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των μετάλλων.



Εικόνα 2.4: Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (Perkin Elmer, Aanalyst 400 Atomic Absorption Spectrometer, USA) στις εγκαταστάσεις του Τμήματος.

Η συγκέντρωση του ψευδαργύρου (Zn) μετρήθηκε με την τεχνική της φλόγας (FAAS – Flame Atomic Absorption Spectrometry) και τη χρήση συνδυασμού ακετυλενίου με αέρα, ενώ οι συγκεντρώσεις του χαλκού (Cu), του χρωμίου (Cr) και του

καδμίου (Cd), μετρήθηκαν με την τεχνική του φούρνου γραφίτη (GFAAS – Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, HGA 900 εξοπλισμένο με αυτόματο συλλογέα δειγμάτων Auto sampler 800).

2.5.1 Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης

Υπάρχουν αρκετές μέθοδοι προσδιορισμού των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων σε δείγματα νερού, ιζήματος και οργανισμών. Τρία είναι τα κριτήρια που θα πρέπει να πληρούνται για να θεωρείται μια τεχνική προσδιορισμού μετάλλων ιδανική: **1) να υπάρχει η ικανότητα πραγματοποίησης πολλών δειγμάτων μαζί, 2) να μην απαιτείται η χρήση μεγάλης ποσότητας δείγματος και 3) να υπάρχει ικανότητα ανάλυσης μιας ποικιλίας δειγμάτων με πολύπλοκες μήτρες** (Hu *et al.* 2007).

Οι συχνότερα εμφανιζόμενες μέθοδοι προσδιορισμού είναι οι φασματομετρικές. Αυτές οι μέθοδοι διαφοροποιούνται εν μέρει μεταξύ τους, αλλά έχουν πολλά κοινά στοιχεία, όπως το ότι όλες προσεγγίζουν τη μέτρηση από την οπτική της ατμοποίησης του διαλυμένου δείγματος.

Η Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS) χρησιμοποιεί την απορρόφηση από τους ατμούς μετάλλου του εκάστοτε εξεταζόμενου δείγματος (Cresser 1994, Adam 2010). Η ευαισθησία της ατομικής απορρόφησης έγκειται στο βαθμό ατμοποίησης του εξεταζόμενου μετάλλου. Ανάλογα με το βαθμό ατμοποίησης του μετάλλου, γίνεται και η επιλογή της τεχνικής που θα χρησιμοποιηθεί (Lajunen & Peramaki 2004).

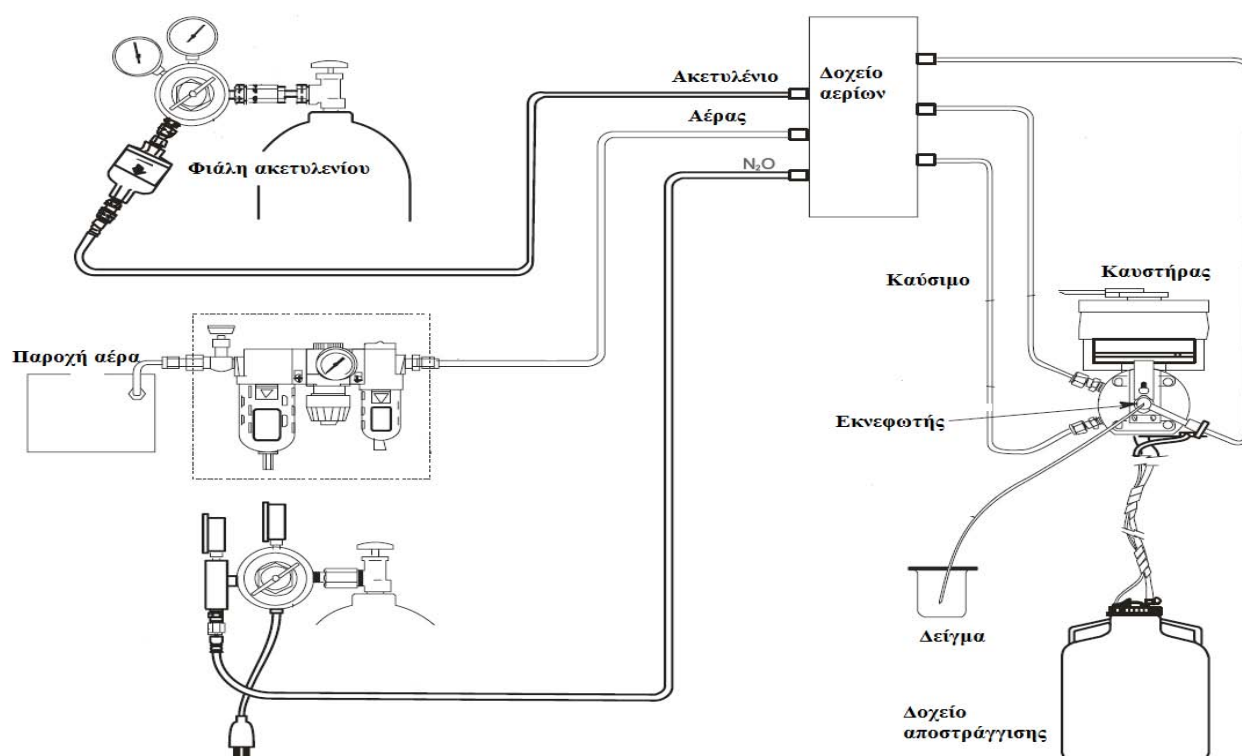
2.5.1.1 Τεχνική φλόγας

Η τεχνική της φλόγας (FAAS) είναι η πιο συχνή μέθοδος προσδιορισμού βαρέων μετάλλων. Η ατμοποίηση μέσω της φλόγας προτιμάται εξαιτίας της επιλεκτικότητάς της, της αναλυτικής της ικανότητας, του χαμηλού κόστους, το οποίο χρειάζεται να καταβάλει κανείς για την πραγματοποίησή της έναντι των άλλων μεθόδων, αλλά και εξαιτίας της απλής εφαρμογής της και της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων της (Currel 2000, Adam 2010).

Σημαντικό στοιχείο αποτελεί κατά τη διάρκεια του προσδιορισμού των βαρέων μετάλλων η αποφυγή επιμολύνσεων. Για το λόγο αυτό, έπειτα από την πραγματοποίηση μιας σειράς δειγμάτων (περίπου 10), διάλυμα HNO_3 (2%) εισαγόταν με τη μορφή δείγματος στο όργανο για τον καθαρισμό του. Φυσικά η αποφυγή επιμολύνσεων ενίσχυσε την αποδοτικότητα της μεθόδου.

Η χημική φλόγα που προτιμάται, ως επί το πλείστον, αποτελεί συνδυασμό ενός καύσιμου αερίου (π.χ. ακετυλενίου) κι ενός οξειδωτικού μέσου (π.χ. αέρας). Ο πιο κοινός συνδυασμός είναι αυτός του ακετυλενίου με αέρα, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα έρευνα. Η προτίμηση οφείλεται στη σταθερότητά του συνδυασμού αυτού, στην απλή χρήση του, αλλά και στο γεγονός ότι δημιουργεί ικανοποιητική ατμοποίηση, ικανή να παράγει μια καλή ευαισθησία της μεθόδου, αλλά και ελευθερία από εσωτερικές μείξεις, όπως συμβαίνει σε αρκετά μέταλλα (Ebdon 1982).

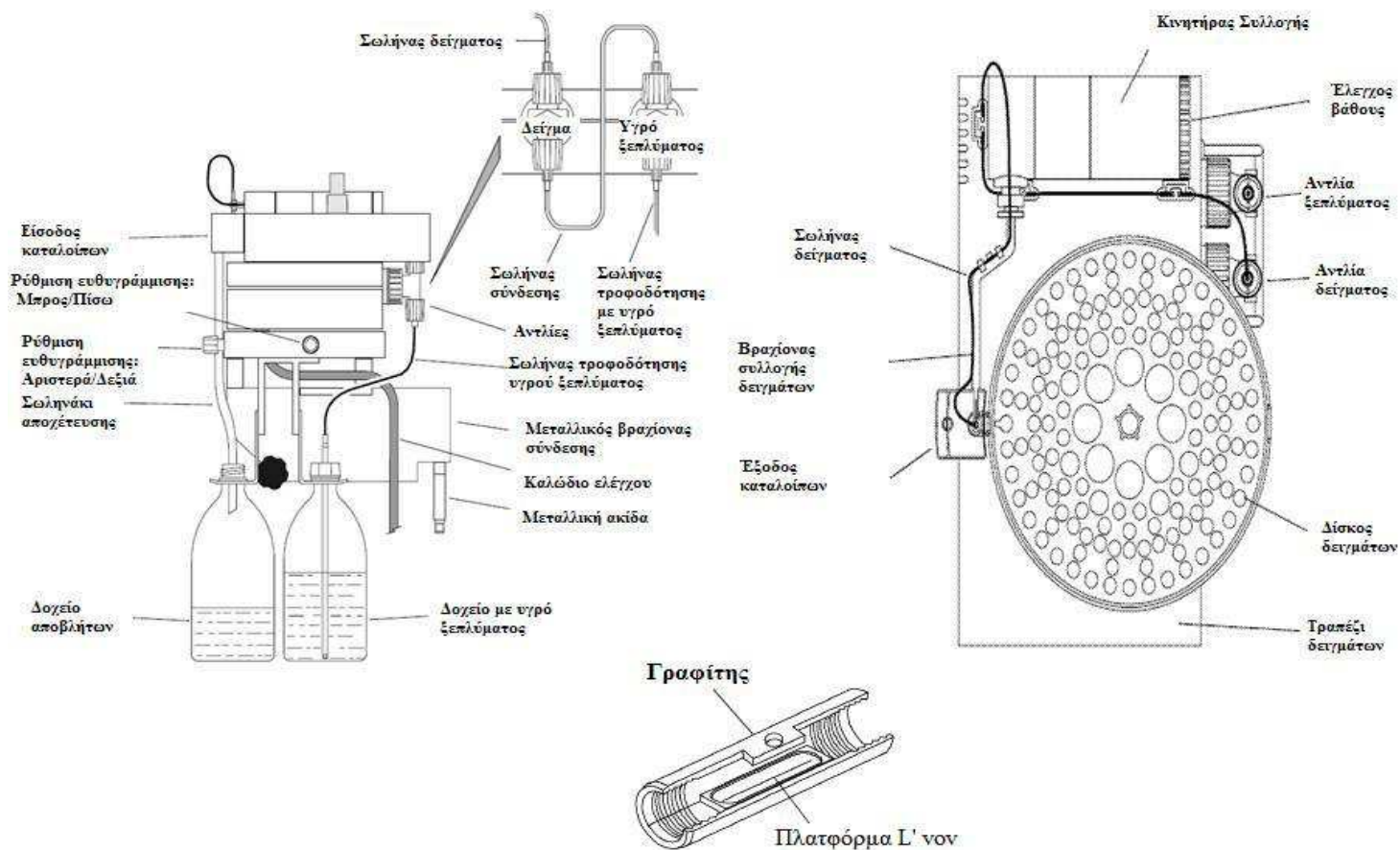
Στην Εικόνα 2.5 παρουσιάζεται το σύστημα του οργάνου της ατομικής φασματομετρίας με την τεχνική της φλόγας.



Εικόνα 2.5: Σύστημα του οργάνου της ατομικής φασματομετρίας με την τεχνική της φλόγας (AAAnalyst400, User's Guide).

2.5.1.2 Τεχνική φούρνου γραφίτη

Η τεχνική του φούρνου γραφίτη (GFAAS) έχει χαμηλότερα όρια ανίχνευσης. Ένας μικρός κοίλος γραφίτης βρίσκεται σε ένα κλειστό, χημικά προστατευμένο θάλαμο, που μπορεί να θερμανθεί πάρα πολύ γρήγορα σε πολύ μεγάλες θερμοκρασίες (Kenkel 2003, Adam 2010). Ο αριθμός των δειγμάτων που μπορούν να πραγματοποιηθούν είναι αρκετά μεγάλος, διότι μπορούν να τοποθετηθούν πολλά δείγματα ταυτόχρονα (Εικ. 2.6).



Εικόνα 2.6: Σύστημα του οργάνου της ατομικής φασματομετρίας με την τεχνική του φούρνου γραφίτη (AAHGA, User's Guide).

Ο θάλαμος αρχικά θερμαίνεται σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία, για την απομάκρυνση όλων των πτητικών ουσιών και στη συνέχεια, σε απειροελάχιστο χρονικό διάστημα, θερμαίνεται σε μια υψηλή θερμοκρασία που είναι ικανή να διαλύσει 100% τον αναλύτη. Ανάλογα με την ικανότητα απορρόφησης των ατόμων που αναλύονται, ένα μέρος αυτών, θα απορροφήσει το 1% της ακτινοβολίας που τα διαπερνά και μέσω του σήματος που θα παραχθεί από την απορρόφηση, αυτό θα χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των αναλυόμενων διαλυμάτων (Schlemmer & Radziuk 1999).

Τα βήματα που λαμβάνουν χώρα στον ψεκαστήρα (atomizer), είναι τα παρακάτω: εισαγωγή διαλύματος → ατμοποίηση → εξάτμιση → καθίζηση του αλατιού → σχηματισμός του αεριοποιημένου υγρού → διαδικασία διέγερσης και εκπομπής μετάλλων (Adam 2010).

Στο πρώτο στάδιο το δείγμα ξηραίνεται αυξάνοντας σταδιακά τη θερμοκρασία του γραφίτη μέχρι τους 110°C. Στο δεύτερο στάδιο, το στάδιο της τέφρας, η θερμοκρασία αυξάνεται από τους 350°C στους 1200°C. Σε αυτές τις θερμοκρασίες όλα τα οργανικά υλικά που βρίσκονται στο δείγμα μετατρέπονται σε CO₂ και H₂O, ενώ το πτητικό ανόργανο υλικό ατμοποιείται. Αυτά τα αέρια μεταφέρονται στο αδρανές αέριο. Στο τελικό στάδιο το δείγμα ατμοποιείται γρήγορα με τη θερμοκρασία να φτάνει τους 2000 – 3000°C (Harvey 2000). Σε αυτό το στάδιο το νέφος βρίσκεται πρώτα στο γραφίτη και μετρίεται η απορρόφηση (Kenkel 2003).

Όλα τα δείγματα πραγματοποιήθηκαν σε σειρές, περικλείοντας τυφλά και καμπύλες βαθμονόμησης (Akbulut & Tuncer 2011). Πριν την πραγματοποίηση των δειγμάτων εκτελέστηκε ένας τυφλός κύκλος (Furnace on/off), όπως επίσης και ένας κύκλος καθαρισμού (Cleanout Temp.). Ο αυτόματος κύκλος (τυφλός κύκλος) έλεγχε πριν την πραγματοποίηση των μετρήσεων την κατάσταση του γραφίτη και αν υπήρχαν σοβαρές επιμολύνσεις σε αυτόν. Είναι απαραίτητο βήμα. Σε περίπτωση που εμφάνιζε υψηλό σήμα και δεν διορθωνόταν με επανάληψη του κύκλου αυτού (2-3 φορές μπορούσε να χρησιμοποιηθεί κατά το ίδιο χρονικό διάστημα), τότε πραγματοποιούνταν αλλαγή του γραφίτη. Στη συνέχεια ακολουθούσε ξέπλυμα του δειγματολήπτη με νιτρικό οξύ (0,2%) για την απομάκρυνση τυχόν υπολειμμάτων, αλλά και την αποφυγή επιμολύνσεων.

Κάθε φορά πριν την πραγματοποίηση δειγμάτων γινόταν μια ευθυγράμμιση του δειγματολήπτη (Align tip). Η ευθυγράμμιση αυτή περιελάμβανε τρία στάδια και ουσιαστικά ελεγχόταν αν υπάρχει επαφή του δειγματολήπτη με τα τοιχώματα του κοίλου του γραφίτη, αν αφήνει τη σταγόνα από απόσταση, είτε πολύ κοντινή, είτε αρκετά απομακρυσμένη και αν ο δειγματολήπτης κάνει συλλογή του δείγματος με κατάλληλο τρόπο.

Σε περίπτωση που η τεχνική είχε αρκετό διάστημα να χρησιμοποιηθεί (διάστημα περίπου μίας εβδομάδας), τότε, πριν από τις προηγούμενες ενέργειες, αρχικά πραγματοποιούνταν μια προετοιμασία του γραφίτη (Condition tube), με μια αυτόματη διαδικασία, όπου ο γραφίτης θερμαινόταν σταδιακά, έτσι ώστε να φτάσει σε πάρα πολύ υψηλές θερμοκρασίες, χωρίς να υποστεί κάποιο σπάσιμο. Σε τακτό χρονικό διάστημα γινόταν κι εξαγωγή του γραφίτη από το θάλαμο, προκειμένου να γίνει μια επιπρόσθετη εξέταση της κατάστασής του.

2.5.1.3 Προετοιμασία προτύπων

Η ίδια μήτρα οξέων χρησιμοποιήθηκε για την προετοιμασία των δειγμάτων, των αναλυτικών τυφλών και των προτύπων. Η βαθμονόμηση του οργάνου επιτεύχθηκε με πρότυπη καμπύλη, της οποίας τα πρότυπα διαλύματα παρασκευάζονταν καθημερινά. Δεν χρησιμοποιήθηκαν έτοιμες καμπύλες βαθμονόμησης σε καμία από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν. Όλα τα δείγματα αναλύθηκαν τρεις φορές με την τεχνική της φλόγας και δύο φορές με την τεχνική του φούρνου γραφίτη.

Τα πρότυπα διαλύματα δημιουργήθηκαν με βάση τις απαιτήσεις του συστήματος. Στην τεχνική της φλόγας προτείνεται από το πρόγραμμα του οργάνου η

χρήση τριών προτύπων και στην τεχνική του φούρνου γραφίτη προτείνεται η χρήση πέντε προτύπων. Για τη δημιουργία των προτύπων διαλυμάτων ακολουθήθηκαν οι οδηγίες του προγράμματος. Τρία επομένως είναι τα πρότυπα διαλύματα τα οποία πραγματοποιήθηκαν για το Zn, σε κάθε κύκλο, στην τεχνική της φλόγας (0,1 mg/L, 0,3 mg/L και 0,5 mg/L), ενώ πέντε είναι τα πρότυπα για το Cr και το Cu (2 μg/L, 4 μg/L, 6 μg/L, 8 μg/L και 10 μg/L). Τέλος, πέντε είναι και τα πρότυπα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν για το Cd (0,5 μg/L, 1 μg/L, 1,5 μg/L, 2 μg/L, 2,5 μg/L).

Για τον καθαρισμό του οργάνου, έπειτα από κάθε έγχυση ενός δείγματος στο φούρνο γραφίτη, χρησιμοποιήθηκε διάλυμα νιτρικού οξέος (0,2%). Ο φούρνος γραφίτη έκανε αυτόματα την έκπλυση του οργάνου μετά από κάθε δείγμα. Ο προσδιορισμός των μετάλλων πραγματοποιήθηκε σε εύλογο χρονικό διάστημα.

Όλα τα δείγματα, για τον προσδιορισμό του Zn, του Cr και του Cu, αραιώθηκαν δέκα φορές πριν την ανάλυσή τους στο φούρνο γραφίτη, έτσι ώστε να αποφευχθούν επιμολύνσεις από τα αντιδραστήρια. Για τον προσδιορισμό του Cd, τα δείγματα αραιώθηκαν 5 φορές, πριν την τεχνική του φούρνου γραφίτη, εξαιτίας των χαμηλών συγκεντρώσεών του. Όλες οι αραιώσεις λήφθηκαν υπόψη στον τελικό προσδιορισμό των συγκεντρώσεων.

2.6 Αντιδραστήρια

Όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αναλυτικού βαθμού. Όλα τα πλαστικά δοχεία εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα νιτρικού οξέος (HNO₃ 10%) για 24 ώρες, έπειτα ξεπλύθηκαν με απεσταγμένο νερό και στέγνωσαν σε θερμοκρασία δωματίου. Δισαπεσταγμένο νερό (18Ω) χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των διαλυμάτων σε

όλα τα στάδια του πειράματος. Για την τεχνική του φούρνου γραφίτη χρησιμοποιήθηκε το εξαένυδρο νιτρικό μαγνήσιο ως τροποποιητής $[(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ για τον προσδιορισμό του Cr και του Cu, αλλά και ο συνδυασμός παλλάδιου και εξαένυδρου νιτρικού μαγνησίου $[\text{Pd} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ για τον προσδιορισμό του Cd.

Τα διαλύματα παρασκευάστηκαν από πρότυπο διάλυμα (STD – AS WASTE WTR POLL 15 METAL, Perkin Elmer, 125 ml - Cr: 100 mg/L, Cu: 100 mg/L, Zn: 100 mg/L, Cd: 25 mg/L). Τα πρότυπα βαθμονόμησης ετοιμάζονταν καθημερινά ακολουθώντας πάντα την ίδια διαδικασία και με την ίδια μήτρα οξέων. Για τη διόρθωση των θορύβων, κατά τη χρήση της τεχνικής του φούρνου γραφίτη, χρησιμοποιήθηκε λάμπα δευτερίου (deuterium background corrector).

Η αξιοπιστία της μεθόδου ελέγχθηκε με την εκτίμηση της ακρίβειας και της ορθότητάς της με εμβολιασμό (spiked samples). Στη μέθοδο αυτή ήταν γνωστή η συγκέντρωση του αναλυτικού υλικού που χρησιμοποιήθηκε για τον εμβολιασμό του δείγματος (ο έλεγχος έγινε δύο φορές, σε δύο δείγματα, με πέντε επαναλήψεις κάθε φορά των μετρήσεων). Η ορθότητα και η ακρίβεια με αυτή τη μέθοδο κρίθηκαν ικανοποιητικές (ανάκτηση $> 95,4\%$ και επαναληψιμότητα $< 4,6\%$). Το όριο προσδιορισμού (determination limit) για το Zn, στην AAS, είναι 0,0020 mg/L, ενώ για την GFAAS τα όρια είναι αντίστοιχα: 0,010 $\mu\text{g/L}$ για το Cr, 0,008 $\mu\text{g/L}$ για το Cu και 0,04 $\mu\text{g/L}$ για το Cd. Για το *M. barbatus* τα όρια προσδιορισμού είναι για το Cr, 0,04 mg/Kg ξηρού βάρους, για το Cu, 0,10 mg/Kg ξηρού βάρους, για τον Zn, 5,90 mg/Kg ξηρού βάρους και για το Cd, 0,1 mg/Kg ξηρού βάρους. Για το *P. erythrinus* αντίστοιχα είναι για το Cr, 0,04 mg/Kg ξηρού βάρους, για το Cu, 0,19 mg/Kg ξηρού βάρους, για τον Zn, 7,80mg/Kg ξηρού βάρους και για το Cd, 0,1 mg/Kg ξηρού βάρους.

Η ροή του αργού είναι 250 ml/L (προστατευτικό αέριο) στην τεχνική του γραφίτη, ενώ η ροή του συνδυασμού αέρα – ακετυλενίου, για την τεχνική της φλόγας, είναι 2,5 L/min. Επιπλέον ο αέρας έχει πίεση 58 psig και το ακετυλένιο 1 bar. Το μήκος κύματος για το Cr είναι 357,87nm, για το Cu είναι 324,75 nm, για το Zn είναι 213,86 nm και για το Cd είναι 228,80 nm.

2.7 Ανάλυση κινδύνου των αποτελεσμάτων για ενδεχόμενη ανθρώπινη κατανάλωση

Η Μέγιστη Ασφαλής Κατανάλωση (ΜΑΚ) (Maximum Safe Consumption – MSC) υπολογίστηκε με βάση την μέση τιμή της συγκέντρωσης σε Cr, σε Cu, σε Zn και σε Cd, στο μυϊκό ιστό και των δύο ειδών (Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1881/2006, προσωρινό ανεκτό όριο ημερήσιας πρόσληψης). Η ΜΑΚ ιχθύων μπορεί να εκτιμηθεί με βάση το Προσωρινό Μέγιστο Ανεκτό Όριο Ημερήσιας Πρόσληψης – ΠΜΑΟΗΠ (Provisional Tolerable Daily Intake – PMTDI) ή με βάση το Προσωρινό Μέγιστο Ανεκτό Όριο Εβδομαδιαίας Πρόσληψης – ΠΜΑΟΕΠ (Provisional Tolerable Weekly Intake – PTWI), σύμφωνα με τις οδηγίες της Κοινής Επιτροπής Εμπειρογνομόνων περί Προσθέτων των Τροφίμων – ΚΕΕΠΤ (Joint Expert Committee of Food Additives – JEFCA, <http://www.inchem.org/pages/jecfa.html>).

Τα αποτελέσματα της Μέγιστης Ασφαλούς Κατανάλωσης (ΜΑΚ) δίνουν την μέγιστη ποσότητα ιχθύος (σε g) που επιτρέπεται να καταναλώσει ο άνθρωπος ανά ημέρα ή ανά βδομάδα, χωρίς να εκτεθεί σε κάποιο κίνδυνο, εξαιτίας των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων που περιέχουν.

Για τον υπολογισμό της MAK χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω υπόθεση (Metian *et al.* 2013): $MSC_A = (W_{ind} * JLA) / X_A$. Το MSC_A είναι η Μέγιστη Ασφαλής Κατανάλωση σύμφωνα με την ΚΕΕΠΤ (σε mg/Kg wet wt). Το X_A είναι η μέση τιμή του περιεχομένου του εκάστοτε εξεταζόμενου μετάλλου. Το W_{ind} είναι το ανθρώπινο σωματικό βάρος, ενώ το JLA αντιπροσωπεύει είτε το Προσωρινό Μέγιστο Ανεκτό Όριο Ημερήσιας Πρόσληψης, είτε το Προσωρινό Μέγιστο Ανεκτό Όριο Εβδομαδιαίας Πρόσληψης.

Στον υπολογισμό της MAK χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές των μετάλλων που προσδιορίστηκαν στο μυϊκό ιστό των ιχθύων, ενώ οι συγκεντρώσεις των μετάλλων από άλλες πηγές τροφίμων, πλην των ιχθύων, ή το πόσιμο νερό, δε λήφθηκαν υπόψη στον υπολογισμό των αποτελεσμάτων (Metian *et al.* 2013). Οι μέσες τιμές του περιεχομένου των μετάλλων (σε mg/Kg ξηρού βάρους) χρησιμοποιήθηκαν αφότου μετασχηματίστηκαν σε υγρό βάρος (σε mg/Kg υγρού βάρους), λαμβάνοντας υπόψη το ποσοστό υγρασίας των δειγμάτων μυϊκού ιστού για την μετατροπή.

Το ΠΜΑΟΠ του Cd είναι 0,007 mg/Kg σωματικού βάρους την εβδομάδα, ενώ είναι 3,5 mg/Kg σωματικού βάρους/εβδομάδα, 7 mg/Kg σωματικού βάρους/εβδομάδα και 1,4 mg/Kg σωματικού βάρους/εβδομάδα, για το Cu, το Zn και το Cr, αντίστοιχα (ΚΕΕΠΤ, WHO 2003). Η MAK υπολογίστηκε με δύο τρόπους: σε ημερήσια και σε εβδομαδιαία βάση. Για τον υπολογισμό της MAK χρησιμοποιήθηκε το μέσο αντρικό και γυναικείο βάρος. Επιλέχθηκαν κατά μέσο όρο για τους άντρες και τις γυναίκες, τα 80 και τα 60 Kg, αντίστοιχα, ως τα πιο αντιπροσωπευτικά για την Ελλάδα, σύμφωνα με έρευνα που πραγματοποιήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Health and Food Survey 2006).

2.8 Στατιστική Ανάλυση

Το σύνολο των στατιστικών αναλύσεων πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τα στατιστικά πακέτα SPSS 17.0 και SPSS 20.0 (IBM, USA). Για τον έλεγχο της κανονικότητας και της κατανομής των δεδομένων χρησιμοποιήθηκαν το Kolmogorov–Smirnov Test και το Shapiro–Wilk Test.

Η Ανάλυση Διακύμανσης προς έναν παράγοντα (One-way analysis of variance - ANOVA) χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να βρεθούν οι στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των ειδών. Το Tukey t-test εφαρμόστηκε σε όλες τις περιπτώσεις για πιθανές διαφορές (Zar 1996).

Όταν η κατανομή των συγκεντρώσεων των μετάλλων που ελέγχονταν ήταν μη κανονική τότε εφαρμόζονταν μη παραμετρικές στατιστικές αναλύσεις (Kruskal-Wallis test). Επιπρόσθετα, το Independent-Samples t-test (ή Mann-Whitney test) χρησιμοποιήθηκε για να ανιχνεύσει όλες τις πιθανές διαφορές ανάμεσα στις εξεταζόμενες ομάδες, όταν το Tukey HSD post-hoc test δεν μπορούσε να εφαρμοστεί.

Η ανάλυση διακύμανσης προς δύο ή περισσότερους παράγοντες (GLM Univariate) πραγματοποιήθηκε προκειμένου να βρεθούν οι παράγοντες (κατηγορικές μεταβλητές όπως η εποχή) που επιδρούν σημαντικά, ή μπορεί και να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, στη συσσώρευση των εξεταζόμενων μετάλλων τόσο ανάμεσα στα είδη, όσο και για κάθε είδος ξεχωριστά για το σύνολο των δειγμάτων. Ελέγχθηκε ακόμη αν υπάρχει αλληλεπίδραση των συγκεντρώσεων των μετάλλων μέσω της Ανάλυσης συνδιακύμανσης (Analysis of covariance). Ο έλεγχος συνδιακύμανσης πραγματοποιήθηκε ανά μέταλλο με τα υπόλοιπα τρία μέταλλα ως ανεξάρτητες ποσοτικές μεταβλητές (covariates), για τα είδη προκειμένου να διαπιστωθεί κατά πόσο

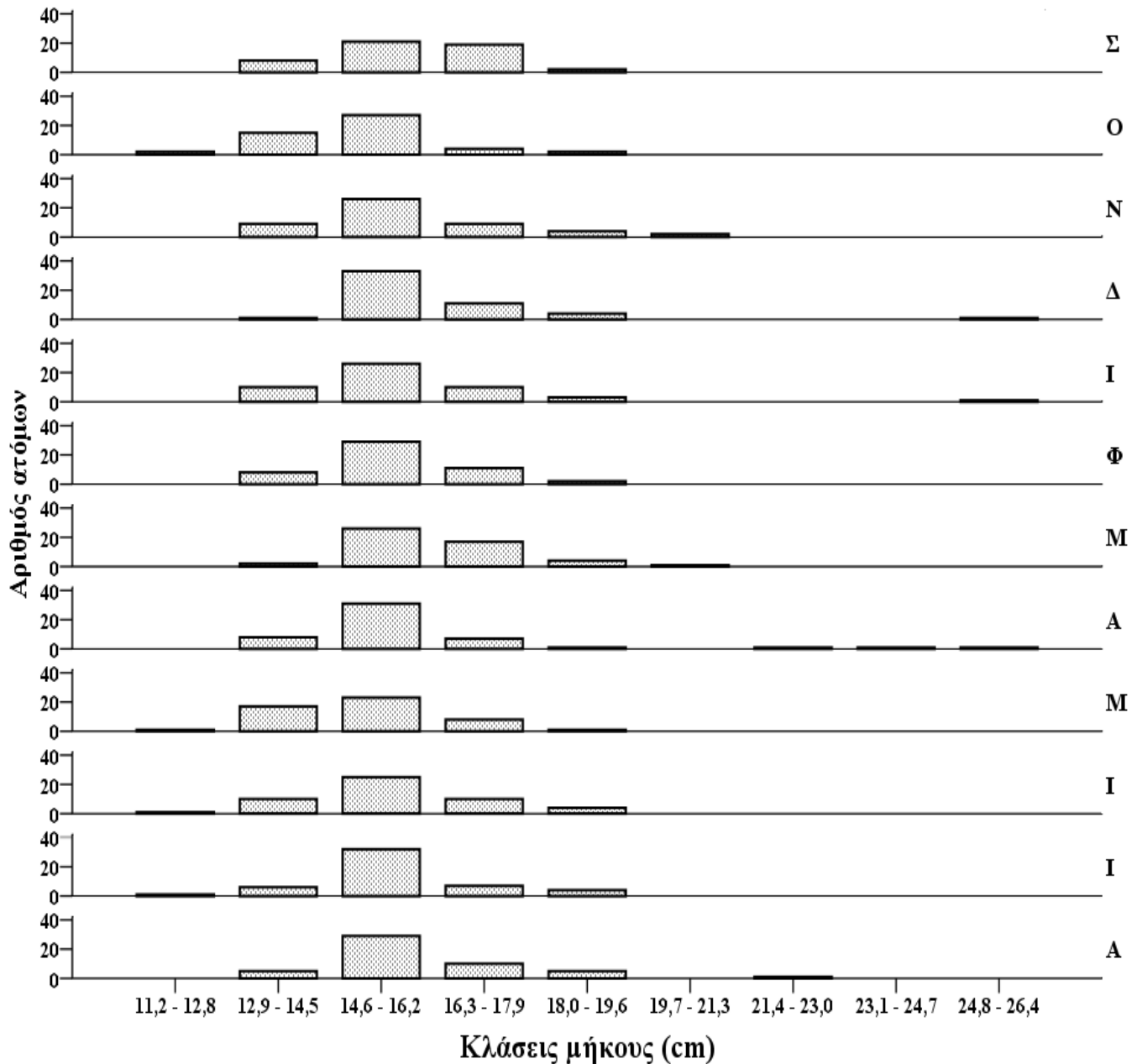
η συσσώρευση του κάθε μετάλλου εξαρτάται από τις τιμές των άλλων μετάλλων στα εξεταζόμενα δείγματα.

Το t-test για Εξαρτημένα Δείγματα (Paired Samples t-test) χρησιμοποιήθηκε για να συγκριθούν τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας με άλλες παρόμοιες μελέτες. Οι τιμές που ήταν μικρότερες του 0,05% (5%) λήφθηκαν υπόψη ως στατιστικά σημαντικές ($p < 0,05$).

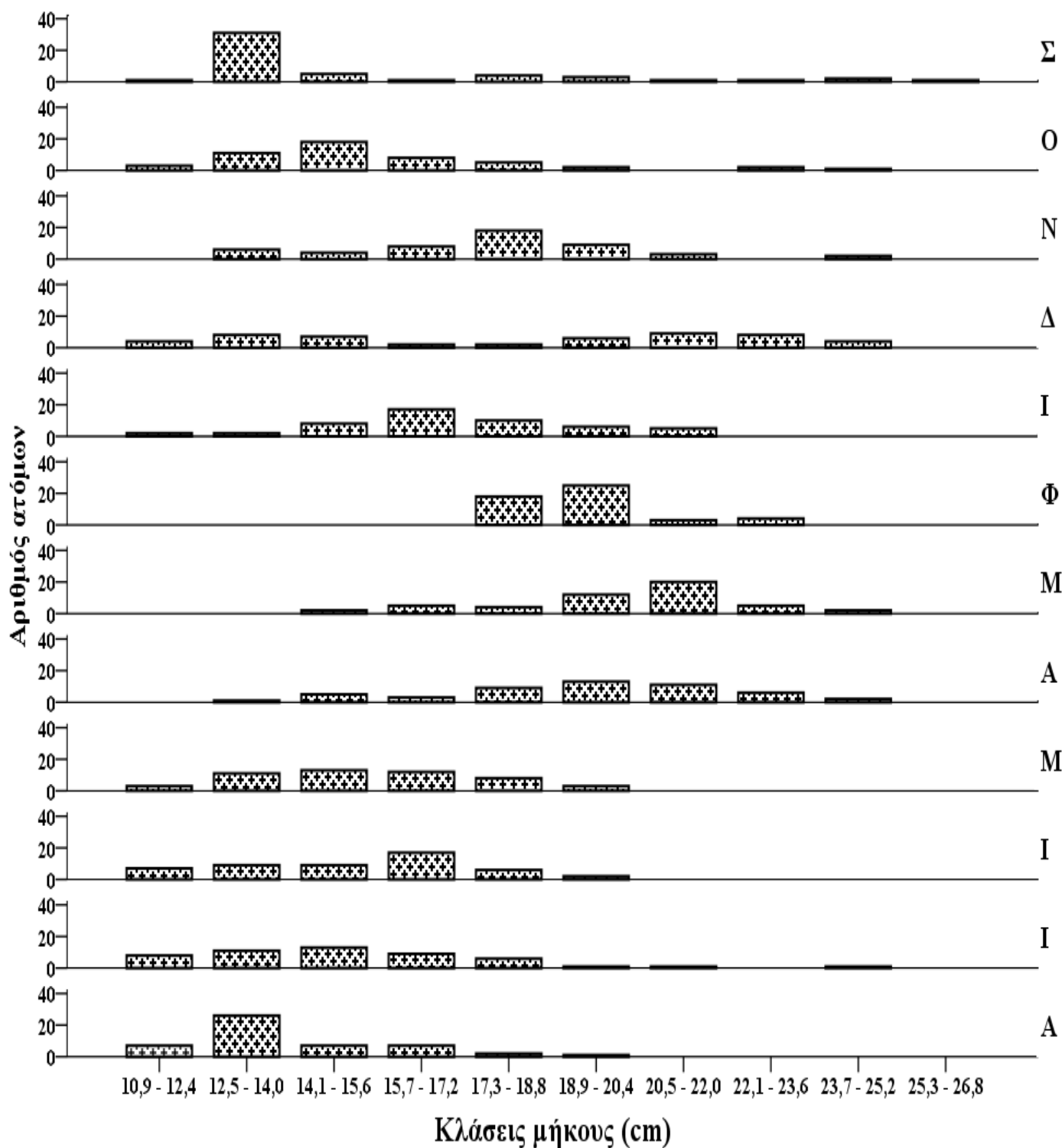
Ο Συντελεστής Συσχέτισης του Pearson χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να βρεθεί αν υπάρχει σχέση ανάμεσα στους δείκτες που υπολογίστηκαν και τις συγκεντρώσεις των μετάλλων των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Η κατά μήκος σύνθεση του *M. barbatus* και του *P. erythrinus* για το σύνολο των δειγματοληψιών παρουσιάζεται στα Σχήματα 3.1 και 3.2.



Σχήμα 3.1: Κατά μήκος σύνθεση (σε cm) του *M. barbatus* για το σύνολο των δειγματοληψιών ανά μήνα.



Σχήμα 3.2: Κατά μήκος σύνθεση (σε cm) του *P. erythrinus* για το σύνολο των δειγματοληψιών ανά μήνα.

Στον Πίνακα 3.1 εμφανίζεται ο αριθμός των ατόμων που αλιεύθηκε ανά μήνα και είδος ανάλογα με το μέγεθός τους.

Για την κουτσομούρα, μικρά, μεσαίου και μεγάλου μεγέθους άτομα είναι ως εξής I (11,1 - 16,0 cm), II (16,1 – 23,0 cm) και III (23,1 –28,00 cm), ενώ για το λυθρίνι είναι I (10,1 –16,00 cm), II (16,1 – 22,0 cm) και III (22,1 – 26,0 cm).

Πίνακας 3.1: Αριθμός ατόμων που αλιεύθηκαν μηνιαία (κατηγορία μεγέθους: I = μικρά, II = μεσαία, III = μεγάλα άτομα).

<i>M. barbatus</i>				<i>P. erythrinus</i>			
	Κατηγορία μεγέθους				Κατηγορία μεγέθους		
Μήνας	I	II	III	Μήνας	I	II	III
Σεπτέμβριος	29	21		Σεπτέμβριος	37	9	4
Οκτώβριος	44	6		Οκτώβριος	32	15	3
Νοέμβριος	35	15		Νοέμβριος	10	38	2
Δεκέμβριος	34	15	1	Δεκέμβριος	19	19	12
Ιανουάριος	37	13		Ιανουάριος	12	38	
Φεβρουάριος	37	13		Φεβρουάριος		46	4
Μάρτιος	28	22		Μάρτιος	2	41	7
Απρίλιος	39	9	2	Απρίλιος	6	36	8
Μάιος	41	9		Μάιος	27	23	
Ιούνιος	36	14		Ιούνιος	25	25	
Ιούλιος	39	11		Ιούλιος	32	17	1
Αύγουστος	34	16		Αύγουστος	40	10	
Σύνολο	433	164	3	Σύνολο	242	317	41

Στους Πίνακες 3.2 και 3.3 εμφανίζονται τα χαρακτηριστικά του συνόλου των συλληφθέντων ατόμων ανά δειγματοληψία για τα δύο είδη.

Παρουσιάζονται το ελάχιστο, το μέγιστο και ο μέσος όρος με την τυπική απόκλιση για κάθε μήνα του συνόλου των συλληφθέντων ατόμων και των δύο ειδών, τόσο για το μήκος όσο και για το βάρος.

Πίνακας 3.2: Χαρακτηριστικά συλλεχθέντων ατόμων του *M. barbatus*, ανά μήνα.

<i>Mullus barbatus</i>								
Δειγματοληψίες	TL (cm)				W (g)			
N=50 άτομα ανά μήνα	Ελάχιστο	Μέγιστο	Μέσος όρος	Τυπική απόκλιση	Ελάχιστο	Μέγιστο	Μέσος όρος	Τυπική απόκλιση
Σεπτέμβριος	13,30	18,50	15,81	±1,24	24,45	81,22	46,12	±12,36
Οκτώβριος	12,40	18,50	14,93	±1,18	22,23	76,41	40,19	±11,07
Νοέμβριος	13,30	20,30	15,87	±1,73	25,08	98,74	48,93	±17,04
Δεκέμβριος	14,00	25,00	16,14	±1,67	29,99	102,05	48,68	±14,27
Ιανουάριος	11,20	18,30	15,58	±1,33	17,60	77,03	44,08	±11,78
Φεβρουάριος	14,10	18,90	15,65	±1,12	26,56	78,11	41,94	±11,29
Μάρτιος	14,00	20,00	16,40	±1,24	34,07	100,95	52,82	±13,53
Απρίλιος	13,60	27,60	16,03	±2,43	28,18	243,40	49,71	±36,58
Μάιος	12,20	18,60	15,11	±1,20	18,42	88,36	39,58	±11,99
Ιούνιος	12,80	19,60	15,57	±1,60	22,55	93,64	44,84	±15,79
Ιούλιος	12,80	19,50	15,56	±1,26	23,19	96,09	41,73	±12,78
Αύγουστος	13,80	21,40	15,99	±1,48	27,07	90,85	48,32	±14,85

Πίνακας 3.3: Χαρακτηριστικά συλλεχθέντων ατόμων του *P. erythrinus*, ανά μήνα.

<i>Pagellus erythrinus</i>								
Δειγματοληψίες	TL (cm)				W (g)			
N=50 άτομα ανά μήνα	Ελάχιστο	Μέγιστο	Μέσος όρος	Τυπική απόκλιση	Ελάχιστο	Μέγιστο	Μέσος όρος	Τυπική απόκλιση
Σεπτέμβριος	12,10	26,00	15,11	±3,63	21,45	195,54	48,70	±38,52
Οκτώβριος	12,00	25,50	15,72	±2,89	20,80	221,70	53,08	±36,49
Νοέμβριος	12,70	24,50	17,57	±2,70	24,11	165,56	67,80	±29,35
Δεκέμβριος	11,60	24,70	18,29	±4,24	18,79	178,32	85,90	±51,60
Ιανουάριος	10,90	21,40	16,94	±2,33	15,38	123,07	61,56	±23,90
Φεβρουάριος	17,90	23,50	19,63	±1,32	66,90	145,58	89,53	±17,14
Μάρτιος	15,60	24,30	20,20	±2,20	45,65	161,03	99,04	±29,44
Απρίλιος	24,00	24,30	19,66	±2,70	33,52	185,48	97,79	±39,09
Μάιος	11,70	19,20	15,49	±1,98	18,78	98,78	48,78	±19,38
Ιούνιος	11,70	19,30	15,24	±2,13	17,91	87,68	46,31	±19,37
Ιούλιος	11,40	24,50	15,10	±2,70	18,36	181,31	46,68	±28,61
Αύγουστος	11,40	19,00	13,93	±1,84	19,94	81,40	35,70	±15,75

3.1 Χαρακτηριστικά επιλεγθέντων δειγμάτων για ανάλυση μετάλλων

Στους Πίνακες 3.4 – 3.8 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των ατόμων της κουτσομούρας και του λυθρινιού από τα οποία προέρχονται τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’, μυϊκού ιστού, σπονδυλικής στήλης και βραγχίων κάθε είδους.

Στον Πίνακα 3.9 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των ατόμων από τα οποία προέρχονται τα ομογενοποιημένα δείγματα.

Πίνακας 3.4: Χαρακτηριστικά ατόμων κουτσομούρας από όπου προέρχονται τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’.

<i>Mullus barbatus</i>			
Αριθμός ατόμων N=85			
TL	M.O. ± SD*	16,53±2,70 cm	Όρια (12,20-27,60 cm)
W	M.O. ± SD	55,87±32,76 g	Όρια (17,60-243,40 g)
K	M.O. ± SD	1,99±0,75	
GSI	M.O. ± SD	2,08±1,84	
HSI	M.O. ± SD	2,00±1,68	
Φύλο		Αρσενικά: 15,3%, Θηλυκά: 31,8% , Απροσδιορίστου φύλου: 52,9%	
Ποσοστό υγρασίας		29,7%	

*Μέσος όρος ± Τυπική απόκλιση, TL: Ολικό μήκος, W: Ολικό βάρος, K: Συντελεστής ευρωστίας, GSI: Γοναδοσωματικός δείκτης, HSI: Ηπατοσωματικός δείκτης

Πίνακας 3.5: Χαρακτηριστικά ατόμων λυθρινιού από όπου προέρχονται τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’.

<i>Pagellus erythrinus</i>			
Αριθμός ατόμων N=74			
TL	M.O. ± SD	16,83±3,25 cm	Όρια (10,90-25,00 cm)
W	M.O. ± SD	70,80±43,97g	Όρια (18,59-221,70 g)
K	M.O. ± SD	1,88±0,77	
GSI	M.O. ± SD	0,80±1,01	
HSI	M.O. ± SD	0,49±0,24	
Φύλο		Αρσενικά: 6,8%, Θηλυκά: 45,9%, Απροσδιορίστου φύλου: 47,3%	
Ποσοστό υγρασίας		30,8%	

Πίνακας 3.6: Χαρακτηριστικά ατόμων από όπου προέρχονται τα δείγματα μυϊκού ιστού.

<i>Mullus barbatus</i>			
Αριθμός ατόμων N=21			
TL	M.O. ± SD	15,94±1,45 cm	Ελάχιστο – Μέγιστο (13,80–18,20 cm)
W		50,37±18,65 g	Ελάχιστο - Μέγιστο (24,45-85,85 g)
Φύλο		Αρσενικά: 9,52%, Θηλυκά: 14,29%, Απροσδιορίστου φύλου: 76,19%	
Ποσοστό υγρασίας		23,1 %	
<i>Pagellus erythrinus</i>			
Αριθμός ατόμων N=18			
TL	M.O. ± SD	17,22± 2,78 cm	Ελάχιστο - Μέγιστο (13,90-24,00 cm)
W		83,29±45,70 g	Ελάχιστο - Μέγιστο (23,42-195,54 g)
Φύλο		Αρσενικά: 5,56%, Θηλυκά: 66,67%, Απροσδιορίστου φύλου: 27,78%	
Ποσοστό υγρασίας		22,3%	

Πίνακας 3.7: Χαρακτηριστικά ατόμων από όπου προέρχονται τα δείγματα σπονδυλικής στήλης.

<i>Mullus barbatus</i>			
Αριθμός ατόμων N=9			
TL	M.O. ± SD	16,46±1,70 cm	Ελάχιστο - Μέγιστο (13,80-18,50 cm)
W		63,20±15,13 g	Ελάχιστο - Μέγιστο (36,89-81,22 g)
Φύλο		Θηλυκά: 22,22%, Απροσδιορίστου φύλου: 77,78%	
Ποσοστό υγρασίας		41%	
<i>Pagellus erythrinus</i>			
Αριθμός ατόμων N=11			
TL	M.O. ± SD	18,15±3,44 cm	Ελάχιστο - Μέγιστο (13,90-25,50cm)
W		83,96±55,42g	Ελάχιστο - Μέγιστο (34,83-221,7g)
Φύλο		Θηλυκά: 63,64%, Απροσδιορίστου φύλου: 36,36%	
Ποσοστό υγρασίας		37,4%	

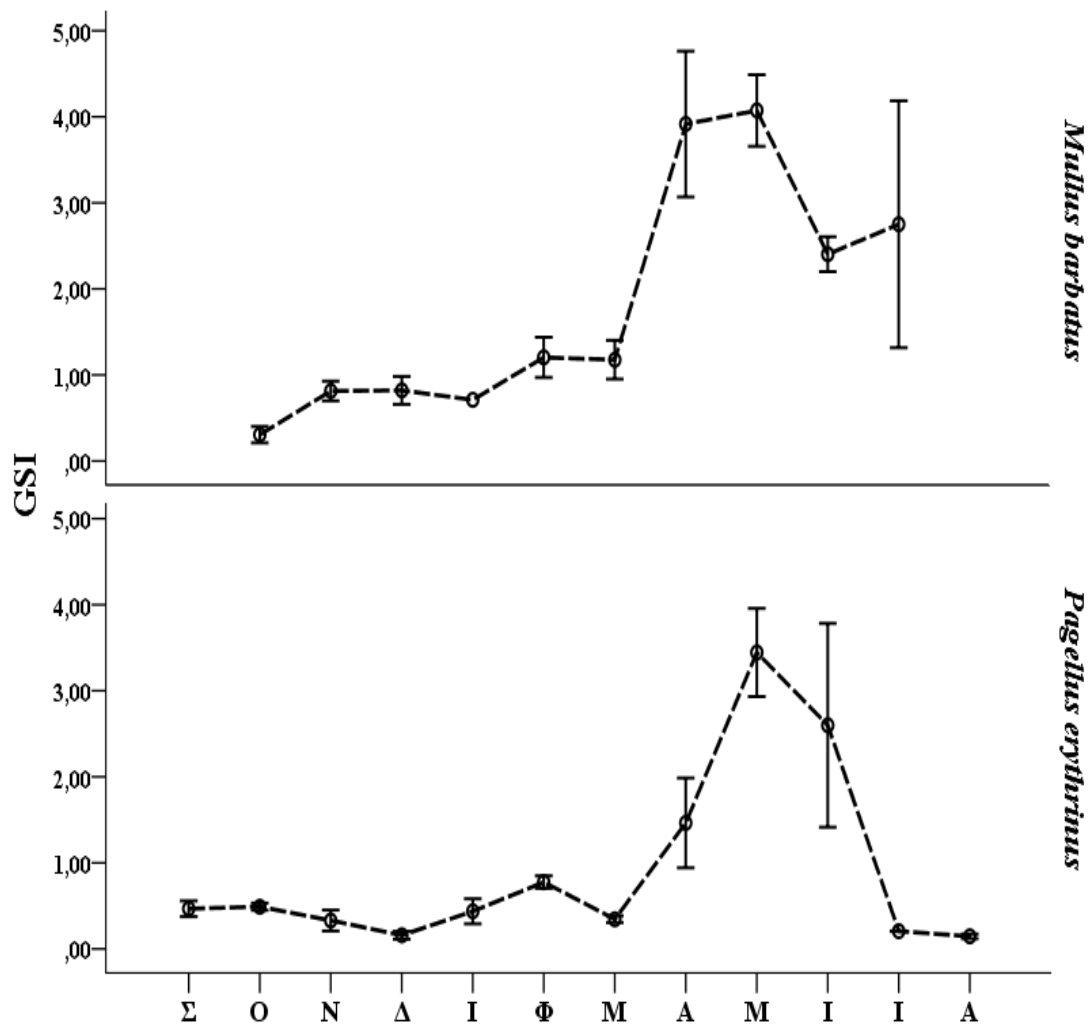
Πίνακας 3.8: Χαρακτηριστικά ατόμων από όπου προέρχονται τα δείγματα των βραγχίων.

<i>Mullus barbatus</i>			
Αριθμός ατόμων N=5			
TL	M.O. ± SD	16,08±1,46 cm	Ελάχιστο - Μέγιστο (14,80-18,50 cm)
W		49,26±22,20 g	Ελάχιστο - Μέγιστο (24,45-81,22 g)
Φύλο		Απροσδιορίστου φύλου: 100%	
Ποσοστό υγρασίας		29,6%	
<i>Pagellus erythrinus</i>			
Αριθμός ατόμων N=5			
TL	M.O. ± SD	21,78±3,88 cm	Ελάχιστο - Μέγιστο (16,90-25,50 cm)
W		152,36±55,30g	Ελάχιστο - Μέγιστο (98,56-221,7g)
Φύλο		Απροσδιορίστου φύλου: 100%	
Ποσοστό υγρασίας		27%	

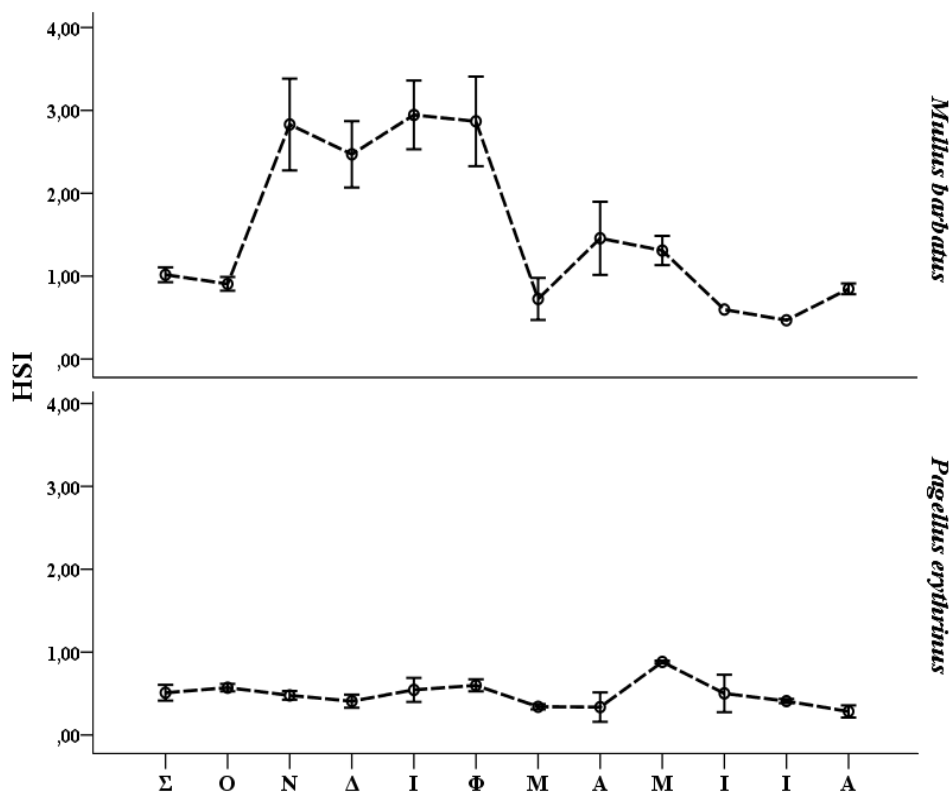
Πίνακας 3.9: Χαρακτηριστικά ατόμων από όπου προέρχονται τα ομογενοποιημένα δείγματα.

<i>Mullus barbatus</i>			
Φθινόπωρο - Χειμώνας			
Εγκέφαλος (1 δείγμα, Αριθμός ατόμων N=72)			
TL	M.O. ± SD	16,2 ± 2,07cm	Ελάχιστο - Μέγιστο (11,2 – 25,0 cm)
W		49,73 ± 18,58 g	Ελάχιστο - Μέγιστο (17,60 – 102,05 g)
Γονάδες (1 δείγμα, Αριθμός ατόμων N=2)			
TL	M.O.	15,2 cm	Ελάχιστο - Μέγιστο (14,7 – 15,6 cm)
W		43,35 g	Ελάχιστο - Μέγιστο (39,68 – 47,01g)
Συκώτι (1 δείγμα, Αριθμός ατόμων N=3)			
TL	M.O. ± SD	14,6 ± 1,00 cm	Ελάχιστο - Μέγιστο (13,6 – 15,6 cm)
W		40,41 ± 6,26 g	Ελάχιστο - Μέγιστο (34,55 – 47,01g)
Συκώτι (1 δείγμα, Αριθμός ατόμων N=5)			
TL	M.O. ± SD	16,9 ± 1,28 cm	Ελάχιστο - Μέγιστο (15,0 – 18,5 cm)
W		49,63 ± 18,84 g	Ελάχιστο - Μέγιστο (35,67 – 81,22 g)
Συκώτι (1 δείγμα, Αριθμός ατόμων N=2)			
TL	M.O.	18,4 cm	Ελάχιστο - Μέγιστο (18,2 – 18,5 cm)
W		75,66 g	Ελάχιστο - Μέγιστο (74,91 – 76,41g)
Σπόνδυλοι ουραίου πτερυγίου (1 δείγμα, Αριθμός ατόμων N=24)			
TL	M.O. ± SD	16,4 ± 1,75 cm	Ελάχιστο - Μέγιστο (13,6 – 20,3 cm)
W		50,53 ± 18,46 g	Ελάχιστο - Μέγιστο (26,56 – 98,74 g)
Καρδιά (1 δείγμα, Αριθμός ατόμων N=48)			
TL	M.O. ± SD	16,5 ± 2,33 cm	Ελάχιστο - Μέγιστο (11,2 – 25,0 cm)
W		51,96 ± 19,55 g	Ελάχιστο - Μέγιστο (17,6 – 102,05 g)
<i>Pagellus erythrinus</i>			
Φθινόπωρο - Χειμώνας			
Εγκέφαλος (1 δείγμα, Αριθμός ατόμων N=72)			
TL	M.O. ± SD	17,8 ± 4,01 cm	Ελάχιστο - Μέγιστο (10,9 – 26,0 cm)
W		76,80 ± 46,29 g	Ελάχιστο - Μέγιστο (15,38 – 221,65 g)
Γονάδες (1 δείγμα, Αριθμός ατόμων N=24)			
TL	M.O. ± SD	17,4 ± 4,67 cm	Ελάχιστο - Μέγιστο (12,0 – 26,0 cm)
W		74,39 ± 56,95 g	Ελάχιστο - Μέγιστο (20,77 – 221,65 g)
Συκώτι (1 δείγμα, Αριθμός ατόμων N=3)			
TL	M.O. ± SD	23,93 ± 1,37 cm	Ελάχιστο - Μέγιστο (23,00 – 25,5 cm)
W		170,69 ± 44,13 g	Ελάχιστο - Μέγιστο (144,7 – 221,65 g)
Συκώτι (1 δείγμα, Αριθμός ατόμων N=12)			
TL	M.O. ± SD	17,31 ± 4,53 cm	Ελάχιστο - Μέγιστο (12,0 – 25,5 cm)
W		73,30 ± 62,39 g	Ελάχιστο - Μέγιστο (20,77 – 221,65 g)
Σπόνδυλοι ουραίου πτερυγίου (1 δείγμα, Αριθμός ατόμων N=12)			
TL	M.O. ± SD	17,8 ± 3,98 cm	Ελάχιστο - Μέγιστο (12,7 – 24,5 cm)
W		75,71 ± 46,38 g	Ελάχιστο - Μέγιστο (26,19 – 165,56 g)
Καρδιά (1 δείγμα, Αριθμός ατόμων N=72)			
TL	M.O. ± SD	17,8 ± 4,01 cm	Ελάχιστο - Μέγιστο (10,9 – 26,0 cm)
W		76,80 ± 46,29 g	Ελάχιστο - Μέγιστο (15,38 – 221,65 g)

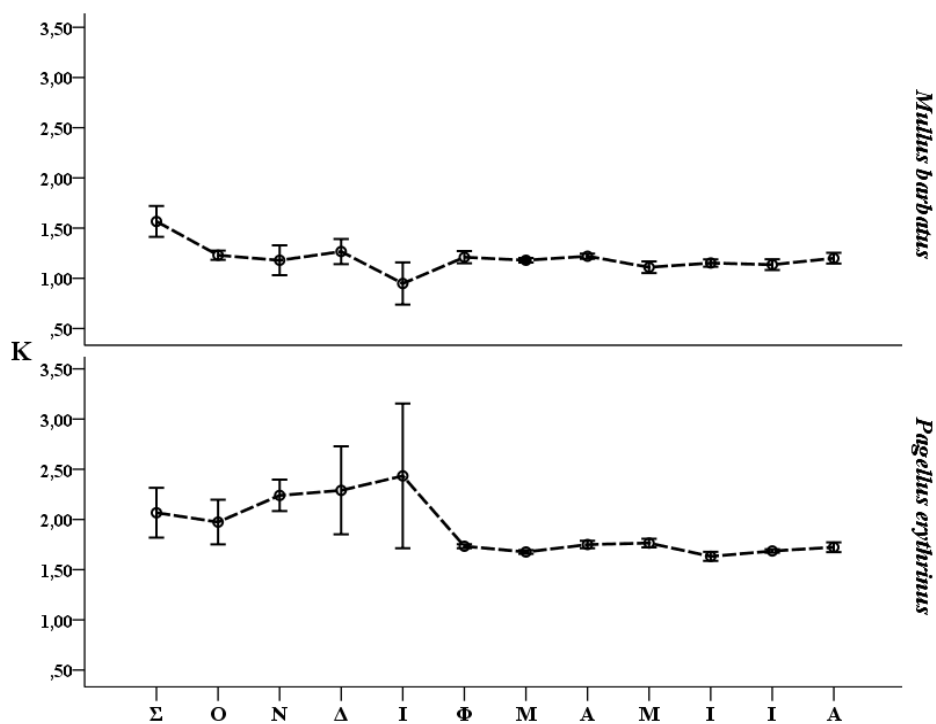
Οι τιμές του συντελεστή ευρωστίας, του γοναδοσωματικού δείκτη και του ηπατοσωματικού δείκτη (K, GSI και HSI) παρουσιάζονται στη συνέχεια (Σχ. 3.3, 3.4 και 3.5).



Σχήμα 3.3: Γοναδοσωματικός δείκτης ανά μήνα για τα *M. barbatus* και *P. erythrinus* (Μ.Ο., SE: τυπικό σφάλμα).



Σχήμα 3.4: Ηπατοσωματικός δείκτης ανά μήνα για τα *M. barbatus* και *P. erythrinus* (Μ.Ο., SE).



Σχήμα 3.5: Συντελεστής ευρωστίας ανά μήνα για τα *M. barbatus* και *P. erythrinus* (Μ.Ο., SE).

Υψηλότερες τιμές του γοναδοσωματικού δείκτη παρατηρήθηκαν τόσο στο *M. barbatus*, όσο και στο *P. erythrinus* κατά τη διάρκεια της άνοιξης (Σχ. 3.3), λόγω της αναπαραγωγική περιόδου. Οι τιμές του ηπατοσωματικού δείκτη κατά τη διάρκεια του χειμώνα και της άνοιξης για το είδος *M. barbatus* ήταν μεγαλύτερες (με υψηλότερες να είναι οι τιμές του χειμώνα), ενώ στο *P. erythrinus* παρατηρήθηκαν αυξημένες τιμές μόνο κατά τη διάρκεια της άνοιξης και συγκεκριμένα το μήνα Μάρτιο (Σχ. 3.4).

Από την κατασκευή των διαγραμμάτων διασποράς βρέθηκε ποιες μεταβλητές συμμεταβάλλονται – συσχετίζονται, οπότε για τις μεταβλητές αυτές πραγματοποιήθηκε Pearson's correlation test (Πιν. 3.10).

Πίνακας 3.10: Συσχέτιση ανάμεσα στους δείκτες K, GSI, HSI και των μέσων τιμών των μετάλλων των δύο ειδών.

Pearson correlation		Cr	Cu	Zn	Cd
GSI	<i>M. barbatus</i>	-0,253	-0,047	-0,005	0,153
	<i>P. erythrinus</i>	0,118	0,147	-0,093	-0,048
		Cr	Cu	Zn	Cd
HSI	<i>M. barbatus</i>	-0,103	-0,230*	-0,128	-0,050
	<i>P. erythrinus</i>	0,159	0,183	0,116	0,406*
		Cr	Cu	Zn	Cd
K	<i>M. barbatus</i>	0,021	0,140	0,310**	0,312
	<i>P. erythrinus</i>	-0,128	0,138	0,062	0,004

* Σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05.

** Σε επίπεδο σημαντικότητας 0,01.

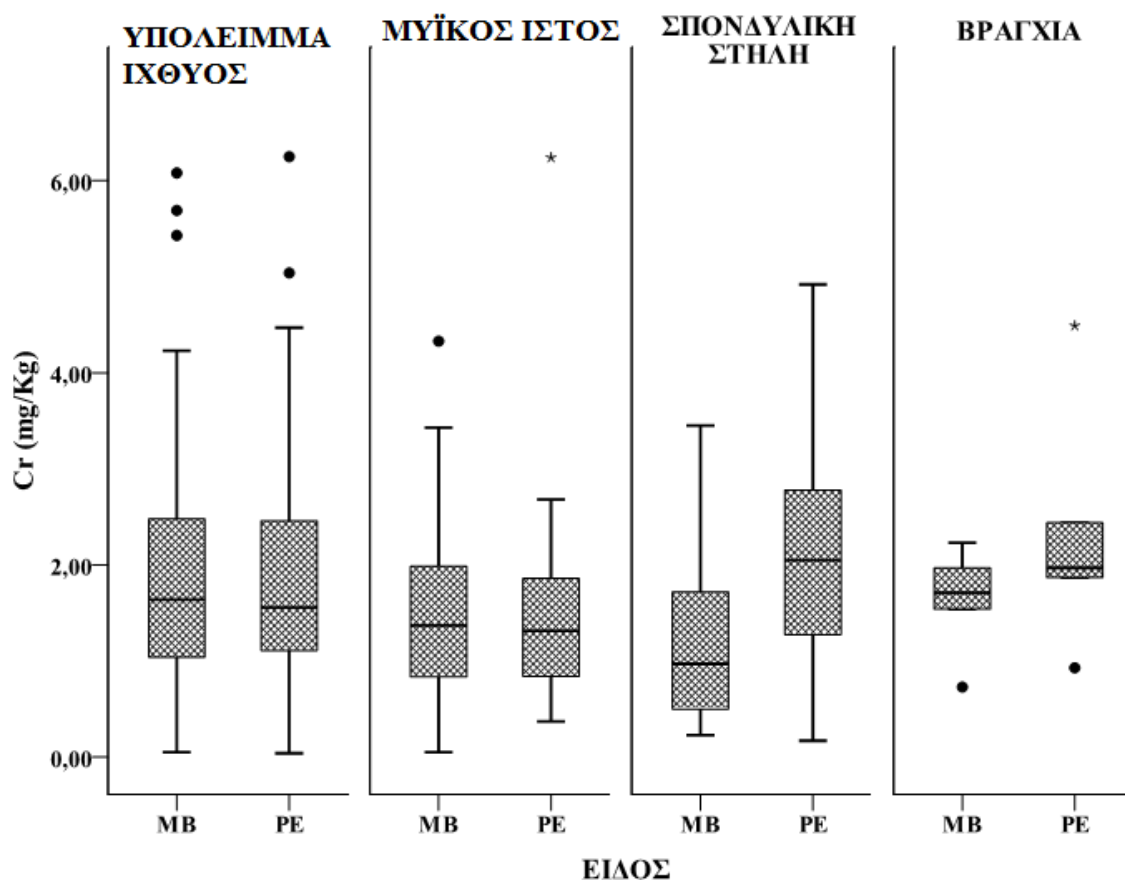
Διαπιστώθηκε, για το *M. barbatus*, ότι οι τιμές του HSI και οι τιμές του Cu έχουν αρνητική σχέση σε επίπεδο σημαντικότητας $\alpha=0,05$ (Pearson's Correlation=-0,230, $p=0,019$), ενώ οι τιμές του HSI σχετίζονται θετικά με τις περιεκτικότητες Zn σε επίπεδο σημαντικότητας $\alpha=0,01$ (Pearson's Correlation=0,310, $p=0,01$). Στο *P. erythrinus* παρατηρήθηκε θετική σχέση ανάμεσα στις τιμές του HSI και τις τιμές Cd των δειγμάτων σε επίπεδο σημαντικότητας $\alpha=0,05$ (Pearson's Correlation=0,406, $p=0,012$).

Θετική σχέση του HSI στα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ της κουτσομούρας, όσον αφορά τον Zn, σημαίνει ότι αυξημένες τιμές HSI μπορεί να προέρχονται από υψηλότερες συγκεντρώσεις Zn. Το ίδιο ισχύει και για τις συγκεντρώσεις Cd του λυθρινιού.

3.2 Διαφορές μεταξύ των ιστών και παράγοντες επίδρασης

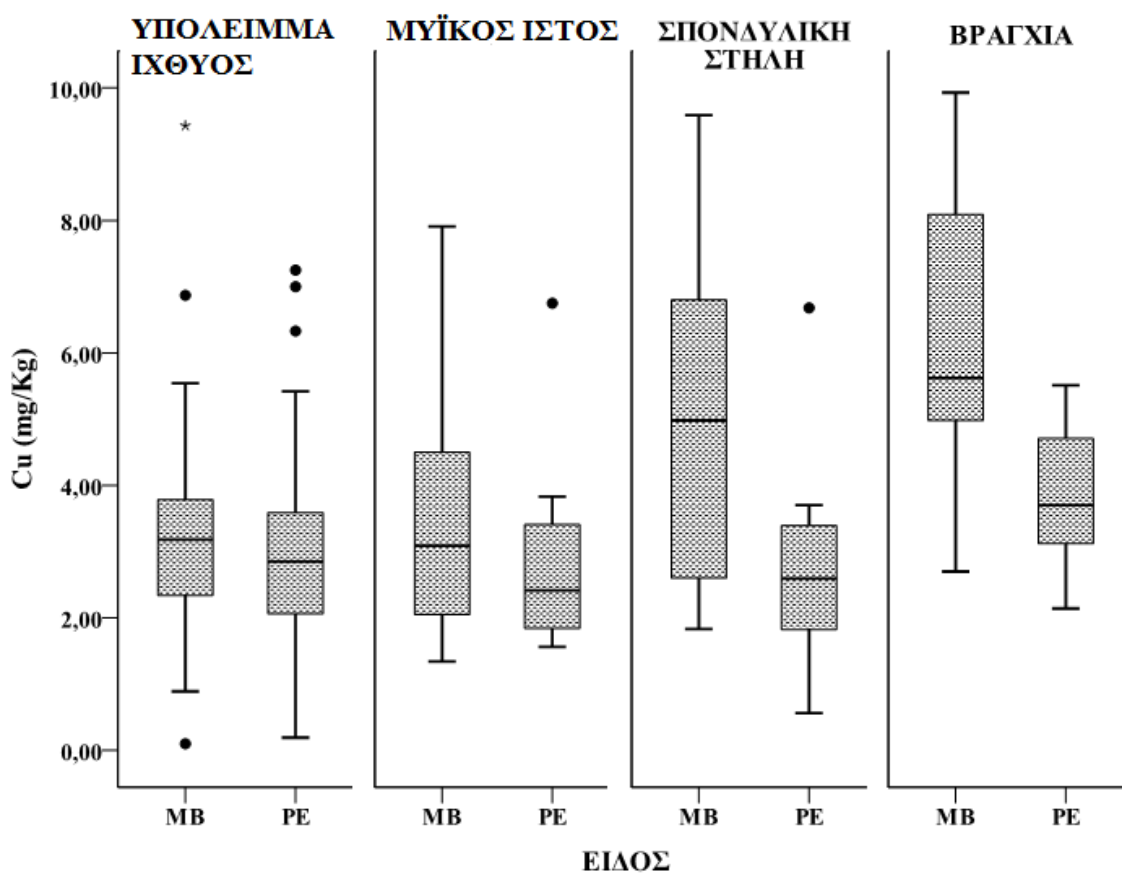
Στα άτομα των δύο ειδών προσδιορίστηκαν τιμές Cr (*M. barbatus*: 0, 05 – 6,08 mg/Kg ξηρού βάρους, *P. erythrinus*: 0,04 – 6,25 mg/Kg ξηρού βάρους) χωρίς έντονες διαφοροποιήσεις μεταξύ των ειδών, όπως εμφανίστηκαν, για παράδειγμα, στα δείγματα της σπονδυλικής στήλης (Σχ. 3.6). Στα δείγματα του *M. barbatus* ‘υπόλειμμα ιχθύος’ και στα αντίστοιχα δείγματα του *P. erythrinus* προσδιορίστηκε σχεδόν η ίδια περιεκτικότητα Cr (Σχ. 3.6) Τα δείγματα μυϊκού ιστού του *M. barbatus* παρουσίασαν τις υψηλότερες τιμές Cr σε σχέση με τα αντίστοιχα δείγματα του *P. erythrinus* (Σχ. 3.6).

Το ακριβώς αντίθετο συνέβη με τις περιεκτικότητες που προσδιορίστηκαν στα δείγματα σπονδυλικής στήλης και βραγχίων. Στα δείγματα σπονδυλικής στήλης του *M. barbatus* προσδιορίστηκαν οι χαμηλότερες τιμές Cr ανάμεσα στο σύνολο των εξετασθέντων δειγμάτων και για τα δύο είδη (Σχ. 3.6). Οι τιμές Cr των δειγμάτων σπονδυλικής στήλης του *P. erythrinus* είναι οι υψηλότερες προσδιοριζόμενες τιμές Cr για το σύνολο των δειγμάτων που εξετάστηκαν μεταξύ των ειδών, σε αντίθεση με τις τιμές που προσδιορίστηκαν για το *M. barbatus* (Σχ. 3.6). Στα δείγματα βραγχίων του *P. erythrinus* προσδιορίστηκαν μεγαλύτερες τιμές Cr σε σχέση με του *M. barbatus* (Σχ. 3.6).



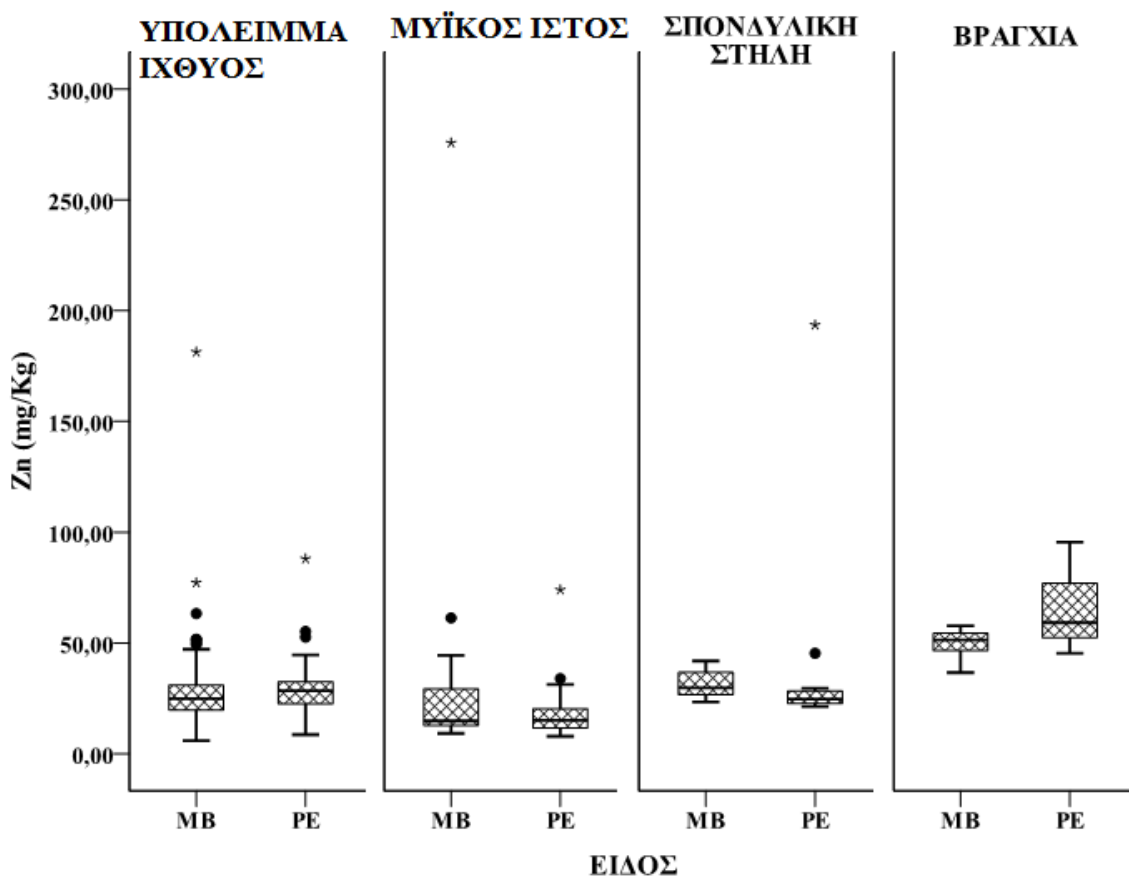
Σχήμα 3.6: Διαφοροποίηση περιεχομένου σε Cr ανάμεσα στα μελετηθέντα είδη (MB: *M. barbatus*, PE: *P. erythrinus*, SE: τυπικό σφάλμα).

Οι τιμές Cu (Σχ. 3.7) που προσδιορίστηκαν στο *M. barbatus* ήταν υψηλότερες σε σχέση με του *P. erythrinus* για το σύνολο των ιστών και των οργάνων (*M. barbatus*: 0, 10 – 9,43 mg/Kg ξηρού βάρους, *P. erythrinus*: 0,19 – 7,25 mg/Kg ξηρού βάρους). Διαφοροποιήσεις παρουσιάστηκαν μεταξύ των δειγμάτων σπονδυλικής στήλης και βραγχίων των δύο ειδών, με τα δείγματα του *M. barbatus* να έχουν αρκετά μεγαλύτερες τιμές Cu από τα αντίστοιχα δείγματα του *P. erythrinus* (Σχ. 3.7). Τα δείγματα βραγχίων του *M. barbatus* εμφάνισαν τις υψηλότερες τιμές Cu στο σύνολο των δειγμάτων των δύο ειδών, ενώ τα δείγματα σπονδυλικής στήλης του *P. erythrinus* τις χαμηλότερες (Σχ. 3.7).



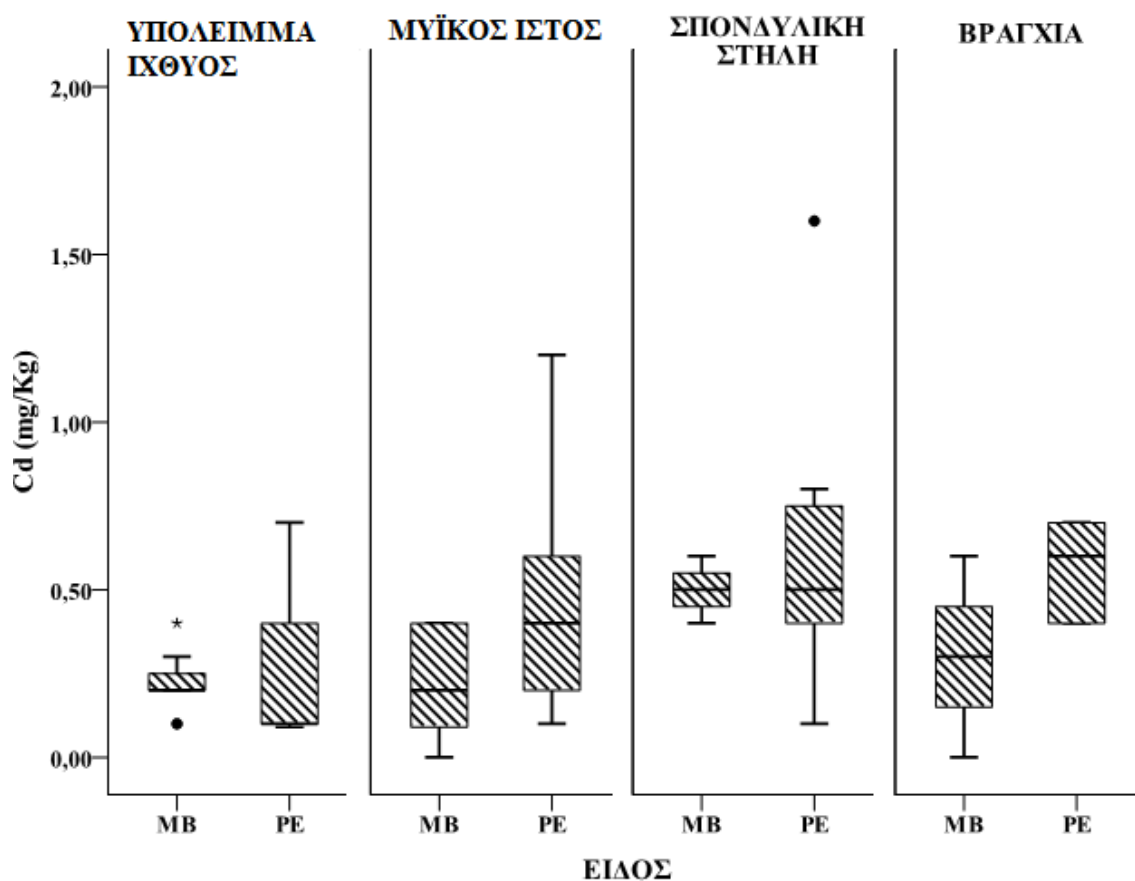
Σχήμα 3.7: Διαφοροποίηση περιεχομένου σε Cu ανάμεσα στα μελετηθέντα είδη (MB: *M. barbatus*, PE: *P. erythrinus*, SE).

Τα άτομα του *P. erythrinus* παρουσίασαν ελαφρώς μεγαλύτερες περιεκτικότητες Zn (Σχ. 3.8) σε σχέση με τα άτομα του *M. barbatus* (*M. barbatus*: 5,97 – 275,73 mg/Kg ξηρού βάρους, *P. erythrinus*: 7,87 – 193,53 mg/Kg ξηρού βάρους). Τα δείγματα βραγχίων του *P. erythrinus* εμφάνισαν τις υψηλότερες τιμές Zn ανάμεσα στους ιστούς και τα όργανα των δύο ειδών (Σχ. 3.8). Μεγαλύτερες τιμές Zn παρουσίασαν τα δείγματα μυϊκού ιστού και σπονδυλικής στήλης του *M. barbatus*, έναντι των αντίστοιχων δειγμάτων του *P. erythrinus* (Σχ. 3.8). Τις χαμηλότερες τιμές Zn τις είχαν τα δείγματα μυϊκού ιστού του *P. erythrinus* έναντι όλων των δειγμάτων των δύο ειδών (Σχ. 3.8). Στις μετρήσεις κατεγράφησαν και κάποιες μεμονωμένες περιπτώσεις που διαφοροποιούνταν αρκετά επί του συνόλου των τιμών.



Σχήμα 3.8: Διαφοροποίηση περιεχομένου σε Zn ανάμεσα στα μελετηθέντα είδη (MB: *M. barbatus*, PE: *P. erythrinus*, SE).

Σε όλες τις περιπτώσεις, οι τιμές του Cd που προσδιορίστηκαν στους ιστούς του *P. erythrinus* (Σχ. 3.9) ήταν υψηλότερες σε σχέση με του *M. barbatus* (*M. barbatus*: 0,1 – 0,4 mg/Kg ξηρού βάρους, *P. erythrinus*: 0,1 – 1,6 mg/Kg ξηρού βάρους). Μεγαλύτερες τιμές Cd προσδιορίστηκαν στα δείγματα σπονδυλικής στήλης του *P. erythrinus* για το σύνολο των δειγμάτων των ιστών και οργάνων των δύο ειδών (Σχ. 3.9). Οι χαμηλότερες τιμές Cd προσδιορίστηκαν στα δείγματα μυϊκού ιστού του *M. barbatus* (Σχ. 3.9).



Σχήμα 3.9: Διαφοροποίηση περιεχομένου σε Cd ανάμεσα στα μελετηθέντα είδη (MB: *M. barbatus*, PE: *P. erythrinus*, SE).

Στους Πίνακες 3.11 και 3.12 παρουσιάζεται το περιεχόμενο σε μέταλλα που προσδιορίστηκε στα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ και για τα δύο είδη.

Πίνακας 3.11: Περιγραφικά στατιστικά περιεχομένου σε μέταλλα (mg/Kg ξηρού βάρους) των ατόμων του *M. barbatus* (‘υπόλειμμα ιχθύος’).

<i>Mullus barbatus</i>				
N=85 άτομα*	Cr	Cu	Zn	Cd**
Αρσενικά	2,51	2,95	29,73	
Θηλυκά	1,94	3,22	24,03	0,25
Απροσδιορίστου φύλου	1,72	3,29	28,02	0,22
Συνολικά M.O.± SD	1,92±1,32	3,21±1,36	27,02±12,76	0,23±0,10

* Αριθμός ατόμων με μη ανιχνεύσιμα επίπεδα: Cr, N=20, Cu, N=1.

**Αριθμός ελεγμένων δειγμάτων για το περιεχόμενο σε Cd: N=9.

Πίνακας 3.12: Περιγραφικά στατιστικά περιεχομένου σε μέταλλα (mg/Kg ξηρού βάρους) των ατόμων του *P. erythrinus* (‘υπόλειμμα ιχθύος’).

<i>Pagellus erythrinus</i>				
N=74 άτομα*	Cr	Cu	Zn	Cd**
Αρσενικά	2,24	2,60	25,43	0,13
Θηλυκά	2,08	3,11	28,29	0,37
Απροσδιορίστου φύλου	1,78	2,73	30,35	0,18
Συνολικά M.O.± SD	1,96±1,32	2,90±1,38	29,07±11,58	0,25±0,22

*Αριθμός ατόμων με μη ανιχνεύσιμα επίπεδα: Cr, N=24, Cu, N=1.

**Αριθμός ελεγμένων δειγμάτων για το περιεχόμενο σε Cd: N=29.

Στους Πίνακες 3.13 και 3.14 παρουσιάζεται το περιεχόμενο σε μέταλλα που προσδιορίστηκε στα δείγματα μυϊκού ιστού, σπονδυλικής στήλης και βραγχίων και για τα δύο είδη.

Πίνακας 3.13: Περιγραφικά στατιστικά περιεχομένου σε μέταλλα (mg/Kg ξηρού βάρους) στα δείγματα μυϊκού ιστού, σπονδυλικής στήλης και βραγχίων του *M. barbatus*.

<i>Mullus barbatus</i>				
Μυϊκός ιστός N=21*	Cr	Cu	Zn	Cd**
Συνολικά M.O.± SD StdDev	1,61±1,11	3,57±2,00	24,63±20,70	0,20±0,16
Σπονδυλική στήλη N=9	Cr	Cu	Zn	Cd**
Συνολικά M.O.± SD StdDev	1,26±1,08	5,14±2,82	32,07±6,82	0,50±0,08
Βράγχια N=5	Cr	Cu	Zn	Cd**
Συνολικά M.O.± SD StdDev	1,64±0,57	6,26±2,81	49,35±8,23	0,30±0,30

*Αριθμός ατόμων με μη ανιχνεύσιμα επίπεδα στα δείγματα μυϊκού ιστού: Cr, N=2.

**Αριθμός ελεγμένων δειγμάτων για το περιεχόμενο σε Cd για τον μυϊκό ιστό N=7, για τη σπονδυλική στήλη N=4 και για τα βράγχια N=3.

Πίνακας 3.14: Περιγραφικά στατιστικά περιεχομένου σε μέταλλα (mg/Kg ξηρού βάρους) στα δείγματα μυϊκού ιστού, σπονδυλικής στήλης και βραγχίων του *P. erythrinus*.

<i>Pagellus erythrinus</i>				
Μυϊκός ιστός N=18*	Cr	Cu	Zn	Cd**
Συνολικά M.O.± SD	1,58±1,31	2,78±1,24	20,27±15,45	0,40±0,21
Σπονδυλική στήλη N=11*	Cr	Cu	Zn	Cd**
Συνολικά M.O.± SD	2,16±1,44	2,73±1,66	29,88±13,34	0,64±0,48
Βράγχια N=5	Cr	Cu	Zn	Cd**
Συνολικά M.O.± SD	2,34±1,32	3,84±1,32	65,87±20,28	0,56±0,15

*Αριθμός ατόμων με μη ανιχνεύσιμα επίπεδα στα δείγματα μυϊκού ιστού για το Cd, N=1 και για τη σπονδυλική στήλη Cr, N=3.

**Αριθμός ελεγμένων δειγμάτων για το περιεχόμενο σε Cd για τον μυϊκό ιστό N=10, για τη σπονδυλική στήλη N=7 και για τα βράγχια N=5.

Στον Πίνακα 3.15 εμφανίζονται οι περιεκτικότητες σε μέταλλα των ομογενοποιημένων δειγμάτων (composite – pooled samples) των ειδών.

Πίνακας 3.15: Περιγραφικά στατιστικά περιεχομένου σε μέταλλα (mg/Kg ξηρού βάρους) στα ομογενοποιημένα δείγματα του *M. barbatus* και *P. erythrinus*.

<i>Mullus barbatus</i>					
	Εγκέφαλος	Γονάδες	Καρδιά	Συκώτι	Σπόνδυλοι
	N=72	N=2	N=10	N=24	N=48
Cr	6,91	5,98	3,14	0,29 – 3,01	1,37
Cu	4,79	16,39	1,66	5,14 – 7,39	0,72
Zn	7,33	268,00	10,33	28,93 – 79,73	13,43
Cd		1,00		0,09	
<i>Pagellus erythrinus</i>					
	Εγκέφαλος	Γονάδες	Καρδιά	Συκώτι	Σπόνδυλοι
	N=72	N=24	N=15	N=12	N=72
Cr	5,41	4,89	3,25	2,71 – 7,31	1,11
Cu	3,45	3,68	2,15	4,37 – 9,14	0,66
Zn	34,47	206,47	39,73	65,33 – 75,00	6,23
Cd				1,20	

N=αριθμός ατόμων

3.2.1 Παράγοντες διαμόρφωσης μεταβλητότητας για το σύνολο των δειγμάτων των δύο ειδών

3.2.1.1 Επιδράσεις στη συσσώρευση του Cr στο σύνολο των δειγμάτων

Πραγματοποιήθηκε έλεγχος πολλαπλών συγκρίσεων (GLM Univariate), για το σύνολο των εξεταζόμενων δειγμάτων των δύο ειδών, προκειμένου να ελεγχθεί αν επιδρούν (ή ακόμη και αν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους) στη συσσώρευση των μετάλλων ανάμεσα στα είδη παράγοντες όπως: το είδος (κουτσομούρα ή λυθρίνι), το εξεταζόμενο δείγμα (‘υπόλειμμα ιχθύος’, μυϊκός ιστός, βράγχια, σπονδυλική στήλη), η εποχή, αλλά και ο μήνας δειγματοληψίας, το μέγεθος του ατόμου που εξετάστηκε (μικρά, μεσαίου

μεγέθους και μεγάλα άτομα) ή το φύλο και το στάδιο ωριμότητας των ατόμων από όπου προέρχονται τα δείγματα που εξετάζονται.

Σημαντικός παράγοντας για τη συσσώρευση του Cr ήταν η εποχή κατά την οποία συντελέστηκε η δειγματοληψία και το μέγεθος του ατόμου κατά τη σύλληψη για το σύνολο των δειγμάτων των δύο ειδών (Πιν. 3.16 και Πιν. Π1). Δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ τους, επομένως δρουν ανεξάρτητα η μία από την άλλη (Πιν. 3.16 και Πιν. Π1).

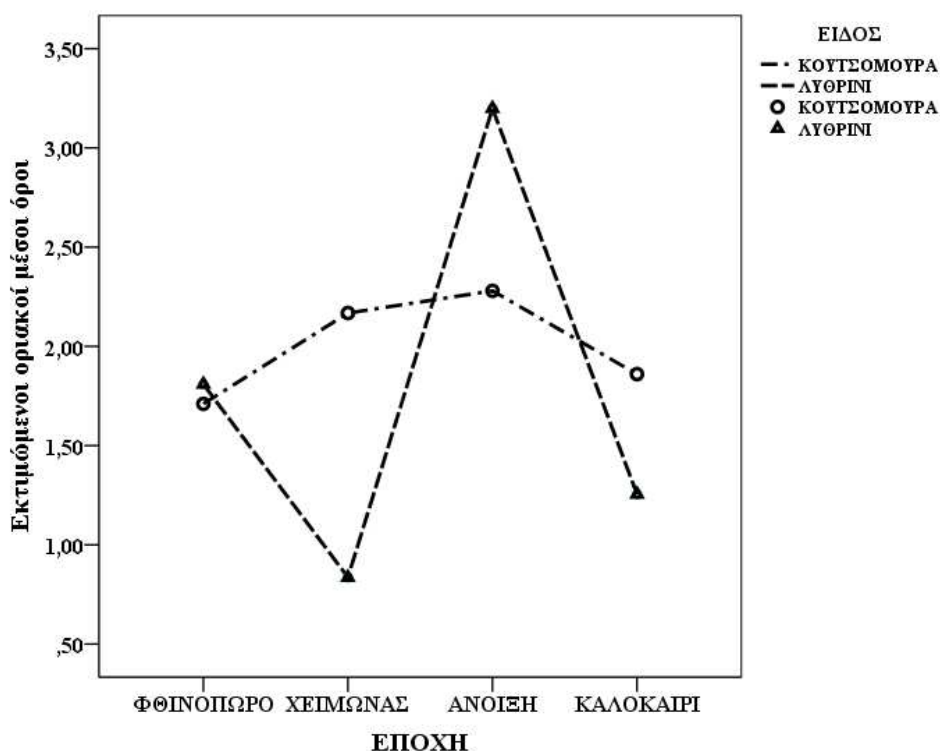
Οι έλεγχοι των μέσων τιμών (έλεγχος πολλαπλών συγκρίσεων της GLM Univariate, έλεγχος του Tukey) έδειξαν ότι οι τιμές του Cr που παρατηρήθηκαν το χειμώνα σε σχέση με το φθινόπωρο ($p=0,000$), αλλά και την άνοιξη σε σχέση με το καλοκαίρι ($p=0,010$) είναι που δημιουργούν τις διαφορές που εμφανίζονται (Πιν. Π2). Εξετάζοντας τους μέσους όρους των τιμών Cr για την κατηγορία μεγέθους των ατόμων που εξετάστηκαν γίνεται αντιληπτό ότι οι διαφορές εμφανίζονται ανάμεσα στα δείγματα των μικρών και μεσαίου μεγέθους ατόμων των εξεταζόμενων ειδών (Πιν. Π3).

Εξειδικεύοντας σχετικά με το μήνα δειγματοληψίας και το στάδιο ωριμότητας κάθε ατόμου ανάλογα με το είδος και το δείγμα που εξετάστηκε, για το Cr, σημαντικός κρίθηκε και ο μήνας της δειγματοληψίας (Πιν. 3.16 και Πιν. Π8).

Πίνακας 3.16: Σημαντικές επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις στη συσσώρευση Cr για το σύνολο των εξεταζόμενων δειγμάτων (GLM Univariate).

ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ	df	F	Sig.
ΕΠΟΧΗ	3	4,887	0,003
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	2	3,598	0,031
ΜΗΝΑΣ	11	3,168	0,001
ΕΙΔΟΣ * ΔΕΙΓΜΑ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	3	4,791	0,004
ΕΙΔΟΣ * ΔΕΙΓΜΑ * ΦΥΛΟ	2	3,991	0,021
ΔΕΙΓΜΑ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΦΥΛΟ	1	4,339	0,039

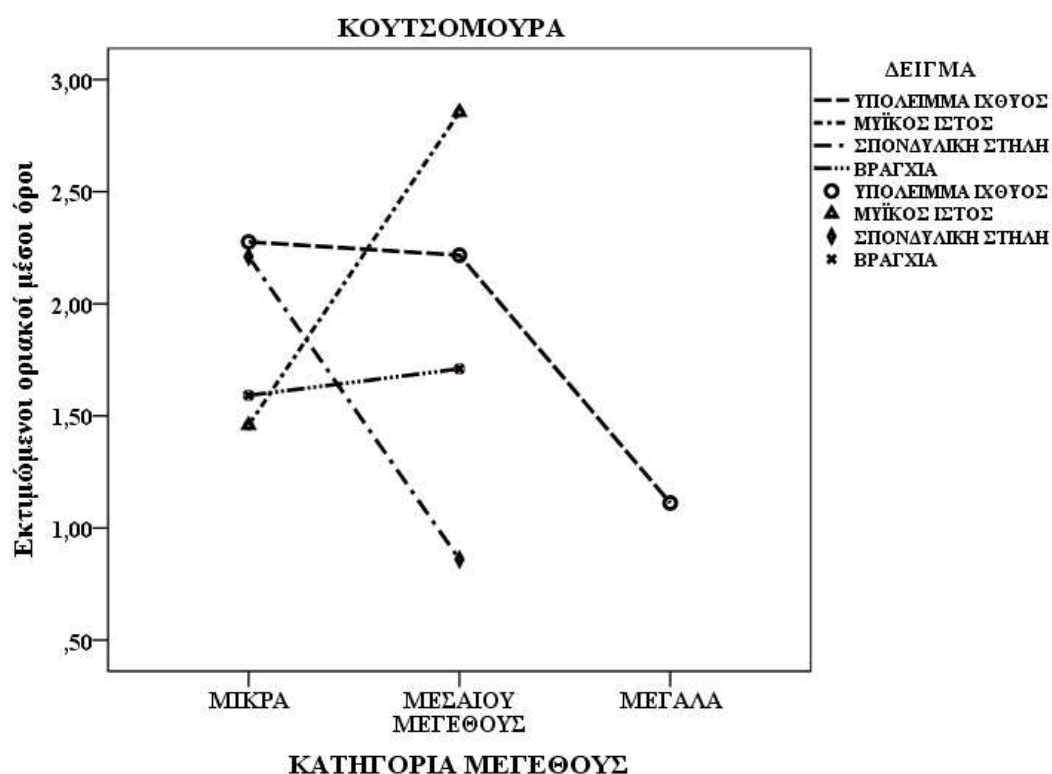
Τρείς είναι οι σημαντικές αλληλεπιδράσεις που εμφανίζονται για τους παράγοντες που επιδρούν στη συσσώρευση Cr (Πιν. 3.16). Το είδος αλληλεπιδρά με την εποχή (Πιν. 3.16, Πιν. Π1 και Σχ. 3.10), με το δείγμα και την κατηγορία μεγέθους (Πιν. 3.16, Πιν. Π1 και Σχ. 3.11), αλλά και το φύλο του ατόμου (Πιν. 3.16 και Π1 και Σχ. 3.12). Το φύλο αλληλεπιδρά με το δείγμα και την κατηγορία μεγέθους (Πιν. 3.16, Πιν. Π1, Σχ. 3.13 και Σχ. 3.14).



Σχήμα 3.10: Διάγραμμα αλληλεπίδρασης εποχής και είδους για το Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) για το σύνολο των δειγμάτων.

Παρατηρώντας το Σχήμα 3.10 γίνεται αντιληπτό ότι η αλληλεπίδραση του είδους με την εποχή οφείλεται στις τιμές του Cr του φθινοπώρου, της άνοιξης και του καλοκαιριού με μοναδική εξαίρεση το χειμώνα. Η κουτσομούρα εμφανίζει τις χαμηλότερες τιμές κατά την περίοδο του φθινοπώρου, ενώ την άνοιξη τις υψηλότερες. Το λυθρίνι εμφανίζει και αυτό με τη σειρά του τις μεγαλύτερες τιμές Cr για το σύνολο

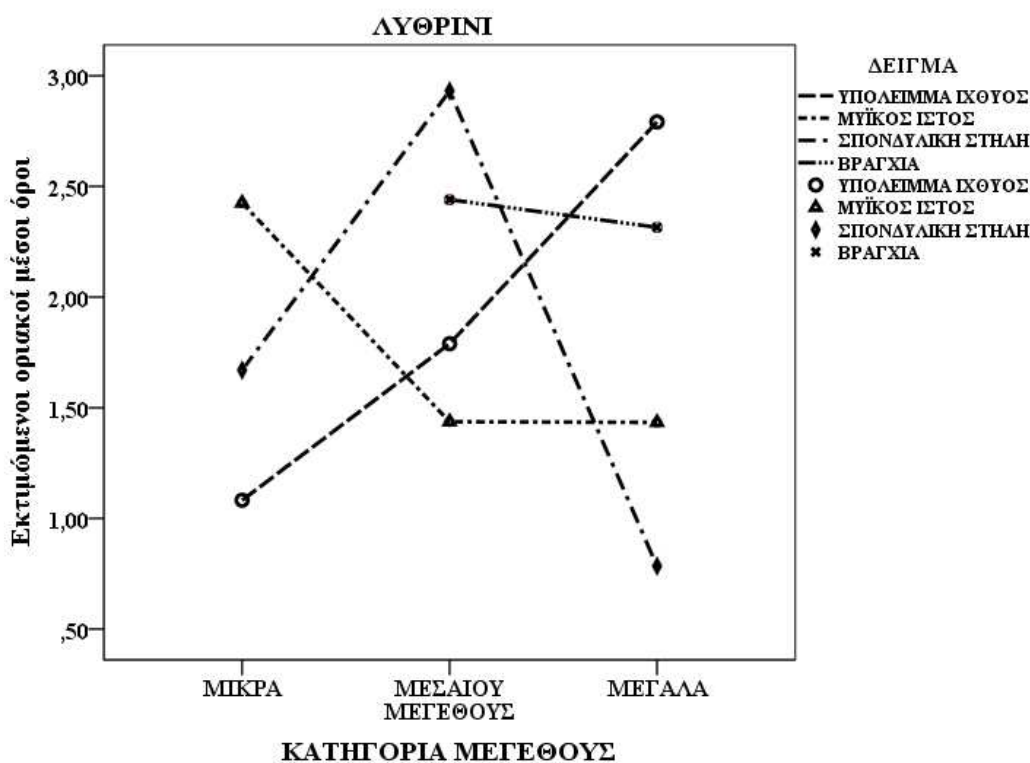
των δειγμάτων την άνοιξη, με αρκετά όμως υψηλότερες τιμές σε σχέση με την κουτσομούρα. Οι τιμές Cr του λυθρινιού κατά την περίοδο της άνοιξης είναι οι υψηλότερες τιμές που εμφανίζονται για το σύνολο των δειγμάτων των δύο ειδών (Σχ. 3.10). Οι τιμές Cr που εμφάνισε το είδος το χειμώνα ήταν οι χαμηλότερες για το είδος, αλλά και ανάμεσα στα είδη για το σύνολο των δειγμάτων (Πιν. Π4 και Σχ. 3.10).



Σχήμα 3.11 (α): Διάγραμμα αλληλεπίδρασης είδους, δείγματος και κατηγορίας μεγέθους για το Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) για το σύνολο των δειγμάτων.

Στο Σχήμα 3.11 (α) παρατηρείται αλληλεπίδραση ανάμεσα στο είδος, το δείγμα και την κατηγορία μεγέθους για την κουτσομούρα στα μικρά άτομα, όπου εμφανίζεται αλληλεπίδραση όλων των δειγμάτων που εξετάστηκαν. Τα μικρά άτομα της κουτσομούρας παρουσίασαν τις χαμηλότερες τιμές των δειγμάτων μυϊκού ιστού, ενώ εμφάνισαν τις υψηλότερες στα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ και στα δείγματα

σπονδυλικής στήλης (Σχ. 3.11 (α)). Τα μικρά άτομα είχαν εξίσου χαμηλές τιμές Cr στα δείγματα βραγχίων με τιμές αρκετά κοντά στις τιμές που εμφάνισαν τα δείγματα μυϊκού ιστού και είναι οι χαμηλότερες. Στα μεσαίου μεγέθους άτομα της κουτσομούρας η αλληλεπίδραση ανάμεσα στο είδος, το δείγμα και την κατηγορία μεγέθους εμφανίζεται για το σύνολο των δειγμάτων (Σχ. 3.11 (α)). Τα μεσαίου μεγέθους άτομα της κουτσομούρας παρουσίασαν τις υψηλότερες τιμές στα δείγματα μυϊκού ιστού, ενώ τις χαμηλότερες στα δείγματα σπονδυλικής στήλης. Τα δείγματα 'υπόλειμμα ιχθύος' των μεσαίου μεγέθους ατόμων της κουτσομούρας είχαν χαμηλότερες τιμές Cr σε σχέση με τα δείγματα μυϊκού ιστού (Σχ. 3.11 (α)). Τα μεγάλα άτομα της κουτσομούρας εμφάνισαν το χαμηλότερο περιεχόμενο σε Cr στα δείγματα 'υπόλειμμα ιχθύος' (Σχ. 3.11 (α)).

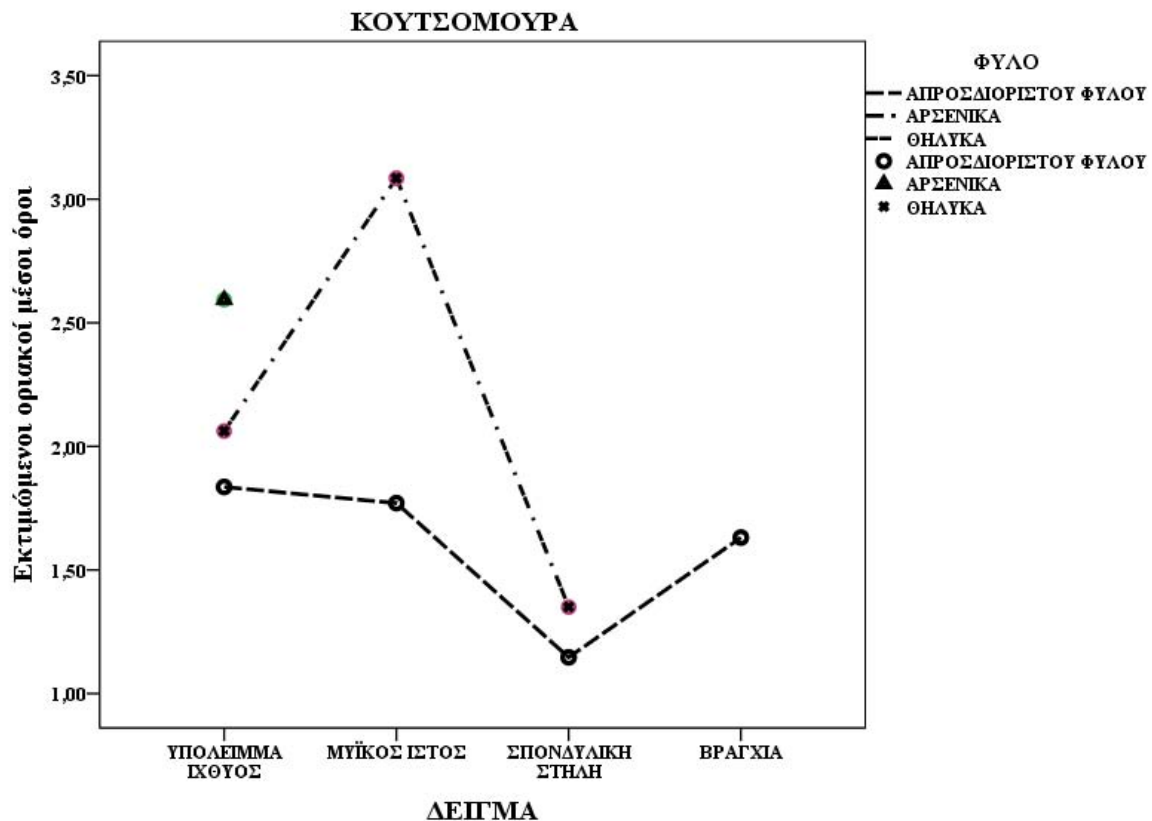


Σχήμα 3.11 (β): Διάγραμμα αλληλεπίδρασης είδους, δείγματος και κατηγορίας μεγέθους για το Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) για το σύνολο των δειγμάτων.

Στο λυθρίνι βρέθηκε ότι αλληλεπίδραση εμφάνισαν τα μικρά άτομα στα δείγματα της σπονδυλικής στήλης και του μυϊκού ιστού (Σχ. 3.11 (β)), ενώ στα μεσαίου μεγέθους άτομα, αλληλεπίδραση παρουσιάστηκε στα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ και στα δείγματα μυϊκού ιστού. Στα μεγάλα άτομα υπήρξε αλληλεπίδραση ανάμεσα στα δείγματα βραγχίων, στα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’, αλλά και τα δείγματα της σπονδυλικής στήλης (Σχ. 3.11 (β)).

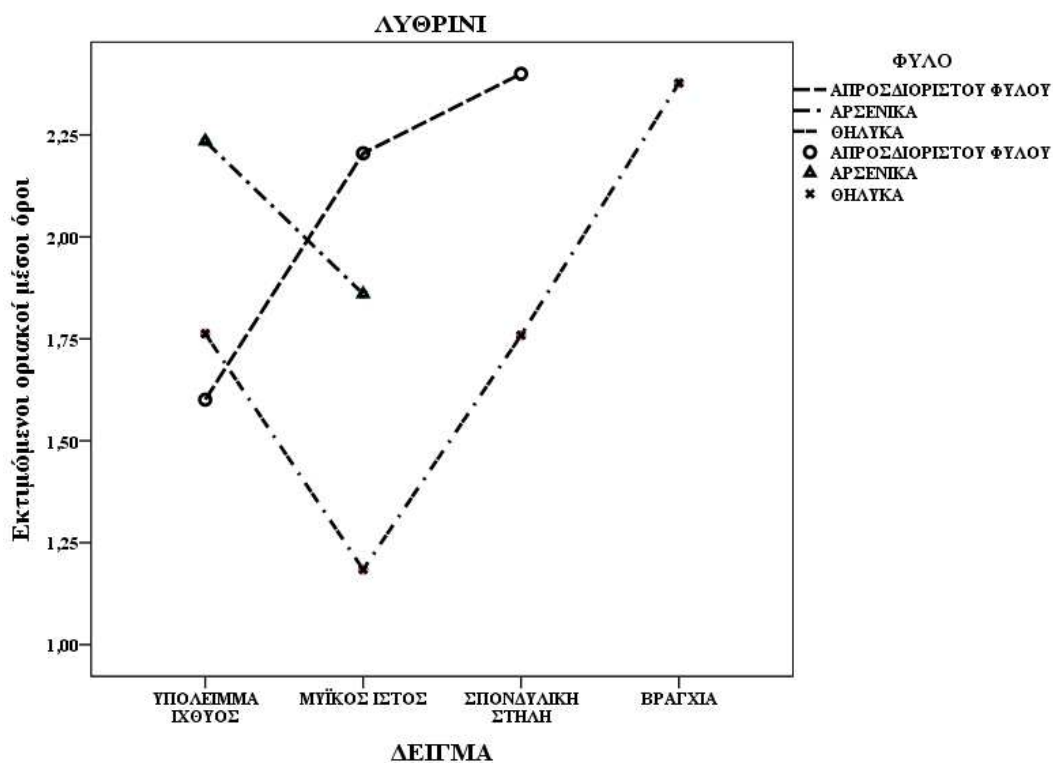
Τα μικρά άτομα που εξετάστηκαν παρουσίασαν τις χαμηλότερες τιμές Cr για τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’, αλλά και τις μεγαλύτερες τιμές των δειγμάτων μυϊκού ιστού (Σχ. 3.11 (β)). Οι τιμές του μετάλλου στα δείγματα σπονδυλικής στήλης κυμάνθηκαν σε ενδιάμεσα επίπεδα σε σχέση με τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ και μυϊκού ιστού. Τα μεσαίου μεγέθους άτομα εμφάνισαν τις υψηλότερες τιμές των δειγμάτων βραγχίων σε αντίθεση με τα μεγάλα άτομα του λυθρινιού που είχαν τις χαμηλότερες τιμές Cr (Σχ. 3.11 (β)). Οι τιμές των δειγμάτων σπονδυλικής στήλης των μεσαίου μεγέθους ατόμων του λυθρινιού είναι οι υψηλότερες τιμές του μετάλλου για το σύνολο των δειγμάτων του είδους. Τις χαμηλότερες τιμές Cr των δειγμάτων βραγχίων και σπονδυλικής στήλης παρουσίασαν τα μεγάλα άτομα, ενώ παρατηρήθηκαν αντίστοιχα οι υψηλότερες τιμές των δειγμάτων ‘υπόλειμμα ιχθύος’ (Σχ. 3.11 (β)). Τα μικρά και τα μεσαίου μεγέθους άτομα εμφάνισαν σχεδόν τις ίδιες τιμές στα δείγματα μυϊκού ιστού (Σχ. 3.11 (β)).

Η αναλυτική εκτίμηση των μέσων τιμών Cr ανά δείγμα και κατηγορία μεγέθους του ατόμου από το οποίο προέρχεται το εξεταζόμενο δείγμα, ανά είδος (μαζί με τα αντίστοιχα 95% διαστήματα εμπιστοσύνης), δίνονται στον Πίνακα Π5 του Παραρτήματος.



Σχήμα 3.12 (α): Διάγραμμα αλληλεπίδραση είδους, δείγματος και φύλου για το Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) για το σύνολο των δειγμάτων.

Στο Σχήμα 3.12 (α) φαίνεται ότι υπάρχει μια τάση σύγκλισης των τιμών Cr στην κουτσομούρα που εμφανίζουν τα απροσδιορίστου φύλου με τα θηλυκά άτομα τόσο για τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’, όσο και για τα δείγματα της σπονδυλικής στήλης. Τα απροσδιορίστου φύλου άτομα παρουσίασαν τις χαμηλότερες τιμές Cr για τα δείγματα σπονδυλικής στήλης, αλλά και για τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ (Σχ. 3.12 (α)). Τα θηλυκά άτομα της κουτσομούρας είχαν τις μεγαλύτερες τιμές Cr στα δείγματα μυϊκού ιστού, αλλά και τις υψηλότερες ανάμεσα στο σύνολο των εξεταζόμενων δειγμάτων για το είδος (Σχ. 3.12 (α)). Τα αρσενικά άτομα του είδους είχαν την μεγαλύτερη τιμή Cr για τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ (Σχ. 3.12 (α)).

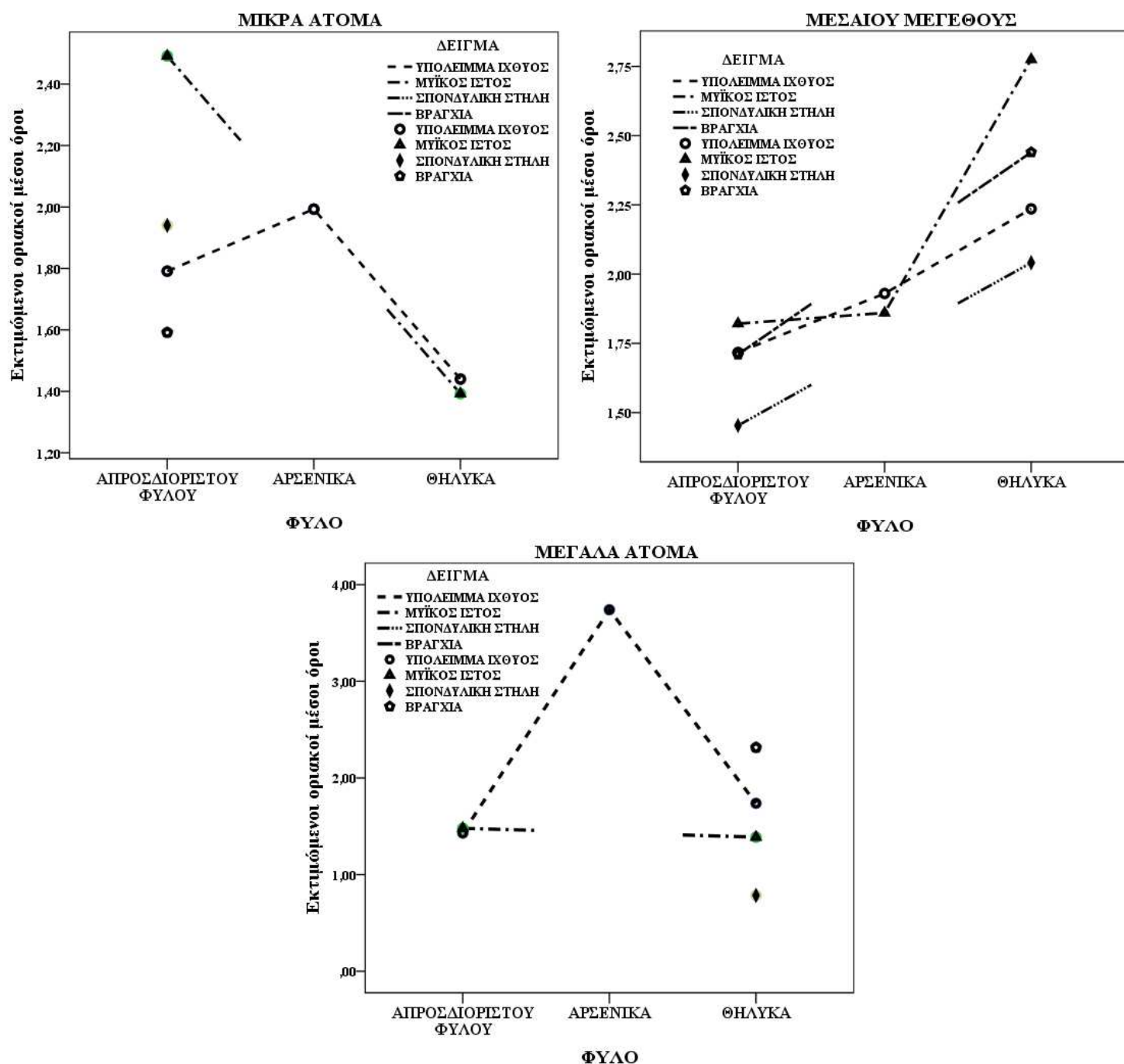


Σχήμα 3.12 (β): Διάγραμμα αλληλεπίδραση είδους, δείγματος και φύλου για το Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) για το σύνολο των δειγμάτων.

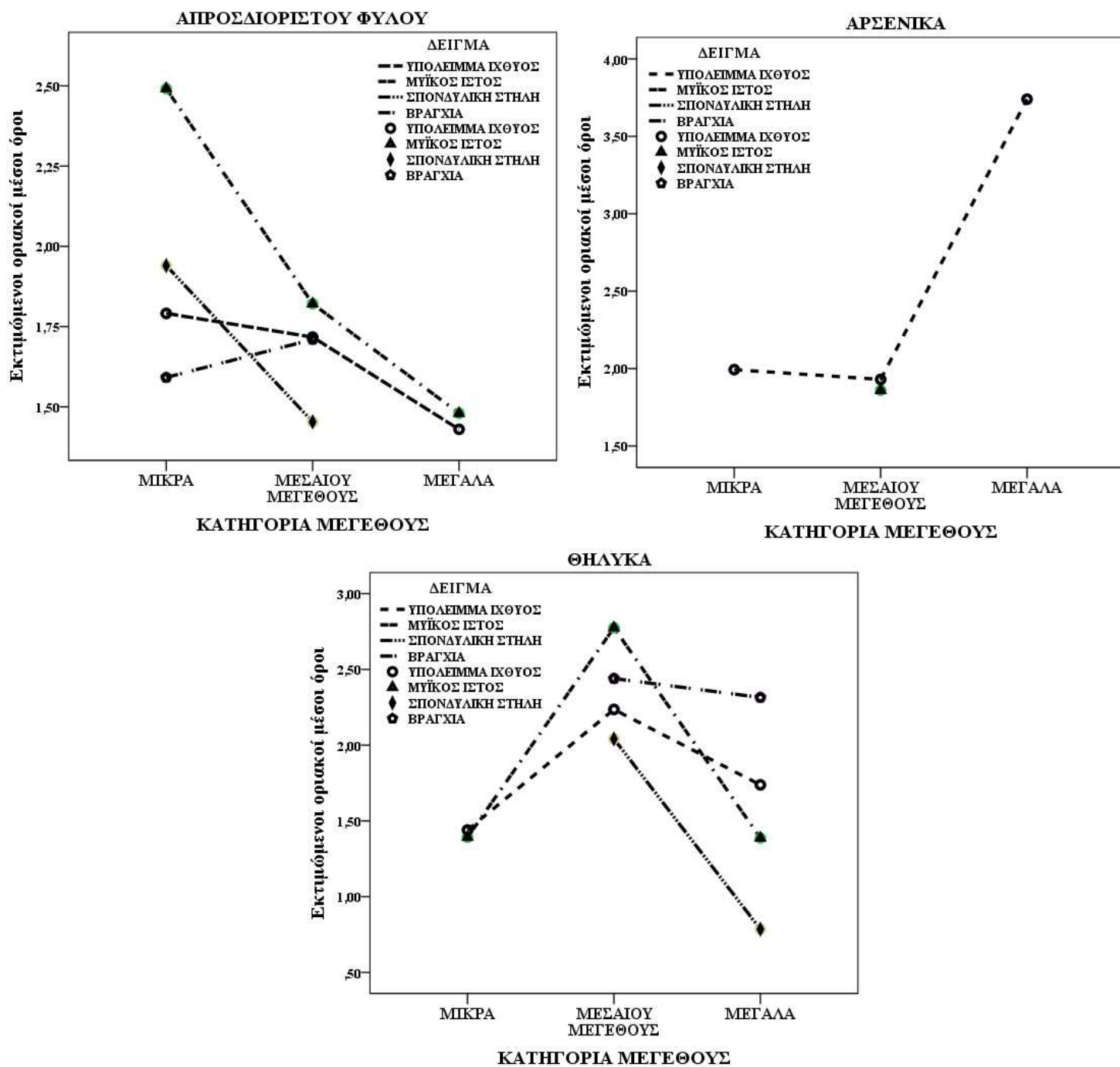
Η αλληλεπίδραση που εμφανίζεται στο λυθρίνι σχετίζεται με τα απροσδιορίστου φύλου και θηλυκά άτομα του είδους, όσον αφορά τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’, αλλά και στη σχέση των απροσδιορίστου φύλου με τα αρσενικά άτομα για τα δείγματα μυϊκού ιστού (Σχ. 3.12 (β)). Τα απροσδιορίστου φύλου άτομα είχαν τις υψηλότερες τιμές Cr για τα δείγματα της σπονδυλικής στήλης (Σχ. 3.12 (β)). Τα θηλυκά άτομα παρουσίασαν το μεγαλύτερο περιεχόμενο σε Cr στα δείγματα των βραγχίων και το χαμηλότερο στα δείγματα του μυϊκού ιστού (Σχ. 3.12 (β)). Τα αρσενικά άτομα είχαν τις υψηλότερες τιμές στα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ (Σχ. 3.12 (β)).

Η αναλυτική εκτίμηση των μέσων τιμών Cr ανά δείγμα, κατηγορία μεγέθους και φύλο του ατόμου από το οποίο προέρχεται το εξεταζόμενο δείγμα, ανά είδος (μαζί με τα αντίστοιχα 95% διαστήματα εμπιστοσύνης), δίνονται στον Πίνακα Π6 του Παραρτήματος.

Στα Σχήματα 3.13 και 3.14 παρουσιάζεται η αλληλεπίδραση δείγμα*κατηγορίας μεγέθους*φύλο.



Σχήμα 3.13: Διάγραμμα αλληλεπίδρασης φύλου, δείγματος και κατηγορίας μεγέθους για το Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) για το σύνολο των δειγμάτων.



Σχήμα 3.14: Διάγραμμα αλληλεπίδρασης κατηγορίας μεγέθους, δείγματος και φύλου για το Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) για το σύνολο των δειγμάτων.

Τα μικρά άτομα απροσδιορίστου φύλου παρουσιάζουν αλληλεπίδραση στα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ με τα δείγματα σπονδυλικής στήλης, αλλά και ανάμεσα στα δείγματα σπονδυλικής στήλης με τα δείγματα βραγχίων (Σχ. 3.14), ενώ εμφανίζουν τις υψηλότερες τιμές Cr στα δείγματα μυϊκού ιστού και τις χαμηλότερες τιμές στα δείγματα βραγχίων (Σχ. 3.13 και Σχ. 3.14). Τα μεσαίου μεγέθους άτομα (απροσδιορίστου φύλου) εμφανίζουν αλληλεπίδραση ανάμεσα στα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ και βραγχίων, αλλά και μεταξύ των δειγμάτων μυϊκού ιστού με τα δείγματα βραγχίων (Σχ. 3.13 και Σχ. 3.14). Τα μεγάλα άτομα (απροσδιορίστου φύλου) εμφανίζουν αλληλεπίδραση μεταξύ των δειγμάτων ‘υπόλειμμα ιχθύος’ και των δειγμάτων μυϊκού ιστού, ενώ παρουσίασαν τις χαμηλότερες περιεκτικότητες Cr στα δείγματα μυϊκού ιστού και ‘υπόλειμμα ιχθύος’ (Σχ. 3.13 και Σχ. 3.14).

Τα μεσαίου μεγέθους αρσενικά άτομα έδειξαν αλληλεπίδραση ανάμεσα στα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ και στα δείγματα μυϊκού ιστού (Σχ. 3.13 και Σχ. 3.14). Τα μεγάλα αρσενικά άτομα εμφάνισαν την υψηλότερη τιμή Cr των δειγμάτων ‘υπόλειμμα ιχθύος’, ενώ τα μικρού μεγέθους αρσενικά άτομα παρουσίασαν τις μικρότερες τιμές Cr στα ίδια δείγματα (Σχ. 3.13 και Σχ. 3.14).

Τα μικρά θηλυκά άτομα παρουσιάζουν αλληλεπίδραση μεταξύ των δειγμάτων ‘υπόλειμμα ιχθύος’ και των δειγμάτων μυϊκού ιστού (Σχ. 3.14). Τα μικρά θηλυκά άτομα εμφάνισαν τις χαμηλότερες τιμές Cr για το σύνολο των δειγμάτων ‘υπόλειμμα ιχθύος’, όπως επίσης και των δειγμάτων μυϊκού ιστού (Σχ. 3.13 και Σχ. 3.14). Τα μεσαίου μεγέθους θηλυκά άτομα παρουσίασαν τις υψηλότερες τιμές Cr στα δείγματα μυϊκού ιστού και τις χαμηλότερες τιμές στα δείγματα της σπονδυλικής στήλης (Σχ. 3.13 και Σχ. 3.14), ενώ το περιεχόμενο σε Cr ακολούθησε την παρακάτω διάταξη στα δείγματα: μυϊκός ιστός > βράγχια > ‘υπόλειμμα ιχθύος’ > σπονδυλική στήλη (Σχ. 3.13 και Σχ.

3.14). Στα μεγάλα θηλυκά άτομα η αλληλεπίδραση εμφανίζεται ανάμεσα στα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ και μυϊκού ιστού. Τα μεγάλα θηλυκά άτομα εμφάνισαν την παρακάτω διάταξη στις τιμές Cr των δειγμάτων που εξετάστηκαν: βράγχια > ‘υπόλειμμα ιχθύος’ > μυϊκός ιστός > σπονδυλική στήλη (Σχ. 3.13 και Σχ. 3.14).

Η αναλυτική εκτίμηση των μέσων τιμών Cr ανά δείγμα, κατηγορία μεγέθους και ατόμου, ανά είδος (μαζί με τα αντίστοιχα 95% διαστήματα εμπιστοσύνης), δίνονται στον Πίνακα Π7 του Παραρτήματος.

3.2.1.2 Επιδράσεις στη συσσώρευση του Cu στο σύνολο των δειγμάτων

Ο έλεγχος που πραγματοποιήθηκε για το Cu έδειξε ότι η εποχή είναι σημαντική για το σύνολο των εξεταζόμενων δειγμάτων των δύο ειδών, αλλά χωρίς κάποια σημαντική αλληλεπίδραση με τους υπόλοιπους παράγοντες που εξετάστηκαν στη συσσώρευση του συγκεκριμένου μετάλλου (Πιν. 3.17 και Πιν. Π9).

Οι τιμές Cu το καλοκαίρι διαφοροποιήθηκαν σημαντικά (Tukey’s test, Καλοκαίρι – Φθινόπωρο, $p=0,001$, Καλοκαίρι – Χειμώνας, $p=0,025$, Καλοκαίρι – Άνοιξη, $p=0,008$) σε σχέση με τις τιμές των υπολοίπων εποχών (Πιν. Π10). Ο μήνας δειγματοληψίας κρίθηκε εξίσου σημαντικός στην περίπτωση του Cu για το σύνολο των δειγμάτων των δύο ειδών (Πιν. 3.17 και Πιν. Π11).

Πίνακας 3.17: Σημαντικές επιδράσεις στη συσσώρευση Cu για το σύνολο των εξεταζόμενων δειγμάτων (GLM Univariate).

ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ	df	F	Sig.
ΕΠΟΧΗ	3	3,372	0,020
ΜΗΝΑΣ	11	2,066	0,027

Παρουσιάστηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ανάμεσα στις συγκεντρώσεις Cu των δειγμάτων των ειδών (Kruskal-Wallis test, $X^2(3)=8,444$, $p=0,038$).

Στατιστικά σημαντικές διαφορές παρουσιάστηκαν ανάμεσα στα δείγματα του είδους *M. barbatus* όσον αφορά το περιεχόμενο σε Cu (Kruskal-Wallis test, $X^2(3)=10,041$, $p=0,018$) και Zn (Kruskal-Wallis test, $X^2(3)=17,898$, $p=0,000$).

3.2.1.3 Επιδράσεις στη συσσώρευση του Zn στο σύνολο των δειγμάτων

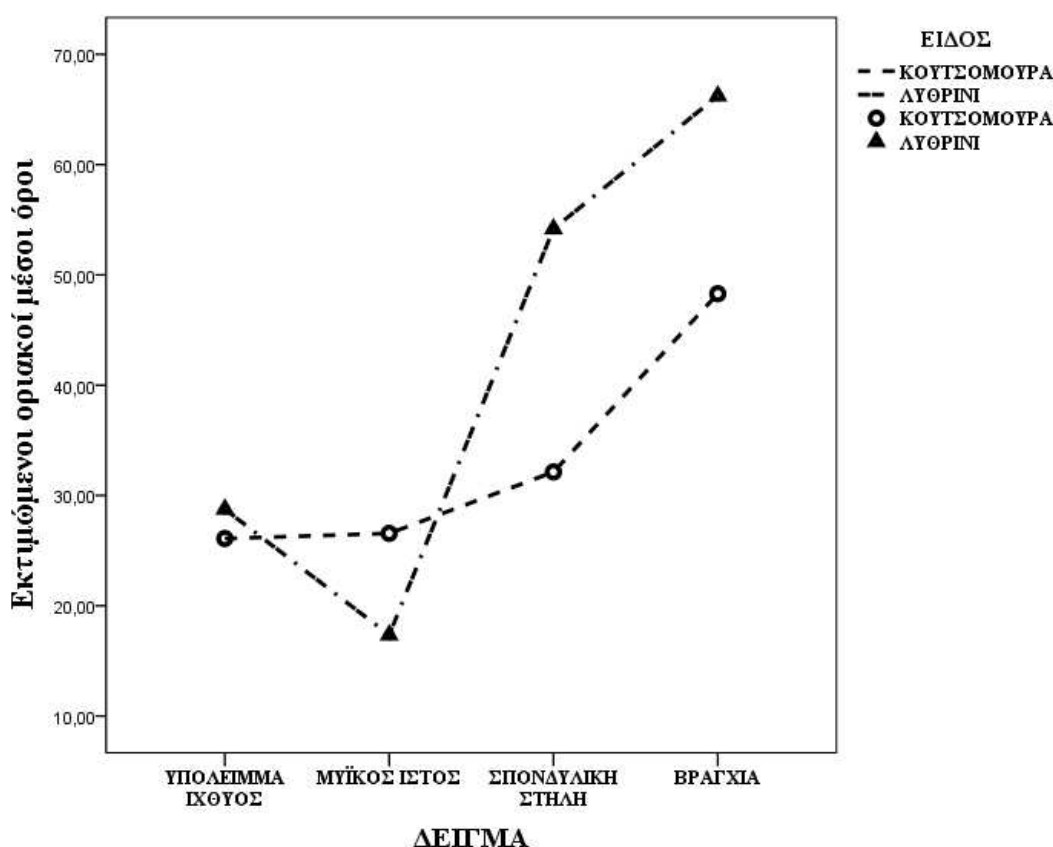
Ο έλεγχος που πραγματοποιήθηκε για τον Zn έδειξε ότι υπάρχει αλληλεπίδραση είδους*δείγματος (Πιν. 3.18, Πιν. Π12, Πιν. Π13 και Σχ. 3.15), δείγματος*μήνα (Πιν. 3.18, Πιν. Π12, Πιν. Π13 και Σχ. 3.16), αλλά και δείγματος*σταδίου ωριμότητας (Πιν. 3. 18, Πιν. Π12, Πιν. Π13 και Σχ. 3.17).

Πίνακας 3.18: Σημαντικές αλληλεπιδράσεις στη συσσώρευση Zn για το σύνολο των εξεταζόμενων δειγμάτων (GLM Univariate).

ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ	df	F	Sig.
ΕΙΔΟΣ * ΔΕΙΓΜΑ	2	8,356	0,000
ΔΕΙΓΜΑ * ΜΗΝΑΣ	7	3,443	0,002
ΔΕΙΓΜΑ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	5	3,638	0,004

Στο Σχήμα 3.15 παρατηρείται αλληλεπίδραση είδους*δείγματος για τις περιεκτικότητες Zn που οφείλεται στα δείγματα μυϊκού ιστού των δύο ειδών, αλλά και των δειγμάτων 'υπόλειμμα ιχθύος'. Στην κουτσομούρα τις χαμηλότερες τιμές Zn τις παρουσίασαν τα δείγματα 'υπόλειμμα ιχθύος', ενώ τις μεγαλύτερες τα δείγματα βραγχίων (Σχ. 3.15). Η διάταξη με βάση το περιεχόμενο σε Zn που εμφάνισαν τα εξεταζόμενα δείγματα της κουτσομούρας ήταν ως εξής: βράγχια > σπονδυλική στήλη > μυϊκός ιστός > 'υπόλειμμα ιχθύος' (Σχ. 3.15). Στο λυθρίνι τα βράγχια παρουσίασαν τις

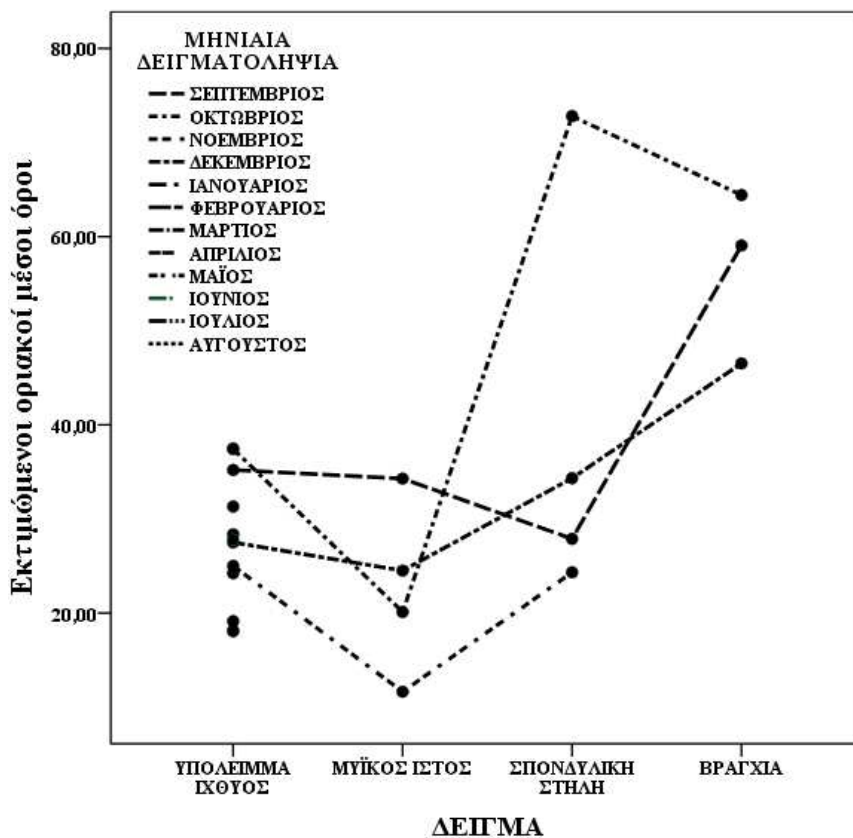
μεγαλύτερες τιμές Zn με τα δείγματα να ακολουθούν την παρακάτω διάταξη: βράγχια > σπονδυλική στήλη > ‘υπόλειμμα ιχθύος’ > μυϊκός ιστός (Σχ. 3.15). Οι τιμές του Zn στα δείγματα βραγχιών του λυθρινιού ήταν μεγαλύτερες από της κουτσομούρας, αλλά και οι μεγαλύτερες για το σύνολο των δειγμάτων των δύο ειδών, ενώ οι τιμές των δειγμάτων μυϊκού ιστού ήταν οι χαμηλότερες του είδους, αλλά και μεταξύ των ειδών (Σχ. 3.15).



Σχήμα 3.15: Διάγραμμα αλληλεπίδρασης είδους και δείγματος για τον Zn (mg/Kg ξηρού βάρους) για το σύνολο των δειγμάτων.

Η αναλυτική εκτίμηση των μέσων τιμών Zn ανά είδος και δείγμα (μαζί με τα αντίστοιχα 95% διαστήματα εμπιστοσύνης) δίνονται στον Πίνακα Π14 του Παραρτήματος.

Στο Σχήμα 3.16 παρατηρεί κανείς ότι σχεδόν το σύνολο των εξεταζόμενων δειγμάτων αλληλεπιδρά με το μήνα δειγματοληψίας.



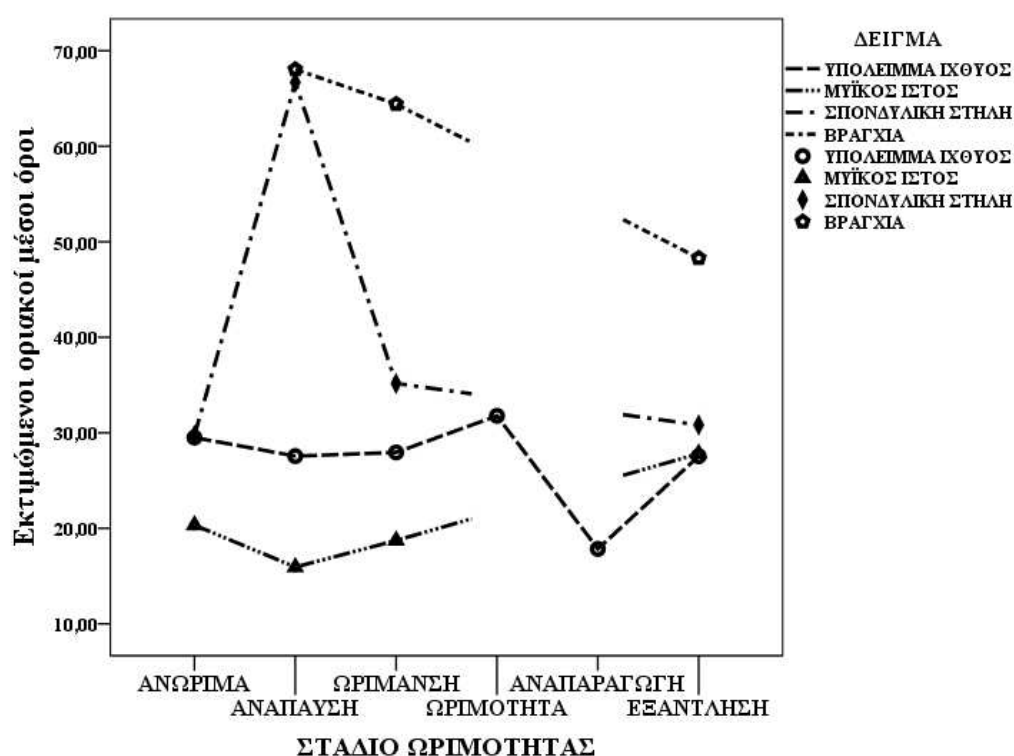
Σχήμα 3.16: Διάγραμμα αλληλεπίδρασης δείγματος και μήνα δειγματοληψίας για τον Zn (mg/Kg ξηρού βάρους) για το σύνολο των δειγμάτων.

Οι μεγαλύτερες τιμές Zn, του συνόλου των δειγμάτων 'υπόλειμμα ιχθύος', παρουσιάστηκαν κατά το μήνα Απρίλιο, ενώ τα δείγματα μυϊκού ιστού εμφάνισαν τις χαμηλότερες τιμές το Νοέμβριο στο σύνολο των δειγμάτων (Σχ. 3.16). Στα δείγματα σπονδυλικής στήλης προσδιορίστηκαν οι μεγαλύτερες τιμές κατά το μήνα Οκτώβριο για το σύνολο των εξεταζόμενων δειγμάτων (Σχ. 3.16).

Παρουσιάστηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ανάμεσα στις συγκεντρώσεις Zn των δειγμάτων των ειδών (Kruskal-Wallis test, $X^2(3)=39,585$, $p=0,000$).

Η αναλυτική εκτίμηση των μέσων τιμών Zn ανά δείγμα και μήνα δειγματοληψίας (μαζί με τα αντίστοιχα 95% διαστήματα εμπιστοσύνης) δίνονται στον Πίνακα Π15 του Παραρτήματος.

Στη συνέχεια στο Σχήμα 3.17 παρουσιάζεται η αλληλεπίδραση δείγμα*στάδιο ωριμότητας για το σύνολο των δειγμάτων των ειδών.



Σχήμα 3.17: Διάγραμμα αλληλεπίδρασης δείγματος και σταδίου ωριμότητας για τον Zn (mg/Kg ξηρού βάρους) για το σύνολο των δειγμάτων.

Στο Σχήμα 3.17 φαίνεται ότι υπάρχει αλληλεπίδραση ανάμεσα στα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ και τα δείγματα της σπονδυλικής στήλης κατά το ανώριμο στάδιο των εξεταζόμενων ατόμων από τα οποία προέρχονται. Τα δείγματα μυϊκού ιστού έχουν τις χαμηλότερες τιμές Zn κατά το ανώριμο στάδιο των ατόμων, ενώ τα δείγματα

σπονδυλική στήλης τις υψηλότερες. Στο στάδιο της ανάπαυσης, των ατόμων από τα οποία προέρχονται, υπάρχει αλληλεπίδραση ανάμεσα στα δείγματα σπονδυλικής στήλης και βραγχίων, ενώ στα δείγματα αυτά ανιχνεύθηκε το μεγαλύτερο περιεχόμενο σε Zn όλων των δειγμάτων. Οι χαμηλότερες τιμές παρουσιάστηκαν στα δείγματα μυϊκού ιστού που ήταν και οι μικρότερες τιμές που προσδιορίστηκαν μεταξύ όλων των δειγμάτων (Σχ. 3.17). Στο στάδιο της εξάντλησης, των ατόμων από τα οποία προέρχονται τα δείγματα, υπάρχει αλληλεπίδραση ανάμεσα στα δείγματα μυϊκού ιστού και στα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ (Σχ. 3.17).

Η αναλυτική εκτίμηση των μέσων τιμών Zn ανά δείγμα και μήνα δειγματοληψίας (μαζί με τα αντίστοιχα 95% διαστήματα εμπιστοσύνης) δίνονται στον Πίνακα Π16 του Παραρτήματος.

Στατιστικά σημαντικές διαφορές παρουσιάστηκαν ανάμεσα στα δείγματα του λυθρινιού όσον αφορά τις συγκεντρώσεις Zn (Kruskal-Wallis test, $X^2(3)=24,726$, $p=0,000$) και Cd (Kruskal-Wallis test, $X^2(3)=12,910$, $p=0,005$).

3.2.1.4 Επιδράσεις στη συσσώρευση του Cd στο σύνολο των δειγμάτων

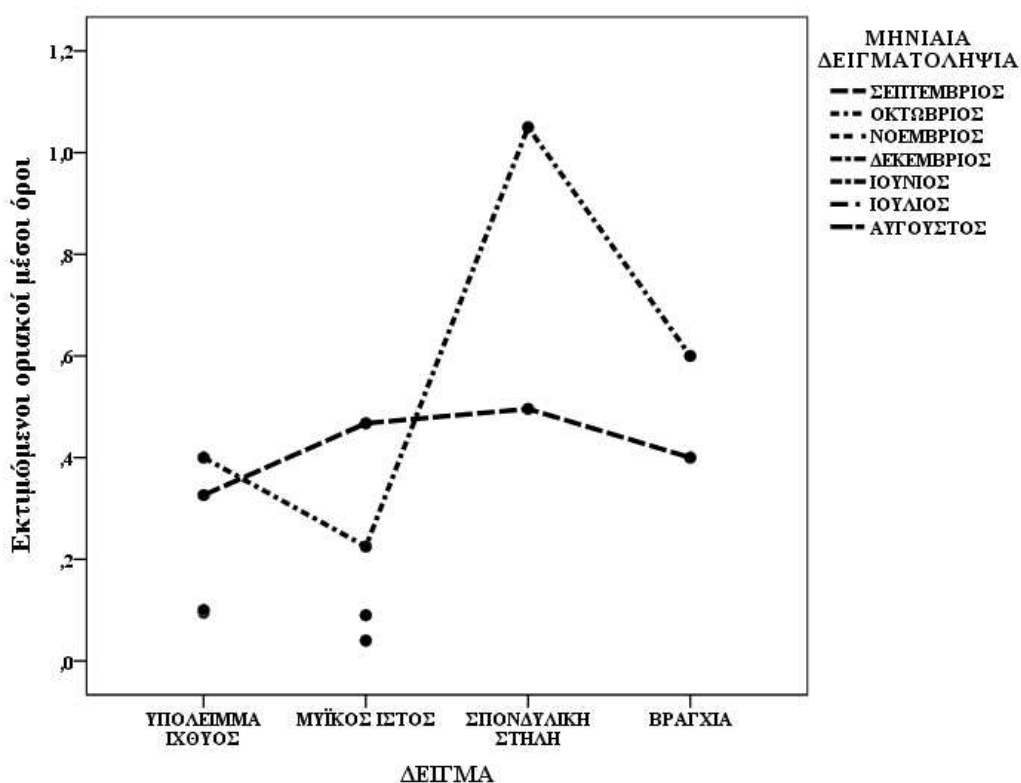
Σημαντικοί παράγοντες στη μεταβλητότητα του Cd κρίθηκαν η εποχή, το δείγμα, ο μήνας δειγματοληψίας και το στάδιο ωριμότητας που βρισκόταν το άτομο που εξετάστηκε (Πιν. 3.19, Πιν. Π17 και Πιν. Π18). Αποδείχθηκε ότι υπάρχει αλληλεπίδραση του δείγματος με το μήνα δειγματοληψίας (Πιν. 3.19, Πιν. Π18 και Σχ. 3.18), αλλά και του δείγματος με το στάδιο ωριμότητας του εξεταζόμενου ατόμου (Πιν. 3.19, Πιν. Π18 και Σχ. 3.19).

Πίνακας 3.19: Σημαντικές επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις στη συσσώρευση Cd για το σύνολο των εξεταζόμενων δειγμάτων (GLM Univariate).

ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ	df	F	Sig.
ΕΠΟΧΗ	2	3,941	0,027
ΔΕΙΓΜΑ	3	5,791	0,002
ΜΗΝΑΣ	6	2,787	0,023
ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	4	2,801	0,039
ΔΕΙΓΜΑ * ΜΗΝΑΣ	2	14,145	0,000
ΔΕΙΓΜΑ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	4	2,628	0,049

Παρουσιάστηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ανάμεσα στις συγκεντρώσεις Cd των δειγμάτων των ειδών (Kruskal-Wallis test, $X^2(3)=13,509$, $p=0,004$).

Στο Σχήμα 3.18 εμφανίζεται η αλληλεπίδραση δείγμα*μήνα δειγματοληψίας για το σύνολο των δειγμάτων των ειδών.

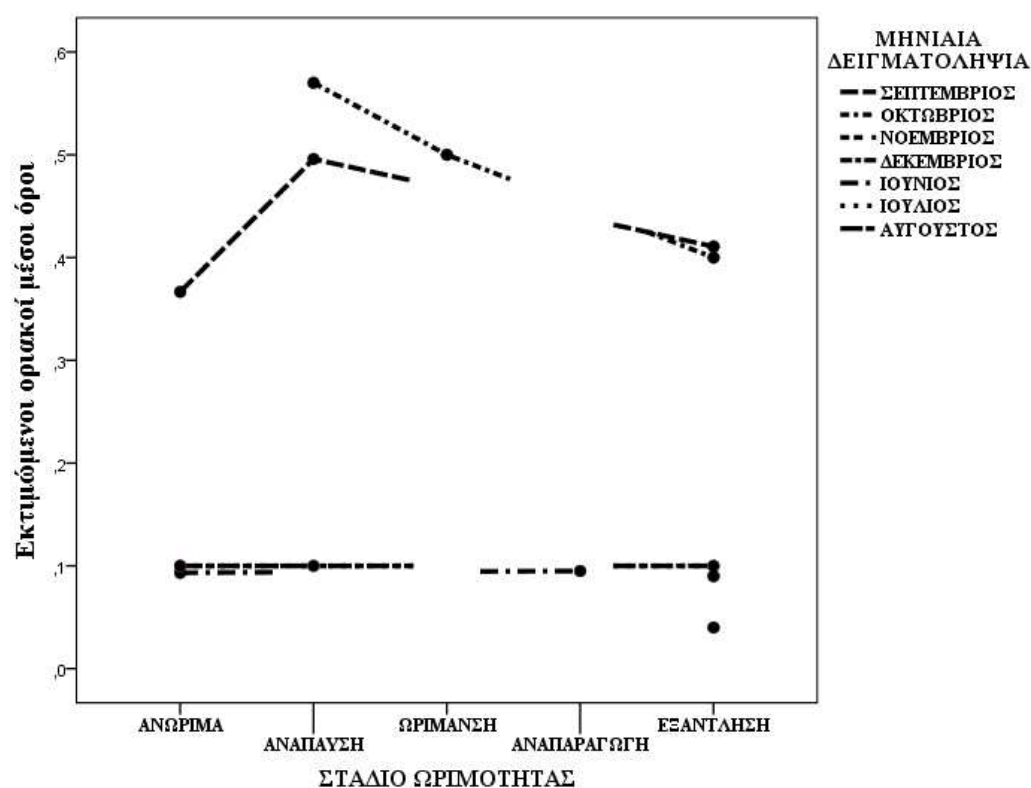


Σχήμα 3.18: Διάγραμμα αλληλεπίδρασης δείγματος και μήνα δειγματοληψίας για το Cd (mg/Kg ξηρού βάρους) για το σύνολο των δειγμάτων.

Στο Σχήμα 3.18 διακρίνεται αλληλεπίδραση των δειγμάτων ‘υπόλειμμα ιχθύος’ και των δειγμάτων μυϊκού ιστού κατά τους μήνες Σεπτέμβριο και Οκτώβριο. Υψηλότερες τιμές Cd εμφανίστηκαν το μήνα Οκτώβριο στα δείγματα σπονδυλικής στήλης (που ήταν και οι υψηλότερες τιμές ανάμεσα σε όλα τα εξεταζόμενα δείγματα), ενώ οι χαμηλότερες τιμές, για το σύνολο των δειγμάτων, προσδιορίστηκαν στα δείγματα μυϊκού ιστού κατά το μήνα Νοέμβριο (Σχ. 3.18).

Η αναλυτική εκτίμηση των μέσων τιμών Cd ανά δείγμα και μήνα δειγματοληψίας (μαζί με τα αντίστοιχα 95% διαστήματα εμπιστοσύνης) δίνονται στον Πίνακα Π19 του Παραρτήματος.

Στο Σχήμα 3.19 εμφανίζεται η αλληλεπίδραση στάδιο ωριμότητας*μήνα δειγματοληψίας για το σύνολο των δειγμάτων των ειδών.



Σχήμα 3.19: Διάγραμμα αλληλεπίδρασης σταδίου ωριμότητας και μήνα δειγματοληψίας για το Cd (mg/Kg ξηρού βάρους) για το σύνολο των δειγμάτων.

Στο Σχήμα 3.19 φαίνεται η αλληλεπίδραση για το Cd μεταξύ των μηνών Σεπτεμβρίου και Οκτωβρίου κατά το στάδιο της εξάντλησης των ατόμων από τα οποία προέρχονται, αλλά και μεταξύ Ιουνίου και Αυγούστου στο στάδιο της ωριμότητας των ατόμων από όπου προέρχονται τα εξεταζόμενα δείγματα. Κατά το στάδιο της εξάντλησης εμφανίζεται αλληλεπίδραση μεταξύ του περιεχομένου σε Cd των μηνών Ιουνίου και Αυγούστου, ενώ τον Αύγουστο στην αλληλεπίδραση συμμετέχουν και οι τιμές Δεκεμβρίου (Σχ. 3.19). Το μήνα Οκτώβριο στο στάδιο της ανάπαυσης των ατόμων από τα οποία προέρχονται τα δείγματα εμφανίστηκαν οι υψηλότερες τιμές Cd, ενώ οι χαμηλότερες τιμές παρουσιάστηκαν κατά το μήνα Νοέμβριο στο στάδιο της εξάντλησης (Σχ. 3.19).

Η αναλυτική εκτίμηση των μέσων τιμών Cd ανά δείγμα και στάδιο ωριμότητας (μαζί με τα αντίστοιχα 95% διαστήματα εμπιστοσύνης) δίνονται στον Πίνακα Π20 του Παραρτήματος.

3.3 Παράγοντες επίδρασης στη συσσώρευση για τα δύο είδη ανά δείγμα

3.3.1 Σημαντικές επιδράσεις για το σύνολο των δειγμάτων ‘υπόλειμμα ιχθύος’

3.3.1.1 Επιδράσεις στη συσσώρευση του Cr (‘υπόλειμμα ιχθύος’)

Ο έλεγχος της επίδρασης παραγόντων όπως η εποχή, συνεχίστηκε ανάμεσα στα είδη, για κάθε ιστό ή όργανο ξεχωριστά. Ξεκινώντας από τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ προκύπτει ότι ανάμεσα στα είδη, για τη συσσώρευση του Cr, σημαντικός παράγοντας ήταν η εποχή (Πιν. 3.20, Πιν. Π21, Πιν. Π22 και Πιν. Π23), αλλά και ο μήνας δειγματοληψίας (Πιν. 3.20 και Πιν. Π24).

Η αναλυτική εκτίμηση των μέσων τιμών Cr ανά είδος και εποχή (μαζί με τα αντίστοιχα 95% διαστήματα εμπιστοσύνης) δίνονται στον Πίνακα Π22 του Παραρτήματος.

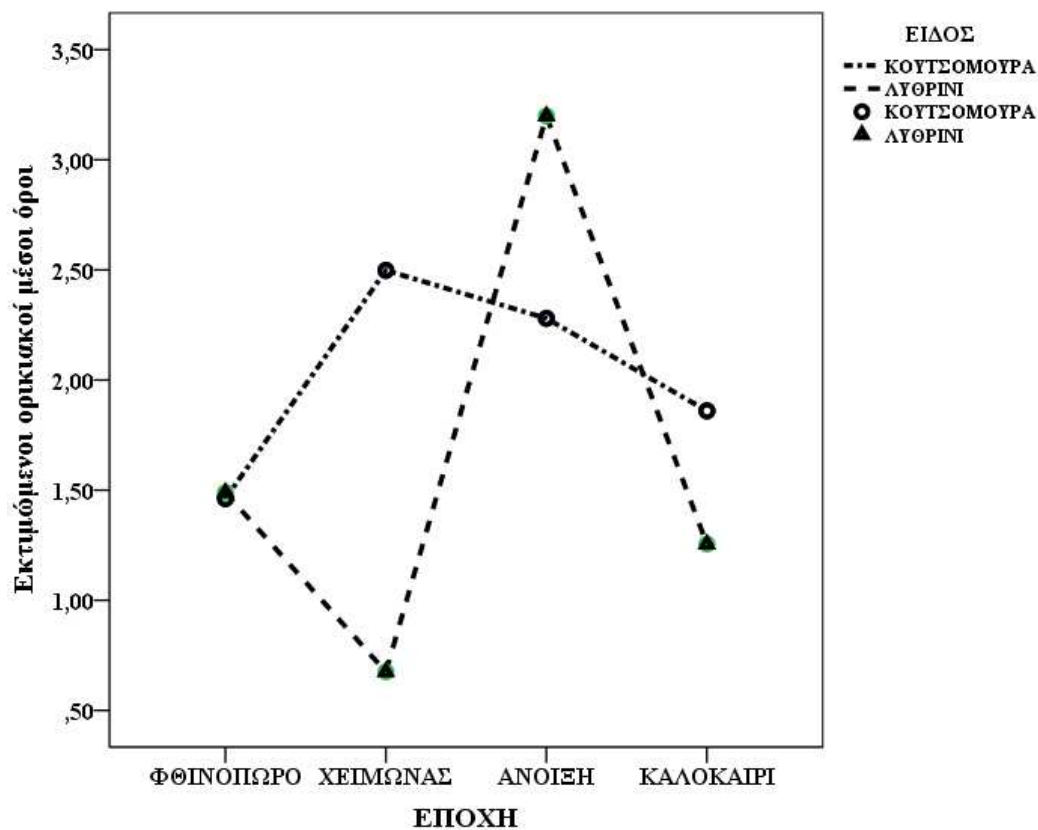
Οι τιμές Cr την περίοδο της άνοιξης στα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ των δύο ειδών διαφοροποιήθηκαν σημαντικά (Πιν. Π23) με τις περιεκτικότητες που προσδιορίστηκαν το φθινόπωρο και το καλοκαίρι (Tukey’s test, Άνοιξη – Φθινόπωρο, $p=0,000$, Άνοιξη – Καλοκαίρι, $p=0,011$).

Πίνακας 3.20: Σημαντικές επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις στη συσσώρευση Cr για το σύνολο των δειγμάτων ‘υπόλειμμα ιχθύος’ (GLM Univariate).

ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ	df	F	Sig.
ΕΠΟΧΗ	3	6,216	0,001
ΜΗΝΑΣ	11	2,857	0,004
ΕΙΔΟΣ * ΕΠΟΧΗ	3	4,831	0,004

Η ανάλυση έδειξε ότι υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ της εποχής και του είδους (Πιν. 3.20, Πιν. Π21, Πιν. Π22, Πιν. Π23 και Σχ. 3.20), ενώ εμφανίζεται μεταξύ των ειδών κατά την περίοδο του φθινοπώρου, της άνοιξης και του καλοκαιριού (Σχ. 3.20). Αλληλεπίδραση εποχής και είδους δεν εμφανίζεται μόνο τον χειμώνα (Σχ. 3.20).

Οι μεγαλύτερες τιμές στα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’, ανάμεσα στα είδη, προσδιορίστηκαν κατά την περίοδο της άνοιξης για το λυθρίνι, που ήταν και οι υψηλότερες τιμές για το σύνολο των δειγμάτων ‘υπόλειμμα ιχθύος’ των δύο ειδών (Σχ. 3.20). Οι χαμηλότερες τιμές Cr προσδιορίστηκαν στα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του ίδιου είδους, ενώ ήταν οι χαμηλότερες τιμές Cr στο σύνολο των δειγμάτων ‘υπόλειμμα ιχθύος’ για τα είδη. Οι χαμηλότερες τιμές Cr των δειγμάτων της κουτσομούρας εμφανίστηκαν το φθινόπωρο, ενώ οι μεγαλύτερες τον χειμώνα (Σχ. 3.20). Το καλοκαίρι και τα δύο είδη είχαν χαμηλές τιμές Cr.



Σχήμα 3.20: Διάγραμμα αλληλεπίδρασης είδους και εποχής για το Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) για το σύνολο των δειγμάτων ‘υπόλειμμα ιχθύος’.

3.3.1.2 Επιδράσεις στη συσσώρευση του Cu (‘υπόλειμμα ιχθύος’)

Για το Cu σημαντικός παράγοντας επίδρασης στη συσσώρευση των δειγμάτων ‘υπόλειμμα ιχθύος’ των δύο ειδών ήταν η εποχή κατά την οποία συλλέχθηκαν τα άτομα των ειδών που εξετάστηκαν (Πιν. 3.21 και Πιν. Π25).

Το καλοκαίρι παρουσιάζει στατιστικά σημαντικές διαφορές στο περιεχόμενο σε Cu (Πιν. Π26) των δειγμάτων ‘υπόλειμμα ιχθύος’ των ειδών σε σχέση με τις τιμές που ανιχνεύθηκαν το φθινόπωρο ($p=0,007$), το χειμώνα ($p=0,028$) και την άνοιξη ($p=0,002$). Για το Cu σημαντική επίδραση στη συσσώρευση των δειγμάτων ‘υπόλειμμα ιχθύος’ των δύο ειδών αποτέλεσε και ο μήνας δειγματοληψίας (Πιν. 3.21 και Πιν. Π27).

Πίνακας 3.21: Σημαντικές επιδράσεις στη συσσώρευση Cu για το σύνολο των δειγμάτων ‘υπόλειμμα ιχθύος’ (GLM Univariate).

ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ	df	F	Sig.
ΕΠΟΧΗ	3	4,419	0,006
ΜΗΝΑΣ	11	2,494	0,009

3.3.1.3 Επιδράσεις στη συσσώρευση του Zn (‘υπόλειμμα ιχθύος’)

Το μήκος (κατηγορία μεγέθους) των εξεταζόμενων ατόμων αποδείχτηκε ο σημαντικότερος παράγοντας επίδρασης (Πιν. Π28, Πιν. Π29 και Πιν. Π30) για το περιεχόμενο σε Zn των δειγμάτων ‘υπόλειμμα ιχθύος’ των δύο ειδών (GLM Univariate, $df=2$, $F=3,205$, $p=0,044$). Άλλοι παράγοντες μεταβλητότητας, όπως για παράδειγμα ο μήνας δειγματοληψίας που επηρεάζει άλλα μέταλλα, δεν έδειξαν να επηρεάζουν τις διαφορές ανάμεσα στα άτομα των ειδών όσον αφορά τις τιμές Zn που προσδιορίστηκαν (Πιν. Π30).

Σημαντικές διαφορές παρουσίασαν τα μικρά σε σχέση με τα μεσαίου μεγέθους άτομα των δύο ειδών στη συσσώρευση του Zn (Tukey’s test, Μικρά – Μεσαίου μεγέθους άτομα, $p=0,007$). Τα δύο είδη παρουσίασαν τις μεγαλύτερες τιμές Zn το φθινόπωρο. Ακολούθησαν την ίδια συμπεριφορά όσον αφορά τον Zn ως εξής: φθινόπωρο > χειμώνα και άνοιξη > καλοκαίρι.

3.3.1.4 Επιδράσεις στη συσσώρευση του Cd (‘υπόλειμμα ιχθύος’)

Σημαντικός παράγοντας για το Cd κρίθηκε το είδος, η εποχή και ο μήνας δειγματοληψίας (Πιν. 3.22, Πιν. Π31 και Πιν. Π33), ενώ δεν ήταν σημαντικές οι αλληλεπιδράσεις τους.

Πίνακας 3.22: Σημαντικές επιδράσεις στη συσσώρευση Cd για το σύνολο των δειγμάτων ‘υπόλειμμα ιχθύος’ (GLM Univariate).

ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ	df	F	Sig.
ΕΙΔΟΣ	1	11,181	0,003
ΕΠΟΧΗ	1	33,596	0,000
ΜΗΝΑΣ	4	6,559	0,002

Παρουσιάστηκαν σημαντικές διαφορές ανάμεσα στα μεσαίου μεγέθους και τα μεγάλα άτομα των δύο ειδών για το Cd (Πιν. Π32). Από τον έλεγχο του Tukey διαπιστώνεται ότι τα μεσαίου μεγέθους άτομα των δύο ειδών εμφανίζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές με τα μεγάλα άτομα (Πιν. Π32) από τα οποία προέρχονται τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ ($p=0,029$).

3.3.1.5 Το φύλο ως επίδραση στα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ των ειδών

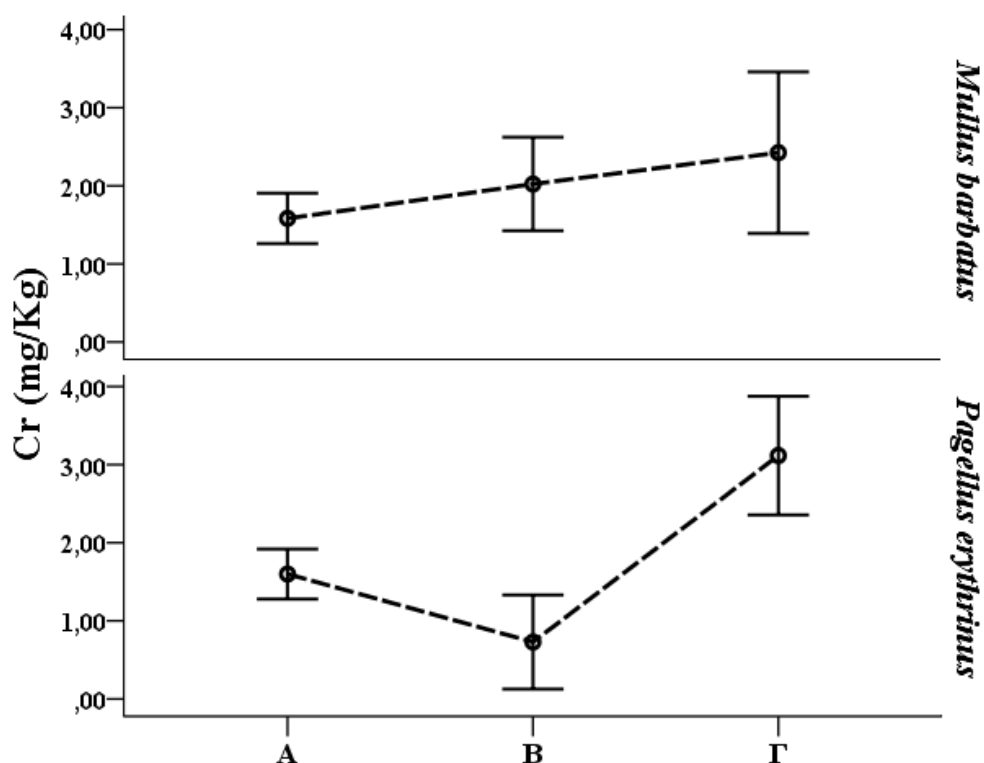
Το φύλο δεν αποδείχθηκε σημαντικός παράγοντας για τη συσσώρευση των μετάλλων στα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του *M. barbatus* [Kruskal-Wallis, Cr ($X^2(2)=2,476$, $p=0,290$), Zn ($X^2(2)=2,080$, $p=0,354$), Cd ($X^2(1)=0,411$, $p=0,522$), ANOVA, Cu $F(2,81) = 0,304$, $p=0,739$] και του *P. erythrinus* [Kruskal-Wallis, Cu ($X^2(2)=0,768$, $p=0,681$), Zn ($X^2(2)=2,380$, $p=0,304$), Cd ($X^2(2)=4,891$, $p=0,087$), ANOVA, Cr $F(2,47)=0,381$, $p=0,685$], καθώς δεν παρουσιάστηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ανάμεσα στα φύλα ($p>0,05$).

3.3.1.6 Περιοχή δειγματοληψίας και δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ των ειδών

Ένας ακόμη παράγοντας επίδρασης στη μεταβλητότητα που εξετάστηκε ξεχωριστά είναι οι περιοχές δειγματοληψίας για τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ των

δύο ειδών. Από την ανάλυση της GLM Univariate προέκυψε ότι επιδρά σημαντικά στο περιεχόμενο σε Cr (df=2, F=12,254, p=0,000) των ατόμων των δύο ειδών η περιοχή που αλιεύθηκαν (Πιν. Π34).

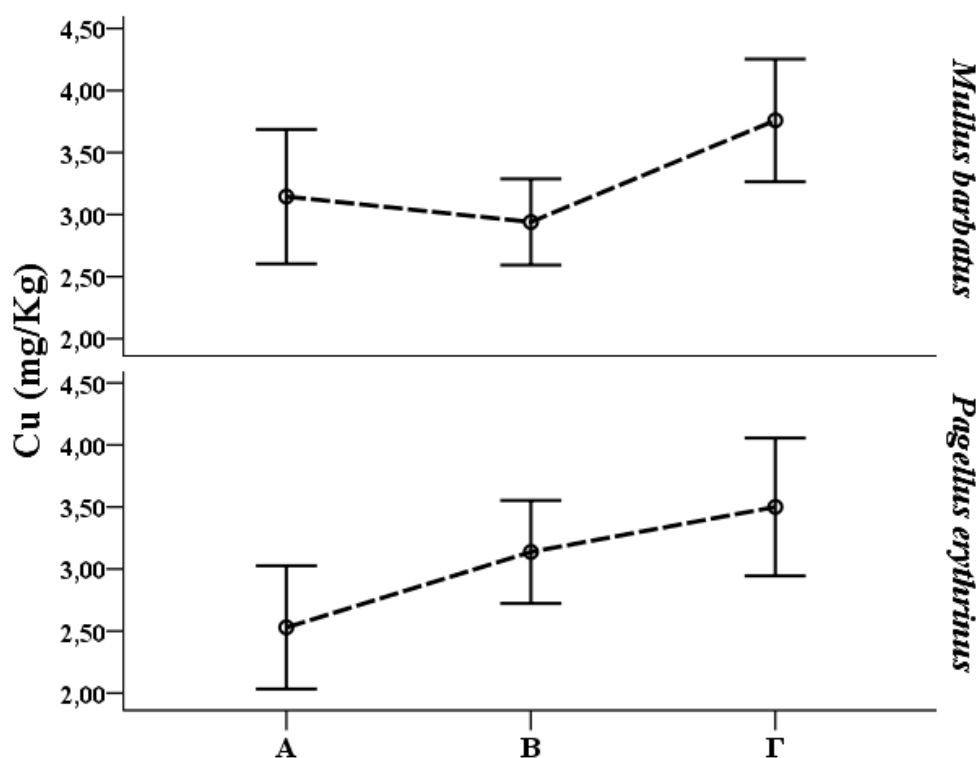
Διαπιστώνεται ότι ανάμεσα στα άτομα των ειδών υπάρχουν σημαντικές διαφοροποιήσεις μεταξύ των ατόμων που αλιεύθηκαν στην περιοχή Γ και των ατόμων που προέρχονται από την Α και Β περιοχή αντίστοιχα (Πιν. Π35 και Σχ. 3.21). Ειδικότερα, τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ των δύο ειδών έδειξαν ότι η περιοχή Γ εμφάνισε στατιστικά σημαντικές διαφορές με την περιοχή Α (p=0,000) και την περιοχή Β (p=0,002), όπως γίνεται αντιληπτό από τον Πίνακα Π35 του Παραρτήματος και το Σχ. 3.21. Οι τιμές Cr των δειγμάτων από την περιοχή Β είναι οι χαμηλότερες όλων για το λυθρίνι και οι υψηλότερες όλων, στο σύνολο, είναι από την περιοχή Γ (Σχ. 3.21).



Σχήμα 3.21: Περιεχόμενο σε Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) ατόμων και των δύο ειδών ανά περιοχή δειγματοληψίας (Μ.Ο., SE).

Όσον αφορά το περιεχόμενο σε Cu, του συνόλου των δειγμάτων ‘υπόλειμμα ιχθύος’, οι περιοχές στις οποίες αλιεύθηκαν τα εξεταζόμενα άτομα αποδείχτηκε (Πιν. Π36) πως επιδρά στατιστικά σημαντικά (GLM Univariate, $df = 2$, $F = 4,432$, $p = 0,013$).

Οι διαφορές που παρουσιάστηκαν στα άτομα των δύο ειδών για τις περιεκτικότητες Cu (Πιν. Π37 και Σχ. 3.22) εντοπίστηκαν ανάμεσα στην περιοχή δειγματοληψίας Α και την περιοχή Γ ($p = 0,010$). Οι τιμές Cu των δειγμάτων από την περιοχή Γ των δύο ειδών είχαν και σε αυτή την περίπτωση τις υψηλότερες τιμές όλων. Στο λυθρίνι προσδιορίστηκαν οι χαμηλότερες τιμές Cu στην περιοχή Α (Σχ. 3.22).



Σχήμα 3.22: Περιεχόμενο σε Cu (mg/Kg ξηρού βάρους) ατόμων και των δύο ειδών ανά περιοχή δειγματοληψίας (M.O., SE).

Για τα εξεταζόμενα δείγματα, όσον αφορά τον Zn, η περιοχή δειγματοληψίας δεν αποδείχθηκε σημαντική ανάμεσα στα είδη (Πιν. Π38).

3.3.1.7 Συνδιακύμανση μετάλλων (σύνολο δειγμάτων ‘υπόλειμμα ιχθύος’)

Πραγματοποιήθηκε έλεγχος συνδιακύμανσης ανάμεσα στα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ των δύο ειδών ανά μέταλλο, με τα υπόλοιπα τρία μέταλλα ως ανεξάρτητες ποσοτικές μεταβλητές (covariates), προκειμένου να διαπιστωθεί κατά πόσο η συσσώρευση του κάθε μετάλλου εξαρτάται από τις τιμές των άλλων μετάλλων. Από τα αποτελέσματα δεν προέκυψε κάποια αλληλεπίδραση ανάμεσα στις τιμές που προσδιορίστηκαν μεταξύ των ειδών, για τα εξεταζόμενα δείγματα, για κανένα από τα μέταλλα που εξετάστηκαν (Πιν. Π39, Πιν. Π40, Πιν. Π41 και Πιν. Π42). Μόνο το είδος είναι σημαντικό όσον αφορά τις περιεκτικότητες Cu ($df=1$, $F=11,492$, $p=0,003$) και Cd ($df=1$, $F=8,615$, $p=0,008$) σύμφωνα με τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν (Πιν. Π39, Πιν. Π40, Πιν. Π41 και Πιν. Π42).

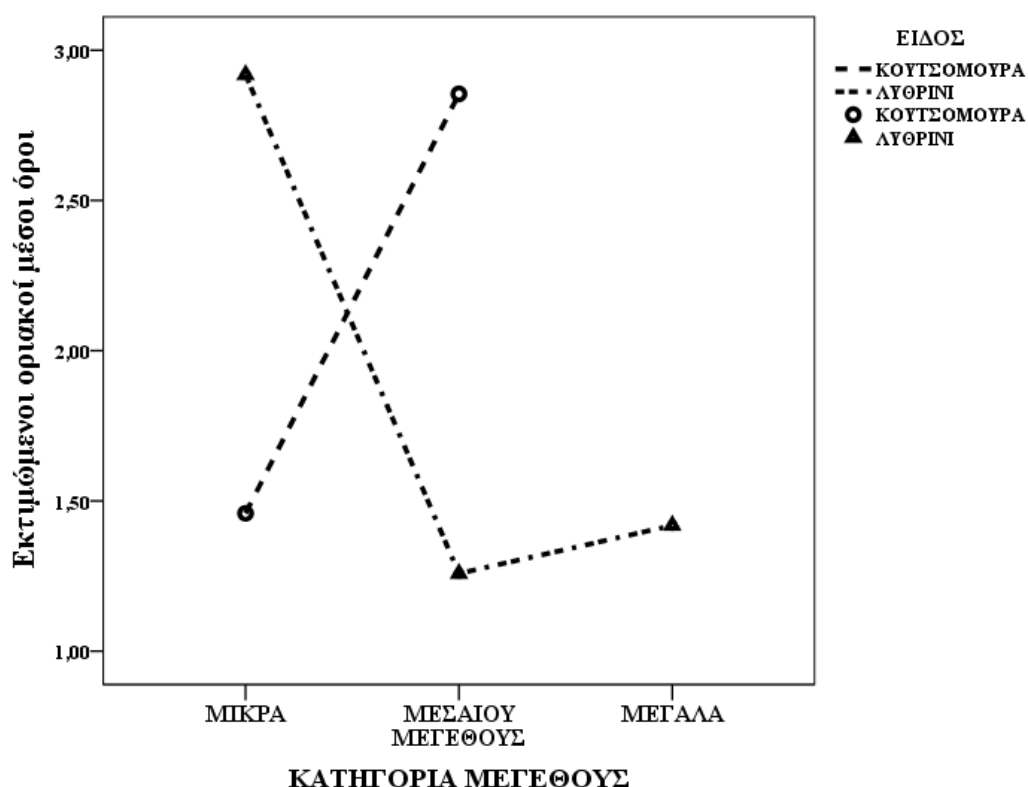
3.3.2 Παράγοντες επίδρασης ανάμεσα στα δείγματα μυϊκού ιστού των δύο ειδών

Σημαντική επίδραση στη συσσώρευση Cr στα δείγματα μυϊκού ιστού των δύο ειδών βρέθηκε πως είναι το στάδιο ωριμότητας των ατόμων από τα οποία προέρχονται τα δείγματα που ελέγχθηκαν, ενώ αλληλεπιδρούν το είδος με την κατηγορία μεγέθους (Πιν. 3.23, Πιν. Π43 και Πιν. Π44). Οι διαφοροποιήσεις οφείλονται στα άτομα που βρίσκονται στο στάδιο της ωρίμανσης και το στάδιο της εξάντλησης (Πιν. Π44).

Πίνακας 3.23: Σημαντικές επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις στη συσσώρευση Cr για το σύνολο των δειγμάτων μυϊκού ιστού (GLM Univariate).

ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ	df	F	Sig.
ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	2	8,623	0,002
ΕΙΔΟΣ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	1	19,903	0,000

Η αλληλεπίδραση που εμφανίζεται αφορά τα μικρά και τα μεσαίου μεγέθους άτομα από τα οποία προήλθαν τα δείγματα (Πιν. 3.23, Πιν. Π43, Πιν. Π44 και Σχ. 3.23). Στα δείγματα μυϊκού ιστού των μικρών ατόμων της κουτσομούρας προσδιορίστηκαν οι χαμηλότερες τιμές, ενώ στα αντίστοιχα δείγματα του λυθρινιού προσδιορίστηκαν οι υψηλότερες τιμές Cr (Σχ. 3.23). Στα δείγματα μυϊκού ιστού των μεσαίου μεγέθους ατόμων της κουτσομούρας προσδιορίστηκαν οι μεγαλύτερες τιμές Cr, σε αντίθεση με τα αντίστοιχα δείγματα του λυθρινιού όπου προσδιορίστηκαν οι χαμηλότερες τιμές του είδους (Σχ. 3.23). Τα δείγματα μυϊκού ιστού των μεγάλων ατόμων του λυθρινιού έχουν χαμηλό περιεχόμενο σε Cr.



Σχήμα 3.23: Διάγραμμα αλληλεπίδρασης είδους και κατηγορίας μεγέθους για το Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) για το σύνολο των δειγμάτων μυϊκού ιστού.

Η αναλυτική εκτίμηση των μέσων τιμών Cr ανά κατηγορία μεγέθους, για το σύνολο των δειγμάτων μυϊκού ιστού, ανά είδος (μαζί με τα αντίστοιχα 95% διαστήματα εμπιστοσύνης) δίνονται στον Πίνακα Π45 του Παραρτήματος.

Για τις τιμές Cu και Zn δεν παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική διαφορά στην επίδραση κάποιου από τους εξεταζόμενους παράγοντες στη συσσώρευσή τους ως προς δείγματα μυϊκού ιστού ανάμεσα στα είδη (Πιν. Π46 και Πιν. Π47).

Σημαντικές επιδράσεις στη συσσώρευση Cd των δειγμάτων μυϊκού ιστού των δύο ειδών αποτέλεσαν το είδος και το στάδιο ωριμότητας των ατόμων από τα οποία προήλθαν τα δείγματα που εξετάστηκαν (Πιν. 3.24 και Πιν. Π48). Αλληλεπίδραση υπάρχει μεταξύ του είδους και της κατηγορίας μεγέθους (Πιν. 3.24, Πιν. Π48 και Σχ. 3.24).

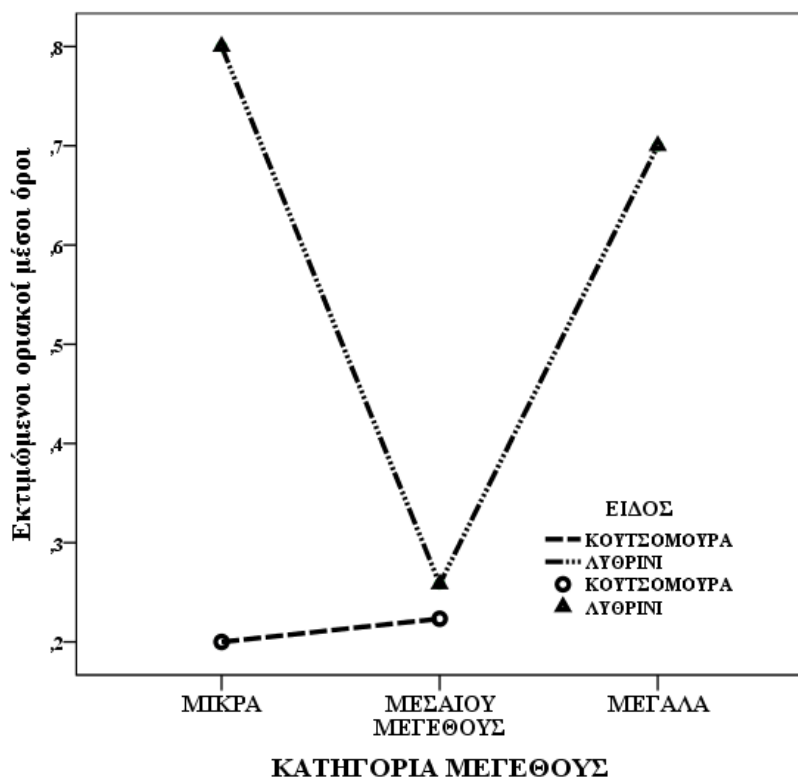
Πίνακας 3.24: Σημαντικές επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις στη συσσώρευση Cd για το σύνολο των δειγμάτων μυϊκού ιστού (GLM Univariate).

ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ	df	F	Sig.
ΕΙΔΟΣ	1	7,285	0,031
ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	1	7,946	0,026
ΕΙΔΟΣ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	1	7,211	0,031

Η αλληλεπίδραση του είδους με την κατηγορία μεγέθους (Πιν. Π48) του ατόμου από το οποίο προέρχεται το δείγμα μυϊκού ιστού εστιάζεται στα μεσαίου μεγέθους άτομα των δύο ειδών (Σχ. 3.24).

Χαμηλές περιεκτικότητες Cd προσδιορίστηκαν στα δείγματα μυϊκού ιστού της κουτσομούρας, με τα μικρότερα άτομα να έχουν το χαμηλότερο περιεχόμενο σε Cd στο σύνολο των δειγμάτων μυϊκού ιστού. Στο λυθρίνι, στα δείγματα μυϊκού ιστού των μικρών και μεγάλων ατόμων προσδιορίστηκαν οι υψηλότερες τιμές Cd, με τα δείγματα

των μικρότερων ατόμων του είδους να έχουν τις υψηλότερες τιμές Cd στο σύνολο των δειγμάτων (Σχ. 3.24).



Σχήμα 3.24: Διάγραμμα αλληλεπίδρασης είδους και κατηγορίας μεγέθους για το Cd (mg/Kg ξηρού βάρους) για το σύνολο των δειγμάτων μυϊκού ιστού.

3.3.3 Παράγοντες επίδρασης ανάμεσα στα δείγματα σπονδυλικής στήλης των δύο ειδών

Διαπιστώθηκε ότι στη συσσώρευση του Cr στα δείγματα σπονδυλικής στήλης των δύο ειδών δεν παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική επίδραση κάποιου από τους εξεταζόμενους παράγοντες (Πιν. Π49), όπως βρέθηκε στη συσσώρευση του Cu (Πιν. Π50), όπου σημαντικός παράγοντας επίδρασης υπήρξε το είδος (GLM Univariate, $df=1$, $F=7,490$, $p=0,016$).

Δεν εμφανίστηκαν παράγοντες που να επιδρούν σημαντικά στη συσσώρευση Zn και Cd για το σύνολο των δειγμάτων σπονδυλικής στήλης των δύο ειδών (Πιν. Π51 και Πιν. Π52).

3.3.4 Παράγοντες επίδρασης ανάμεσα στα δείγματα βραγχίων των δύο ειδών

Κατά τον έλεγχο ανάμεσα στα είδη για τα δείγματα βραγχίων διαπιστώθηκε ότι στη συσσώρευση του Cr, του Cu και του Cd δεν επιδρά στατιστικά σημαντικά κάποιος από τους εξεταζόμενους παράγοντες (Πιν. Π53, Πιν. Π54 και Πιν. Π56), όπως συνέβη με τη συσσώρευση Zn (Πιν. Π55), όπου σημαντική επίδραση ήταν το είδος (GLM Univariate, $df=1$, $F=6,416$, $p=0,045$).

3.4 Παράγοντες επίδρασης ανά είδος και δείγμα

3.4.1 Παράγοντες επίδρασης και αλληλεπίδρασης για το *M. barbatus* ανά δείγμα

3.4.1.1 Παράγοντες επίδρασης στα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του *M. barbatus*

3.4.1.1.1 Επιδράσεις στη συσσώρευση του Cr

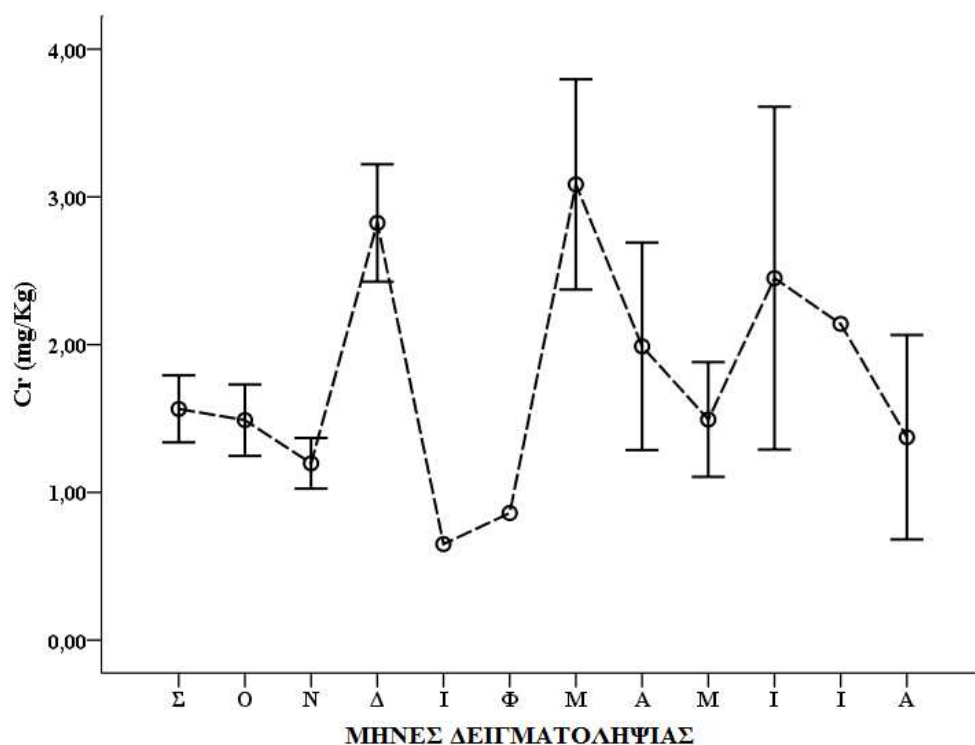
Για κάθε είδος και κάθε δείγμα του εξεταζόμενου είδους ελέγχθηκαν ξεχωριστά οι παράγοντες επίδρασης μεταβλητότητας. Για τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του *M. barbatus* βρέθηκε ότι οι πιο σημαντικές επιδράσεις είναι η εποχή και η κατηγορία μεγέθους (Πιν. 3.25, Πιν. Π57, Πιν. Π58, Πιν. Π59) για τη συσσώρευση του Cr. Οι διαφοροποιήσεις που οφείλονται στην κατηγορία μεγέθους αφορούν τα μικρά και τα μεγάλα άτομα με βάση τους μέσους όρους των τιμών Cr των δειγμάτων (Πιν. Π59). Σημαντικές διαφορές μεταξύ των εποχών (Πιν. Π58) παρουσιάστηκαν ανάμεσα στις

τιμές Cr του φθινοπώρου και του χειμώνα ($p=0,050$). Όπως φαίνεται στον Πίνακα Π60 του Παραρτήματος ο μήνας δειγματοληψίας είναι ένας ακόμη παράγοντας που επιδρά στη συσσώρευση του Cr στα άτομα του *M. barbatus* (Πιν. 3. 25, Σχ. 3.25 και Σχ. 3.26).

Πίνακας 3.25: Σημαντικές επιδράσεις για τη συσσώρευση Cr για τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του *M. barbatus* (GLM Univariate).

ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ	df	F	Sig.
ΕΠΟΧΗ	3	4,187	0,011
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	2	4,563	0,016
ΜΗΝΑΣ	11	2,198	0,036

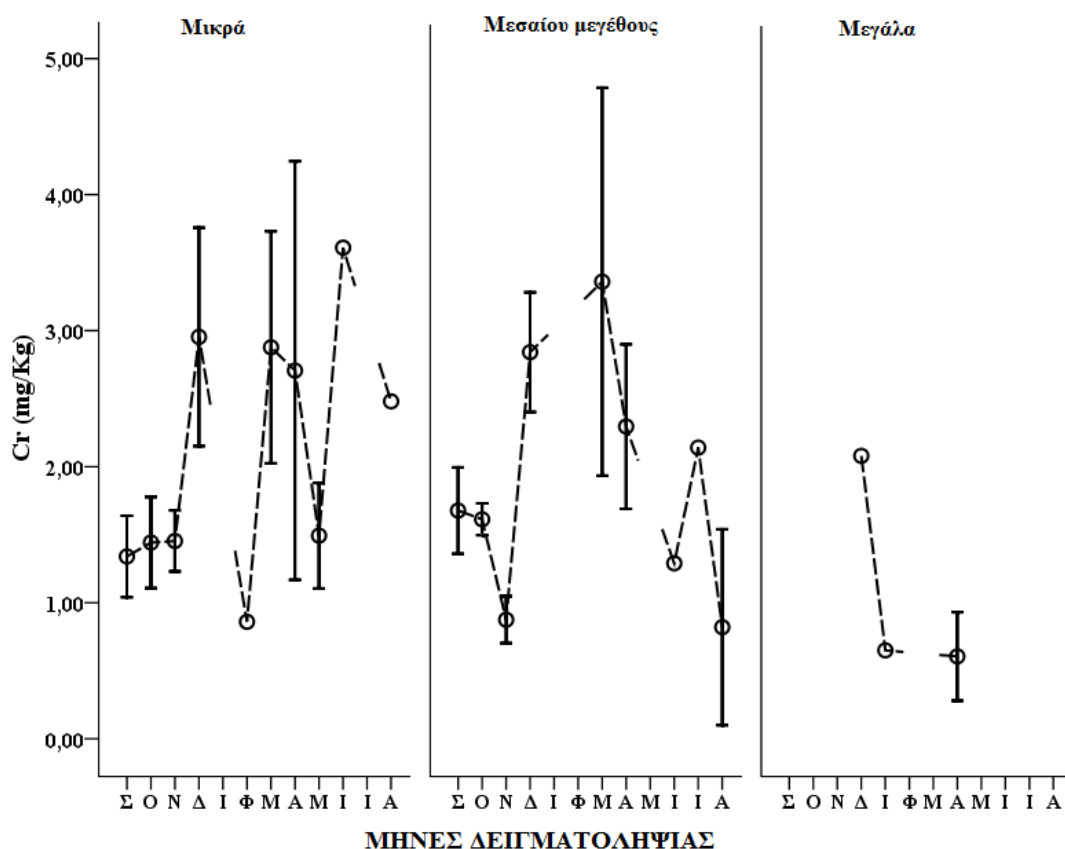
Διαφοροποιήσεις στα άτομα του *M. barbatus* παρουσιάστηκαν ανάμεσα σε μήνες διαφορετικών μόνο εποχών [Mann-Whitney tests, Οκτ.-Δεκ. ($p=0,020$), Νοέμ.-Δεκ. ($p=0,003$)].



Σχήμα 3.25: Περιεχόμενο σε Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) ατόμων του *M. barbatus* ανά μήνα δειγματοληψίας (Μ.Ο., SE).

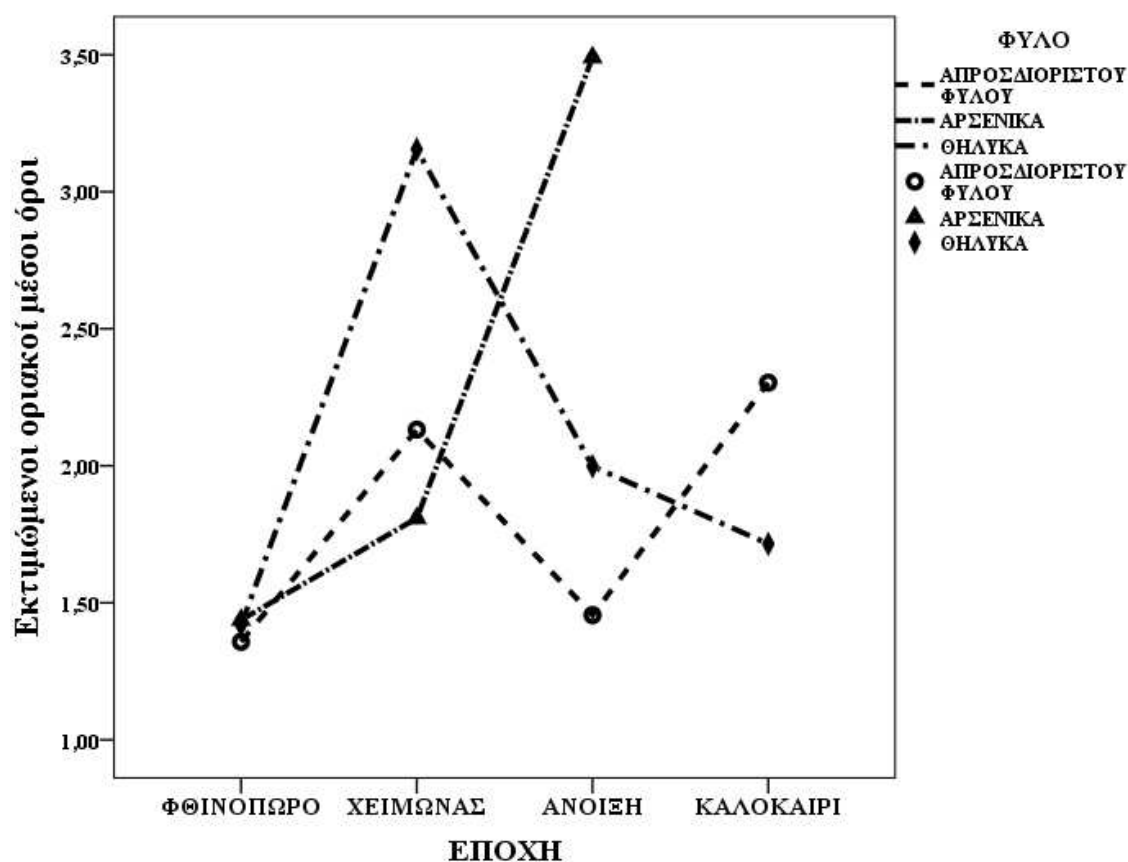
Στο Σχήμα 3.25 παρατηρεί κανείς πως το φθινόπωρο οι τιμές Cr είναι χαμηλές με μια απότομη αύξηση να ακολουθεί το χειμώνα το μήνα Δεκέμβριο και στη συνέχεια να υπάρχει πτώση. Η χαμηλότερη τιμή Cr προσδιορίστηκε το μήνα Ιανουάριο, ενώ οι μεγαλύτερες τιμές Cr προσδιορίστηκαν το μήνα Μάρτιο, που είναι και οι υψηλότερες όλου του έτους, για τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του *M. barbatus* (Σχ. 3.25).

Στη συνέχεια, στο Σχήμα 3.26 γίνεται αντιληπτό πως τα μικρά και μεσαίου μεγέθους άτομα της κουτσομούρας ακολουθούν την ίδια τάση συσσώρευσης στα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’. Το φθινόπωρο οι τιμές είναι χαμηλές με μια απότομη αύξηση τον χειμώνα, πτώση στη συνέχεια και μια εκ νέου απότομη αύξηση την άνοιξη και στη συνέχεια σταδιακή πτώση μέχρι και το καλοκαίρι (Σχ. 3.26).



Σχήμα 3.26: Περιεχόμενο σε Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) ανά μηνιαία δειγματοληψία, στα μικρά, μεσαίου μεγέθους και μεγάλα συλλεχθέντα άτομα του *M. barbatus* (Μ.Ο., SE).

Το διάγραμμα συσχέτισης φύλου – εποχής (διάγραμμα προφίλ) παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.27 για τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του *M. barbatus* ανά φύλο (των ατόμων από τα οποία προέρχονται τα δείγματα) και εποχής για το Cr. Αυτό γίνεται προκειμένου να διαπιστωθεί πώς τα άτομα, ανάλογα με το φύλο τους, λειτούργησαν στη συσσώρευση του Cr ανά εποχή.

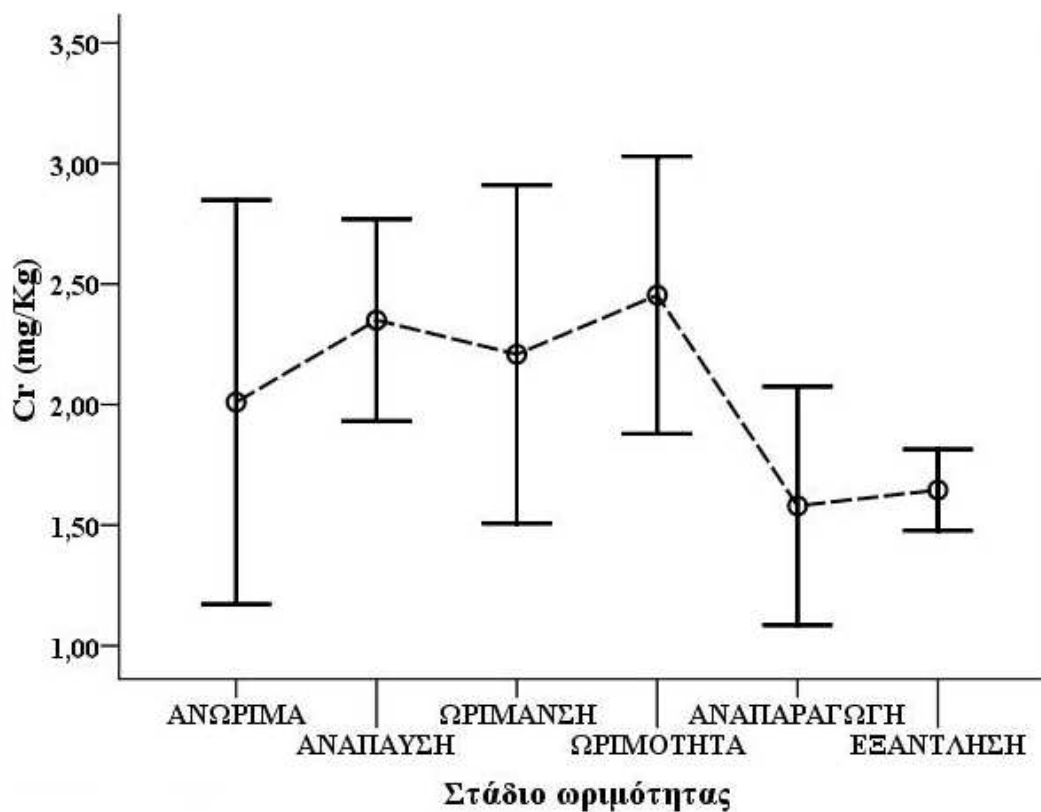


Σχήμα 3.27: Διάγραμμα συσχέτισης εποχής – φύλου για το Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) για τα άτομα του *M. barbatus*.

Το φθινόπωρο οι χαμηλότερες τιμές Cr παρουσιάστηκαν στα απροσδιορίστου φύλου άτομα, ενώ το χειμώνα τα θηλυκά άτομα είχαν τις μεγαλύτερες τιμές (Σχ. 3.27). Την άνοιξη εμφανίστηκε το μεγαλύτερο περιεχόμενο σε Cr τόσο της εποχής, όσο και ανάμεσα στις εποχές από τα αρσενικά άτομα που εξετάστηκαν, ενώ το καλοκαίρι

προσδιορίστηκαν οι χαμηλότερες τιμές στα θηλυκά άτομα και οι υψηλότερες στα απροσδιορίστου φύλου (Σχ. 3.27).

Στο Σχήμα 3.28 παρουσιάζονται οι τιμές Cr ανά στάδιο ωριμότητας των ατόμων από τα οποία προέρχονται τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του *M. barbatus*. Χαμηλότερες τιμές Cr διαπιστώνονται στα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του είδους, που προέρχονται από άτομα που βρίσκονται στο στάδιο της εξάντλησης και είναι οι χαμηλότερες όλων, ενώ μεγαλύτερες τιμές προσδιορίστηκαν στα δείγματα που προέρχονται από άτομα που βρίσκονται στο στάδιο της ωριμότητας (Σχ. 3.26).



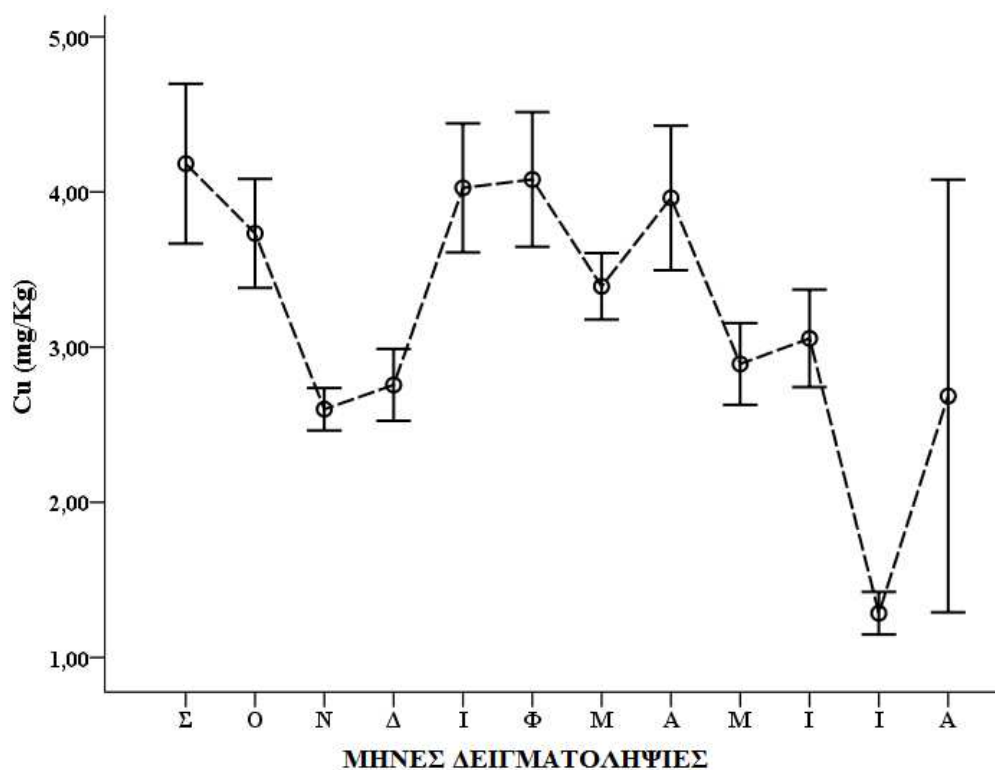
Σχήμα 3.28: Περιεχόμενο σε Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) ατόμων του *M. barbatus* ανά στάδιο ωριμότητας (M.O., SE).

3.4.1.1.2 Επιδράσεις στη συσσώρευση του Cu

Από τον έλεγχο πολλαπλών συγκρίσεων διαπιστώθηκε ότι δεν υπάρχει κάποια από τις εξεταζόμενες επιδράσεις που να συμβάλλει περισσότερο στη συσσώρευση του Cu στα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του *M. barbatus* (Πιν. Π61 και Πιν. Π62).

Το περιεχόμενο σε Cu στα άτομα του είδους *M. barbatus* παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές (Mann – Whitney tests, Φθινόπωρο – Καλοκαίρι, $p=0,004$, Χειμώνας – Καλοκαίρι, $p=0,008$, Άνοιξη – Καλοκαίρι, $p=0,002$) ανάμεσα στις τιμές του καλοκαιριού και των υπολοίπων εποχών (Πιν. Π62 και Π63).

Οι τιμές Cu ανά μήνα δειγματοληψίας παρουσιάζονται στα Σχήματα 3.29 και 3.30.

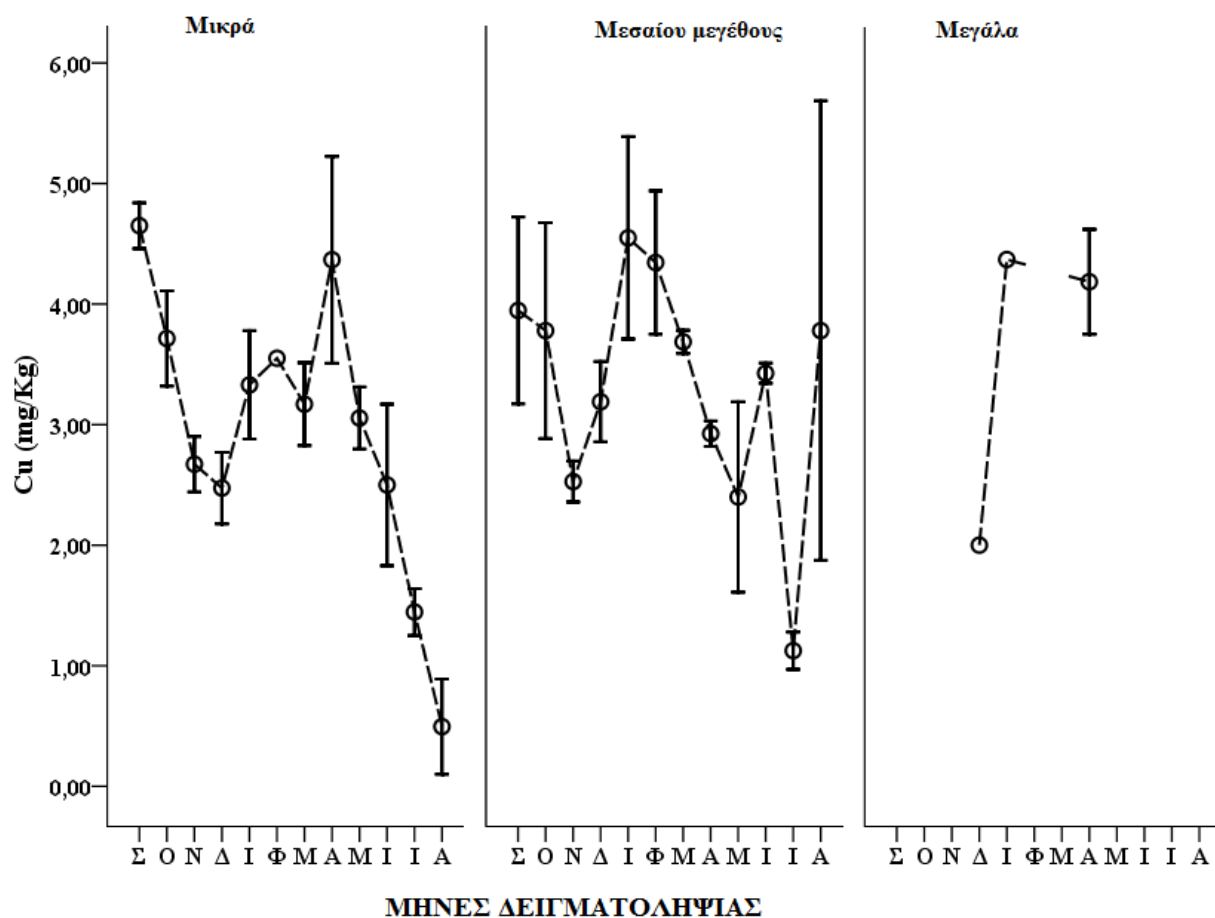


Σχήμα 3.29: Περιεχόμενο σε Cu (mg/Kg ξηρού βάρους) ατόμων του *M. barbatus* ανά μήνα δειγματοληψίας (Μ.Ο., SE).

Στο Σχήμα 3.29 παρατηρεί κανείς πως οι μεγαλύτερες τιμές Cu των δειγμάτων ‘υπόλειμα ιχθύος’ της κουτσομούρας είναι το μήνα Σεπτέμβριο, ενώ στη συνέχεια ακολουθεί σταδιακή πτώση, με μια απότομη αύξηση το μήνα Μάρτιο και ξανά πτώση των τιμών Cu από εκεί και έπειτα. Πιο συγκεκριμένα, οι τιμές του φθινοπώρου και ειδικότερα του Σεπτεμβρίου είναι οι υψηλότερες (περίπου στα ίδια επίπεδα με του Ιανουαρίου, του Φεβρουαρίου και του Απριλίου) του έτους. Η πτώση συνεχίζεται μέχρι το καλοκαίρι, με τις χαμηλότερες τιμές να προσδιορίζονται το μήνα Ιούλιο, που είναι και το χαμηλότερο περιεχόμενο σε Cu όλου του έτους (Σχ. 3.29).

Οι διαφορές που επέδειξε το είδος παρουσιάστηκαν όχι μόνο ανάμεσα σε μήνες διαφορετικών εποχών (Σχ. 3.29 και Σχ. 3.30), αλλά και εντός μηνών της ίδιας εποχής (Mann-Whitney tests, Σεπ.-Νοέμ., $p=0,030$, Σεπ.-Δεκ., $p=0,027$, Σεπ.-Μάι., $p=0,028$, Σεπ.-Ιούλ., $p=0,011$, Οκτ.-Νοέμ., $p=0,009$, Οκτ.-Δεκ., $p=0,039$, Οκτ.-Ιούλ., $p=0,004$, Οκτ.-Αύγ., $p=0,044$, Νοέμ.-Ιαν., $p=0,007$, Νοέμ.-Φεβ., $p=0,011$, Νοέμ.-Απρ., $p=0,003$, Νοέμ.-Ιούλ., $p=0,005$, Δεκ.-Ιαν., $p=0,015$, Δεκ.-Φεβ., $p=0,024$, Δεκ.-Μάρ., $p=0,041$, Δεκ.-Απρ., $p=0,017$, Δεκ.-Ιούλ., $p=0,004$, Ιαν.-Ιούλ., $p=0,014$, Φεβ.-Ιούλ., $p=0,034$, Μαρ.-Ιούλ., $p=0,008$, Απρ.-Ιούλ., $p=0,007$, Μάι.-Ιούλ., $p=0,011$, Ιούν.-Ιούλ., $p=0,014$).

Στο Σχήμα 3.30 διακρίνει κανείς τα μικρά άτομα της κουτσομούρας, από τα οποία προέρχονται τα δείγματα ‘υπόλειμα ιχθύος’, να ακολουθούν την ίδια τάση συσσώρευσης Cu με τα μεσαίου μεγέθους άτομα του είδους (Σχ. 3.30), κάτι το οποίο συνέβη και με το Cr (Σχ. 3.29). Αυξημένες τιμές Cu το φθινόπωρο, χαμηλότερες τιμές το χειμώνα, αύξηση των τιμών λίγο πριν την άνοιξη και σταδιακή πτώση μέχρι το καλοκαίρι (Σχ. 3.30).

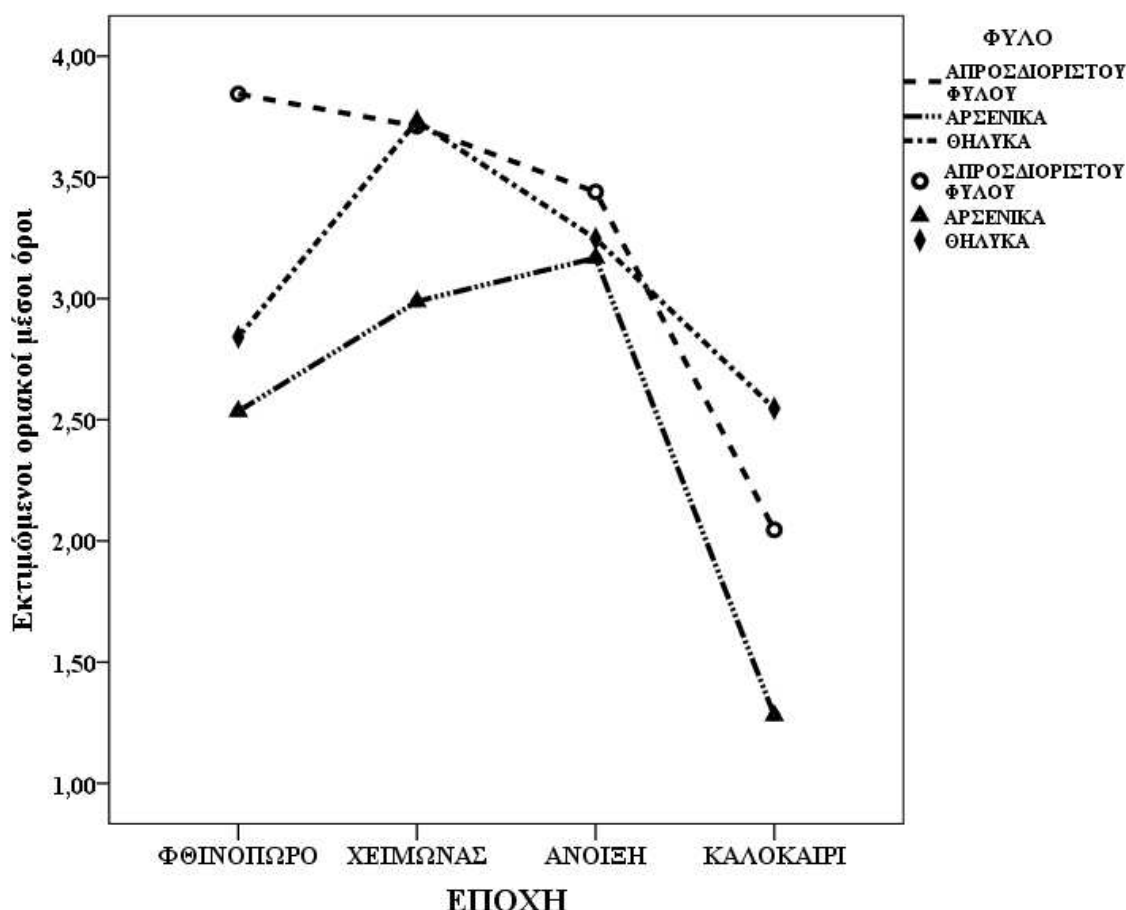


Σχήμα 3.30: Περιεχόμενο σε Cu (mg/Kg ξηρού βάρους) ανά μηνιαία δειγματοληψία, στα μικρά, μεσαίου μεγέθους και μεγάλα συλλεχθέντα άτομα του *M. barbatus* (Μ.Ο., SE).

Το διάγραμμα συσχέτισης φύλου – εποχής εμφανίζεται στο Σχήμα 3.31 για τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του *M. barbatus* ανά φύλο και εποχή για το Cu.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.31 το φθινόπωρο παρουσιάστηκαν οι μεγαλύτερες τιμές Cu στα απροσδιορίστου φύλου άτομα του *M. barbatus*, που ήταν και οι μεγαλύτερες τιμές ανάμεσα σε όλες τις εποχές, ενώ οι χαμηλότερες παρουσιάστηκαν στα θηλυκά άτομα του είδους. Το χειμώνα ταυτίστηκαν οι τιμές Cu ανάμεσα στα απροσδιορίστου φύλου και στα θηλυκά άτομα (Σχ. 3.31). Την άνοιξη οι υψηλότερες τιμές παρουσιάστηκαν στα απροσδιορίστου φύλου άτομα, ενώ οι μικρότερες στα

αρσενικά, σε αντίθεση με το καλοκαίρι όπου τα αρσενικά εμφάνισαν τις χαμηλότερες τιμές και τα θηλυκά τις υψηλότερες (Σχ. 3.31).

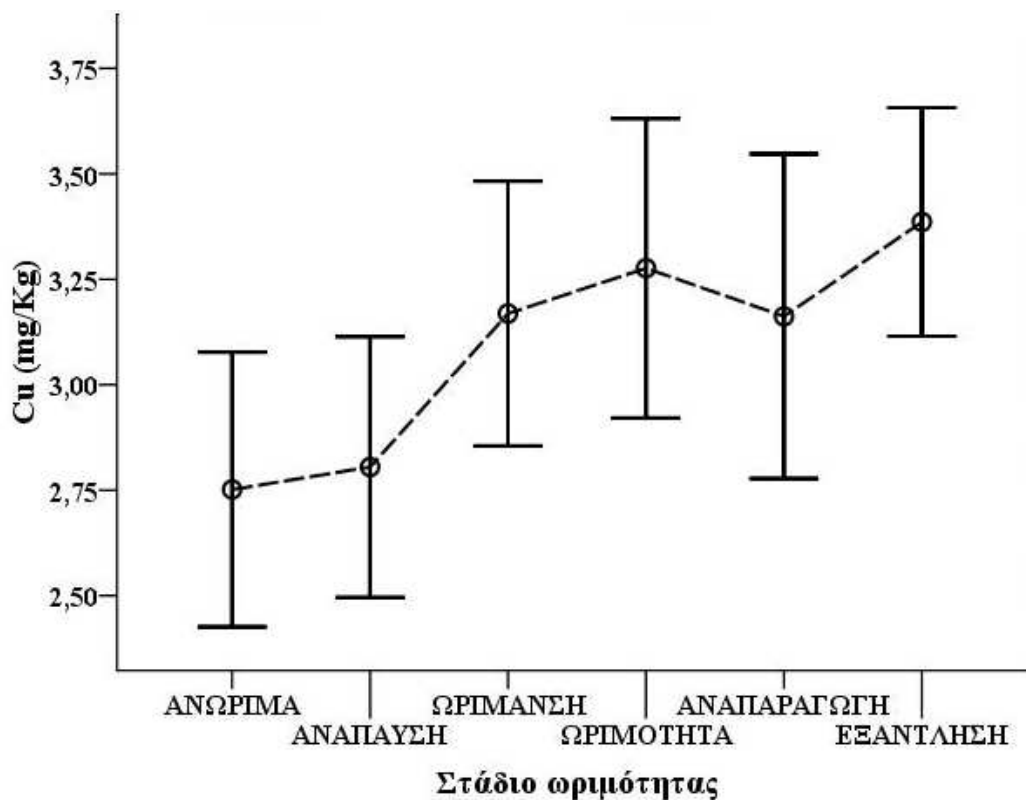


Σχήμα 3.31: Διάγραμμα συσχέτισης εποχής – φύλου για το Cu (mg/Kg ξηρού βάρους) για τα άτομα του *M. barbatus*.

Στο Σχήμα 3.32 παρουσιάζεται το περιεχόμενο σε Cu ανά στάδιο ωριμότητας των ατόμων που προήλθαν τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του *M. barbatus*.

Στα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ που προέρχονται από άτομα που βρίσκονται στο στάδιο της εξάντλησης προσδιορίστηκαν οι μεγαλύτερες τιμές Cu (Σχ. 3.32), σε αντίθεση με τις περιεκτικότητες Cr στις οποίες προσδιορίστηκαν από τις χαμηλότερες τιμές κατά το στάδιο αυτό (Σχ. 3.28). Στο στάδιο της ωριμότητας το περιεχόμενο σε Cu

των δειγμάτων της κουτσομούρας ήταν στο υψηλότερο όριο (Σχ. 3.32) , όπως συνέβη και στην περίπτωση του Cr (Σχ. 3.28).

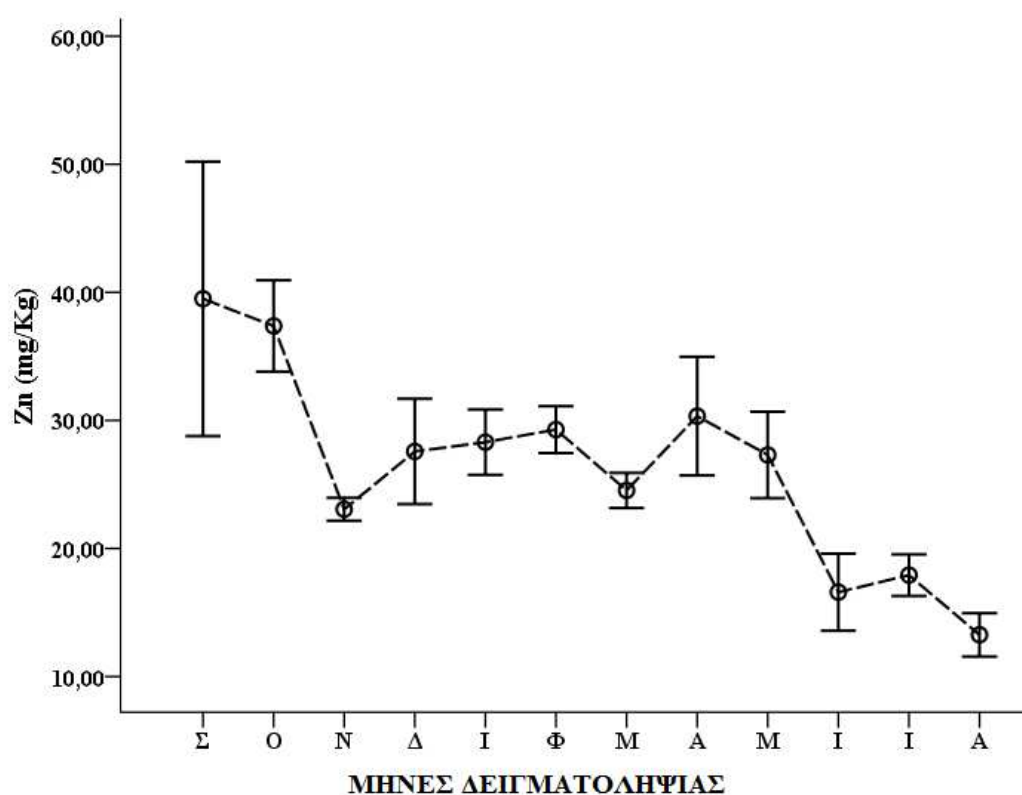


Σχήμα 3.32: Περιεχόμενο σε Cu (mg/Kg ξηρού βάρους) ατόμων του *M. barbatus* ανά στάδιο ωριμότητας (M.O., SE).

3.4.1.1.3 Επιδράσεις στη συσσώρευση του Zn

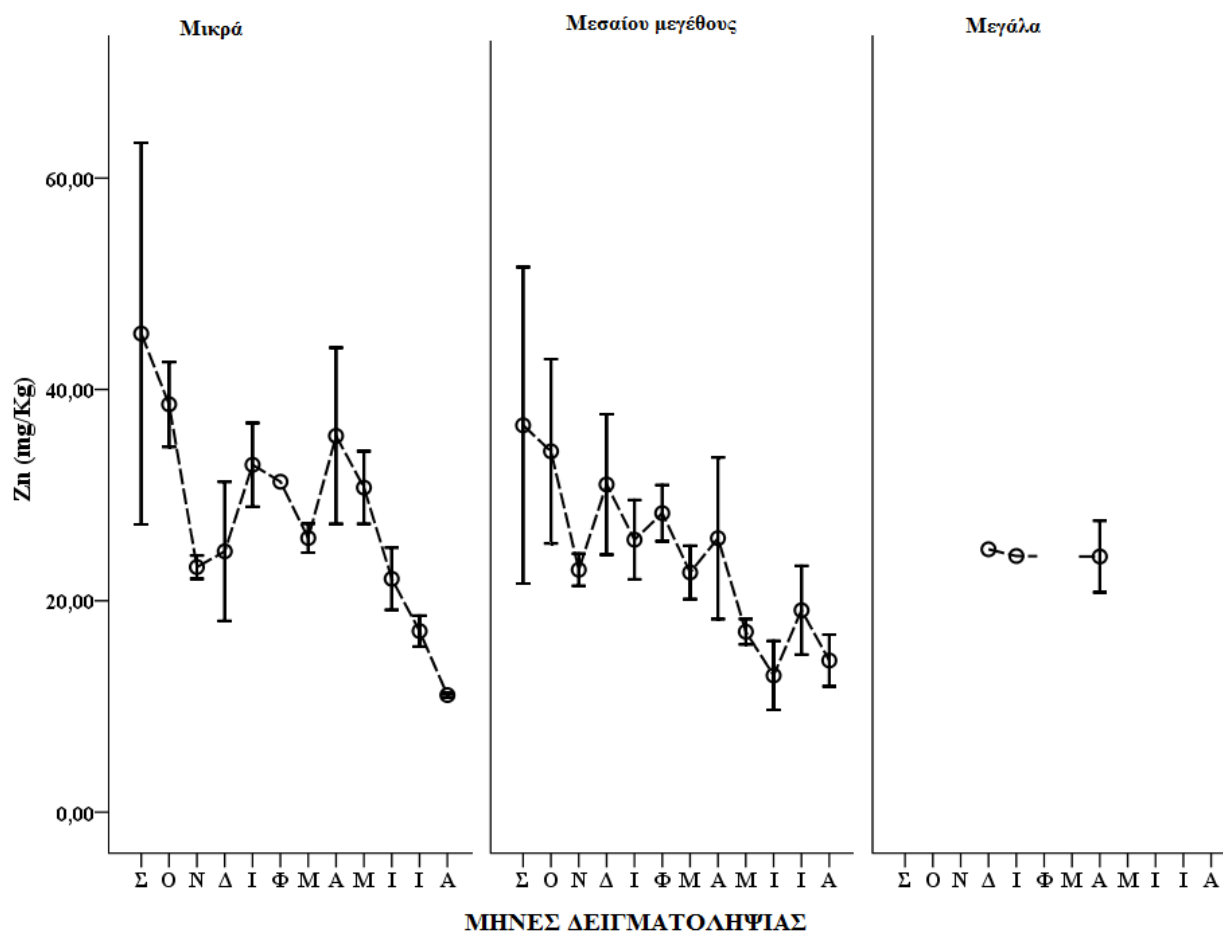
Ο μήνας δειγματοληψίας αποτέλεσε σημαντικό παράγοντα ($df=11$, $F=2,457$, $p=,015$) στη συσσώρευση Zn για τα άτομα του *M. barbatus* από τα οποία προήλθαν τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ (Πιν. Π64, Πιν. Π65, Πιν. Π66, Σχ. 3.33 και Σχ. 3.34). Παρουσιάστηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές (Πιν. Π65) ανάμεσα στις τιμές του καλοκαιριού με τις υπόλοιπες εποχές (Tukey’s test, Καλοκαίρι – Φθινόπωρο, $p=0,000$, Καλοκαίρι – Χειμώνας, $p=0,017$, Καλοκαίρι – Άνοιξη, $p=0,017$).

Ειδικότερα οι στατιστικά σημαντικές διαφορές που εμφανίστηκαν στα άτομα του *M. barbatus* ήταν ανάμεσα και σε μήνες της ίδιας εποχής (Σχ. 3.33 και Σχ. 3.34). Σημαντικές διαφορές προσδιορίστηκαν ανάμεσα στους μήνες Οκτώβριο και Νοέμβριο ($p=0,002$), αλλά και ανάμεσα σε Ιούλιο και Αύγουστο για τον Zn ($p=0,045$). Οι φθινοπωρινοί και χειμερινοί μήνες είχαν στατιστικά σημαντικές διαφορές με τους μήνες της άνοιξης, αλλά και του καλοκαιριού (Mann-Whitney tests, Οκτ.-Μάρ., $p=0,042$, Οκτ.-Μάι., $p=0,032$, Οκτ.-Ιούν., $p=0,004$, Οκτ.-Ιούλ., $p=0,002$, Οκτ.-Αύγ., $p=0,001$, Νοέμ.-Φεβ., $p=0,028$, Νοέμ.-Ιούλ., $p=0,020$, Νοέμ.-Αύγ., $p=0,003$, Δεκ.-Αύγ., $p=0,044$, Ιάν.-Ιούν., $p=0,028$, Ιάν.-Ιούλ., $p=0,016$, Ιάν.-Αύγ., $p=0,006$, Φεβ.-Ιούλ., $p=0,025$, Φεβ.-Αύγ., $p=0,020$, Μάρ-Ιούν., $p=0,042$, Μάρ-Ιούλ., $p=0,028$, Μάρ-Αύγ., $p=0,004$, Απρ.-Ιούν., $p=0,028$, Απρ.-Ιούλ., $p=0,013$, Μάι.-Ιούλ., $p=0,048$, Μάι.-Αύγ., $p=0,045$).



Σχήμα 3.33: Περιεχόμενο σε Zn (mg/Kg ξηρού βάρους) ατόμων του *M. barbatus* ανά μήνα δειγματοληψίας (Μ.Ο., SE).

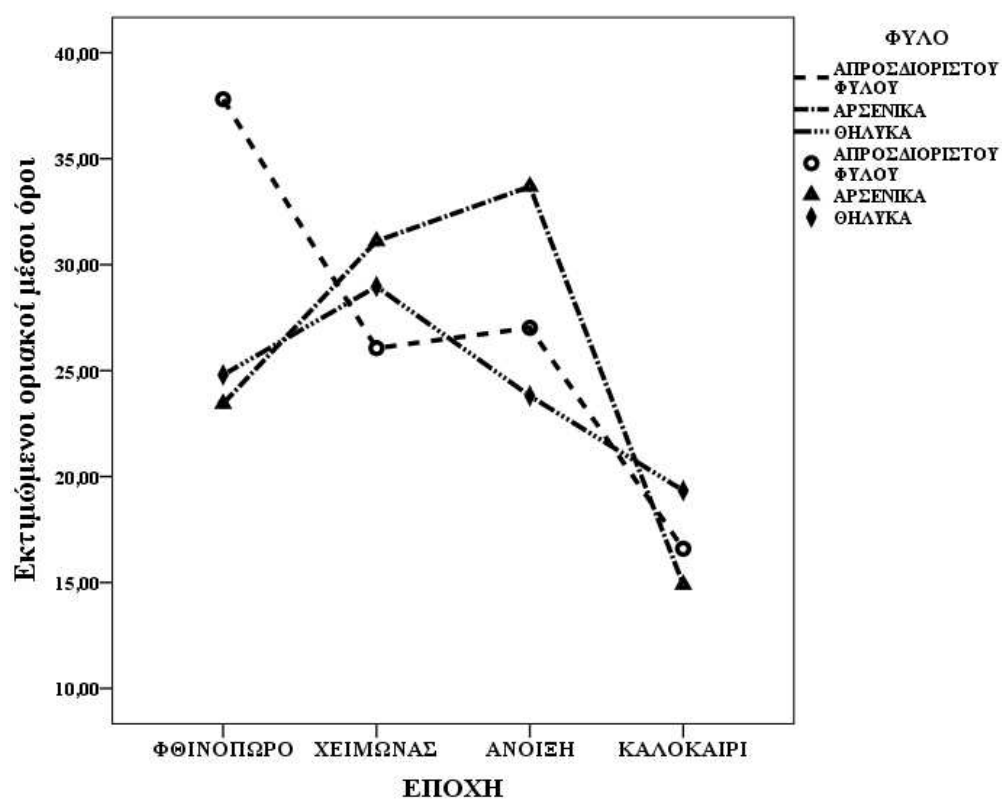
Από το Σχήμα 3.33 γίνεται αντιληπτό πως τα μικρά και μεσαίου μεγέθους άτομα, από τα οποία προέρχονται τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’, της κουτσομούρας έχουν ίδια τάση συσσώρευσης, όπως συνέβη και στις περιεκτικότητες Cr (Σχ. 3.26) και Cu (Σχ. 3.30). Οι υψηλότερες τιμές Zn για τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ που προέρχονται τόσο από μικρά όσο και από μεσαίου μεγέθους άτομα της κουτσομούρας εμφανίζονται το φθινόπωρο και συγκεκριμένα το Σεπτέμβριο, όπου ακολουθεί σταδιακή πτώση, με μικρές αυξομειώσεις, μέχρι το καλοκαίρι (Σχ. 3.34).



Σχήμα 3.34: Περιεχόμενο σε Zn (mg/Kg ξηρού βάρους) ανά μηνιαία δειγματοληψία, στα μικρά, μεσαίου μεγέθους και μεγάλα συλληφθέντα άτομα του *M. barbatus* (Μ.Ο., SE).

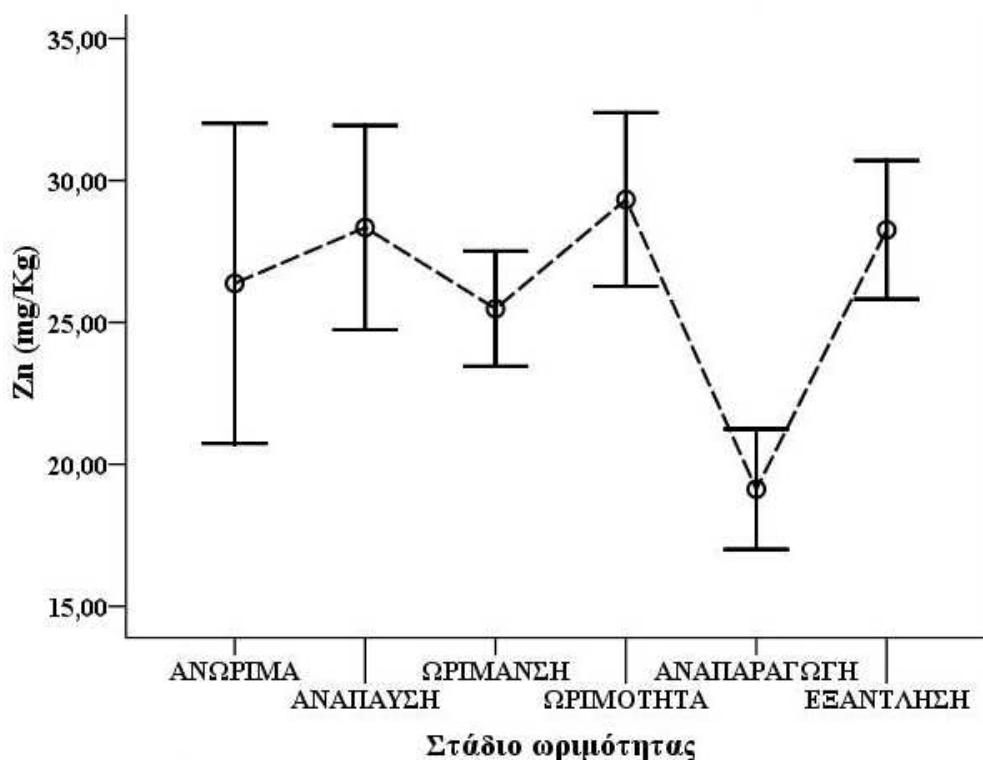
Παρατηρώντας το διάγραμμα συσχέτισης της εποχής με το φύλο για τα άτομα του *M. barbatus* γίνεται κατανοητό ότι οι μεγαλύτερες τιμές Zn εμφανίστηκαν στα απροσδιορίστου φύλου άτομα την περίοδο του φθινοπώρου, όπου ήταν και οι μεγαλύτερες τιμές όλων των εποχών, ενώ τις χαμηλότερες της εποχής τις είχαν τα αρσενικά άτομα (Σχ. 3.35). Το χειμώνα τα αρσενικά άτομα είχαν τις μεγαλύτερες τιμές Zn, ενώ τα απροσδιορίστου φύλου τις χαμηλότερες. Τις υψηλότερες τιμές Zn της άνοιξης τις εμφάνισαν τα αρσενικά άτομα, ενώ τις χαμηλότερες τα θηλυκά, κάτι που αντιστράφηκε κατά την περίοδο του καλοκαιριού με τα αρσενικά άτομα να σημειώνουν το χαμηλότερο περιεχόμενο σε Zn όλων των εποχών των ατόμων του είδους (Σχ. 3.35).

Την άνοιξη τα αρσενικά άτομα παρουσίασαν στατιστικά σημαντικές διαφορές με τα θηλυκά άτομα (Mann-Whitney test, $U(18)=9,000$, $p=0,020$).



Σχήμα 3.35: Διάγραμμα συσχέτισης εποχής – φύλου για το Zn (mg/Kg ξηρού βάρους) για τα άτομα του *M. barbatus*.

Στο Σχήμα 3.36 παρουσιάζεται η συγκέντρωση Zn ανά στάδιο ωριμότητας των ατόμων από τα οποία προήλθαν τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του *M. barbatus*.



Σχήμα 3.36: Περιεχόμενο σε Zn (mg/Kg ξηρού βάρους) ατόμων του *M. barbatus* ανά στάδιο ωριμότητας (M.O., SE).

Το περιεχόμενο σε Zn των δειγμάτων ‘υπόλειμμα ιχθύος’ της κουτσομούρας, που είχαν τα άτομα στο στάδιο της αναπαραγωγής (Σχ. 3.36) έδειξαν στατιστικά σημαντικές διαφορές με τα άτομα που βρίσκονταν στο στάδιο της ωριμότητας, (Mann – Whitney test, $p=0,010$), αλλά και στο στάδιο της εξάντλησης (Mann – Whitney test, $p=0,046$). Οι περιεκτικότητες Zn κυμαίνονται στα ίδια περίπου επίπεδα για τα άτομα που είναι ανώριμα ή που βρίσκονται στο στάδιο της ωρίμανσης, όπως ακριβώς συμβαίνει με τα άτομα που βρίσκονται στο στάδιο της ανάπαυσης, της ωριμότητας και της εξάντλησης (Σχ.3.36).

3.4.1.1.4 Επίδρασεις στη συσσώρευση του Cd

Ο μήνας δειγματοληψίας αποτέλεσε σημαντική επίδραση (Πιν. Π67 και Πιν. Π68) στη συσσώρευση του Cd, καθώς παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική διαφορά ως προς τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ (GLM Univariate, $df=1$, $F=12,960$, $p=0,023$).

Οι τιμές του Cd στο είδος *M. barbatus* κατά την περίοδο του φθινοπώρου κυμάνθηκαν χαμηλά (0,10-0,40 mg/Kg ξηρού βάρους). Δεν εμφανίσθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στις τιμές του Cd που ανιχνεύθηκαν ανάμεσα στο Σεπτέμβριο και τον Οκτώβριο για τα άτομα του είδους *M. barbatus* (Mann – Whitney test, $p>0,05$).

Κατά την περίοδο του φθινοπώρου, τα θηλυκά άτομα παρουσίασαν υψηλότερες τιμές από τα ανώριμα άτομα που εξετάστηκαν για το είδος *M. barbatus*, αλλά δεν εμφάνισαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ τους (Mann – Whitney test, $p>0,05$).

3.4.1.1.4 Περιοχές δειγματοληψίας

Η περιοχή δειγματοληψίας δεν αποδείχθηκε στατιστικά σημαντικός παράγοντας επίδρασης στη συσσώρευση των μετάλλων στα άτομα του *M. barbatus* (Πιν. Π69, Πιν. Π70 και Πιν. Π71).

3.4.1.1.5 Ανάλυση συνδιακύμανσης

Πραγματοποιήθηκε ανάλυση της συνδιακύμανσης για κάθε μέταλλο ξεχωριστά και των τριών υπολοίπων μετάλλων ως ανεξάρτητες ποσοτικές μεταβλητές για τα

άτομα του *M. barbatus*, αλλά δεν αποδείχτηκε στατιστικά σημαντική αλληλεπίδραση μεταξύ τους (Πιν. Π72, Πιν. Π73, Πιν. Π74 και Πιν. Π75).

3.4.1.2 Παράγοντες επίδρασης στα δείγματα μυϊκού ιστού του *M. barbatus*

Από την ανάλυση που πραγματοποιήθηκε (GLM Univariate) στα δείγματα μυϊκού ιστού του *M. barbatus* (Πιν. Π76, Πιν. Π77, Πιν. Π78 και Πιν. Π79) στη συσσώρευση του Cr στατιστικά σημαντική επίδραση παρουσίασε η κατηγορία μεγέθους (μήκος σύλληψης) των ατόμων από τα οποία προήλθαν τα δείγματα μυϊκού ιστού ($df=1$, $F=5,429$, $p=0,042$).

Στατιστικά σημαντικές διαφορές εμφανίστηκαν ανάμεσα στο μήνα Σεπτέμβριο και το μήνα Νοέμβριο (Mann-Whitney tests, Cu, $p=0,032$, Zn, $p=0,038$), αλλά και το μήνα Οκτώβριο με το μήνα Νοέμβριο (Mann-Whitney tests, Cu, $p=0,046$, Zn, $p=0,045$), στο περιεχόμενο Cu και Zn, για τα δείγματα μυϊκού ιστού της κουτσομούρας.

Σημαντικές διαφορές που να σχετίζονται με το φύλο των ατόμων από τα οποία προέρχονται τα δείγματα μυϊκού ιστού της κουτσομούρας, παρατηρήθηκαν στα επίπεδα Zn ανάμεσα στα απροσδιορίστου φύλου και τα αρσενικά άτομα (Mann-Whitney test, $p=0,029$).

3.4.1.3 Παράγοντες επίδρασης στα δείγματα σπονδυλικής στήλης του *M. barbatus*

Κατά την ανάλυση (GLM Univariate) που πραγματοποιήθηκε στα δείγματα σπονδυλικής στήλης του *M. barbatus* δεν παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική

διαφορά στις επιδράσεις ως προς τη συσσώρευση των μετάλλων (Πιν. Π80, Πιν. Π81, Πιν. Π82 και Πιν. Π83).

3.4.1.4 Παράγοντες επίδρασης στα δείγματα βραγχίων του *M. barbatus*

Κατά την ανάλυση (GLM Univariate) στα δείγματα των βραγχίων της κουτσομούρας δεν παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική διαφορά στις επιδράσεις ως προς τη συσσώρευση των μετάλλων (Πιν. Π84, Πιν. Π85 και Πιν. Π86).

3.4.2 Παράγοντες επίδρασης και αλληλεπίδρασης για το *P. erythrinus* ανά δείγμα

3.4.2.1 Παράγοντες επίδρασης στα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του *P. erythrinus*

3.4.1.2.1 Επιδράσεις στη συσσώρευση του Cr

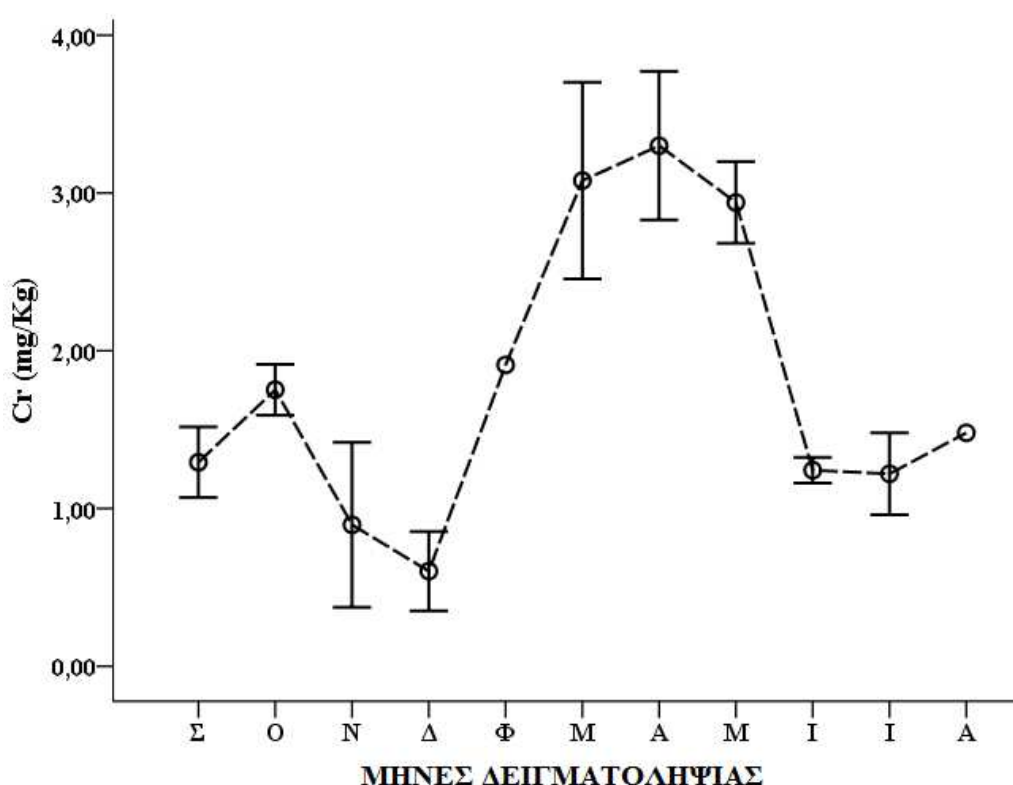
Για τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του *P. erythrinus* στατιστικά σημαντικός παράγοντας στη συσσώρευση του Cr είναι η εποχή, αλλά και ο μήνας δειγματοληψίας (Πιν. 3.26, Πιν. Π87, Πιν. Π89). Σημαντικές διαφοροποιήσεις παρουσιάστηκαν στις τιμές Cr των ατόμων από τα οποία προήλθαν τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του *P. erythrinus* κατά την περίοδο της άνοιξης (Πιν. Π88) και των τιμών που προσδιορίστηκαν το φθινόπωρο, το χειμώνα και το καλοκαίρι (Tukey’s test, Άνοιξη – Φθινόπωρο, $p=0,000$, Άνοιξη – Χειμώνας, $p=0,000$, Άνοιξη – Καλοκαίρι, $p=0,000$).

Πίνακας 3.26: Σημαντικές επιδράσεις στη συσσώρευση Cr για τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του *P. erythrinus* (GLM Univariate).

ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ	df	F	Sig.
ΕΠΟΧΗ	3	10,606	0,000
ΜΗΝΑΣ	10	3,191	0,009

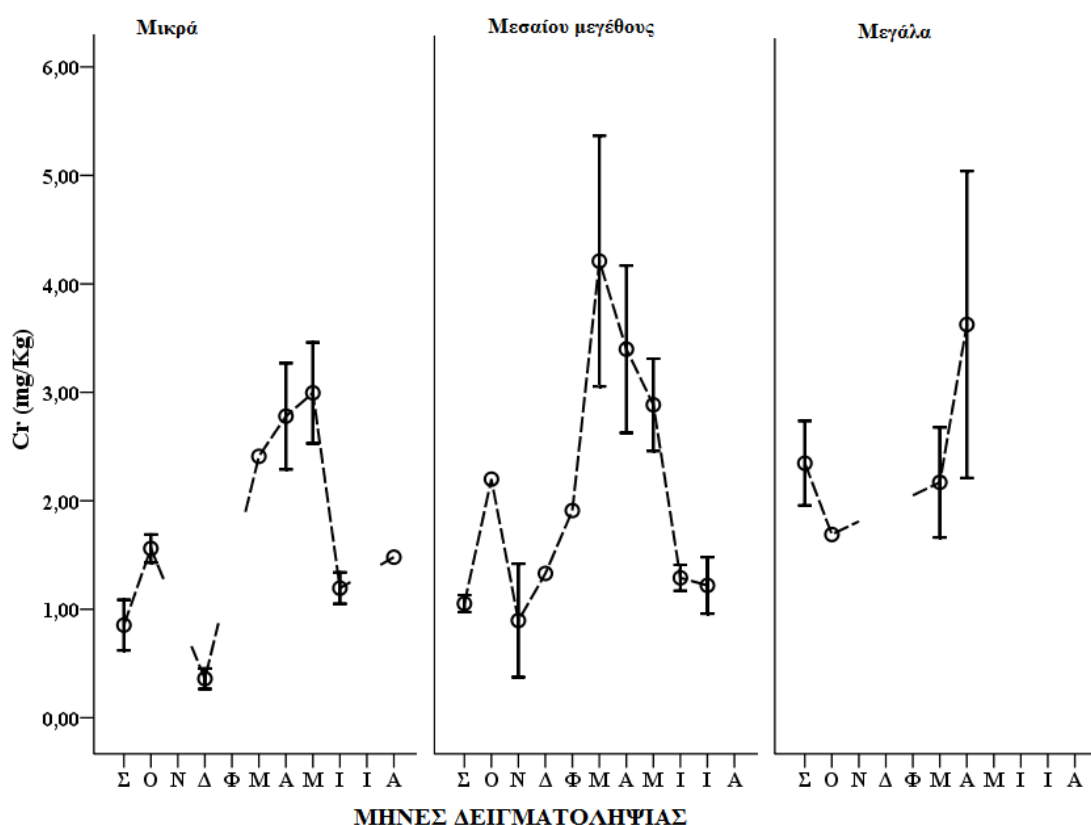
Οι διαφοροποιήσεις που εμφανίστηκαν στις τιμές του Cr στο είδος *P. erythrinus*, ήταν ανάμεσα σε μήνες (Σχ. 3.37 και Σχ. 3.38) διαφορετικών εποχών (Mann-Whitney tests, Σεπ.-Μάρ., $p=0,007$, Σεπ.-Απρ., $p=0,003$, Σεπ.-Μάι., $p=0,008$, Οκτ.-Δεκ., $p=0,020$, Οκτ.-Απρ., $p=0,041$, Οκτ.-Μάι., $p=0,020$, Νοέμ.-Μάρ., $p=0,030$, Νοέμ.-Απρ., $p=0,025$, Νοέμ.-Μάι., $p=0,034$, Δεκ.-Μαρ., $p=0,008$, Δεκ.-Απρ., $p=0,011$, Δεκ.-Μάι., $p=0,021$, Μάρ.-Ιουν., $p=0,014$, Μάρ.-Ιούλ., $p=0,008$, Μάι.-Ιούν., $p=0,021$).

Στο Σχήμα 3.37 γίνεται αντιληπτό πως οι μεγαλύτερες περιεκτικότητες Cr προσδιορίστηκαν την άνοιξη. Ειδικότερα, οι χαμηλότερες τιμές Cr προσδιορίστηκαν το Δεκέμβριο και οι υψηλότερες τον Απρίλιο, με τις τιμές του Σεπτεμβρίου να είναι στα ίδια επίπεδα με του Ιουνίου και του Ιουλίου (Σχ. 3.37).



Σχήμα 3.37: Περιεχόμενο σε Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) ατόμων του *P. erythrinus* ανά μήνα δειγματοληψίας (Μ.Ο., SE).

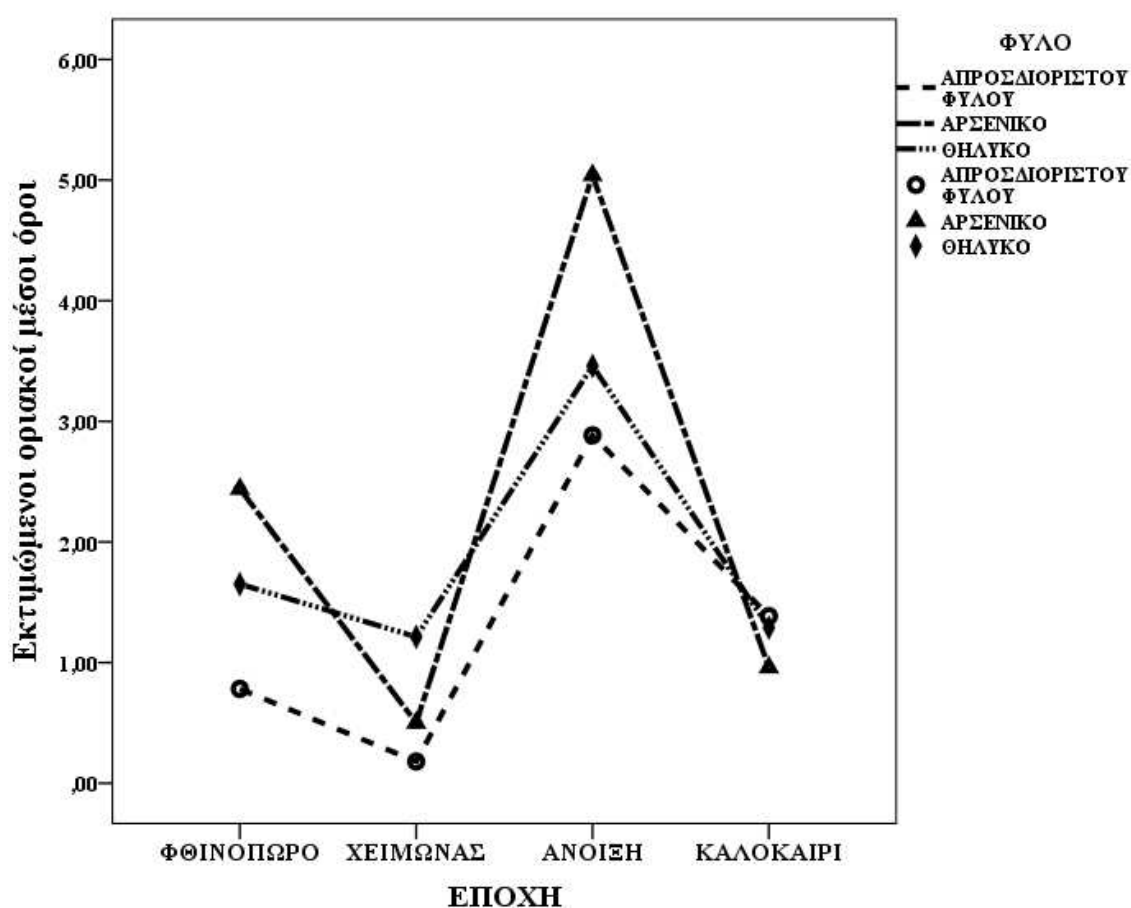
Στο Σχήμα 3.38 παρατηρείται ίδια τάση συσσώρευσης Cr στα μικρά, τα μεσαίου μεγέθους, αλλά και τα μεγάλα άτομα από τα οποία προέρχονται τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του λυθρινιού. Πιο συγκεκριμένα, μια μικρή αύξηση εμφανίζεται τον Οκτώβριο, ακολουθεί μια σταδιακή πτώση τους μήνες του χειμώνα, ενώ στη συνέχεια υπάρχει μια απότομη αύξηση την άνοιξη, κοντά στον Απρίλιο, και σταδιακή πτώση των επιπέδων Cr στη συνέχεια (Σχ. 3.38).



Εικόνα 3.38: Περιεχόμενο σε Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) ανά μήνα δειγματοληψίας, στα μικρά, μεσαίου μεγέθους και μεγάλα συλλεχθέντα άτομα του *P. erythrinus* (Μ.Ο., SE).

Στο Σχήμα 3.39 παρατηρεί κανείς ότι οι μεγαλύτερες τιμές του Cr βρέθηκαν στα αρσενικά εξεταζόμενα άτομα από τα οποία προήλθαν τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’, του *P. erythrinus* κατά την περίοδο της άνοιξης, ενώ υψηλές τιμές προσδιορίστηκαν και

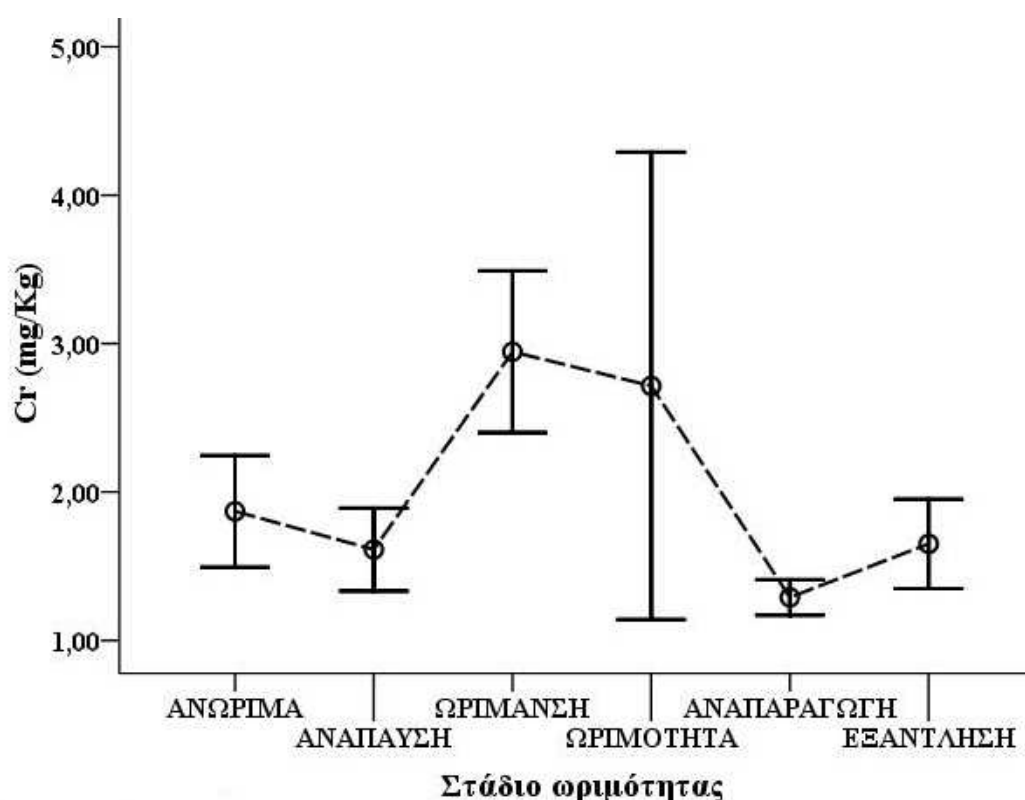
το φθινόπωρο, σε αντίθεση με το καλοκαίρι, αλλά και το χειμώνα που είχαν τις χαμηλότερες τιμές. Το φθινόπωρο, την άνοιξη και το χειμώνα τις χαμηλότερες τιμές τις εμφάνισαν τα απροσδιορίστου φύλου άτομα που εξετάστηκαν για το Cr, με εξαίρεση μόνο το καλοκαίρι που τις χαμηλότερες περιεκτικότητες Cr είχαν τα αρσενικά άτομα (Σχ. 3.39). Το μεγαλύτερο περιεχόμενο σε Cr το χειμώνα προσδιορίστηκε στα θηλυκά άτομα του λυθρινιού. Τα απροσδιορίστου φύλου και τα θηλυκά άτομα είχαν στατιστικά σημαντικές διαφορές το φθινόπωρο στο περιεχόμενο σε Cr (Independent Samples t-test, $df=16$, $p=0,024$).



Σχήμα 3.39: Διάγραμμα συσχέτισης εποχής – φύλου για το Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) για τα άτομα του *P. erythrinus*.

Στο Σχήμα 3.40 παρατηρούνται τα χαμηλότερα επίπεδα Cr να προσδιορίστηκαν στα άτομα που ήταν στο στάδιο της αναπαραγωγής, από τα οποία προήλθαν και τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του λυθρινιού, ενώ τα μεγαλύτερα επίπεδα Cr βρέθηκαν στα άτομα που ήταν στο στάδιο της ωρίμανσης. Τα άτομα του λυθρινιού που ήταν στο στάδιο της ανάπαυσης είχαν περίπου ίδιο περιεχόμενο σε Cr με όσα ήταν στο στάδιο της εξάντλησης (Σχ. 3.40).

Στατιστικά σημαντικές διαφορές ανεδείχθησαν κατά την ανάλυση στις τιμές Cr μόνο ανάμεσα στα άτομα του λυθρινιού που βρισκόντουσαν στο στάδιο της ανάπαυσης (Σχ. 3.40) και όσων ήταν στο στάδιο της ωρίμανσης (Mann – Whitney test, $p=0,041$).



Σχήμα 3.40: Περιεχόμενο σε Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) του *P. erythrinus* ανά στάδιο ωριμότητας (M.O., SE).

3.4.1.2.2 Επιδράσεις στη συσσώρευση του Cu

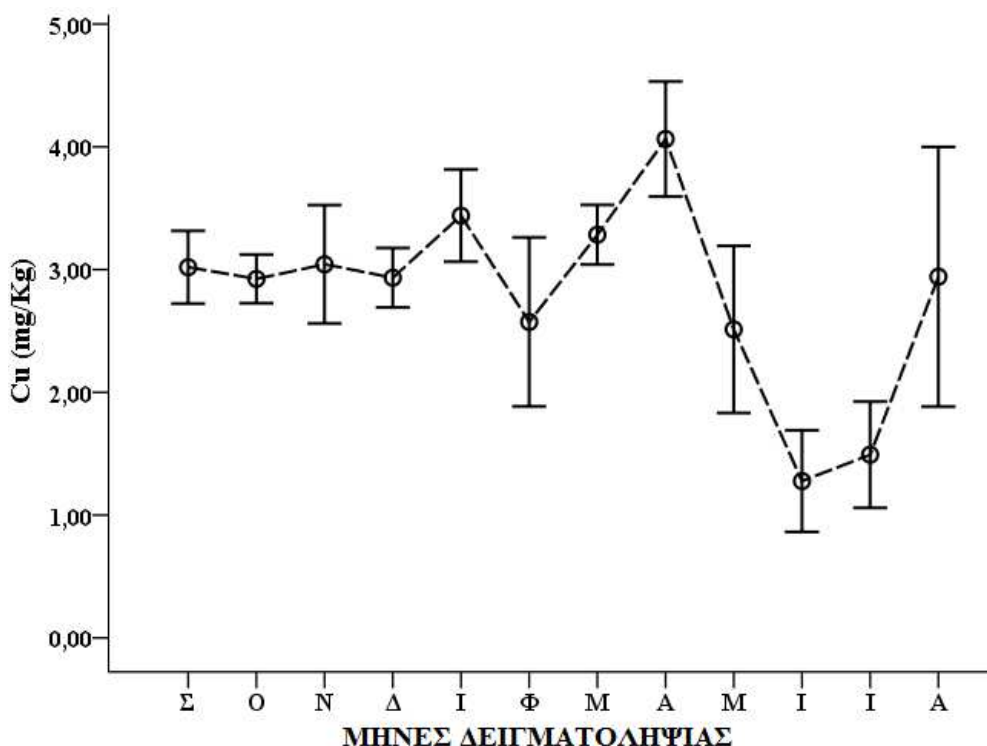
Σημαντικός παράγοντας επίδρασης στη συσσώρευση Cu στα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του *P. erythrinus* βρέθηκε από την ανάλυση (Πιν. Π90) πως είναι η εποχή (GLM Univariate, $df=3$, $F=3.511$, $p=0,022$), ενώ υπήρξαν στατιστικά σημαντικές διαφορές (Πιν. Π91) ανάμεσα στην άνοιξη και το καλοκαίρι (Tukey’s test, $p=0,037$).

Ο μήνας δειγματοληψίας στην περίπτωση του Cu, για τα άτομα του *P. erythrinus*, δεν επέδρασε σημαντικά στη συσσώρευση του (Πιν. Π92, Σχ. 3.41 και Σχ. 3.42), αν και υπήρξαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ανάμεσα σε μήνες. Οι τιμές του Cu του Μαΐου, του Ιουνίου και του Ιουλίου παρουσίασαν στατιστικά σημαντικές διαφορές με άλλους μήνες (Mann-Whitney test, $p<0,05$), ανάμεσα στα άτομα του είδους *P. erythrinus* (Σχ. 3.41 και Σχ. 3.42).

Από τη στατιστική ανάλυση αποδείχθηκε ότι σχεδόν όλοι οι μήνες του φθινοπώρου, του χειμώνα και της άνοιξης, εμφάνισαν σημαντικές διαφορές με τον Ιούνιο και τον Ιούλιο (Mann-Whitney tests, Σεπ-Ιούν., $p=0,015$, Σεπ-Ιούλ., $p=0,020$, Οκτ-Ιούν., $p=0,014$, Νοέμ-Ιούν., $p=0,034$, Δεκ-Ιούν., $p=0,011$, Δεκ-Ιούλ., $p=0,045$, Ιαν-Ιούν., $p=0,014$, Ιαν-Ιούλ., $p=0,028$, Μάρ-Ιούν., $p=0,007$, Μάρ-Ιούλ., $p=0,016$, Απρ-Ιούν., $p=0,007$, Απρ-Ιούλ., $p=0,008$). Μέσα στην ίδια εποχή, σημαντικές διαφορές παρουσίασαν οι τιμές του Cu του Μαρτίου και του Απριλίου, με τις τιμές του Μαΐου (Mann-Whitney tests, Μάρ-Μάι., $p=0,027$, Απρ-Μάι., $p=0,021$).

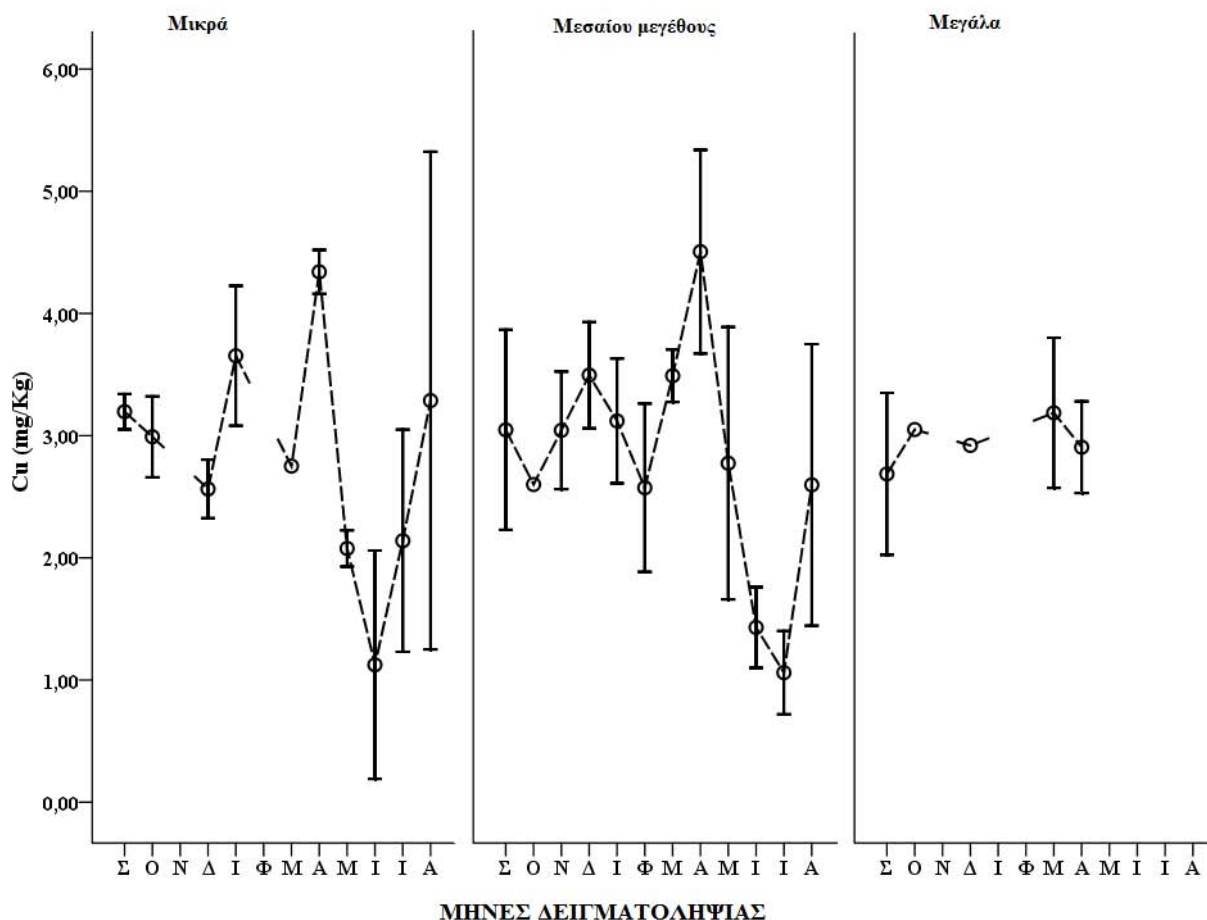
Στο Σχήμα 3.41 παρατηρείται περίπου σταθερό περιεχόμενο σε Cu των δειγμάτων ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του *P. erythrinus* μέχρι τον Ιανουάριο, όπου υπάρχει μια μικρή αύξηση, στη συνέχεια πτώση τον Φεβρουάριο και ακολούθως αύξηση μέχρι τον Απρίλιο όπου παρατηρούνται οι μεγαλύτερες τιμές για το έτος. Μετά τον Απρίλιο

ακολουθεί σταδιακή πτώση μέχρι τον Ιούνιο, όπου προσδιορίστηκαν οι μικρότερες τιμές Cu των δειγμάτων, ενώ ακολουθεί αύξηση μέχρι τον Αύγουστο (Σχ. 3.41).



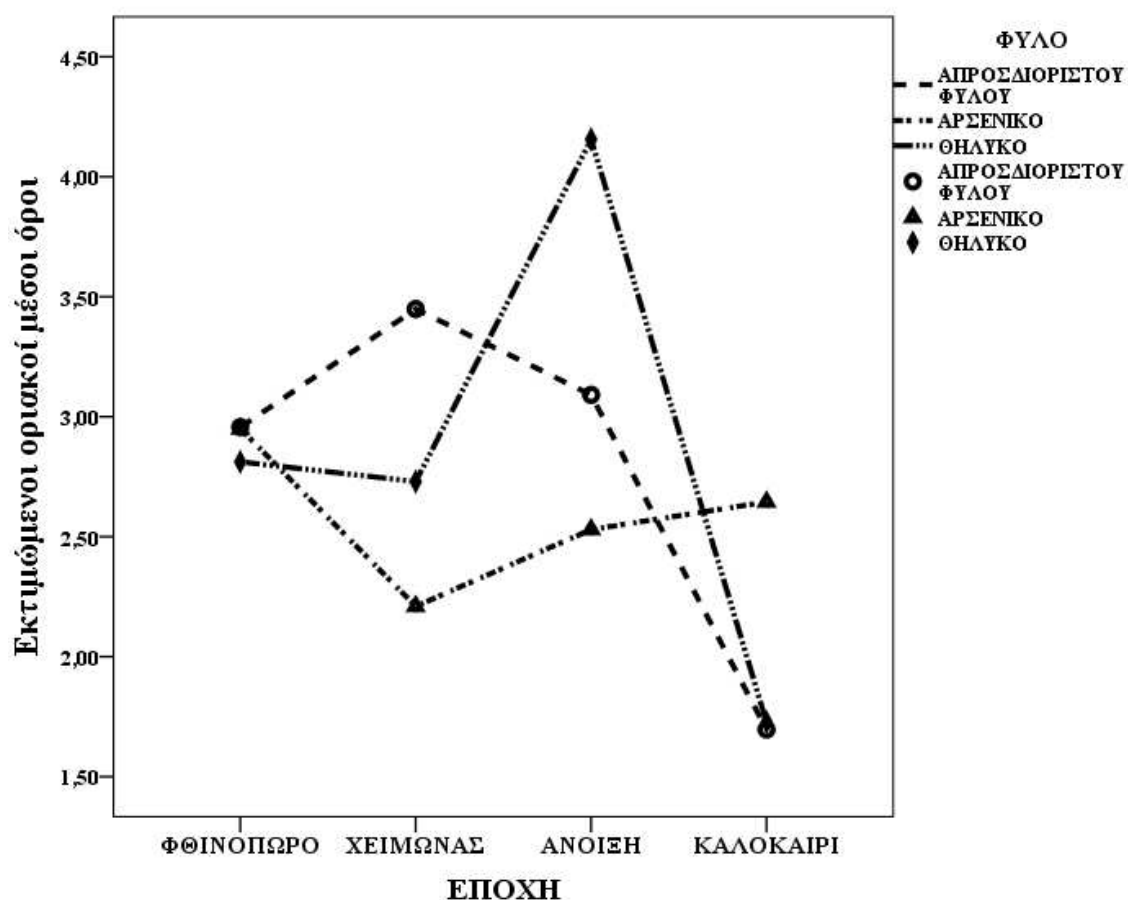
Σχήμα 3.41: Περιεχόμενο σε Cu (mg/Kg ξηρού βάρους) ατόμων του *P. erythrinus* ανά μήνα δειγματοληψίας (Μ.Ο., SE).

Παρόμοια τάση συσσώρευσης Cu ακολουθούν τα μικρά και τα μεσαίου μεγέθους άτομα του *P. erythrinus* (Σχ. 3.42), από τα οποία προέρχονται τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’, όπως συνέβη και με το Cr (Σχ. 3.38). Ειδικότερα, εμφανίζουν περίπου ίδια επίπεδα Cu το φθινόπωρο, με μια απότομη αύξηση το χειμώνα, τον Ιανουάριο ή το Δεκέμβριο (μικρά και μεσαίου μεγέθους άτομα αντίστοιχα), πτώση των τιμών Cu στη συνέχεια και μια απότομη αύξηση τον Απρίλιο (Σχ. 3.42). Ακολουθεί ξανά πτώση των επιπέδων Cu μέχρι τον Ιούνιο ή Ιούλιο (μικρά και μεσαίου μεγέθους άτομα αντίστοιχα) και ξανά αύξηση μέχρι τον Αύγουστο.



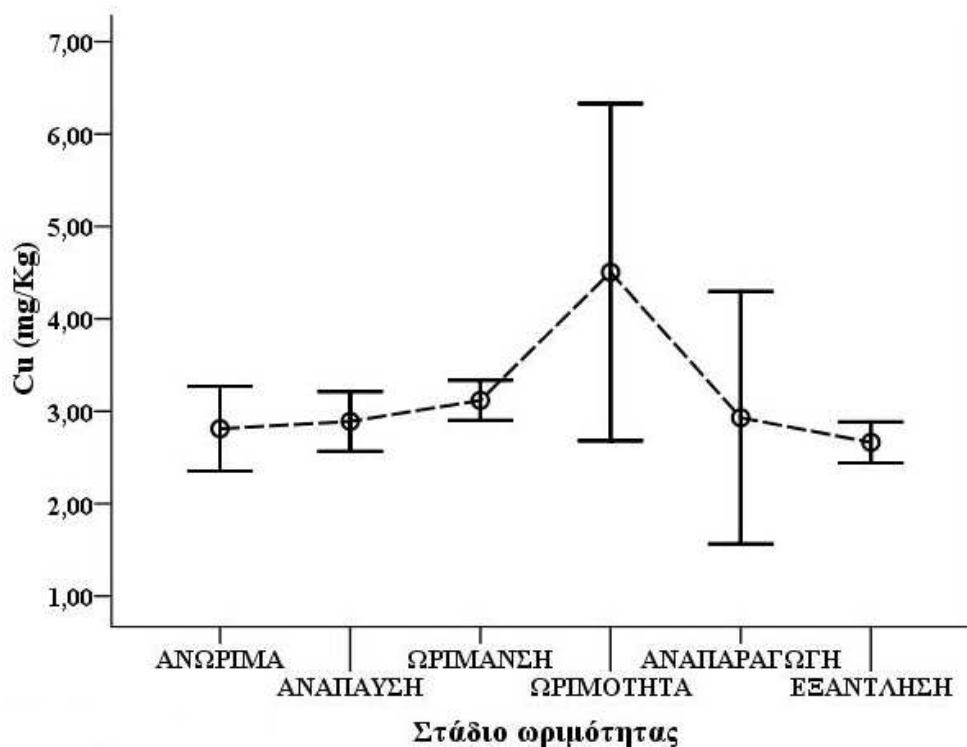
Σχήμα 3.42: Περιεχόμενο σε Cu (mg/Kg ξηρού βάρους) ανά μηνιαία δειγματοληψία, στα μικρά, μεσαίου μεγέθους και μεγάλα συλλεχθέντα άτομα του *P. erythrinus* (M.O., SE).

Στο Σχήμα 3.43 φαίνεται ότι κατά τη διάρκεια της άνοιξης οι μεγαλύτερες τιμές Cu σημειώθηκαν στα θηλυκά άτομα, από τα οποία προέρχονται τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του *P. erythrinus*, για το σύνολο των εποχών, ενώ το καλοκαίρι προσδιορίστηκαν οι χαμηλότερες τιμές τους μαζί με τα απροσδιορίστου φύλου άτομα (Σχ. 3.43). Τις μικρότερες τιμές Cu είχαν τα αρσενικά άτομα κατά την περίοδο του χειμώνα και τις μεγαλύτερες το φθινόπωρο (Σχ. 3.43). Στα απροσδιορίστου φύλου άτομα παρουσιάστηκαν οι μεγαλύτερες τιμές το χειμώνα.



Σχήμα 3.43: Διάγραμμα συσχέτισης εποχής – φύλου για το Cu (mg/Kg ξηρού βάρους) για τα άτομα του *P. erythrinus*.

Στο στάδιο της ωριμότητας, των ατόμων από τα οποία προήλθαν τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του *P. erythrinus*, προσδιορίστηκαν οι μεγαλύτερες τιμές Cu, ενώ στο στάδιο της αναπαραγωγής οι χαμηλότερες τιμές (Σχ. 3.44). Στα ανώριμα άτομα, όπως και στα άτομα που ήταν στο στάδιο της ανάπαυσης, της ωρίμανσης και της εξάντλησης οι περιεκτικότητες Cu κυμάνθηκαν στα ίδια περίπου επίπεδα. Υπάρχει μια αυξητική τάση του περιεχομένου σε Cu μέχρι το στάδιο της ωριμότητας των ατόμων από τα οποία προέρχονται τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του λυθρινιού, ενώ ακολουθεί σταδιακή πτώση των επιπέδων Cu στη συνέχεια (Σχ. 3.44).



Σχήμα 3.44: Περιεχόμενο σε Cu (mg/Kg ξηρού βάρους) ατόμων του *P. erythrinus* ανά στάδιο ωριμότητας (M.O., SE).

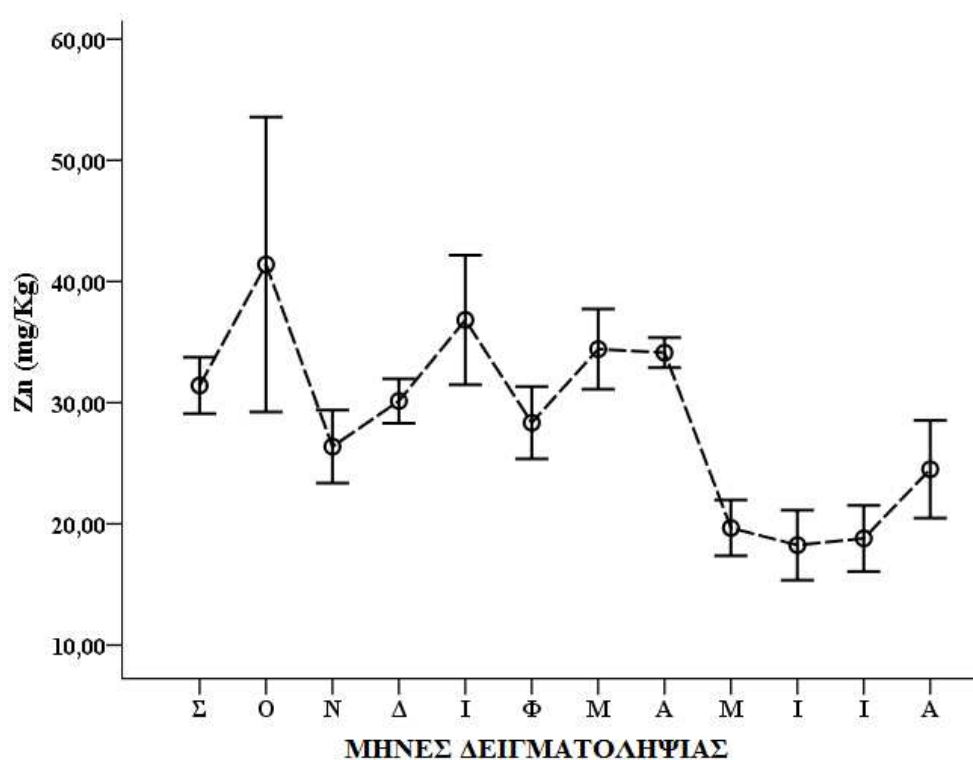
3.4.1.2.3 Επιδράσεις στη συσσώρευση του Zn

Η συσσώρευση του Zn, στα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του λυθρινιού, έδειξε ότι επηρεάζεται από την εποχή, αλλά και το μήκος του εξεταζόμενου ατόμου (κατηγορία μεγέθους), χωρίς όμως να υπάρχει αλληλεπίδραση των δύο αυτών παραγόντων (Πιν. 3.27 και Πιν. Π93), ενώ σημαντική επίδραση αποτελεί και ο μήνας δειγματοληψίας (Πιν. 3.27 και Πιν. Π96). Το καλοκαίρι εμφανίζει στατιστικά σημαντικές διαφορές με τις υπόλοιπες εποχές (Πιν. Π94) για τα άτομα του *P. erythrinus* (Καλοκαίρι – Φθινόπωρο, $p=0,002$, Καλοκαίρι – Χειμώνας, $p=0,012$, Καλοκαίρι – Άνοιξη, $p=0,039$). Τα μικρά άτομα εμφανίζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις με τα μεσαίου μεγέθους άτομα (Πιν. Π95) στις τιμές του Zn (Tukey’s test, $p=0,000$).

Πίνακας 3.27: Σημαντικές επιδράσεις στη συσσώρευση Zn για τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του *P. erythrinus* (GLM Univariate).

ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ	df	F	Sig.
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	2	8,225	0,001
ΕΠΟΧΗ	3	6,162	0,001
ΜΗΝΑΣ	11	2,896	0,007

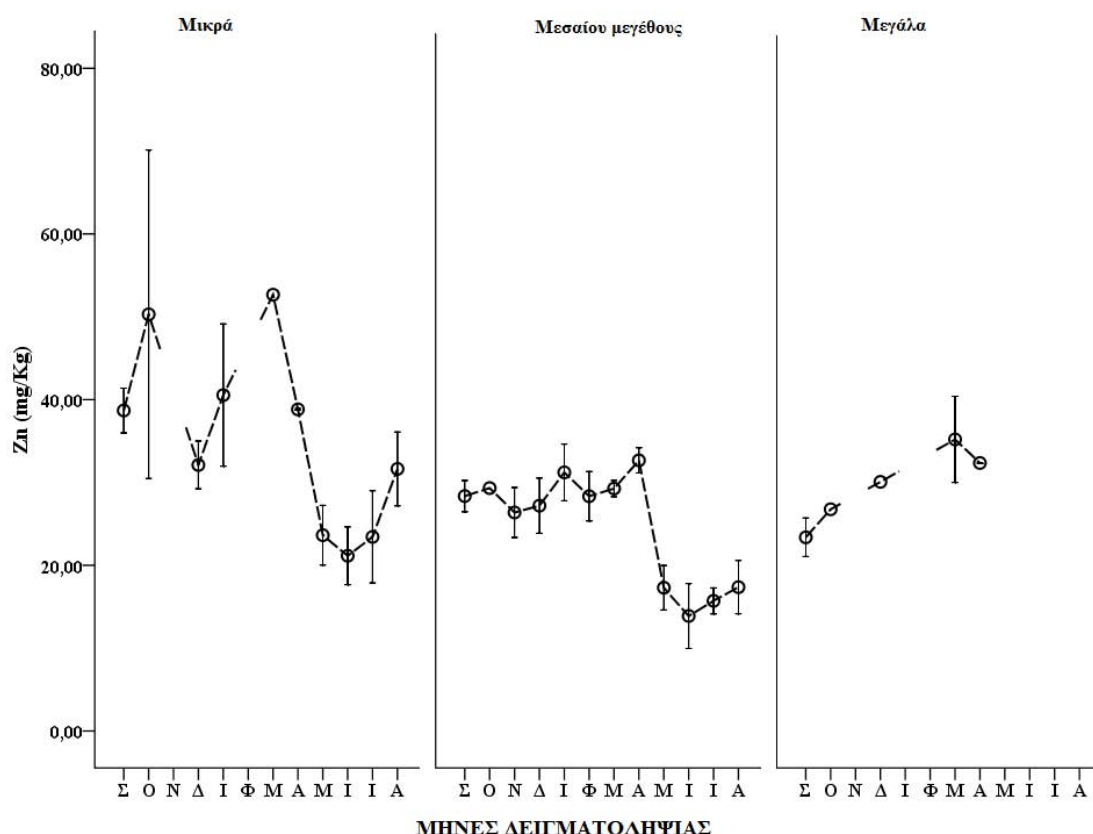
Σημαντικές διαφορές που υπήρξαν ανάμεσα στις τιμές του Zn του λυθρινιού παρουσιάστηκαν μόνο ανάμεσα σε μήνες διαφορετικών εποχών (Σχ. 3.45 και Σχ. 3.46), κάτι που έρχεται σε αντίθεση με τη συμπεριφορά της κουτσομούρας (Σχ. 3.33). Διαφορές εμφανίστηκαν ανάμεσα στις τιμές των Ιανουαρίου, Μαρτίου, Απριλίου με τις τιμές του Zn κατά τους μήνες Μάιο, Ιούνιο και Ιούλιο (Mann – Whitney tests, Ιαν.-Ιούν., $p=0,016$, Ιαν.-Ιούλ., $p=0,028$, Μάρ.-Μάι., $p=0,004$, Μάρ.-Ιούν., $p=0,005$, Μάρ.-Ιούλ., $p=0,008$, Απρ.-Μάι, $p=0,001$, Απρ.-Ιούν., $p=0,003$, Απρ.-Ιούλ., $p=0,005$).



Σχήμα 3.45: Περιεχόμενο σε Zn (mg/Kg ξηρού βάρους) ατόμων του *P. erythrinus* ανά μήνα δειγματοληψίας (Μ.Ο., SE).

Στο Σχήμα 3.45 παρατηρούνται περίπου σταθερά, χαμηλά επίπεδα Zn στα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του λυθρινιού το Μάιο, τον Ιούνιο και τον Ιούλιο, ενώ τον Αύγουστο προσδιορίζονται υψηλότερες περιεκτικότητες Zn. Αυξημένες τιμές προσδιορίστηκαν τον Οκτώβριο, τον Ιανουάριο, το Μάρτιο και τον Απρίλιο (Σχ. 3.45).

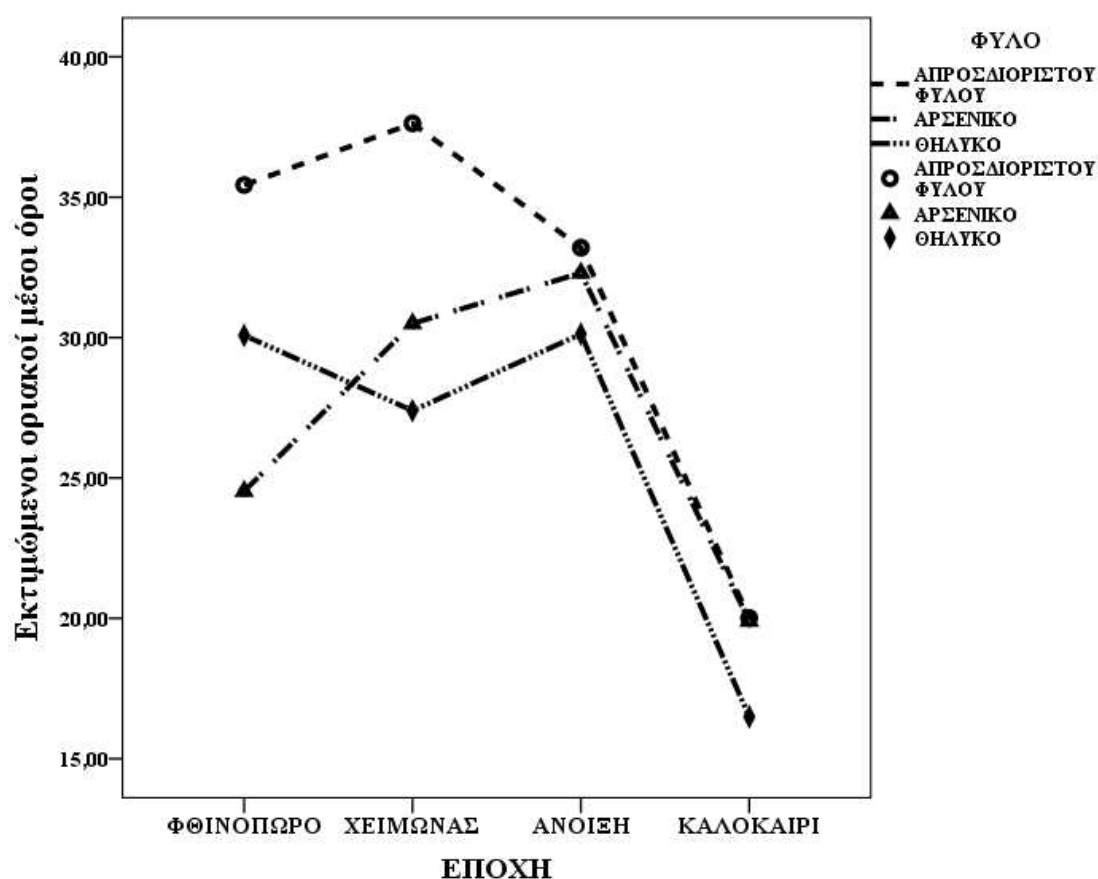
Στο Σχήμα 3.46 φαίνεται τα μικρά και τα μεσαίου μεγέθους άτομα, από τα οποία προέρχονται τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’, να ακολουθούν παρόμοια τάση συσσώρευσης, όπως έγινε και στη συσσώρευση του Cr (Σχ. 3.38), αλλά και του Cu (Σχ. 3.42), όμως τα μικρότερα άτομα έχουν υψηλότερες περιεκτικότητες. Οι χαμηλότερες τιμές Zn προσδιορίστηκαν τον Ιούνιο και οι μεγαλύτερες το Μάρτιο ή τον Απρίλιο (μικρά και μεσαίου μεγέθους άτομα αντίστοιχα).



Σχήμα 3.46: Περιεχόμενο σε Zn (mg/Kg ξηρού βάρους) ανά μηνιαία δειγματοληψία, στα μικρά, μεσαίου μεγέθους και μεγάλα συλλεχθέντα άτομα του *P. erythrinus* (Μ.Ο., SE).

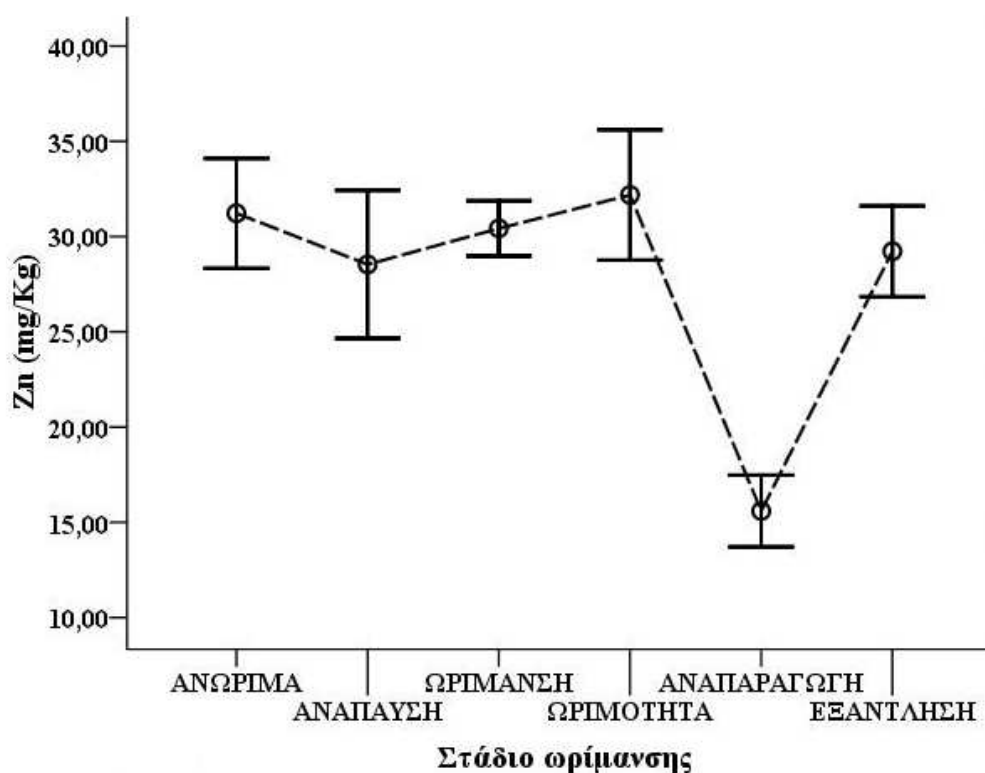
Τα απροσδιορίστου φύλου άτομα παρουσίασαν στατιστικά σημαντικές διαφορές με τα θηλυκά άτομα κατά την περίοδο του φθινοπώρου (Mann-Whitney test, $U(19)=17,000$, $p=0,026$) και του χειμώνα (Mann-Whitney test, $U(13)=17,000$, $p=0,008$).

Στο Σχήμα 3.47 παρατηρείται ότι οι χαμηλότερες τιμές Zn όλων των ατόμων, ανεξαρτήτως φύλου, παρουσιάστηκαν το καλοκαίρι, με τις χαμηλότερες τιμές όλων να εμφανίζονται στα θηλυκά άτομα, ενώ οι υψηλότερες όλων των εποχών εμφανίστηκαν το χειμώνα στα απροσδιορίστου φύλου άτομα. Το φθινόπωρο μεγαλύτερες τιμές Zn είχαν τα απροσδιορίστου φύλου άτομα, ενώ τις χαμηλότερες τιμές τα αρσενικά άτομα. Την άνοιξη προσδιορίστηκαν οι χαμηλότερες τιμές Zn στα θηλυκά άτομα (Σχ. 3.47).



Σχήμα 3.47: Διάγραμμα συσχέτισης εποχής – φύλου για τον Zn (mg/Kg ξηρού βάρους) για τα άτομα του *P. erythrinus*.

Στατιστικά σημαντικές διαφορές στις τιμές του Zn (Σχ. 3.48) παρουσιάστηκαν μεταξύ των ατόμων του *P. erythrinus* που βρίσκονταν στο στάδιο της αναπαραγωγής και όσων ήταν ανώριμα (Mann-Whitney test, $p=0,009$), ανάμεσα σε όσα ήταν στο στάδιο της ανάπτυξης και το στάδιο της ωρίμανσης (Mann-Whitney test, $p=0,039$), αλλά και μεταξύ αυτών που ήταν στο στάδιο της ανάπτυξης και στο στάδιο της αναπαραγωγής (Mann-Whitney test, $p=0,005$). Ακόμη διαφορές παρουσιάστηκαν ανάμεσα σε όσα άτομα ήταν στο στάδιο της ωρίμανσης και της αναπαραγωγής (Mann-Whitney test, $p=0,003$), αλλά και μεταξύ αυτών που ήταν στο στάδιο της αναπαραγωγής και της εξάντλησης (Mann-Whitney test, $p=0,024$).



Σχήμα 3.48: Περιεχόμενο σε Zn (mg/Kg ξηρού βάρους) ατόμων του *P. erythrinus* ανά στάδιο ωριμότητας (M.O., SE).

3.4.1.2.4 Επιδράσεις στη συσσώρευση του Cd

Η συσσώρευση του Cd στα άτομα του *P. erythrinus*, από τα οποία προήλθαν τα δείγματα 'υπόλειμμα ιχθύος', επηρεάζεται από το φύλο (Πιν. Π97), καθώς στατιστικά σημαντικές διαφορές παρουσίασαν τα θηλυκά άτομα (Πίνακας Π98) τόσο με τα απροσδιορίστου φύλου ($p=0,001$), όσο και με τα αρσενικά άτομα ($p=0,015$), αλλά επηρεάζεται και από το μήνα δειγματοληψίας (Πιν. 3.28, Πιν. Π97 και Πιν. Π99).

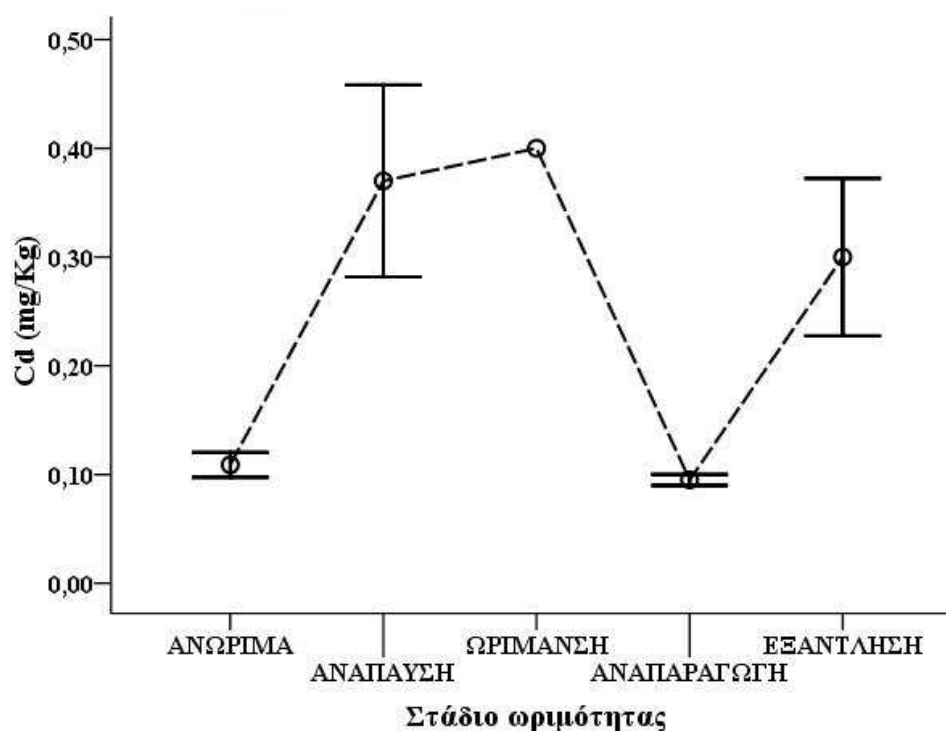
Πίνακας 3.28: Σημαντικές επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις στη συσσώρευση Zn για τα δείγματα 'υπόλειμμα ιχθύος' του *P. erythrinus* (GLM Univariate).

ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ	df	F	Sig.
ΦΥΛΟ	2	3,728	0,043
ΜΗΝΑΣ	4	4,990	0,008

Οι μεγαλύτερες τιμές Cd στο λυθρίνι παρουσιάστηκαν το φθινόπωρο (0,20 – 0,70 mg/Kg ξηρού βάρους) σε σχέση με το καλοκαίρι (0,09 – 0,10 mg/Kg ξηρού βάρους), με στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ τους (Mann – Whitney test, $p=0,000$). Οι τιμές όλων των ατόμων του είδους *P. erythrinus* για το φθινόπωρο κυμάνθηκαν στα ίδια επίπεδα για το Cd (0,20 – 0,70 mg/Kg ξηρού βάρους). Οι τιμές του Cd του καλοκαιριού, για όλα τα άτομα, ήταν αρκετά χαμηλότερες σε σχέση με του φθινοπώρου (0,09 – 0,10 mg/Kg ξηρού βάρους) και υπήρξαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ανάμεσά τους (Mann-Whitney tests, Σεπ.-Ιούν., $p=0,002$, Σεπ.-Ιούλ., $p=0,002$, Σεπ.-Αύγ., $p=0,001$, Οκτ.-Ιούν., $p=0,02$, Οκτ.-Ιούλ., $p=0,010$, Ιούν.-Αύγ., $p=0,034$).

Στατιστικά σημαντικές διαφορές εμφανίστηκαν ανάμεσα στα απροσδιορίστου φύλου και τα θηλυκά άτομα του είδους *P. erythrinus* για το Cd (Mann-Whitney test, $p=0,039$).

Στη Σχήμα 3.49 γίνεται αντιληπτό πως οι μεγαλύτερες τιμές Cd προσδιορίστηκαν στα άτομα τα οποία βρίσκονται στο στάδιο της ανάπαυσης, από όπου προέρχονται τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του λυθρινιού, αλλά και στο στάδιο της ωρίμανσης, ενώ τα χαμηλότερα επίπεδα Cd σε όσα είναι ανώριμα ή βρίσκονται στο στάδιο της εξάντλησης.



Σχήμα 3.49: Περιεχόμενο σε Cd (mg/Kg ξηρού βάρους) ατόμων του *P. erythrinus* ανά στάδιο ωριμότητας (M.O., SE).

Στατιστικά σημαντικές διαφορές (Σχ. 3.49) παρατηρούνται ανάμεσα στα ανώριμα άτομα και τα άτομα που βρίσκονται στο στάδιο της ανάπαυσης (Mann-Whitney test, $p=0,012$), όπως επίσης και ανάμεσα στα ανώριμα άτομα και τα άτομα που βρίσκονται στο στάδιο της εξάντλησης (Mann-Whitney test, $p=0,009$).

3.4.1.2.5 Περιοχές δειγματοληψίας

Η περιοχή δειγματοληψίας αποδείχθηκε στατιστικά σημαντικός παράγοντας στη συσσώρευση του Cr (Πιν. Π100) για τα άτομα του *P. erythrinus* (GLM Univariate, $df=2$, $F=16,639$, $p=0,000$), από τα οποία προέρχονται τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’, ενώ στατιστικά σημαντικές διαφορές βρέθηκαν ανάμεσα στα άτομα που συλλέχθηκαν από την περιοχή Γ (Πιν. Π101) σε σχέση με τις περιοχές Α (Tukey’s test, $p=0,000$) και Β ($p=0,000$) αντίστοιχα.

Στατιστικά σημαντικός παράγοντας επίδρασης αποδείχθηκε η περιοχή δειγματοληψίας (Πιν. Π102) και στη συσσώρευση του Cu στα άτομα του *P. erythrinus* (GLM Univariate, $df=2$, $F=3,687$, $p=0,030$), ενώ σημαντικές για τις τιμές Cu των ατόμων του *P. erythrinus* κρίθηκαν οι διαφορές (Πιν. Π102 και Πιν. Π103) ανάμεσα στα άτομα που συλλέχθηκαν από την περιοχή Α και την περιοχή Γ ($p=0,029$).

Η περιοχή δειγματοληψίας δεν κρίθηκε στατιστικά σημαντική ($p>0,05$) για τη συσσώρευση Zn στα άτομα του *P. erythrinus* (Πιν. Π104).

3.4.1.2.6 Συνδιακύμανση μετάλλων

Πραγματοποιήθηκε ανάλυση συνδιακύμανσης για κάθε μέταλλο ξεχωριστά και των τριών άλλων μετάλλων ως ανεξάρτητες ποσοτικές μεταβλητές για τα άτομα του *P. erythrinus* (Πιν. Π105, Πιν. Π106, Πιν. Π107 και Πιν. Π108). Στη συσσώρευση Cr σημαντικός παράγοντας επίδρασης ήταν η κατηγορία μεγέθους ($p=0,009$), όπως και στη συσσώρευση Zn ($p=0,038$). Οριακή αλληλεπίδραση εμφανίστηκε μόνο ανάμεσα στο Cu και το Cd ($df=1$, $F=4,791$, $p=0,047$).

3.4.2.2 Παράγοντες επίδρασης στα δείγματα μυϊκού ιστού του *P. erythrinus*

Στα δείγματα μυϊκού ιστού του *P. erythrinus* βρέθηκε ότι επιδρά στατιστικά σημαντικά στη συσσώρευση του Cr το στάδιο ωριμότητας (Πιν. Π109, Π110, Π111, Π112 και Π113) των ατόμων από τα οποία προέρχονται τα δείγματα (GLM Univariate, $df=2$, $F=12,080$, $p=0,012$). Οι διαφοροποιήσεις που οφείλονται στο στάδιο ωριμότητας αφορούν τα άτομα που βρίσκονται στο στάδιο της ανάπτυξης και στο στάδιο της εξάντλησης (Πιν. Π110), ενώ παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές για τις τιμές του Zn (Mann-Whitney test, $p=0,043$). Στατιστικά σημαντικές διαφορές βρέθηκαν στις περιεκτικότητες Zn ανάμεσα στον Οκτώβριο και το Νοέμβριο των δειγμάτων μυϊκού ιστού του λυθρινιού (Mann-Whitney test, $p=0,040$).

3.4.2.3 Παράγοντες επίδρασης στα δείγματα σπονδυλικής στήλης του *P. erythrinus*

Η ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στα δείγματα σπονδυλικής στήλης του *P. erythrinus* (Πιν. Π114, Πιν. Π115, Πιν. Π116 και Πιν. Π117) έδειξε ότι ο μήνας δειγματοληψίας αποτέλεσε παράγοντα που επηρέασε τη συσσώρευση του Cr ($df=1$, $F=10,353$, $p=0,049$) και του Zn ($df=2$, $F=146,380$, $p=0,001$).

3.4.2.4 Παράγοντες επίδρασης στα δείγματα βραγχίων του *P. erythrinus*

Η ανάλυση στα δείγματα των βραγχίων του *P. erythrinus* δεν έδειξε στατιστικά σημαντική επίδραση κάποιου από τους εξεταζόμενους παράγοντες στη συσσώρευση των μετάλλων (Πιν. Π118, Πιν. Π119, Πιν. Π120 και Πιν. Π121).

3.5 Αποτελέσματα Ανάλυσης Κινδύνου για τους καταναλωτές

Τα αποτελέσματα της Μέγιστης Ασφαλούς Κατανάλωσης – MAK (Maximum Safe Consumption - MSC) εστιάζονται κυρίως στις μέσες τιμές του περιεχομένου σε Cr, σε Cu, σε Zn και σε Cd των δειγμάτων μυϊκού ιστού της κουτσομούρας και του λυθρινιού.

Η «Μέγιστη Ασφαλής Ημερήσια Κατανάλωση» (ΜΑΗΚ) (μυϊκός ιστός ιχθύος) του είδους *M. barbatus* (εδώδιμο μέρος) ήταν άνω των 150 g για τις γυναίκες (ΜΑΗΚ, σε g υγρού βάρους επί καθημερινής), και δεν υπερέβαινε τα 200 g για τους άντρες (Cr: 12515g, Cu: 10496, Zn: 1771g, Cd: 155g στις γυναίκες και Cr: 16686g, Cu: 13994, Zn: 2362g, Cd: 207g στους άντρες). Η ΜΑΗΚ για τα βρώσιμα μέρη του *P. erythrinus* υπερβαίνει τα 160g για τις γυναίκες και τα 220g για τους άντρες (Cr: 9799g, Cu: 13900, Zn: 3810g, Cd: 166g στις γυναίκες και, Cr: 13065g, Cu: 18533, Zn: 5079g, Cd: 221g στους άντρες).

Η μέγιστη ποσότητα μυϊκού ιστού του είδους *M. barbatus*, που μπορεί να καταναλωθεί από μία 60-Kg γυναίκα έτσι ώστε να φτάσει τα όρια της ΜΑΗΚ για το Cd είναι μέχρι τα 1087g ανά βδομάδα· ενώ για έναν 80-Kg άντρα, αντίστοιχα, είναι μέχρι τα 1450g. Για το είδος *P. erythrinus* η μέγιστη δυνατή ποσότητα μυϊκού ιστού που μπορεί να καταναλωθεί από μια 60-Kg γυναίκα, έτσι ώστε να φτάσει το όριο της ΜΑΗΚ, είναι τα 1158g την εβδομάδα· ενώ για έναν 80-Kg άντρα είναι τα 1544g.

Τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ των δύο ειδών εξετάστηκαν και αυτά με τη σειρά τους, καθώς κάποιοι άνθρωποι ενδεχομένως να μην καταναλώνουν μόνο τον μυϊκό ιστό των ιχθύων. Κάποιοι καταναλώνουν ολόκληρα τα ψάρια αφαιρώντας μόνο

ένα μικρό τμήμα αυτών (για παράδειγμα το κεντρικό κόκαλο) ή τα εσωτερικά τους όργανα.

Η μέγιστη ποσότητα ενός ολόκληρου ατόμου του είδους *M. barbatus*, που μπορεί να καταναλωθεί από μία 60-Kg γυναίκα, έτσι ώστε να φτάσει τα όρια της ΜΑΗΚ για το Cd, είναι μέχρι τα 2711g ανά εβδομάδα· ενώ για έναν 80-Kg άντρα, αντίστοιχα, είναι μέχρι τα 3615g. Για το είδος *P. erythinus* η μέγιστη δυνατή ποσότητα ολόκληρων ατόμων που μπορεί να καταναλωθεί από μια 60-Kg γυναίκα, έτσι ώστε να φτάσει το όριο της ΜΑΗΚ, είναι τα 2388g την εβδομάδα· ενώ για έναν 80-Kg άντρα είναι τα 3184g. Επομένως, για μια γυναίκα η κατανάλωση ολόκληρων ατόμων κουτσομούρας δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 387g την ημέρα, ενώ για έναν άντρα τα 516g. Αντίστοιχα για την κατανάλωση ολόκληρων ατόμων λυθρινιού είναι τα 347g ανά ημέρα για τις γυναίκες και τα 455g για τους άντρες.

Όσον αφορά την περίπτωση όπου καταναλώνονται σχεδόν ολόκληρα τα ψάρια, ο έλεγχος πραγματοποιήθηκε και ανά εποχή, καθώς όπως αποδείχθηκε η εποχή είναι σημαντικός παράγοντας της συσσώρευσης των μετάλλων στα είδη που εξετάστηκαν. Παρατηρήθηκε ότι οι παραπάνω τιμές μεταβάλλονται, επομένως θα πρέπει να μεταβάλλεται και ο ρυθμός κατανάλωσης των ιχθύων.

Για παράδειγμα, την περίοδο του φθινοπώρου, μία γυναίκα αν θέλει να καταναλώσει ολόκληρα τα άτομα της κουτσομούρας δε θα πρέπει να υπερβαίνει τα 373g ανά ημέρα και ένας άντρας αντίστοιχα τα 498g. Για την κατανάλωση ολόκληρων ατόμων λυθρινιού την περίοδο του φθινοπώρου μια γυναίκα μπορεί να καταναλώσει μέχρι τα 194g και ένας άντρας μέχρι τα 259g. Εξετάζοντας όμως, αντίστοιχα, ένα ίδιο ενδεχόμενο για το καλοκαίρι, όσον αφορά το λυθρίνι, παρατηρεί κανείς ότι μπορεί να καταναλώσει μεγαλύτερη ποσότητα ολόκληρων ατόμων μια γυναίκα φτάνοντας μέχρι

τα 884g ανά ημέρα και αντίστοιχα για έναν άντρα τα 1178g. Συνεχίζοντας τον έλεγχο παρατηρούνται διαφορές και εντός των ίδιων εποχών από μήνα σε μήνα, αντίστοιχα με τις μεταβολές περιεχομένου των μετάλλων που προσδιορίζονται στα δείγματα που εξετάζονται, καθώς μια γυναίκα για παράδειγμα μπορεί να καταναλώσει τον Ιούνιο 922g ολόκληρων ατόμων λυθρινιού και ένας άντρας 1230g, ενώ τον Αύγουστο οι τιμές μεταβάλλονται στα 867g και τα 1156g αντίστοιχα. Το καλοκαίρι προσδιορίστηκαν ακόμη μικρότερες τιμές Cd στα άτομα του λυθρινιού σε σχέση με το φθινόπωρο και αυτός είναι και ο λόγος στην μεταβολή του ρυθμού κατανάλωσης των ιχθύων.

4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Μέχρι το 2050 έχει προβλεφθεί ότι το 66% του παγκόσμιου πληθυσμού θα μένει σε αστικές περιοχές (United Nations 2014) που βρίσκονται κοντά σε υδάτινα οικοσυστήματα (Hughes *et al.* 2014). Οι ιχθείς είναι μία από τις βασικότερες πηγές πρωτεΐνης για τους ανθρώπους. Προσφέρουν βιταμίνες και ιχνοστοιχεία. Επίσης, προσφέρουν τα απαραίτητα καλά Ω3 λιπαρά που μειώνουν τις πιθανότητες ενός εγκεφαλικού και καρδιακού επεισοδίου, ενώ συμβάλλουν στη μείωση της χοληστερίνης στο αίμα (Adeyeye 2002, Zalloua *et al.* 2007, Ersoy & Celik 2010, Al-Busaidi *et al.* 2011, Yipel *et al.* 2016, Durmus *et al.* 2018).

Οι ιχθείς βρίσκονται στην κορυφή της τροφικής αλυσίδας, ενώ θεωρούνται ο καλύτερος δείκτης όσον αφορά την πρόσληψη μετάλλων, καθώς η αντίδρασή τους στις περιβαλλοντολογικές αλλαγές τους κάνει κατάλληλους για τον προσδιορισμό της ρύπανσης (Fausch *et al.* 1990, Batvari *et al.* 2008, Keshavarzi *et al.* 2018, Pal & Maiti 2018). Οι ιχθείς συσσωρεύουν μέταλλα μέσω των βραγχίων και των επιθηλιακών μεμβρανών τους, από την τροφή τους και από τα ιζήματα (Pal & Maiti 2018). Τα βαρέα μέταλλα επιδρούν στην ανάπτυξη, στις φυσιολογικές, βιοχημικές και αναπαραγωγικές δραστηριότητες των ιχθύων, αλλά αυξάνουν και τα επίπεδα θνησιμότητάς τους (Hodson 1988, Batvari *et al.* 2008).

Το οικοσύστημα που μελετήθηκε δέχεται επιδράσεις από την πόλη και το λιμάνι του Βόλου, την περιοχή του Αλμυρού, το λιμάνι της Αμαλιάπολης, τα εργοστάσια της βιομηχανικής περιοχής και τα ελαιοτριβεία (Εικ.1.4, σελ.21). Τα μέταλλα που εξετάστηκαν στην παρούσα μελέτη έχουν αποτελέσει αντικείμενο και άλλων ερευνών.

4.1 Επιδράσεις στη συσσώρευση των μετάλλων

Η συσσώρευση των βαρέων μετάλλων στους υδρόβιους οργανισμούς εξαρτάται τόσο από τις συγκεντρώσεις των μετάλλων που βρίσκονται στο περιβάλλον, όσο και από το μέγεθος, το φύλο, το είδος, την ηλικία και τη διατροφή τους (Saha & Zaman 2012, Merciai *et al.* 2014, Mackintosh *et al.* 2016, Zohra & Habib 2016), όπως επίσης και από τη θερμοκρασία, την αλατότητα και τη σκληρότητα του νερού, το pH και το διαλυμένο οξυγόνο (Rajeshkumar *et al.* 2018), αλλά και τα χαρακτηριστικά του περιβάλλοντος διαβίωσης κάθε είδους (Eastwood & Couture 2002, Ebrahimi and Taherianfard 2010, Monikh *et al.* 2013, Voigt *et al.* 2015). Εκεί εστιάζονται οι διαφοροποιήσεις που παρουσιάστηκαν ανάμεσα στα είδη.

Στην παρούσα έρευνα αποδείχθηκε ότι το είδος, το δείγμα, η εποχή, η κατηγορία μεγέθους (το μήκος των αλιευθέντων ατόμων) και ο μήνας δειγματοληψίας ήταν οι κυριότεροι παράγοντες που επέδρασαν στη συσσώρευση των μετάλλων στα δείγματα που εξετάστηκαν, με το φύλο των ατόμων που ελέγχθηκαν να επιδρά λιγότερο. Το στάδιο ωριμότητας και η περιοχή δειγματοληψίας επέδρασαν στη συσσώρευση των μετάλλων στα δείγματα που εξετάστηκαν λιγότερο στο *M. barbatus* και περισσότερο στο *P. erythrinus*. Αλληλεπίδραση ανάμεσα στις περιεκτικότητες των μετάλλων υπήρξε μόνο για το *P. erythrinus* ανάμεσα στο Cu και το Cd.

Οι αλληλεπιδράσεις που παρουσιάστηκαν στα δείγματα που εξετάστηκαν ανάμεσα στους παράγοντες που επιδρούν στη συσσώρευση των μετάλλων αφορούν το Cr, τον Zn και το Cd. Όσον αφορά το Cr οι αλληλεπιδράσεις για το σύνολο των εξεταζόμενων ατομικών δειγμάτων είναι οι παρακάτω: είδος*δείγμα*κατηγορία μεγέθους, είδος*δείγμα*φύλο. Για τον Zn είναι: είδος*δείγμα, δείγμα*μήνας

δειγματοληψίας, δείγμα*στάδιο ωριμότητας. Ενώ για το Cd παρουσιάστηκαν οι παρακάτω αλληλεπιδράσεις: δείγμα*μήνας δειγματοληψίας, δείγμα*στάδιο ωριμότητας.

4.2 Τάσεις συσσώρευσης των μετάλλων στα δύο είδη

4.2.1 Ατομικά δείγματα

Διαφορετικά είδη μπορούν να περιέχουν ακόμη και εξαιρετικά διαφορετικές συγκεντρώσεις στους ιστούς τους (Canli & Atli 2003, Merciai *et al.* 2014). Οι διαφορές που παρουσιάζονται ανάμεσα στα είδη μπορεί να οφείλονται στις συγκεντρώσεις που αποθηκεύει στα κύτταρά του κάθε είδους, ενώ παράλληλα μπορεί να σχετίζεται με τη συμπεριφορά και δραστηριότητά του, αλλά και τον ρόλο που κατέχει στο περιβάλλον κάθε είδους (Filipovic & Raspor 2003, Cardwell *et al.* 2013, Mackintosh *et al.* 2016). Οι διαφορές ανάμεσα στις συγκεντρώσεις των μετάλλων ενός βενθικού και ενός πελαγικού είδους οφείλονται στη δίαιτα και τις διαφορετικές τροφικές συνήθειες που ακολουθούν (Bustamante *et al.* 2003, Bat *et al.* 2015).

Θα πρέπει να επισημανθεί ότι οι τάσεις συσσώρευσης των εξεταζόμενων μετάλλων εμφανίζουν τις τάσεις συσσώρευσης των υπό εξέταση δειγμάτων, διότι όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, δεν υπάρχει κάποιο πρότυπο που ακολουθούν τα υπό εξέταση μέταλλα, καθώς κάτι τέτοιο παρουσιάζεται μόνο στον υδράργυρο (Hg), όπου εμφανίζονται σταθερές τάσεις του μετάλλου με την αύξηση του μήκους ή του βάρους των υπό εξέταση ειδών (Langston & Spence 1995, Catsiki & Strogyloudi 1999).

Τα δύο είδη εμφάνισαν παρόμοιο πρότυπο συσσώρευσης στα εξεταζόμενα δείγματα. Τόσο στο *M. barbatus* όσο και στο *P. erythrinus* η συσσώρευση ανά μέταλλο

για κάθε ατομικό εξεταζόμενο δείγμα (‘υπόλειμμα ιχθύος’, μυϊκός ιστός, σπονδυλική στήλη, βράγχια) είναι ως εξής: $Zn > Cu > Cr > Cd$.

Τα δείγματα της κουτσομούρας για το περιεχόμενό τους σε Cr ακολούθησαν την παρακάτω διάταξη: ‘υπόλειμμα ιχθύος’ > μυϊκός ιστός $\geq$ βράγχια > σπονδυλική στήλη. Για το λυθρίνι οι τιμές Cr ανά δείγμα είναι ως εξής: βράγχια > σπονδυλική στήλη > ‘υπόλειμμα ιχθύος’ > μυϊκός ιστός. Όσον αφορά το Cu στα δείγματα της κουτσομούρας είναι όπως παρακάτω: βράγχια > σπονδυλική στήλη > μυϊκός ιστός > ‘υπόλειμμα ιχθύος’. Για το περιεχόμενο σε Cu στα δείγματα του λυθρινιού η σειρά είναι ως εξής: βράγχια > ‘υπόλειμμα ιχθύος’ > μυϊκός ιστός > σπονδυλική στήλη. Για τον Zn των δειγμάτων της κουτσομούρας η διάταξη είναι: βράγχια > μυϊκός ιστός > σπονδυλική στήλη > ‘υπόλειμμα ιχθύος’. Όσον αφορά τις τιμές Zn στα δείγματα του λυθρινιού η σειρά που ακολουθήθηκε είναι όπως παρακάτω: βράγχια > σπονδυλική στήλη > ‘υπόλειμμα ιχθύος’ > μυϊκός ιστός. Το περιεχόμενο σε Cd ανά δείγμα για την κουτσομούρα είναι ως εξής: σπονδυλική στήλη > βράγχια > ‘υπόλειμμα ιχθύος’ > μυϊκός ιστός. Για το λυθρίνι οι τιμές Cd ανά δείγμα έχουν ως εξής: σπονδυλική στήλη > βράγχια > μυϊκός ιστός > ‘υπόλειμμα ιχθύος’.

4.2.2 Ομογενοποιημένα δείγματα

Για τα ομογενοποιημένα δείγματα του *M. barbatus* που εξετάστηκαν ακολουθήθηκε η παρακάτω διάταξη για το Cr: εγκέφαλος > γονάδες > καρδιά $\geq$ συκώτι > σπόνδυλοι. Για το Cu η διάταξη από τις μεγαλύτερες τιμές στις μικρότερες, ανά ομογενοποιημένο δείγμα, είναι ως εξής: γονάδες > συκώτι > εγκέφαλος > καρδιά > σπόνδυλοι. Όσον αφορά τον Zn είναι: γονάδες > συκώτι > σπόνδυλοι. Για το Cd:

γονάδες > συκώτι. Όσον αφορά τα ομογενοποιημένα δείγματα του *P. erythrinus* οι τιμές Cr ακολούθησαν την παρακάτω σειρά: εγκέφαλος > γονάδες $\geq$ συκώτι > καρδιά > σπόνδυλοι. Για το Cu η διάταξη είναι ως εξής: συκώτι > γονάδες > εγκέφαλος > καρδιά > σπόνδυλοι. Όσον αφορά τον Zn η σειρά είναι όπως παρακάτω: γονάδες > συκώτι > καρδιά > εγκέφαλος > σπόνδυλοι. Για το Cd υπήρξε μέτρηση μόνο για το συκώτι.

Οι γονάδες ενδεχομένως να εμφανίζουν αυξημένες τιμές Zn, λόγω της συμμετοχής τους στην κυτταρική διαίρεση και στην ανάπτυξη (Calza *et al.* 2004). Η αποθήκευση του Cd στο συκώτι οφείλεται στους δεσμούς που αναπτύσσει με την κυστεΐνη των μεταλλοθειονινών, κάτι που δεν συμβαίνει στο μυϊκό ιστό, ενώ έχουν την τάση να κάνουν δεσμούς με το Cu και τον Zn και να αποβάλλουν το Cd από τον οργανισμό (Monsefrad *et al.* 2012, Mohanty & Samanta 2016). Η έλλειψη Cd από το συκώτι μπορεί να σημαίνει τη συγκεντρωσή του σε άλλους ιστούς, όπως ο μυϊκός ιστός, μέσω της αποδέσμευσης και κυκλοφορίας του σε έναν οργανισμό (Le Croizier *et al.* 2018). Παρατηρούμενες μεταβολές στα επίπεδα των μεταλλοθειονινών των ιχθύων οφείλονται είτε στη γεννητική ωριμότητα των ιχθύων, είτε στην αύξηση της θερμοκρασίας του νερού (Olsson 1996). Μεγαλύτερες τιμές των εξεταζόμενων μετάλλων στον εγκέφαλο των ιχθύων, από άλλα όργανα και ιστούς, έχουν παρουσιαστεί και σε άλλη παρόμοια μελέτη (Goman *et al.* 1995), ενώ ελάχιστες είναι οι έρευνες για την επίδραση της τοξικότητας στην κάρδια των ιχθύων (Ashraf 2005).

4.3 Φυσιολογικές παράμετροι

Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στους οργανισμούς είναι αποτέλεσμα των διαδικασιών πρόσληψης και αποδέσμευσης αυτών από τους ίδιους τους οργανισμούς

(Farkas *et al.* 2003). Η αύξηση ή η μείωση των επιπέδων των μετάλλων στους υδρόβιους οργανισμούς μπορεί να σχετίζεται με τις φυσιολογικές παραμέτρους (γοναδοσωματικό δείκτη, ηπατοσωματικό δείκτη, συντελεστή ευρωστίας - GSI, HSI, K) (Giguere *et al.* 2004, Filipovic Marijic & Raspor 2007). Οι φυσιολογικές παράμετροι χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της καλής υγείας των ιχθύων και της αναπαραγωγικής τους κατάστασης (Alhasemi *et al.* 2012). Ακόμη, οι παράμετροι αυτοί αντανakλούν μεταβολές στην υγεία των ιχθύων εξαιτίας του στρες (Łuczyńska *et al.* 2018).

Όταν ο HSI έχει υψηλές τιμές δηλώνει πως το ψάρι μεγαλώνει γρήγορα σε καλές συνθήκες, σε αντίθεση με τις χαμηλές τιμές του HSI που ουσιαστικά σημαίνουν περιβαλλοντικά προβλήματα που μπορεί να αντιμετωπίζει το ψάρι (Łuczyńska *et al.* 2018). Ο GSI ως δείκτης που σχετίζεται με το στάδιο ωριμότητας και την ανάπτυξη των γονάδων μπορεί να δείξει τυχόν έκθεση σε βαρέα μέταλλα, καθώς παρεμβαίνουν στην ανάπτυξη και την αναπαραγωγή των ιχθύων (Łuczyńska *et al.* 2018). Οι χαμηλές τιμές K σχετίζονται με τον μεταβολικό ρυθμό των ιχθύων και τη μείωση του γλυκογόνου στον οργανισμό των ιχθύων ή του λιπώδους ιστού (Hama *et al.* 2018).

Αυξημένες τιμές GSI στην κουτσομούρα και το λυθρίνι εμφανίστηκαν τον Απρίλιο, το Μάιο και τον Ιούνιο. Αυξημένο HSI παρουσίασε η κουτσομούρα το χειμώνα και την άνοιξη, κάτι που υποδηλώνει, ενδεχομένως, αυξημένη ηπατική δραστηριότητα, εξαιτίας μεγαλύτερων συγκεντρώσεων μετάλλων που προσδιορίστηκαν κατά την περίοδο εκείνη, καθώς αποτελεί σημαντικό όργανο αποθήκευσης και αποτοξίνωσης και χρειάζεται μεγαλύτερη διερεύνηση (Ghedira *et al.* 2008). Αυξημένο K παρουσίασε το λυθρίνι το φθινόπωρο και το χειμώνα.

Οι Miramand *et al.* (1991) αναφέρουν ότι κατά την αναπαραγωγική περίοδο των θηλυκών ατόμων της κουτσομούρας, το Μάιο και τον Ιούνιο, αλλά και των αρσενικών

ατόμων, τον Απρίλιο, το Μάιο και τον Ιούνιο, τα αρσενικά και τα θηλυκά άτομα εμφάνισαν αυξημένες τιμές GSI, ενώ τα θηλυκά άτομα παρουσίασαν και αυξημένο HSI, σε αντίθεση με τη μη αναπαραγωγική τους περίοδο, όπου παρατηρήθηκαν φυσιολογικές τιμές για το GSI και HSI. Σε αντίθεση ήρθαν τα αποτελέσματα των μετάλλων που προσδιόρισαν σε ιστούς, όπως ο μυϊκός,, όπου δεν επηρεάστηκαν οι συγκεντρώσεις από την αναπαραγωγική περίοδο ή μη των εξεταζόμενων ατόμων (Miramand *et al.* 1991).

4.4 Σύγκριση με άλλες μελέτες

4.4.1 Δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ - μυϊκού ιστού

Τα δεδομένα της συσσώρευσης των μετάλλων έδειξαν ότι τα επίπεδα του περιεχομένου σε Cr, σε Cu και σε Zn είναι παρόμοια με άλλες σχετικές μελέτες (Catsiki & Strogyloudi 1999, Kalay & Canli 1999).

Οι Catsiki & Strogyloudi (1999) πραγματοποίησαν έρευνα σε έξι σταθμούς στο Αιγαίο και το Ιόνιο πέλαγος και ανέφεραν επίπεδα Cr και Cu (π.χ. Cr: 0,06-11,8 mg/Kg ξ.β., Cu: 0,06-15,5 mg/Kg ξ.β; Zn: 0,8-76,0 mg/Kg ξ.β.) στο μυϊκό ιστό της κουτσομούρας που συμφωνούν με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας (Paired Samples t-test, df=2, Cr: p=0,423, Cu: p=0,668, Zn: p=0,068). Οι τιμές του Cr, του Cu και του Zn για τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ συμφωνούν με τα αποτελέσματα των Kalay & Canli (1999) που ερεύνησαν άτομα προερχόμενα από τη βορειοανατολική Μεσόγειο (Paired Samples t-test, df=2, Cr: p=0,491, Cu: p=0,977, Zn: p=0,298). Τα αποτελέσματα των Cicek *et al.* (2008), που πραγματοποίησαν έρευνα στον κόλπο της Αλεξανδρέττας, συμφωνούν με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας για τα

δείγματα μυϊκού ιστού της κουτσομούρας (Paired Samples t-test, $df=2$, Cu: $p=0,215$, Zn: $p=0,155$), αλλά και για τα δείγματα μυϊκού ιστού (π.χ. Cu: 0.69 ± 1.71 mg/Kg υγρού βάρους) του λυθρινιού (Paired Samples t-test, $df=2$, Cu: $p=0,189$, Zn: $p=0,286$).

Οι τιμές του Cd είναι χαμηλές στο μυϊκό ιστό των ιχθύων και των δύο ειδών ($0,00-0,40$ mg/Kg ξ.β. για την κουτσομούρα και $0,10-0,70$ mg/Kg ξ.β. για το λυθρίνι). Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι τιμές του Cd είναι χαμηλότερες από άλλες σχετικές μελέτες. Οι Panayotidis & Florou (1994) αναφέρουν τιμές $0,4-1,0$ mg/Kg Cd στα άτομα του *M. barbatus* που εξέτασαν από τον Αμβρακικό κόλπο (Paired Samples t-test, $df=2$, μυϊκός ιστός παρούσας εργασίας – μυϊκός ιστός εργασίας των Panayotidis & Florou 1994, Cd: $p=0,017$, ‘υπόλειμμα ιχθύος’ παρούσας εργασίας - μυϊκός ιστός εργασίας των Panayotidis & Florou 1994, $df=2$, Cd: $p=0,039$), ενώ τα αποτελέσματα των Turan *et al.* (2009) έδειξαν επίπεδα του Cd στο μυϊκό ιστό που κυμάνθηκαν ανάμεσα στα $0,311$ και $0,697$ μg/g ξ.β. σε άτομα που εξέτασαν από τον Εύξεινο Πόντο και τις ακτές της Μεσογείου (Paired Samples t-test, μυϊκός ιστός παρούσας εργασίας – μυϊκός ιστός εργασίας των Turan *et al.* 2009, $df=2$, Cd: $p=0,000$).

Οι Yipel *et al.* (2016) σε έρευνα που πραγματοποίησαν στο Κουσάντασι στο μυϊκό ιστό του *P. erythrinus* προσδιόρισαν τιμές Cr, $0,02\pm 0,05$ mg/Kg, Cu, $1,06\pm 0,74$ mg/Kg και Zn, $7,30\pm 0,82$ mg/Kg. Οι Bonsignore *et al.* (2018) πραγματοποίησαν έρευνα στις ακτές της Λιβύης και προσδιόρισαν τιμές Zn στο μυϊκό ιστό των *Mullus spp.* $12,9\pm 9,2$ μg/g, ενώ στα *Pagellus spp.* εξέτασαν δύο περιοχές και βρήκαν $13,6\pm 3,67$ μg/g και $10,0\pm 3,17$ μg/g αντίστοιχα. Οι Bachouche *et al.* (2017) σε έρευνα που πραγματοποίησαν στην Αλγερία προσδιόρισαν τιμές στο *M. barbatus*: Cd, $0,25-0,58$ μg/g ξ.β., Cr, $0,2-0,89$ μg/g ξ.β., Cu, $0,23-2,07$ μg/g ξ.β. και Zn, $14-29$ μg/g ξ.β.. Οι Kaya *et al.* (2017) προσδιόρισαν τιμές στο μυϊκό ιστό του *M. barbatus* Cr, 118 ± 10

μg/Kg και Cd, 5 ± 1 μg/Kg υγρού βάρους, ενώ στο *P. erythrinus* Cr, 229 ± 1 μg/Kg και Cd, 6 ± 1 μg/Kg υγρού βάρους. Οι Korkmaz *et al.* (2017) σε δείγματα από την τοπική αγορά της Μερσίνης προσδιόρισαν τιμές στο μυϊκό ιστό του *M. barbatus* Cu, 0,09-1,96 mg/Kg και Zn, 4,05-35,79 mg/Kg υγρού βάρους, ενώ το Cd προσδιορίστηκε $< 0,0004$ mg/Kg υγρού βάρους. Οι Mol *et al.* (2017) αναφέρουν τιμές στο μυϊκό ιστό του *M. barbatus* Cu, 3,30 mg/Kg Zn, 26,65 mg/Kg και Cd $< 0,05$ mg/Kg.

Οι Perugini *et al.* (2014) αναφέρουν μεγαλύτερες τιμές στα δείγματα μυϊκού ιστού από τα δείγματα οστών του *M. barbatus* που εξέτασαν για το Cu και το Cd, με μοναδική εξαίρεση τον Zn όπου βρήκαν μεγαλύτερες τιμές στα οστά σε σχέση με το μυϊκό ιστό. Στο *P. erythrinus* οι Acacha *et al.* (2010) αναφέρουν μεγαλύτερες τιμές Cu και Cd στα οστά από το μυϊκό ιστό των εξεταζόμενων ατόμων.

4.4.2 Δείγματα βραγχίων

Οι τιμές των βραγχίων έδειξαν διαφοροποιήσεις μόνο στο περιεχόμενο σε Cr σε σχέση με τα αποτελέσματα του Vlachonis (2002) (Paired Samples t-test, df=2, Cr: p=0,003) που πραγματοποίησε έρευνα στον κόλπο του Ηρακλείου.

Τα αποτελέσματα του Zn για τα δείγματα βραγχίων του είδους *M. barbatus* είναι σε διαφωνία με τα αποτελέσματα των Zyadah & Chouikhi (1999) που εξέτασαν δείγματα από το Αιγαίο (Paired Samples t-test, df=2, σύγκριση με τη 2η τοποθεσία που έλεγξαν, Zn: p=0,046, σύγκριση με την 4η τοποθεσία που έλεγξαν, Zn: p=0,036), αλλά οι τιμές του Cu και του Cd είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματά τους (Paired Samples t-test, df=2, p>0,05). Οι τιμές Cu και Zn του είδους *P. erythrinus* συμπίπτουν

με τα αποτελέσματα του χειμώνα (του 2004) (Paired Samples t-test, $df=2$, $p>0,05$) των Cicek *et al.* (2008).

Οι αυξημένες τιμές των μετάλλων στα βράγχια ενδεχομένως να οφείλονται στην άμεση σύνδεσή τους με το νερό και την ανταλλαγή ιόντων (Kularante *et al.* 2017), καθώς είναι το πρώτο όργανο που έρχεται σε επαφή με τα μέταλλα που υπάρχουν στο νερό (Calza *et al.* 2004). Τα βράγχια αποτελούν ένα από τα όργανα που δέχονται άμεσα τις επιδράσεις των βαρέων μετάλλων στους ιχθείς (Pandey *et al.* 2008).

Τα βράγχια είναι η σημαντικότερη οδός για την πρόσληψη του βιοδιαθέσιμου Cr με υποδεέστερο το υπογάστριο και το δέρμα. Η βλέννα που υπάρχει στο δέρμα των ιχθύων είναι αποτρεπτική στην πρόσληψη του Cr (Knoll & Fromm 1960, Reid 2012).

Τα βράγχια κατέχουν σημαντικό ρόλο και στην πρόσληψη του Cu, καθώς παρέχουν περίπου το 10% του απαραίτητου Cu, κάτι που όμως μπορεί να μεταβάλλεται, ειδικά σε περιπτώσεις όπου μειώνεται η πρόσληψη τροφής, όπου τα βράγχια φτάνουν να προσλαμβάνουν μέχρι και το 60% του Cu που είναι απαραίτητο για την ομοιοστασία του οργανισμού (Kamunde *et al.* 2002b, Grossel 2012). Σε αντίθετη περίπτωση, όταν προσλαμβάνει μεγάλες ποσότητες Cu μέσω της διατροφής, τότε γίνεται μικρότερη πρόσληψη μέσω των βραγχίων, περίπου το 1% του συνολικού ποσοστού. Ουσιαστικά, η πρόσληψη του Cu μέσω των βραγχίων εξαρτάται από τις συνολικές απαιτήσεις ενός οργανισμού. Σε περίπτωση έκθεσης του οργανισμού σε τοξικές συνθήκες μειώνεται η πρόσληψη Cu μέσω των βραγχίων, καθώς τα βράγχια είναι η κύρια οδός πρόσληψης (Zafarzadeh *et al.* 2018), ενώ αντιθέτως, η πρόσληψη Cu μέσω της διατροφής δεν μειώνεται (Kamunde *et al.* 2002b, Grossel 2012).

Η πρόσληψη του Zn μέσω των βραγχίων μπορεί ακόμη και να ξεπεράσει το 50% της συνολικής απορρόφησης σε περίπτωση που οι συγκεντρώσεις στο νερό είναι

μεγαλύτερες του περιεχομένου της τροφής. Η μεγαλύτερη πρόσληψη Zn, όμως γίνεται μέσω της τροφής (στο έντερο και στο υπογάστριο) με τα βράγχια να έχουν επικουρικό ρόλο στην πρόσληψή του (Niyogi *et al.* 2007, Hogstrand 2012).

Το Cd είναι και αυτό μέταλλο που προσλαμβάνεται κυρίως μέσω των βραγχίων (και λιγότερο μέσω του εντέρου, του δέρματος και της οσφρητικής οδού), καθώς το Cd έχει την ιδιότητα να δρα αναλογικά με το ασβέστιο (Ca), καθώς υπάρχει μια ανταγωνιστική αλληλεπίδραση (Niyogi *et al.* 2008, McGeer *et al.* 2012). Η πρόσληψη του Cd μέσω των βραγχίων αναστέλλεται από τον Zn, καθώς έχουν κοινό μονοπάτι πρόσληψης μέσω των βραγχίων με το Ca.

4.4.3 Δείγματα σπονδυλικής στήλης

Οι εργασίες που έχουν πραγματοποιηθεί πάνω στα οστά των υπό εξέταση ειδών είναι ελάχιστες όσον αφορά τον προσδιορισμό βαρέων μετάλλων σε αυτά, όπως επίσης και οι εργασίες που έχουν ελέγξει τις συγκεντρώσεις μετάλλων στο *P. erythrinus*. Τα οστά των ιχθύων συσσωρεύουν βαρέα μέταλλα λόγω της ανταλλαγής ιόντων με τα ιόντα ασβεστίου στην επιφάνεια αυτών (Rezk *et al.* 2016). Το pH είναι ένας δραστικός παράγοντας στη διαδικασία της προσρόφησης (Rezk *et al.* 2016).

Τα αποτελέσματα των δειγμάτων της σπονδυλικής στήλης του είδους *M. barbatus* είναι σε συμφωνία με παρόμοια μελέτη που έγινε στα οστά (συνδυασμός μυϊκού ιστού με οστά), σε δείγματα του είδους από την Αδριατική θάλασσα (Paired Samples t-test, $p > 0,05$) (Perugini *et al.* 2014), αλλά και με παρόμοιες μελέτες σε άλλα είδη (π.χ. *Notothenia coriiceps*), εκτός από τις τιμές του Cd (Beltcheva *et al.* 2011). Το περιεχόμενο σε Cd των δειγμάτων της σπονδυλικής στήλης του είδους *P. erythrinus*

είναι υψηλότερα από τα αποτελέσματα των οστών του είδους στα δείγματα των Ackacha *et al.* (2010) που πραγματοποίησαν έρευνα στη Μεσόγειο.

4.5 Εποχή και μήνας δειγματοληψίας

Η εποχική διακύμανση των συγκεντρώσεων των μετάλλων είναι σημαντική (Phillips 1980, Cogun *et al.* 2006) και εξαρτάται από παράγοντες που αρκετά συχνά δεν μπορούν να διακριθούν. Τρεις είναι οι κυριότεροι παράγοντες που σχετίζονται με την εποχή και μπορούν να προκαλούν μεταβολές στις συγκεντρώσεις των μετάλλων στους οργανισμούς: (1) αλλαγές στις επιδράσεις που δέχεται το περιβάλλον και στις ποσότητες μετάλλων που αποβάλλει στο υπό μελέτη θαλάσσιο οικοσύστημα (Dural *et al.* 2010), (2) γεγονότα που σχετίζονται με τους εποχικούς κύκλους, (3) μεταβολές στις παραμέτρους του νερού (Phillips 1980, Soto *et al.* 1995).

Τα δεδομένα αποδεικνύουν ότι ο μήνας δειγματοληψίας είναι σημαντικός για τη διανομή των μετάλλων στους ιστούς, καθώς υπήρξαν σημαντικές διαφορές ακόμη και σε μήνες εντός της ίδιας εποχής, πέρα από τις διαφορές που παρουσιάστηκαν ανάμεσα σε μήνες διαφορετικών εποχών. Για παράδειγμα, ανάμεσα σε μήνες διαφορετικών εποχών, υψηλές τιμές Cr και Cu παρουσιάστηκαν το Δεκέμβριο και τον Απρίλιο για την κουτσομούρα, δεδομένα που συμφωνούν με τους Yaman *et al.* (2014). Οι διαφορές εμφανίζονται εξαιτίας των διαφοροποιήσεων που υπάρχουν ανάμεσα στον κύκλο ανάπτυξης των ειδών ή των αναπαραγωγικών κύκλων, στις μεταβολές της θερμοκρασίας του νερού ανάμεσα στις εποχές (Dural *et al.* 2010) και στις αλλαγές του μεταβολικού ρυθμού τους (Kirby *et al.* 2001, Farkas *et al.* 2003, Mackintosh *et al.* 2016). Πολλές είναι οι έρευνες που κατά καιρούς έχουν συσχετίσει τη θερμοκρασία με

την αύξηση της πρόσληψης βαρέων μετάλλων από τους ιχθείς (Voutsinou – Taliadouri 1982, Regoli & Orlando 1994, Kargin 1998, Foster *et al.* 2000, Cogun *et al.* 2006).

Οι Petihakis *et al.* (2012 part I) αναφέρουν πως υπάρχει έντονη εποχική μεταβλητότητα στον Παγασητικό κόλπο με μεταβαλλόμενη ροή νερού και ουσιαστικές οριζόντιες και κάθετες στρωματώσεις. Η μέση ατμοσφαιρική θερμοκρασία στην περιοχή που εξετάστηκε είναι στους 16,5°C, με μέγιστες θερμοκρασίες τον Ιούλιο (31,0°C) και χαμηλότερες θερμοκρασίες τον Ιανουάριο (11,0°C), ενώ από τον Απρίλιο μέχρι τα μέσα Σεπτεμβρίου η θερμοκρασία της λεκάνης γίνεται θετική (Petihakis *et al.* 2005, Petihakis *et al.* 2012 part I). Η ζέστη από την ατμόσφαιρα διαδίδεται από το επιφανειακό στρώμα προς τα κατώτερα στρώματα με αργούς ρυθμούς και διαρκεί περίπου 2-3 μήνες (Petihakis *et al.* 2012 part I).

Η λεκάνη του Παγασητικού κόλπου έχει τις χαμηλότερες θερμοκρασίες στο τέλος Φεβρουαρίου (~11,3°C), ενώ οι μέγιστες θερμοκρασίες εμφανίζονται στις αρχές Σεπτεμβρίου (Petihakis *et al.* 2012 part I). Οι χαμηλές θερμοκρασίες επιτυγχάνονται σχεδόν αμέσως και για τα τρία στρώματα της υδάτινης στήλης (με διαφορά περίπου 2-3 ημερών από την επιφάνεια), καθώς λαμβάνουν χώρα μεγάλες διαδικασίες ανάμειξης των νερών στο τέλος Φεβρουαρίου, όπου ομογενοποιείται κάθετα η υδάτινη στήλη (Petihakis *et al.* 2012 part I). Από την άλλη πλευρά, το μεσαίο και το βαθύτερο στρώμα καθυστερούν περίπου 50 και 80 ημέρες αντίστοιχα, σε σχέση με το επιφανειακό στρώμα, να φτάσουν τη μέγιστη θερμοκρασία. Κατά τη διάρκεια του χειμώνα η ομογενοποίηση της υδάτινης στήλης οδηγεί τα τρία στρώματα, εξαιτίας της άνωσης και της ανακίνησης, λόγω του ανέμου, στο να φτάσουν τη χαμηλότερη θερμοκρασία τους εκείνη την περίοδο σχεδόν αμέσως. Κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, το επιφανειακό στρώμα έχει τις υψηλότερες θερμοκρασίες στο τέλος Αυγούστου (Petihakis *et al.* 2012

part I). Την περίοδο εκείνη τα τρία στρώματα νερού είναι καλά διαχωρισμένα, εξαιτίας της έντονης διαστρωμάτωσης που αναπτύσσεται.

Το ανώτερο και το ενδιάμεσο στρώμα νερού του Παγασητικού κόλπου έχουν ελάχιστες τιμές αλατότητας στο τέλος φθινοπώρου (~ 36,5 psu) και μέγιστες στις αρχές της άνοιξης (~37,1 psu) (Petihakis *et al.* 2012 part I). Το βαθύτερο στρώμα παρουσιάζει τις χαμηλότερες τιμές αλατότητας (~37,0 psu) στα μέσα του χειμώνα και τις μέγιστες (~37,8 psu) στα μέσα του φθινοπώρου (Petihakis *et al.* 2012 part I).

Ο άνεμος ακολουθεί δύο κύριες κατευθύνσεις (ανατολική και βορειοδυτική κατεύθυνση) με σχετικά χαμηλές ταχύτητες (~2,5 m/s). Κατά τη διάρκεια του χειμώνα παρατηρούνται οι μεγαλύτερες ταχύτητες που είναι κατά μέσο όρο στα 14 m/s (Petihakis *et al.*, 2012 part I). Η κυματική ενέργεια φτάνει το μέγιστο προς το τέλος του καλοκαιριού και κοντά στις αρχές του φθινοπώρου, ενώ ένα δεύτερο μέγιστο παρουσιάζεται προς το τέλος του χειμώνα (Petihakis *et al.* 2012 part I). Η αυξημένη κυματική ενέργεια προς το τέλος της άνοιξης, του καλοκαιριού και στις αρχές του φθινοπώρου οφείλεται κατά κύριο λόγο στη δύναμη των ανέμων (Petihakis *et al.* 2012 part I).

Η λεκάνη κατά τη διάρκεια του χειμώνα χάνει νερό προς την ατμόσφαιρα, ενώ κερδίζει νερό κατά την περίοδο του φθινοπώρου. Την άνοιξη και το καλοκαίρι το υδρολογικό ισοζύγιο είναι σχεδόν μηδενικό. Υπάρχει είσοδος νερού από το στενό του Τρίκερι κατά τη διάρκεια του χειμώνα, ενώ ελαττώνεται την άνοιξη και το καλοκαίρι (αν και μεταβάλλεται), ενώ γίνεται αρνητική το φθινόπωρο (Petihakis *et al.* 2012 part I).

Οι Kormas *et al.* (2014) κατέγραψαν άνθιση φυτοπλαγκτού το φθινόπωρο, κάτι που σχετίζεται με το εποχιακό θερμοκλινές, αλλά και την κυκλωνική περιδίνηση στη δυτική πλευρά του κόλπου που εμφανίζεται το καλοκαίρι και εφοδιάζει με θρεπτικά

στοιχεία το επιφανειακό νερό. Από την άλλη πλευρά η αντικυκλωνική περιδίνηση στην ανατολική πλευρά του κόλπου μεταφέρει θρεπτικά στοιχεία και οργανικό υλικό στα βαθύτερα στρώματα (Kormas *et al.* 2014). Στο εσωτερικό τμήμα του Παγασητικού κόλπου που εξέτασαν οι Kormas *et al.* (2014) παρατήρησαν μειωμένη πρωτογενή και βακτηριακή παραγωγή τον Μάιο σε σχέση με τον Απρίλιο. Οι Petihakis *et al.* (2012 part II) αναφέρουν πως υπάρχει σημαντική μεταβλητότητα στην πρωτογενή παραγωγή στο οικοσύστημα του Παγασητικού κόλπου, καθώς παρουσιάζονται ευτροφικές συνθήκες που εξαρτώνται από την εποχή, παρά τα ολιγοτροφικά χαρακτηριστικά που υπάρχουν.

Όλα τα παραπάνω επιδρούν στη συσσώρευση των μετάλλων στα δείγματα των ειδών που εξετάστηκαν στην παρούσα έρευνα. Στα άτομα του *M. barbatus* προσδιορίστηκαν οι μέγιστες τιμές Cr κατά την περίοδο της άνοιξης και οι χαμηλότερες το φθινόπωρο, ενώ το *P. erythrinus* είχε και αυτό το μεγαλύτερο περιεχόμενο σε Cr την άνοιξη, ενώ οι χαμηλότερες περιεκτικότητες προσδιορίστηκαν το χειμώνα. Για το Cu οι μεγαλύτερες τιμές στα άτομα του *M. barbatus* παρουσιάστηκαν το φθινόπωρο και οι χαμηλότερες το καλοκαίρι, ενώ στο *P. erythrinus* την άνοιξη ήταν οι μέγιστες και το καλοκαίρι οι ελάχιστες περιεκτικότητες Cu. Για τον Zn παρόμοιο πρότυπο συσσώρευσης ακολούθησαν και τα δύο είδη με τις μεγαλύτερες τιμές να παρουσιάζονται το φθινόπωρο και τις χαμηλότερες το καλοκαίρι, με μικρή εξαίρεση την κουτσομούρα, όπου παρόμοιες τιμές με του φθινοπώρου προσδιορίστηκαν και την άνοιξη. Αντίστοιχα για το Cd μεγαλύτερες τιμές προσδιορίστηκαν το φθινόπωρο και για τα δύο είδη με χαμηλότερες για την κουτσομούρα το χειμώνα και για το λυθρίνι το καλοκαίρι. Οι τιμές του Cd των μηνών του καλοκαιριού για το λυθρίνι κυμάνθηκαν στα ίδια περίπου επίπεδα, παρά το γεγονός ότι η αύξηση της θερμοκρασίας από μήνα σε

μήνα μπορεί να προκαλέσει αύξηση των συγκεντρώσεων των μετάλλων (Jezierska & Witeska 2006).

Οι αυξημένες τιμές Cr του *M. barbatus* κατά τη διάρκεια του φθινοπώρου ενδεχομένως να είναι αποτέλεσμα και της απόπλυσης των εδαφών εξαιτίας των βροχοπτώσεων και των απορροών στην υπό μελέτη περιοχή κατά την περίοδο εκείνη (Dural *et al.* 2007, Saei-Dehkordi *et al.* 2010, Saei-Dekhordi & Fallah 2011). Οι Petihakis *et al.* (2012 part I) σημειώνουν πως παρά το γεγονός ότι στην περιοχή του Παγασητικού κόλπου υπάρχουν βροχοπτώσεις καθ' όλη τη διάρκεια του έτους, παρά ταύτα την περίοδο Οκτωβρίου – Απριλίου είναι που εμφανίζεται το μεγαλύτερο ποσοστό βροχοπτώσεων (45 mm/μήνα).

Οι αυξημένες τιμές κατά την περίοδο της άνοιξης στο *M. barbatus* είναι κάτι που έχει παρουσιαστεί και κατά το παρελθόν. Σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε για το είδος βρέθηκαν αυξημένες τιμές κατά την περίοδο της άνοιξης, με τις τιμές των συγκεντρώσεων του καλοκαιριού να ακολουθούν και να είναι περίπου ίδιες με του χειμώνα και τελευταίες αυτές του φθινοπώρου (Dural *et al.* 2010).

Στο μυϊκό ιστό του *P. erythrinus* έχουν παρατηρηθεί αυξημένες τιμές Cr και Cu την άνοιξη και Cd το φθινόπωρο και σε άλλη μελέτη (Dural *et al.* 2010). Οι Cicek *et al.* (2008) ανέφεραν αυξημένες συγκεντρώσεις Zn το φθινόπωρο (του 2005) στο βρώσιμο μέρος του *P. erythrinus*, ενώ αντίστοιχα αποτελέσματα παρουσίασαν για το φθινόπωρο και την άνοιξη όσον αφορά το *M. barbatus*. Χαμηλές τιμές στο μυϊκό ιστό του *M. barbatus* το καλοκαίρι παρατηρήθηκε από τον Vlachonis (2002) για το Cu και μεγαλύτερες το χειμώνα για το Cr.

Κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού έχουν παρουσιαστεί οι χαμηλότερες τιμές των μετάλλων και σε άλλες περιπτώσεις (π.χ. Hg). Κατά τη διάρκεια της άνοιξης και

του καλοκαιριού, όπου οι γονάδες είναι καλά ανεπτυγμένες, συνήθως ο μυϊκός ιστός των ιχθύων έχει χαμηλότερες τιμές από τις άλλες εποχές και σχετίζεται με το βιολογικό κύκλο κάθε είδους (Kargin *et al.* 2001, Cicek *et al.* 2008, Uluturhan & Kucuksezgin 2007). Σημαντικές διαφορές για παράδειγμα βρήκαν οι Cardinal *et al.* (2011) στα επίπεδα των μετάλλων ολόκληρου του σώματος της τσιπούρας, εξαιτίας των διαφορών που παρουσιάζονται ανάμεσα στις εποχές.

4.6 Κατηγορία μεγέθους

Σημαντικός παράγοντας στη βιοσυσώρευση των βαρέων μετάλλων είναι το μέγεθος των ατόμων (Mittra 1986, Schuhmacher *et al.* 1992, Al – Yousuf *et al.* 2000, Duran *et al.* 2014). Το μήκος των ιχθύων μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο της ηλικίας (Sonesten 2003, Perugini *et al.* 2014). Το μήκος θεωρείται πως είναι η βασικότερη μέτρηση, γιατί δεν υπόκειται σε μεγάλες διακυμάνσεις, όπως το βάρος για παράδειγμα, το οποίο είναι άμεσα συνδεδεμένο με τη σύσταση του μυϊκού ιστού των ιχθύων (Yi & Zhang 2011). Η υπόθεση ότι τα μεγαλύτερα ψάρια περιείχαν μεγαλύτερα επίπεδα μετάλλων καταρρίφθηκε μερικώς στην παρούσα εργασία, αλλά και στην περίπτωση των Mackintosh *et al.* (2016), καθώς αρνητική σχέση καταγράφηκε ανάμεσα στις περιεκτικότητες των μετάλλων στους ιστούς και το μέγεθος του σώματος των εξεταζόμενων ατόμων, αλλά είναι κάτι που έχει παρατηρηθεί και σε προηγούμενες μελέτες (Canli & Atli 2003, Farkas *et al.* 2003).

Η αρνητική σχέση ανάμεσα στις συγκεντρώσεις και την αύξηση του μεγέθους των ιχθύων δεν είναι κάτι πρωτόγνωρο, διότι έχει παρουσιαστεί και σε άλλες έρευνες κατά το παρελθόν (McCoy *et al.* 1995, Al – Yousuf *et al.* 2000, Nussey *et al.* 2000,

Canli & Atli 2003). Τα βαρέα μέταλλα, εκτός του Hg, δεν έχουν μια επίμονη και ισχυρή συμπεριφορά ανάμεσα στις συγκεντρώσεις των μετάλλων και το μέγεθος (μήκος και βάρος) των ατόμων των οργανισμών (Perugini *et al.* 2014).

Αρκετά συχνά τα μικρότερα άτομα εμφανίζουν αυξημένες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων (Tuzen *et al.* 2007, Yildirim *et al.* 2009, Mendil *et al.* 2010, Duran *et al.* 2014). Σε έρευνα που πραγματοποίησαν οι Pazi *et al.* (2017) στο μυϊκό ιστό του *M. barbatus* και του *P. erythrinus* το 2009 και το 2014, διαπίστωσαν πως για το *M. barbatus*, για δείγματα που συλλέχθηκαν από τρία σημεία του Ανατολικού Αιγαίου, υπήρξαν περιπτώσεις όπου τα μικρότερα άτομα μπορεί να είχαν είτε ίδιες τιμές Cr, Zn και Cd, είτε και σε κάποιες περιπτώσεις μεγαλύτερες τιμές από τα μεγαλύτερα άτομα (έτος 2014: Θέση Αλιάγα, *M. barbatus* (11-13 cm), Cd, 0,003 mg/Kg, Cr, 0,08 mg/Kg και Zn, 3,9 mg/Kg υγρού βάρους - *M. barbatus* (14-17 cm), Cd, 0,003 mg/Kg, Cr, 0,08 mg/Kg και Zn, 3,6 mg/Kg υγρού βάρους. Θέση Σμύρνη III, *M. barbatus* (12-13 cm), Cr, 0,1 mg/Kg, Zn, 3,7 mg/Kg - *M. barbatus* (14-17 cm), Cr=0,09 mg/Kg, Zn, 3,7 mg/Kg υγρού βάρους).

Οι τιμές των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων σχετίζονται με το μέγεθος του εξεταζόμενου ατόμου (και κατά συνέπεια και της ηλικίας), αλλά εξαρτώνται ταυτόχρονα από τη βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων, το είδος και το υπό εξέταση δείγμα, όπου αναλόγως με την περίπτωση μπορούν να παρατηρηθούν μειούμενες ή σταθερές τιμές μετάλλων στα μεγαλύτερα άτομα (Gaspic *et al.* 2002). Ο μεταβολικός ρυθμός των μικρότερων ατόμων είναι αυξημένος σε σχέση με το μεταβολικό ρυθμό των μεγαλύτερων ατόμων, ενώ το φορτίο μειώνεται καθώς προχωράει η ηλικία (Dara 1995).

Η εποχή (Kargin 1996), το μήκος και το βάρος, αλλά και η μεταβολή του νερού σε πιο όξινο (Jezierska & Witeska 2001) επηρεάζουν τη συσσώρευση των μετάλλων

στους ιστούς. Ενδεχομένως, για παράδειγμα, εκεί να οφείλονται οι χαμηλότερες τιμές του χειμώνα στα μικρά άτομα του *P. erythrinus* που παρουσιάστηκαν.

Το Cr είναι ένα από τα μέταλλα που συσσωρεύεται στους οργανισμούς ακολουθώντας μια πορεία που δε σημαίνει απαραίτητως αυξημένες τιμές σε μεγαλύτερες ηλικίες. Ακόμα και σε βιομηχανικές περιοχές έχουν παρατηρηθεί χαμηλά ποσοστά στις συγκεντρώσεις του (Duran *et al.* 2014). Ο Cu μπορεί να μεταφέρεται μέσα στην τροφική αλυσίδα, αλλά δεν υπάρχουν αποδείξεις ότι αυξάνονται οι συγκεντρώσεις του από κατώτερο σε ανώτερο τροφικό επίπεδο (McGeer *et al.* 2003). Οι Al-Yousuf *et al.* (2000) παρατήρησαν μικρή μείωση των επιπέδων των μετάλλων με την αύξηση του μεγέθους των ιχθύων, ενώ ανέφεραν ότι ο μυϊκός ιστός δεν θα έπρεπε να συσσωρεύει Cu, καθώς, σύμφωνα με τον Komarnicki (2000), ο Cu κατά κύριο λόγο συσσωρεύεται στο στομάχι.

Στο μυϊκό ιστό δεν υπάρχει ξεκάθαρη σχέση ανάμεσα στις συγκεντρώσεις Zn και στο μέγεθος του ψαριού, καθώς έχει παρατηρηθεί ότι συσσωρεύεται μέχρι ενός σημείου και μετά παραμένουν σταθερές οι περιεκτικότητές του στους ιστούς μέσω μηχανισμών (Marcovecchio & Moreno 1993, Al-Yousuf *et al.* 2000), ενώ έχει την τάση να συσσωρεύεται στα οστά των σπονδυλωτών (Komarnicki 2000). Οι Uluturham & Kucuksezgin (2007) αναφέρουν ότι δεν παρατήρησαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ανάμεσα στο μέγεθος του εξεταζόμενου ατόμου και τις συγκεντρώσεις των μετάλλων στο μυϊκό ιστό και το συκώτι. Παράλληλα αναφέρουν ότι τα μέταλλα, όπως το Cd, μπορούν να αυξάνουν τις συγκεντρώσεις τους με την παρατεταμένη παραμονή τους στους οργανισμούς.

Η αρνητική σχέση μεταξύ της αύξησης του μεγέθους ενός ατόμου και των επιπέδων των μετάλλων στον οργανισμό αυτό δε σημαίνει απαραίτητα ότι υπάρχει μια

συγκέντρωση μετάλλου που συσσωρεύει στην αρχή της ανάπτυξής του και κανένα άλλο μέταλλο δεν απορροφάται στη συνέχεια, παρά ότι οι συγκεντρώσεις εξαρτώνται από τα επίπεδα διατροφής του είδους κατά την ανάπτυξη (Farkas *et al.* 2003). Αυτή είναι μια υπόθεση που στηρίζεται στο γεγονός ότι σε νερά με χαμηλές περιεκτικότητες σε μέταλλα οι ιχθείς προσλαμβάνουν μέταλλα κυρίως μέσω της διατροφής τους, ενώ ο ρυθμός διατροφής μειώνεται κατά την ανάπτυξη των ατόμων (Farkas *et al.* 2003).

Τα μικρά και τα μεσαίου μεγέθους άτομα της κουτσομούρας επέδειξαν παρόμοιες τιμές Cr, ενώ τα μεγάλα είχαν τις χαμηλότερες, σε αντίθεση με το λυθρίνι, όπου εμφανίστηκαν οι μικρότερες τιμές Cr στα μικρά άτομα και οι υψηλότερες στα μεγάλα άτομα. Τα δύο είδη ακολούθησαν την ίδια τάση συσσώρευσης Cu, όπου τα μικρά άτομα είχαν τις χαμηλότερες τιμές και τα μεγάλα τις υψηλότερες. Όσον αφορά το περιεχόμενο σε Zn, στα μικρά άτομα της κουτσομούρας και του λυθρινιού προσδιορίστηκαν οι υψηλότερες τιμές, ενώ στα μεγάλα και στα μεσαίου μεγέθους άτομα οι χαμηλότερες, αντίστοιχα. Για το Cd, τις μεγαλύτερες τιμές τις εμφάνισαν τα μικρότερα άτομα της κουτσομούρας ακολουθούμενα από τα μεσαίου μεγέθους άτομα. Στο λυθρίνι στα μικρά και μεσαίου μεγέθους άτομα προσδιορίστηκαν παρόμοιες τιμές Cd, που ήταν και οι χαμηλότερες, ενώ τα μεγάλα άτομα εμφάνισαν τις υψηλότερες.

Οι υψηλότερες τιμές βαρέων μετάλλων, όπου παρατηρήθηκαν, για το είδος *M. barbatus*, ενδεχομένως να σχετίζονται με τον βαθμό της ρύπανσης του περιβάλλοντος και τη διατροφή τους (Jitar *et al.* 2015). Τα αποτελέσματα της εργασίας των Jitar *et al.* (2015) έδειξαν στενή σχέση των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων με τις συγκεντρώσεις του νερού και το περιεχόμενο των ιζημάτων (για το Cu και το Cd), κάτι που ίσχυε μερικώς για τους οργανισμούς.

Η συμβολή των συγκεντρώσεων των μετάλλων που είναι δεσμευμένα στα ιζήματα και στην ολική βιοσυσσώρευση που μετρείται στα αλιευθέντα είδη (ιδιαίτερώς στους βενθικούς οργανισμούς) είναι μια πολύπλοκη διαδικασία που ακόμη ερευνάται (DeForest & Meyer 2015). Η συσχέτιση των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων με τις περιεκτικότητες στα ιζήματα δεν είναι πάντα θετική, καθώς κάποιες φορές μπορούν να σχετίζονται αρνητικά ή ακόμη και να δρουν ανεξάρτητα (Μπόμπορη 1996). Ο Johnson (1987) αναφέρει ότι απαραίτητα στοιχεία, όπως είναι για παράδειγμα ο Cu και ο Zn, ενδεχομένως να βρίσκονται σε σχετικά σταθερά επίπεδα και οι προσδιοριζόμενες τιμές μετάλλων στους ιστούς τους να μη σχετίζονται με το βαθμό φόρτισης σε βαρέα μέταλλα των ιζημάτων.

4.6.1 Μεταβολισμός

Η μεταβολική δραστηριότητα κατέχει σημαντικό ρόλο στη βιοσυσσώρευση των μετάλλων στους θαλάσσιους οργανισμούς καθώς απαραίτητα μέταλλα για έναν οργανισμό μπορούν να παράγουν τοξικά αποτελέσματα σε υψηλές συγκεντρώσεις (Arulkumar *et al.*, 2017).

Σε κάποιους ιστούς παρατηρήθηκε μια μικρή μείωση των τιμών των μετάλλων ή υπήρξε μια σταθεροποίηση στο περιεχόμενό τους σε μέταλλα (π.χ. Cu, Zn). Η μείωση της συγκέντρωσης των μετάλλων κατά την ανάπτυξη των ιχθύων έρχεται σε αντίθεση με την αύξηση του μήκους και του βάρους τους, συνδέεται όμως άμεσα με τον υψηλότερο μεταβολικό ρυθμό των νεαρών ατόμων (Gaspic *et al.* 2002). Η αρνητική σχέση των συγκεντρώσεων και του μεγέθους οφείλεται στον αυξημένο μεταβολικό ρυθμό των μικρότερων ατόμων, γιατί η συσσώρευση των μετάλλων είναι αποτέλεσμα

της διαφοράς ανάμεσα στην είσοδο βαρέων μετάλλων σε έναν οργανισμό όσο και της αποβολής κάποιων εξ αυτών από τον ίδιο τον οργανισμό (Canli & Altı 2003, Mason *et al.* 2010).

Οι διαφορές ανάμεσα στη μεταβολική δραστηριότητα των μικρότερων και των μεγαλύτερων ατόμων μπορεί να προκαλεί τη διαλυτοποίηση των συγκεντρώσεων των μετάλλων στους ιστούς, καθώς αυξάνεται το μέγεθος, λόγω του ότι μειώνεται η ανάπτυξη και χαμηλώνει η μεταβολική δραστηριότητα στα μεγαλύτερα άτομα που είναι και ηλικιακά μεγαλύτερα (Kirby *et al.* 2001, Canli & Atli 2003, McKinley *et al.* 2012, Mackintosh *et al.* 2016). Τα νεότερα άτομα ενδεχομένως να χρησιμοποιούν περισσότερη ενέργεια προκειμένου να αναπτυχθούν, γι' αυτό και υπάρχουν λιγότερα μέταλλα διαθέσιμα για αποτοξίνωση (Merciai *et al.* 2014).

Ο μεταβολισμός των ιχθύων σχετίζεται άμεσα με τις διαφοροποιήσεις ανά εποχή σε σχέση με το ρυθμό θρέψης τους (τροφοληψία), αλλά και το ποσοστό του περιεχομένου λίπους στον οργανισμό τους (Farkas *et al.* 2003). Άτομα ιχθύων με μεγάλο σωματικό βάρος έχουν μεγαλύτερο ποσοστό λίπους, στο οποίο διαλύονται τα μέταλλα και στη συνέχεια συσσωρεύονται στα όργανά τους (Farkas *et al.* 2001). Κάποιες φορές η βιολογική δραστηριότητα ή τα επίπεδα του μεταβολισμού μειώνονται σε έναν οργανισμό καθώς το περιβάλλον του γίνεται σταδιακά ψυχρότερο (Uluturhan & Kucuksezgin 2007).

Η τροφική συμπεριφορά των μεγαλύτερων ατόμων είναι διαφορετική από αυτή των μικρότερων (Zeng *et al.* 2012). Οι Zeng *et al.* (2012) πραγματοποίησαν έρευνα ανάμεσα σε άτομα από διαφορετικές διατροφικές ζώνες και βρήκαν ότι τα μικρότερα άτομα τρέφονται με μέρη του πλαγκτού και υπολείμματα οργανισμών, ενώ οι θηρευτές, καθώς δε διατρέφονταν απευθείας από το φυτοπλαγκτόν, αλλά είχαν άλλη διατροφή

(π.χ. μικρά ψάρια) περιείχαν μικρότερες συγκεντρώσεις μετάλλων στους ιστούς τους. Το ποσοστό λίπους στο σώμα των νεαρότερων ατόμων είναι μικρότερο, ενώ μειώνεται κατά τη διάρκεια του χειμώνα και την αναπαραγωγική περίοδο, αλλά φτάνει το μέγιστο το φθινόπωρο (Weatherly & Gill 1987). Η αλληλεξάρτηση της εισόδου και της διάλυσης των στοιχειωδών μετάλλων για το μεταβολισμό των οργανισμών έχει να κάνει με την ισορροπία ανάμεσα στο σώμα των ιχθύων και των συγκεντρώσεων του περιβάλλοντος (Marcovecchio & Moreno 1993).

Για τον Zn έχει αποδειχθεί ότι τα επίπεδά του στο μυϊκό ιστό ελέγχονται από τη ρύθμιση της ομοιοστασίας του οργανισμού (Bervoets & Blust 2003), ενώ είναι μέταλλο που απορροφάται άμεσα από όλα τα είδη ιχθύων (Vu *et al.* 2017). Αρνητικές συσχετίσεις μέσα στο είδος μπορεί να οφείλονται στον πιο αργό μεταβολισμό των μεγαλύτερων ατόμων (Newman & Mitz 1988, Hogstrand 2012). Αυτό μπορεί να οφείλεται στο ρόλο του Zn στο μεταβολισμό και συγκεκριμένα με το γεγονός πως για τον πολλαπλασιασμό των κυττάρων χρειάζεται περισσότερος Zn (Beyersmann & Haase 2001, Hogstrand 2012). Η αρνητική σχέση μεταξύ των επιπέδων Zn και της μεγαλύτερης ηλικίας υπάρχει και στους ανθρώπους, όπου παρατηρείται ανεπάρκεια Zn. Ακόμη βέβαια είναι ένα ζήτημα υπό διερεύνηση αν αυτό οφείλεται στον πιο αργό μεταβολισμό ή στην απώλεια του ελέγχου της ομοιοστασίας (Hogstrand 2012).

4.7 Φύλο και στάδιο ωριμότητας

Το φύλο είναι ένας από τους παράγοντες που είναι ικανοί να μεταβάλλουν τη βιοσυσσώρευση στα είδη. Οι Alhasemi *et al.* (2012) παρατήρησαν ότι στα άτομα που εξέτασαν υπήρχαν περιπτώσεις όπου τα θηλυκά άτομα είχαν αυξημένες συγκεντρώσεις

σε σχέση με τα αρσενικά (*Barbus grypus* και *Barbus sharpeyi*), ενώ σε άλλο είδος συνέβαινε το ανάποδο (*Cyprinus carpio*). Οι Durmus *et al.* (2018) διαπίστωσαν ίδια διάταξη μετάλλων ($Zn > Cu$) ανάμεσα στα δείγματα μυϊκού ιστού που προέρχονται από αρσενικά και θηλυκά άτομα της κουτσομούρας, ενώ οι μέγιστες τιμές στα δείγματά τους προσδιορίστηκαν το χειμώνα. Στα δείγματα μυϊκού ιστού τους που προέρχονται από τα θηλυκά άτομα οι μέγιστες τιμές Cu και Zn παρουσιάστηκαν τον χειμώνα, ενώ στα δείγματα από τα αρσενικά άτομα τα μέγιστα επίπεδα Cu προσδιορίστηκαν την άνοιξη (Durmus *et al.* 2018). Τα δείγματα από τα θηλυκά άτομα είχαν τα υψηλότερα επίπεδα στο σύνολο των δειγμάτων που εξέτασαν οι Durmus *et al.* (2018). Οι μεγαλύτερες τιμές Cu που μετρήθηκαν από τους Durmus *et al.* (2018) στα δείγματα μυϊκού ιστού των θηλυκών ατόμων ήταν την άνοιξη (1,14 μg/g υγρού βάρους), ενώ οι χαμηλότερες τιμές προσδιορίστηκαν στα δείγματα αρσενικών ατόμων κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού (0,37 μg/g υγρού βάρους).

Στην παρούσα έρευνα τα αρσενικά άτομα του *M. barbatus* παρουσίασαν τις μεγαλύτερες τιμές Cr, Cu και Zn, ενώ τα θηλυκά του Cd. Αντιθέτως, στο *P. erythrinus* δεν υπήρξε κάποιο πρότυπο, διότι τα θηλυκά άτομα είχαν τις μέγιστες τιμές Cu και Cd, ενώ τα αρσενικά άτομα παρουσίασαν τις μεγαλύτερες τιμές του Cr και τα απροσδιορίστου φύλου του Zn.

Στα αρσενικά άτομα της κουτσομούρας, από τα οποία προέρχονται τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’, προσδιορίστηκαν ίδιες τιμές Cr το φθινόπωρο, ενώ τα θηλυκά άτομα εμφάνισαν μεγαλύτερες τιμές το χειμώνα και χαμηλότερες την άνοιξη σε σχέση με τα αρσενικά άτομα. Οι τιμές Cu κατά τη διάρκεια όλων των εποχών ήταν μεγαλύτερες στα θηλυκά άτομα της κουτσομούρας σε σχέση με τα αρσενικά άτομα, ενώ οι τιμές Zn ήταν μεγαλύτερες για τα θηλυκά άτομα το φθινόπωρο και το καλοκαίρι.

Το χειμώνα και την άνοιξη οι τιμές των αρσενικών ατόμων γίνονται υψηλότερες. Στα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του λυθρινιού προσδιορίστηκαν μεγαλύτερες τιμές στα αρσενικά άτομα από τα οποία προήλθαν τα δείγματα κατά τη διάρκεια του φθινοπώρου και της άνοιξης, ενώ στα δείγματα από θηλυκά άτομα κατά τη διάρκεια του χειμώνα και του καλοκαιριού. Οι τιμές Cu στα δείγματα από αρσενικά άτομα λυθρινιού ήταν μεγαλύτερες το φθινόπωρο και το καλοκαίρι, ενώ στα θηλυκά άτομα το χειμώνα και την άνοιξη. Στα δείγματα από θηλυκά άτομα λυθρινιού προσδιορίστηκαν μεγαλύτερες περιεκτικότητες Zn το φθινόπωρο, ενώ στα δείγματα από αρσενικά άτομα το χειμώνα, την άνοιξη και το καλοκαίρι.

Σύμφωνα με τους Miramand *et al.* (1991) υπάρχει διαφοροποίηση στον μεταβολισμό των μετάλλων στο συκώτι στα αρσενικά και στα θηλυκά άτομα. Το γεγονός αυτό ενδεχομένως να σχετίζεται με τη διαφορετική φυσιολογία τους, καθώς τα αρσενικά άτομα χρησιμοποιούν λιγότερα αποθέματα του οργανισμού τους για τη δημιουργία των γαμετών (Miramand *et al.* 1991). Στα θηλυκά άτομα υπάρχει σύνδεση της αναπαραγωγικής περιόδου με τις συγκεντρώσεις τους σε μέταλλα, αλλά και αύξηση του μεταβολισμού τους (Miramand *et al.* 1991). Κατά την ωρίμανση των γονάδων των θηλυκών ατόμων υπάρχει μεγαλύτερη μεταβολική δραστηριότητα για τη δημιουργία βιτελλογενίνης στο συκώτι, τη μεταφορά των ποσοτήτων της στις γονάδες και την ανάπτυξη των αυγών (Olsson 1996).

Οι αυξημένες συγκεντρώσεις που παρατήρησαν στις γονάδες σε σχέση με ολόκληρο το άτομο, οδήγησε τους Miramand *et al.* (1991) στο συμπέρασμα ότι το συκώτι και οι γονάδες της κουτσομούρας δεν είναι κατάλληλα όργανα για τον προσδιορισμό μετάλλων, όπως ο Cu και ο Zn, διότι οι συγκεντρώσεις τους σχετίζονται περισσότερο με το φύλο και την αναπαραγωγική τους περίοδο (Miramand *et al.* 1991).

Οι διαφορές που παρουσιάστηκαν ανάμεσα στα στάδια ωριμότητας μπορεί να οφείλονται στις συγκεντρώσεις που περιέχουν τα αυγά και τα σπερματοζώαρια ή να οφείλονται στην απευθείας επίδραση κατά τη διαδικασία της γονιμοποίησης ή την ανάπτυξη του εμβρύου και σχετίζονται με τις δυσμορφίες των εμβρύων που παρουσιάζονται και τη θνησιμότητά τους (Jezierska *et al.* 2009). Οι Farkas *et al.* (2003) παρατήρησαν αντίστροφη σχέση ανάμεσα στις συγκεντρώσεις Cd και Cu στο μυϊκό ιστό και τα βράγχια της τσιπούρας με την ηλικία και τα στάδια της ανάπτυξης και της ωρίμανσης.

4.8 Περιοχές δειγματοληψίας

Μικρές διαφορές στις περιεκτικότητες σε μέταλλα των δειγμάτων που εξετάστηκαν παρουσιάζονται ανάμεσα στις περιοχές από τις οποίες συλλέχθηκαν και ενδεχομένως οι διαφορές αυτές να σχετίζονται με την κυκλοφορία του νερού στον Παγασητικό κόλπο. Η κυκλοφορία στη λεκάνη ελέγχεται (Petihakis *et al.* 2012 part I): α) από την άνωση και την κυκλωνική περιδίνηση στο δυτικό τμήμα του Παγασητικού κόλπου, β) από τη δύναμη του ανέμου που είναι υπεύθυνος για τη δημιουργία αντικυκλωνικής δίνης στο κεντρικό τμήμα της λεκάνης που δημιουργείται το καλοκαίρι και στις αρχές του φθινοπώρου.

Οι Tsangaris *et al.* (2010) δεν παρατήρησαν αυξημένες τιμές μεταλλοθειονινών (MTs), δηλαδή των πρωτεϊνών που είναι υπεύθυνες για τη δέσμευση και την αποτοξίνωση μετάλλων, όπως το Cd, ο Zn, ο Cu και ο Hg, στον Παγασητικό κόλπο. Διαπίστωσαν μόνο οξειδωτικό στρες στους ιχθείς, κάτι που ήταν αναμενόμενο, λόγω της έκθεσής τους σε γεωργικές εκροές, ενώ και η πρωτεϊνική τους σύνθεση ήταν σε

μέτρια επίπεδα, οπότε δεν υπάρχει διαταραχή της μεταβολικής τους δραστηριότητας (Tsangaris *et al.* 2010). Οι Tsangaris *et al.* (2011) αναφέρουν πως τα αποτελέσματα του Δείκτη Απόκρισης Βιοδείκτη (Biomarker Response Index – IBR) για τις περιοχές που εξέτασαν έδειξε πως περισσότερο στρεσογόνες είναι περιοχές που βρίσκονται κοντά σε πόλεις και βιομηχανίες (π.χ. Θερμαϊκός κόλπος) και λιγότερο περιοχές όπως ο Παγασητικός κόλπος που είναι στο Αιγαίο.

Οι μικρές διαφορές που παρουσιάστηκαν ανάμεσα στα επίπεδα των μετάλλων που προέρχονται από διαφορετικές περιοχές, ενδεχομένως να οφείλονται και στην απομάκρυνση κατά περιόδους από τις εστίες ρύπανσης των εξεταζόμενων ατόμων (Voutsinou-Taliadouri & Satsmadjis 1982).

4.9 Αλληλεπίδραση μετάλλων

Για το *P. erythrinus* παρατηρήθηκε αλληλεπίδραση ανάμεσα στο περιεχόμενο σε Cu και Cd. Το Cd μπορεί να δημιουργεί ισχυρούς (περιέχουν οξυγόνο), αλλά και ασταθείς δεσμούς (περιέχουν θείο) (McGeer 2012). Ο Cu είναι ένα παράδειγμα μετάλλου που συνδέεται με το Cd μέχρι να κάνει ισχυρούς (π.χ. με το Al), αλλά και ασθενείς δεσμούς (π.χ. με το Ag). Οι Ghedira *et al.* (2008) αναφέρουν ότι η παρουσία του Cu προκαλεί διαφορετική συσσώρευση Cd στο συκώτι και στα βράγχια.

Υψηλή συσχέτιση ανάμεσα σε δύο μέταλλα δηλώνει την ίδια πηγή ρύπανσης (ανθρωπογενούς προέλευσης), ενώ όταν δεν εμφανίζεται καμία συσχέτιση ανάμεσα στα μέταλλα τότε δεν υπάρχει εξάρτηση των συγκεντρώσεων μόνο από έναν παράγοντα (Bachouche *et al.* 2017).

4.10 Μέγιστη Ασφαλής Κατανάλωση

Η κατανάλωση τροφής είναι η σημαντικότερη οδός για να φτάσουν οι υδάτινοι ρύποι, όπως τα βαρέα μέταλλα, στον άνθρωπο, καθώς εισρέουν στην τροφική αλυσίδα και τελικά καταλήγουν στον ανθρώπινο οργανισμό (APHA 1981, Hamida *et al.* 2018), με αποτέλεσμα χρόνιες ή οξείες ασθένειες (Bonsignore *et al.* 2018). Η ημερήσια πρόσληψη των βαρέων μετάλλων εξαρτάται τόσο από τις συγκεντρώσεις που περιέχονται στην τροφή προς κατανάλωση, όσο και από την ποσότητα που ο άνθρωπος καθημερινά καταναλώνει (Canli & Atli 2003, Yabanli & Alparslan 2015).

Είναι χρήσιμο να σημειωθεί ότι παρά το γεγονός πως τα βαρέα μέταλλα είναι ικανά να αλλάζουν τη χημική τους κατάσταση, παρά αυτά δεν μπορούν ούτε να αλλοιωθούν, αλλά ούτε και να καταστραφούν (Pliesovska *et al.* 1997, Marti – Cid *et al.* 2008, WHO 2011, Brazova *et al.* 2012), ενώ δε διασπώνται (Pakocevic *et al.* 2018). Το γεγονός ότι μπορούν να συσσωρεύονται στην τροφική αλυσίδα τα καθιστά μέγιστο πιθανό κίνδυνο για τον άνθρωπο (Copat *et al.* 2013, Korkmaz *et al.* 2017).

Η μέγιστη προσωρινή ανεκτή εβδομαδιαία πρόσληψη Cd είναι τα 0,5 mg/εβδομάδα (FAO 1983, EC 2006). Η μέγιστη επιτρεπτή ημερήσια πρόσληψη Cu είναι τα 30 mg/Kg, για τον Zn είναι τα 100 mg/Kg και για το Cr είναι τα 50 mg/Kg (WHO 1989). Σχεδόν σε όλα τα δείγματα τα δεδομένα αποδεικνύουν ότι τα επίπεδα των μετάλλων Cr, Cu, Zn και Cd ήταν χαμηλά. Οι περιεκτικότητες του Cd κυμάνθηκαν κάτω από το επιτρεπόμενο προς κατανάλωση όριο για τον άνθρωπο. Αυτό σημαίνει ότι τα συγκεκριμένα ψάρια είναι μια ασφαλής τροφή για τον άνθρωπο. Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα βρώσιμα μέρη των ειδών *M. barbatus* και *P. erythrinus* δεν έδειξαν ενδεχόμενο ρίσκο στην κατανάλωσή τους από τον άνθρωπο.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Τα είδη *M. barbatus* και *P. erythrinus* του Παγασητικού κόλπου παρουσιάζουν διαφορές μεταξύ τους, καθώς οι συγκεντρώσεις των μετάλλων σχετίζονται με το είδος, τον ιστό ή όργανο. Στα δύο είδη προσδιορίστηκαν παρόμοιες τιμές Cr και Zn στα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’, με την κουτσομούρα να έχει μεγαλύτερες τιμές Cr και Zn στα δείγματα μυϊκού ιστού και σπονδυλικής στήλης. Στα δείγματα βραγχίων της κουτσομούρας προσδιορίστηκαν μεγαλύτερες τιμές Cr από το λυθρίνι, κάτι που συνέβη αντίστροφα για τις τιμές Zn. Όλες οι τιμές Cu που προσδιορίστηκαν στα δείγματα της κουτσομούρας ήταν μεγαλύτερες από του λυθρινιού, κάτι που στις τιμές Cd ήταν αντίθετα. Παρόμοιες περιεκτικότητες εμφάνισαν τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ και τα δείγματα μυϊκού ιστού των ειδών.
- Σημαντικοί παράγοντες που επιδρούν και αλληλεπιδρούν στη συσσώρευση των μετάλλων αποδείχθηκε πως είναι το είδος και το δείγμα που εξετάζεται, η εποχή και ο μήνας δειγματοληψίας, το μήκος σύλληψης, το φύλο και το στάδιο ωριμότητας των εξεταζόμενων ατόμων, όπως επίσης και το αλιευτικό πεδίο. Η εποχή είναι η πιο σημαντική επίδραση και για τα δύο είδη. Διαφορές παρατηρήθηκαν και εντός των ίδιων εποχών, σε ορισμένες εκ των περιπτώσεων, αποδεικνύοντας τη σημασία του μήνα δειγματοληψίας και τις διαφορές που μπορεί να παρουσιάζονται στην υπό μελέτη περιοχή, αλλά και το ίδιο το είδος που ελέγχεται.
- Διαφορές παρατηρήθηκαν ανάμεσα στις συγκεντρώσεις των ειδών ανάλογα με το φύλο και το στάδιο ωριμότητας των ατόμων, αλλά και σε συνδυασμό με την εποχή.
- Από τη στατιστική ανάλυση αποδείχτηκε πως αλληλεπιδρούν μόνο οι τιμές Cu και Cd των ατόμων του λυθρινιού. Οι περιεκτικότητες του Cd κυμάνθηκαν σε χαμηλά

επίπεδα (*M. barbatus*, 0,0-0,6 mg/Kg ξ.β., *P. erythrinus*, 0,1-1,6 mg/Kg ξ.β.). Οι περιεκτικότητες των μετάλλων στους ιστούς και τα όργανα της κουτσομούρας και του λυθρινιού κυμάνθηκαν κάτω από τα επιτρεπόμενα προς κατανάλωση όρια.

- Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων (Cr, Cu, Zn, Cd), που προσδιορίστηκαν στα δείγματα που εξετάστηκαν, έδειξαν ότι τα είδη *M. barbatus* και *P. erythrinus* του Παγασητικού κόλπου είναι ασφαλή προς κατανάλωση από τον άνθρωπο.

Η ποσοτικοποίηση των συγκεντρώσεων των εξεταζόμενων μετάλλων ανά είδος και δείγμα, αλλά και η παραγωγή μοντέλων ασφαλούς κατανάλωσης ως ένα επιπλέον εργαλείο βοηθά στη βελτιστοποίηση της εκτίμησης που έχουμε όσον αφορά την ασφαλή κατανάλωση ιχθύων. Η εύρεση των παραγόντων που επιδρούν σημαντικά στη συσσώρευση των μετάλλων μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένα ακόμα στοιχείο για περαιτέρω έλεγχο, αλλά και ασφαλέστερα συμπεράσματα για το μέγεθος της συνολικής επίδρασης που δέχεται το υπό εξέταση θαλάσσιο οικοσύστημα και οργανισμοί.

ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

1. Θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί μια έρευνα στο οικοσύστημα του Παγασητικού κόλπου που θα συνδυάζει, για παράδειγμα, μετρήσεις μετάλλων στο πλαγκτόν, το βένθος, τα ψάρια, το νερό και το ίζημα με παράγοντες όπως η εποχή.
2. Πρέπει να αναφερθεί ότι είναι αναγκαία η θέσπιση και εθνικών ορίων συγκέντρωσης – περιεχομένου από την Ελληνική νομοθεσία, γιατί η σύγκριση των αποτελεσμάτων έγινε με βάση τη Διεθνή Οργάνωση Τροφίμων και Γεωργίας (FAO 1983), τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO 1989) και τις οδηγίες της Κοινής Επιτροπής Εμπειρογνομόνων περί Προσθέτων των Τροφίμων (EC 2006).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξένη βιβλιογραφία

- Abel P.D. (2002) The toxicity of pollutants to aquatic organisms. Lethal toxicity and its measurement. In: Taylor & Francis (eds.) Water Pollution, New York, p 100
- Adam I.S.I. (2010) Development of automatic methods for trace metals determination using on-line separation and preconcentration techniques coupled with atomic spectrometry. PhD. Aristotle University of Thessaloniki, pp 13-28
- Adams W.J., Rowland C.D. (2002) Aquatic Toxicology Test Methods. In: Hoffman D.J., Rattner B.A., Allen Burton Jr G. (eds) Handbook of Ecotoxicology, p38
- Adeniyi A.A., Yusuf A.K., Okedeyi O.O. (2008) Assessment of the exposure of two fish species to metals pollution in the Ogun river catchments, Ketu, Lagos, Nigeria. Environment Monitoring Assessment, 137:451–458
- Adeyeye E.I. (2002) Determination of the chemical composition of the nutritionally valuable parts of male and female common west African fresh water crab *Sudananautes africanus africanus*. International Journal of Food Sciences and Nutrition, 53:189–196
- Afonso A., Gutiérrez A.J., Lozano G., González-Weller D., Lozano-Bilbao E., Rubio C., Caballero J.M., Revert C., Hardisson A. (2018) Metals in *Diplodus sargus cadenati* and *Sparisoma cretense*—a risk assessment for consumers. Environmental Science and Pollution Research, 25:2630–2642
- Akbulut N.E., Turner A.M. (2011) Accumulation of heavy metals with water quality parameters in Kızılırmak River Basin (Delice River). Turkey Environmental Monitoring and Assessment, 173 (1-4):387-395
- Akoto O., Bishmark Eshun F., Darko G., Adei E. (2014) Concentrations and Health Risk Assessments of Heavy Metals in Fish from the Fosu Lagoon. International Journal of Environmental Research, 8 (2):403-410
- Al-Busaidi M., Yesudhanon P., Al-Mughairi S., Al-Rahbi W.A.K., Al-Harthy K.S., Al-Mazrooei, N.A., Al-Habsi, S.H. (2011) Toxic metals in commercial marine fish in Oman with reference of national and international standards. Chemosphere, 85, 67–73
- Alhas E., Oymak S.A., Akin H.K. (2009) Heavy metal concentrations in two barb, *Barbus xanthopterus* and *Barbus rajanorum mystaceus* from Ataturk Dam Lake, Turkey. Environmental Monitoring and Assessment, 148 (1-4):11-18, doi:DOI 10.1007/s10661-007-0134-0
- Alhashemi A.H., Karbassi A., Kiabi B.H., Monavari S.M., Sekhavatjou M.S. (2012) Bioaccumulation of trace elements in different tissues of three commonly available fish species regarding their gender, gonadosomatic index, and condition factor in a wetland ecosystem. Environmental Monitoring and Assessment, 184:1865–1878
- Ali H., Khan E. (2018) Bioaccumulation of non-essential hazardous heavy metals and metalloids in freshwater fish. Risk to human health. Environmental Chemistry Letters, <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0734-7>
- Alibabic V., Vahcic N., Bajramovic M. (2007) Bioaccumulation of metals in fish of salmonidae family and the impact on fish meat quality. Environmental Monitoring and Assessment, 131:349-364

- Alm-Eldeen A.A., Donia T., Alzahaby S. (2018) Comparative study on the toxic effects of some heavy metals on the Nile Tilapia, *Oreochromis niloticus*, in the Middle Delta, Egypt. Environmental Science and Pollution Research, <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1677-z>
- Alonso Castillo M.L., Sanchez Trujillo I., Vereda Alonso E. (2013) Bioavailability of heavy metals in water and sediments from a typical Mediterranean Bay (Málaga Bay, Region of Andalucía, Southern Spain). Marine Pollution Bulletin, 76 (1-2):427-434
- Al-Yousuf M.H., El-Shahawi M.S. (1999) Trace metals in lethrinus lentjan fish from the Arabian Gulf (Ras Al-Khaimah, United Arab Emirates): metal accumulation in kidney and heart tissues. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 62:293–300
- Al-Yousuf, M.H., El-Shahawi, M.S., Al-Ghais, S.M. (2000) Trace metals in liver, skin and muscle of *Lethrinus lentjan* fish species in relation to body length and sex. Science of the Total Environment, 256:87–94
- Amundsen P.A., Staldivik F.J., Lukin A.A., Kashulin N.A., Popova O.A., Reshetnikov Y.S. (1997) Heavy metal contamination in freshwater fish from the border region between Norway and Russia. Science of the Total Environment, 201:211-224
- Andrew A.S., Warren A.J., Barchowsky A., Temple K.A., Klei L., Soucy N.V., O'Hara K.A., Hamilton J.W. (2003) Genomic and proteomic profiling of responses to toxic metals in human lung cells. Environmental Health Perspectives, 111:825–838
- APHA (American Public Health Association, Standard methods for the examination of water and waste water) (1981) 14th Edition, APHA, Washington, D. C., U.S.A., p 73
- Arain M.B., Kazi T.G., Jamali M.K., Jalbani N., Afridi H.I., Shah A. (2008) Total dissolved and bioavailable elements in water and sediment samples and their accumulation in *Oreochromis mossambicus* of polluted Manchar Lake. Chemosphere, 70:1845-1856
- Arulkumar A., Paramasivam S., Rajaram R. (2017) Toxic heavy metals in commercially important food fishes collected from Palk Bay, Southeastern India. Marine Pollution Bulletin, 119:454–459
- Ashraf W. (2005) Accumulation in kidney and heart tissues of *Epinephelus Microdon* fish from the Arabian Gulf, Environmental Monitoring and Assessment, 101: 311–316
- Asuquo F.E., Ewa-Obobo I., Asuquo E.F., Udo P.J. (2004) Fish species used as biomarker for heavy metal and hydrocarbon contamination for Cross River, Nigeria. Environmentalist, 2: 29–37
- Atchison G.J., Henry M.G., Sandheinrich M.B. (1987) Effects of Metals on Fish Behavior - a Review. Environmental Biology of Fishes, 18 (1):11-25
- Atomic Absorption Spectrometer. User's Guide. HGA Graphite Furnace and Burner System.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry Division of Toxicology and Human Health Sciences) (2003) Toxicological Profile for Cadmium. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Diseases Control, Atlanta, GA

- Authman M.N.M., Zaki M.S., Khallaf E.A., Abbas H.H. (2015) Use of fish as bio-indicator of the effects of heavy metals pollution. *Journal of Aquaculture Research & Development*, 6:4
- Ayas Z., Kolankaya D. (1996) Accumulation of some heavy metals in various environments and organisms at Goksu Delta, Turkiye, 1991-1993. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 56 (1):65-72
- Bachouche S., Houma F., Gomiero F., Rabah B. (2017) Distribution and environmental risk assessment of heavy metal in surface sediments and red mullet (*Mullus barbatus*) from Algiers and BouIsmaïl Bay (Algeria). *Environmental Modeling & Assessment*, 22:473–490
- Bachtiar T., Coakley J.P., Risk M.J. (1996) Tracing sewage-contaminated sediments in Hamilton Harbour using selected geochemical indicators. *Science of the Total Environment*, 179:3–16
- Bagenal T., Tesh R. (1978) Age and Growth. In: Bagenal, T. (eds), *Methods for Assessment of Fish Production in Fresh Water*. IBP Handbook No. 3, second ed. Blackwell Scientific, Oxford, p101-136
- Banci L., Bertini I., Ciofi-Baffoni S., Kozyreva T., Zovo K., Palumaa P. (2010) Affinity gradients drive copper to cellular destinations. *Nature*, 465:645–650
- Barone G., Dambrosio A., Storelli A., Garofalo R., Busco V.P., Storelli M.M. (2018) Estimated dietary intake of trace metals from Swordfish consumption: a human health problem. *Toxics*, 6 (22), doi:10.3390/toxics6020022
- Barron M.G. (2002) Bioaccumulation and Bioconcentration in Aquatic Organisms. In: Hoffman D.J., Rattner B.A., Allen Burton Jr G. (eds.) *Handbook of Ecotoxicology*, p 881, 885, 898
- Bat L., Oztekin H.C., Ustun F. (2015) Heavy metal levels in four commercial fishes caught in Sinop Coasts of the Black Sea, Turkey. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 15: 393-399
- Batvari B.P., Karmala D.S., Shanthi K., Krishnamoorthy R., Lee K.G., Jayaprakash M. (2008) Heavy metals in two fish species (*Carangoidel malabaricus* and *Belone stronglurus*) from Pulicat lake, North of Chennai, southeast India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 79:1800-1509
- Bauchot M.L., Hureau J.C. (1986) Sparidae. In: Whitehead P.J.P., Bauchot M.L., Hureau J.C., Nielsen J., Tortonese E. (eds.) *Fishes of the north-eastern Atlantic and the Mediterranean*. Volume 2. UNESCO, Paris, p 883-907
- Bauchot, M.L. (1987) Poissons osseux. p. 891-1421. In: Fischer W., Bauchot M.L., Schneider M. (eds.) *Fiches FAO d'identification pour les besoins de la pêche*. (rev. 1). Méditerranée et mer Noire. Zone de pêche 37. Vol. II. Commission des Communautés Européennes and FAO, Rome
- Bellasoued K., Hamza A., Van Pelt J., Elfeki A. (2013) Seasonal variation of *Sarpa salpa* fish toxicity, as related to phytoplankton consumption, accumulation of heavy metals, lipids peroxidation level in fish tissues and toxicity upon mice. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185:1137–1150
- Ben-Tuvia A. (1990) Mullidae. In: Quero J. C., Hureau J. C., Karrer C., Post A., Saldanha L. (eds), *Check-list of the fishes of the eastern tropical Atlantic (CLOFETA)*, UNESCO, Paris, p 827-829
- Bervoets L., Blust R. (2003) Metal concentrations in water, sediment and gudgeon (*Gobio gobio*) from a pollution gradient: relationship with fish condition factor. *Environmental Pollution*, 126:9-19

- Bervoets, L., Lodts, M., Van Campenhout, K., Blust, R. (2002) Heavy metals as a threat for restored fish populations in a lowland river. In: Collares-Pereira, M.J., Cowx, I.G., Coelho, M.M. (eds.), *Conservation of Freshwater Fishes: Options for the Future*. Blackwell Science, Berlin, p 250–261
- Beyersmann D., Haase H. (2001) Functions of zinc in signaling, proliferation and differentiation of mammalian cells. *Biometals*, 14:331–341
- Bianchini M.L., Rangone S. (2011) Establishing length-at-age references in the red mullet, *Mullus barbatus* L. 1758 (Pisces, Mullidae), a case study for growth assessments in the Mediterranean Geographical Sub-Areas (GSA). *Mediterranean Marine Science*, 12 (2):316-332
- Biswas S., Krishna Prabhu R., Jahir Hussain K., Selvanayam M., Kanta Satpathy K. (2012) Heavy metals concentration in edible fishes from coastal region of Kalpakkam, southeastern part of India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184 (8):5097-104
- Black K.D. (2001) *Environmental impacts of aquaculture*. Sheffield Academic, Sheffield, p 214
- Bobori D.C., Economidis P.S. (2008) The effect of size, sex and season on the accumulation of heavy metals in perch (*perca fluviatilis* L., pisces: Cyprinidae) in lake Koronia (Macedonia, Greece). *Toxicological & Environmental Chemistry*, 57:103-121
- Bolger, T., Connolly P.L. (1989) The selection of suitable indexes for the measurement and analysis of fish condition. *Journal of Fish Biology*, 34:171–182
- Bonsignore M., Salvagio Manta D., Al-Tayeb Sharif E.A., D'Agostino F., Traina A., Quinci E.A., Giaramita A., Monastero G., Benothman M., Sprovieri M. (2018) *Marine Pollution Bulletin*, 128:340–352
- Borgmann U. (1983) Metal speciation and toxicity of free metal ions to aquatic biota. In: Nriagu J.O. (eds.) *Aquatic Toxicology*, John Wiley & Sons, New York, p. 47-72
- Brazova T., Torres J., Eira C., Hanzelova V., Miklisova D., Salamun P. (2012) Perch and Its Parasites as Heavy Metal Biomonitor in a Freshwater Environment: The Case Study of the Ruzín Water Reservoir, Slovakia, *Sensors*, 12:3068-3081, doi:10.3390/s120303068
- Brett J.R. (1964) The respiratory metabolism and swimming performance of young sockeye salmon. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 21:1183-1226
- Bryan G.W. (1979) Bioaccumulation of marine pollutants. *Philosophical Transactions of the Royal Society Biological Sciences*, 286:483–505
- Bubb J.M., Lester J.N. (1991) *The Impact of Heavy-Metals on Lowland Rivers and the Implications for Man and the Environment*. Science of the Total Environment, 100:207-233
- Buccolieri A., Buccolieri G., Cardellicchio N. Dell' Atti A., Di Leo A., Maci A. (2006) Heavy metals in marine sediments of Taranto Gulf (Ionian Sea, Southern Italy). *Marine Chemistry*, 99 (1-4):227-235
- Burger J. (2008) Assessment and management of risk to wildlife from cadmium. *Science of the Total Environment*, 389:37-45
- Burger J., Diaz-Barriga F., Marafanta E., Pounds J., Robson M. (2003a) Methodologies to examine the importance of host factors in bioavailability of metals. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 56:20–31

- Burgess M.R., Scott, K.J. (1992) The significance of in-place contaminated sediments on the water column: processes and effects. In: Burton G.A., Lewis Jr. Ed Publishers Inc (eds.) Sediment Toxicity Assessment, Michigan, p 129
- Burridge L.E., Doe K., Haya K., Jackman P.M., Lindsoy G., Zitko V. (1999) Chemical analyses and toxicity tests on sediments under Salmon Net Pens in the Bay of Fundy. Canadian Technical Report of Fisheries and Aquatic Sciences, 2291, p39
- Bustamante P., Bocher P., Cherel Y., Miramand P., Caurant F. (2003) Distribution of trace elements in the tissues of benthic and pelagic fish from the Kerguelen Islands. The Science of the Total Environment, 313: 25–39
- Calza C., Anjos M.J., Castro C.R.F., Barroso R.C., Araujo F.G., Lopes R.T. (2004). Evaluation of heavy metals levels in the Paraíba do Sul River by SRTXRF in muscle, gonads and gills of *Geophagus brasiliensis*. Radiation Physics and Chemistry, 71: 787–788
- Cammilleri G., Vazzana M., Arizza V., Giunta F., Vella A., Lo Dico G., Giaccone V., Giofre S.V., Giangrosso G., Cicero N., Ferrantelli V. (2018) Mercury in fish products: what's the best for consumers between bluefin tuna and yellowfin tuna? Natural Product Research, 32 (4):457-462
- Campbell K.R. (1994) Concentrations of heavy-metals associated with urban runoff in fish living in stormwater treatment ponds. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 27: 352–356
- Campbell P.G.C., Tessier A. (1991) Biological availability of metals in sediments: analytical approaches. In: Heavy Metals in the Environment. Vernet J.P. (eds), Elsevier Science Publishers
- 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
- Cantwell M.G., Burgess R.M., Kester D.R. (2002) Release and phase partitioning of metals from anoxic estuarine sediments during periods of simulated resuspension. Environmental Science and Technology, 36:5328–34
- Caragitsou E., Papaconstantinou C. (1985) Feeding habits of red pandora (*Pagellus erythrinus*) in the Saronikos Gulf. Thalassographica, 8:19-32
- Caragitsou E., Papaconstantinou C. (1988) Feeding habits of Red Pandora (*Pagellus erythrinus*) off the western coast of Greece. Journal of Applied Ichthyology, 4:14-22
- Cardinal M., Cornet J., Donnay-Moreno C., Gouygou J.P., Berge J.P., Rocha E., Soares S., Escorcio C., Borges P., Valente L.M.P. (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
- Castritsi-Catharios J., Neofitou N., Vorlou A.A. (2015) Comparison of heavy metal concentrations in fish samples from three fish farms (Eastern Mediterranean) utilizing antifouling paints. Toxicological & Environmental Chemistry, 97 (1): 116-123
- Castro-Gonzalez M.I., Mendez-Armenta M. (2008) Heavy metals: Implications associated to fish consumption. Environmental Toxicology and Pharmacology, 26:263-271
- Catsiki V.A., Katsilieri Ch., Gialamas V. (1994) Chromium distribution in receiving tannery wastes island, benthic species from a gulf (Gulf of Geras – Lesbos Greece). The Science of the Total Environment, 145:173-185

- Catsiki V.A., Strogyloudi E. (1999) Survey of metal levels in common fish species from Greek waters. *Science of the Total Environment*, 238:387-400
- Chatzinikolaou E., Mandalakis M., Damianidis P., Dailianis T., Gambineri S., Rossano C., Scapini F., Carucci A., Arvanitidis C. (2018) Spatio-temporal benthic biodiversity patterns and pollution pressure in three Mediterranean touristic ports. *Science of the Total Environment*, 624:648–660
- 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 (2–3):1082–1091
- Cicek E. (2015) Age, growth and mortality parameters of *Mullus barbatus* Linnaeus, 1758 (Perciformes: Mullidae) in Iskenderun Bay, northeastern Mediterranean. *Iranian Journal of Ichthyology*, 2 (4):262–269
- Cicek E., Avsar D., Yeldan H., Manasirli M. (2008) Heavy metal concentrations in fish (*Mullus barbatus*, *Pagellus erythrinus* and *Saurida undosquamis*) from Iskenderun Bay, Turkey. *Fresenius Environmental Bulletin*, 17 (9a):1251-1256
- Cogun H.Y., Yuzeroglu T.A., Firat O., Gok G., Kargin F. (2006) metal concentrations in fish species from the northeast mediterranean sea. *Environmental monitoring and assessment*, 121:431-438
- Conell D.W., Miller G.J. (1986) *Chemistry and Ecotoxicology of pollution*, pp444
- Constanzo S.D., Donohue M.J., Dennison W.C., Loneragan N.R., Thomas M. (2001) A new approach for detecting and mapping sewage impacts. *Marine Pollution Bulletin*, 42:149–156
- 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
- Cresser M.S. (1994) *Flame Atomic Spectrometry in Environmental Analysis*, The Royal Society of Chemistry, pp1-2
- Currel G. (2000). *Analytical Instrumentation Performance Characteristics and Quality*, John Wiley and Sons (eds.), New York
- Dallinger R., Kautzky H. (1985) The importance of contaminated food for the uptake of heavy metals by Rainbow trout (*Salmo gairdneri*) - a field study. *Oecologia*, 67:82-89
- Dallinger R., Prosi F., Segner H., Back H. (1987) Contaminated Food and Uptake of Heavy-Metals by Fish - a Review and a Proposal for Further Research. *Oecologia*, 73:91-98
- Dalman O., Demirak A., Balci A. (2006) Determination of heavy metals (Cd, Pb) and trace elements (Cu, Zn) in sediments and fish of the Southeastern Aegean Sea (Turkey) by atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry*, 95:157-162
- Dara S.S. (1995) *Environmental chemistry and pollution control*. New Delhi: S. Chand and Company Ltd, pp 100-102
- Dassenakis M., Scoullos M., Gaitis A. (1997) Trace metals transport and behaviour in the Mediterranean estuary of Acheloos river. *Marine Pollution Bulletin*, 34 (2):103-111
- De Gregori I., Pinochet H., Gras N., Mufioz L. (1996). Variability of cadmium, copper and zinc levels in molluscs and associated sediments from Chile. *Environmental Pollution*, 92 (3):359–368

- Dean R.J., Shimmield T.M., Black K.D. (2007) Copper, zinc and cadmium in marine cage fish farm sediments: an extensive survey. *Environmental Pollution*, 145:84–95
- Deforest D.K., Meyer J.S. (2015) Critical Review: toxicity of dietborne metals to aquatic organisms. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45: 1176–1241.
- Doong R., Lee S., Lee C., Sun Y., Wu S. (2008) Characterization and composition of heavy metals and persistent organic pollutants in water and estuarine sediments from Gao-ping River, Taiwan. *Marine Pollution Bulletin*, 57 (6-12):846-857
- Douben P.E. (1989) Lead and cadmium in stone loach (*Noemacheilus barbatulus* L.) from three rivers in Derbyshire. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 18:35–58
- Dural M., Genc E., Yemenicioglu S., Sangun M.K. (2010) Accumulation of Some Heavy Metals Seasonally in *Hysterothylacium aduncum* (Nematoda) and Its Host Red Sea Bream, *Pagellus erythrinus* (Sparidae) from Gulf of Iskenderun (North-Eastern Mediterranean). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 84 (1):125-131, doi:DOI 10.1007/s00128-009-9904-4
- Dural M., Goksu M.Z.I., Ozak A.A. (2007) Investigation of heavymetal levels in economically important fish species captured from the Tuzla lagoon. *Food Chemistry*. 102:415–421
- Duran A., Tuzen M., Soylak M. (2014) Assessment of trace metal concentrations in muscle tissue of certain commercially available fish species from Kayseri, Turkey, *Environmental Monitoring and Assessment*, 186:4619–4628
- Durmus M., Kosker A.R., Ozogul Y., Aydin M., UCar Y., Ayas D., Ozogul F. (2018) The effects of sex and season on the metal levels and proximate composition of red mullet (*Mullus barbatus* Linnaeus 1758) caught from the Middle Black Sea. *Human and Ecological Risk Assessment*, (3):731-742
- Eastwood S., Couture P. (2002) Seasonal variations in condition and liver metal concentrations of yellow perch (*Perca flavescens*) from a metal-contaminated environment. *Aquatic Toxicology*, 58:43–56
- Ebdon L., Evans E.H., Fisher A., Hill S.J. (1998) *An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry*, John Wiley & Sons, Ltd (UK), p 17-18
- Ebrahimi M, Taherianfard M (2010) Pathological and hormonal changes in freshwater fishes due to exposure to heavy metals pollutants. *Water, Air and Soil Pollution*, 217 (1):47–55
- EC (2006) European Union Commission regulation (1831/2003), maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. *Official Journal of the European Union*, 50:5–14
- Eggleton J., Thomas K.V. (2004) A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment International*, 30:973-980
- Emsley J. (2001) Chromium. In *Nature's Building Blocks: An A–Z Guide to the Elements*. Oxford: Oxford University Press, pp495-498
- Erdogrul O., Erbilir F (2007) Heavy metal and trace elements in various fish samples from Sir Dam Lake, Kahramanmaraş, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 130:373-379

- Ersoy B., Celik M. (2010) The essential and toxic elements in tissues of six commercial demersal fish from Eastern Mediterranean Sea. *Food and Chemical Toxicology*, 48:1377–1382
- FAO (Fisheries and Aquaculture department) (2008) (10/2008) Council of the European Union. 2006. Official Journal of the European Union. Council Regulation (EC), 1967/2006, L 409/11: 30
- FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations) (2010) The State of World Fisheries and Aquaculture. Rome: Fisheries and Aquaculture Department
- FAO (Food and Agriculture Organization) (1983) Compilation of legal limit's for hazardous substances in fish and fishery products. FAO Fishery Circular No. 463, pp 5-100
- Farkas A., Salanki J., Specziar A. (2003) Relation between growth and the heavy metal concentration in organs of bream *Abramis brama* L. populating Lake Balaton. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 43:236–243
- Farkas A., Salanki J., Specziar A., Varanka A. (2001) Metal pollution as health indicator of lake ecosystems. *International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health*, 14 (2):163-170
- Farmaki E.G., Thomaidis N.S., Pasias I.N., Baulard C., Papaharisis L., Efstathiou C.E. (2014) Environmental impact of intensive aquaculture: Investigation on the accumulation of metals and nutrients in marine sediments of Greece. *Science of the Total Environment*, 485–486:554–562
- Fausch K.D., Lyons J., Karr J.R., Angermeier P.L. (1990) Fish communities as indicators of environmental degradation. *American Fishing Symposium*, 8:123
- Filipovic Marijic V., Raspor B. (2003) Metal exposure assessment in native fish, *Mullus barbatus* L., from the Eastern Adriatic Sea. *Toxicology Letters*, 168:292–301
- Forstner U., Whitman G.T.W. (1983) Metal pollution in the Aquatic Environment, 2nd Edition, Springer – Verlag, Berlin
- Foster E.P., Drake D.L., Di Domenico G. (2000) Seasonal changes and tissue distribution of mercury in largemouth bass (*Micropterus salmoides*) from Drena Reservoir, Oregon. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 38:78–82
- Friligos N., Moriki A., Sklivagou E., Krasakopoulou E., Hatzianestis I. (1998) Geochemical characteristics of the surficial sediments of the Aegean Sea. 35th CIESM Congress Proceedings, Dubrovnik (Croatie), 35 (1):260-261
- 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 and Contaminants: Part B: Surveillance*, 5 (1):75-81
- Galitsopoulou A., Georgantelis D., Kontominas M.G. (2009) Cadmium content in fresh and canned squid (*Loligo opalescens*) from the Pacific coastal waters of California (USA). *Food Additives and Contaminants: Part B: Surveillance*, 1:38–43
- Garett R. G. (2000) Natural sources of metals to the environment. *Human Ecological Risk Assessment*, 6 (6):945-963
- Gaspic Z.K., Zvonaric T., Vrgoc N., Odzak N., Baric A. (2002) Cadmium and lead in selected tissues of two commercially important fish species from the Adriatic Sea. *Water Research*, 36 (20):5023-5028

- Ghedira J., Jebali J., Bouraoui Z., Banni M., Guerbej H., Boussetta H. (2008) Metallothionein and metal levels in liver, gills and kidney of *Sparus aurata* exposed to sublethal doses of cadmium and copper. *Fish Physiology and Biochemistry*, 36:101–107
- Giguere A., Campbell P.G.C., Hare L., McDonald D.G., Rasmussen J.B. (2004) Influence of lake chemistry and fish age on cadmium, copper, and zinc concentrations in various organs of indigenous yellow perch (*Perca flavescens*). *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 61 (9):1702–1716
- Golani D., Öztürk B., Başusta N. (2006) Fishes of the Eastern Mediterranean, Turkish Marine Foundation, TUDAV, p 24
- Goman M.N.E., Abou – Arab A.A.K., Badawy A., Naguib K. (1995) Distribution pattern of some heavy metals in Egyptian fish organs. *Food chemistry*, 53:385–389
- Greig H.S., Niyogi D.K., Hogsden K.L., Jellyman P.G., Harding J.S. (2010) Heavy metals: confounding factors in the response of New Zealand freshwater fish assemblages to natural and anthropogenic acidity. *Science of the Total Environment*, 408:3240–3250
- Grimanis A.P. (1989) Neutron activation analysis of arsenic in Greek environment. *Transaction of American Nuclear Society*, 60:237–238
- Grosell M. (2012) Copper. In: Wood CM, Farrell AP, Brauner CJ (eds) *Fish Physiology, Homeostasis and Toxicology of Essential Metals: Volume 31A*, Academic Press, Elsevier Inc, p 94–95
- Gruszecka-Kosowska A., Baran A., Jasiewicz C. (2018) Content and health risk assessment of selected elements in commercially available fish and fish products. *Human and Ecological Risk Assessment*, <https://doi.org/10.1080/10807039.2017.1419817>
- Hahladakis J., Smaragdaki E., Vasilaki G., Gidaracos E. (2013) Use of Sediment Quality Guidelines and pollution indicators for the assessment of heavy metal and PAH contamination in Greek surficial sea and lake sediments. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185:2843–2853
- Hamida S., Ouabdesslam L., Ladjel A.F., Escudero M., Anzano J. (2018) Determination of Cadmium, Copper, Lead, and Zinc in Pilchard Sardines from the Bay of Boumerdis by Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical Letters*, <https://doi.org/10.1080/00032719.2018.1434537>
- Has-Schön E., Bogut I., Strelec I. (2006) Heavy metal profile in five fish species included in human diet, domiciled in the end flow of river Neretva (Croatia). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 50:545–551
- Health and Food Survey (2006) Special Eurobarometer 246 / Wave 64.3 – TNS Opinion & Social, p 14
- Heidinger, S.D., Crawford, S.D. (1977) Effects of temperature and feeding rate on the liver-somatic index of the largemouth bass, *Micropterus salmoides*. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, 34:633–638
- Henry F., Amara R., Courcot L., Lacouture D., Bertho M. L. (2004) Heavy metals in four fish species from the French coast of the Eastern English Channel and Southern Bight of the North Sea. *Environmental International*, 30:675–683
- Hodson P.V. (1988) The effect of metabolism on uptake, disposition and toxicity in fish. *Aquatic Toxicology*, 11:3–18

- Hogstrand C. (2012) Zinc. In: Wood CM, Farell AP, Brauner CJ (eds) Fish Physiology, Homeostasis and Toxicology of Essential Metals: Volume 31A, Academic Press, Elsevier Inc, pp 149, 157-158, 162, 184
- Hornung H., Ramelow G.J. (1987) Distribution of Cd, Cr, Cu and Zn in eastern Mediterranean fishes. *Marine Pollution Bulletin*, 18 (1):45-49
- Houston M.C. (2007) The role of mercury and cadmium heavy metals in vascular disease, hypertension, coronary heart disease, and myocardial infarction. *Alternative Therapies on Health and Medicine*, 13:128-133
- Hu B., Li S., Xiang G., He M., Jiang Z. (2007) Recent Progress in Electrothermal Vaporization-Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Applied Spectroscopy Reviews, 42 (2):204
- Hughes, R.M., Dunham, S., Maas-Hebner, K.G., Yeakley, J.A., Schreck, C., Harte, M., Molina, N., Shock, C.C., Kaczynski, V.W., Schaeffer, J., (2014) A review of urban water body challenges and approaches: (1) Rehabilitation and remediation. *Fisheries* 3:18-29
- Hureau J.C. (1986) Mullidae. In: Fishes of the north-eastern Atlantic and the Mediterranean, P. J. P. Whitehead M.-L. Bauchot J.-C. Hureau, J. Nielsen & E. Tortonese (eds), Vol. 2., UNESCO, Paris, p 877-882
- Idris A.M., Eltayeb M.A.H., Potgieter-Vemaak S.S., Van Grieken R., Potgieter J.H. (2007) Assessment of heavy metals pollution in Sudanese harbours along the Red Sea Coast. *Microchemical Journal*, 87:104-112
- International Cadmium Association - ICA (2000) Cadmium Products, The Issues and Answers. <http://www.cadmium.org/environmental.html>
- International Game Fish Association - IGFA (2001) Database of IGFA angling records until 2001. IGFA, Fort Lauderdale, USA
- Jara-Marini M.E., Soto-Jiménez M.F., Páez - Osuna F. (2009) Trophic relationships and transference of cadmium, copper, lead and zinc in a subtropical coastal lagoon food web from SE Gulf of California. *Chemosphere*, 77:1366-1373
- Jaric I., Visnjic-Jeftic Z., Cvijanovic G., Gacic Z., Jovanovic L., Skoric S. and Lenhardt M. (2011) Determination of differential heavy metal and trace element accumulation in liver, gills, intestine and muscle of sterlet (*Acipenser ruthenus*) from the Danube River in Serbia by ICP-OES. *Microchemical Journal*, 98 (1):77-81, doi:DOI 10.1016/j.microc.2010.11.008
- JECFA (Joint Expert Committee on Food Additives) (2006). JECFA, Evaluations Cadmium. TRS 930-JECFA 64/26, <http://www.inchem.org/pages/jecfa.html>
- Jezierska B., Lugowska K., Witeska M. (2009) The effects of heavy metals on embryonic development of fish (a review). *Fish Physiology and Biochemistry*, 35:625-640
- Jezierska B., Witeska M. (2001) Metal toxicity to fish. University of Podlasie, Monografie, nr 42
- Jezierska B., Witeska M. (2006) The metal uptake and accumulation in fish living in polluted waters. In: Twardowska I. *et al.* (eds.), Soil and Water Pollution Monitoring, Protection and Remediation, pp3-23
- Jiang Z., Xu N., Liu B., Zhou L., Wang J., Wang C., Dai B., Xiong W. (2018) Metal concentrations and risk assessment in water, sediment and economic fish species with various habitat preferences and trophic guilds from Lake Caizi, Southeast China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 157:1-8

- Jitar O., Teodosiu C., Oros A., Plavan G., Nicoara M. (2015) Bioaccumulation of heavy metals in marine organisms from the Romanian sector of the Black Sea. *New Biotechnology*, 32 (3):369-378
- Johnson M. G. (1987) Trace element loadings of sediments of fourteen Ontario lakes and correlations with concentrations in fish. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 44:3-13
- Jonsson A. (2000) The trace metals - Use, emissions and sediment load of urban heavy metals. Department of Water Environmental Studies, Linköping University, pp 17
- Kabata - Pendias A., Bruemmer G.H. (1991) Ecological consequences of As, Cd, Hg and Pb enrichment in European soils. In: "Global Perspectives on Lead, Mercury and Cadmium Cycling in the Environment", In: T.C. Hutchinson, C.A. Gordon and K.M. Meema (eds), Scope, Wiley Eastern, p 107-114
- Kalantzi I., Shimmield T.M., Pergantis S.A., Papageorgiou N., Black K.D., Karakassis I. (2013) Heavy metals, trace elements and sediment geochemistry at four Mediterranean fish farms. *Science of the Total Environment*, 444:128–137
- Kalay M., Canli Ay.M. (1999) Heavy Metal Concentrations in Fish Tissues from the Northeast Mediterranean Sea. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 63:673-681
- Kaler S.G. (1998) Metabolic and molecular bases of Menkes disease and occipital horn syndrome. *Pediatric and Developmental Pathology*, 1:85–98
- Kamunde C., Grosell M., Higgs D., Wood C.M. (2002b) Copper metabolism in actively growing rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): interactions between dietary and water- borne copper uptake. *Journal of Experimental Biology*, 205:279–290
- Karadede H., Unlu E. (2000) Concentrations of some heavy metals in water, sediment and fish species from the Ataturk Dam Lake (Euphrates), Turkey. *Chemosphere*, 41:1371-1376
- Karakassis I., Eleftheriou A. (1997) The continental shelf of Crete: structure of macrobenthic communities. *Marine Ecology Progress Series*, 160:185–196
- Kargin F. (1996) Seasonal changes in levels of heavy metals in tissues of *Mullus barbatus* and *Sparus aurata* collected from Iskenderun Gulf (Turkey). *Water Air Soil Pollution*, 90:557–562
- Kargin F. (1998) Metal concentrations in tissues of freshwater fish *Capoeta barroisi* from the Seyhan river (Turkey). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 60:822–828
- Kargin F., Donmez A. Cogun H.Y. (2001) Distribution of Heavy Metals in Different Tissues of the Shrimp *Penaeus semileulatus* and *Metapenaeus monoeerus* from the Iskenderun Gulf, Turkey: Seasonal Variations. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 66:102-109
- Kaya G., Turkoglu S. (2017) Analysis of certain fatty acids and toxic metal bioaccumulation in various tissues of three fish species that are consumed by Turkish people. *Environmental Science and Pollution Research*, 24:9495–9505
- Kenkel J. (2003) Analytical chemistry for technicians 3 edition CRC Press LLC, pp260-261
- Kersten M., Forstner U. (1991) Geochemical characterization of the potential trace-metal mobility in cohesive sediments. *Geo – Marine Letters*, 11: 184-187
- Keshavarzi B., Hassanaghaei M., Moore F., Mehr M.R., Soltanian S., Lahijanzadeh A.R., Sorooshian A. (2018) Heavy metal contamination and health risk

- assessment in three commercial fish species in the Persian Gulf. *Marine Pollution Bulletin*, 129:245–252
- Keskin Y., Baskaya R., Ozyaral O., Yurdun T., Luleci N.E., Hayran O. (2007) Cadmium, lead, mercury and copper in fish from the Marmara Sea, Turkey. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 78:258–261
- Khallaf E.A., Authman M.M.N., Alne-na-ei A.A. (2018) Contamination and ecological hazard assessment of heavy metals in freshwater sediments and *Oreochromis niloticus* (Linnaeus, 1758) fish muscles in a Nile River Canal in Egypt. *Environmental Science and Pollution Research*, <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1521-5>
- Kirby J., Maher W., Krikowa F. (2001) Selenium, cadmium, copper, and zinc concentrations in sediments and mullet (*Mugil cephalus*) from the southern basin of Lake Macquarie, NSW, Australia. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 40: 246–256
- Kljaković Gaspić, Z., Znovarić T., Vrgoc N., Odzak N., Baric A. (2002) Cadmium and lead in selected tissues of two commercially important fish species from the Adriatic Sea. *Water Research*, 36:5023–5028
- Knoll J., Fromm P.O. (1960) Accumulation and elimination of hexavalent chromium in rainbow trout. *Physiological Zoology*, 33:1–8
- Komarnicki G.J.K. (2000) Tissue, sex and age specie accumulation of heavy metals (Zn, Cu, Pb, Cd) by populations of the mole (*Talpa europaea* L.) in a central urban area. *Chemosphere*, 41: 1593-1602
- Korkmaz C., Ay O., Çolakfakioglu C., Cicik B., Erdem C. (2017) Heavy metal levels in muscle tissues of *Solea solea*, *Mullus barbatus*, and *Sardina pilchardus* marketed for consumption in Mersin, Turkey. *Water Air Soil Pollution*: 228: 315
- Kormas K., Karayanni H., Christaki U., Giannakourou A., Assimakopoulou G., Gotsis-Skretas O. (2014) Microbial food web structure and its impact on primary production in a meso-oligotrophic coastal area (Pagasitikos Gulf, Aegean Sea).
- Kucuksezgin F., Uluturhan E., Kontas A., Altay O. (2002) Trace metal concentrations in edible fishes from Izmir Bay, Eastern Aegean. *Marine Pollution Bulletin*, 44:827–32
- Kuehner E.C., Alvarez R., Paulsen P.J., Murphy T.J. (1972) *Analytical Chemistry*, 44:2051
- Kularatne R.K.A., Harris J.M., Vinobaba P., Kankanamge C.E. (2017) Bio-transfer factors and temporal variation of heavy metals in different sexes of three species of edible brackish water fish. *Environmental Science and Pollution Research*, 24:18680–18690
- Kuzmina V.V., Ushakova N.V. (2007) Process of exotrophy in fish. Effect of heavy metals - Zn and Cu. *Journal of Evolutionary Biochemistry and Physiology*, 44 (4):430–439
- Laboratory Network of the Environmental Quality monitoring of the Hellenic Seas, (2006) Environmental Quality Monitoring Program of the Hellenic Seas. In: Scoullou M. (eds), Final Technical Report. Athens
- Lajunen L.H.J., Peramaki P. (2004) *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*, 2nd Ed, UK, The Royal Society of Chemistry, pp 152-153
- Lang C., Lang-Dobler B. (1979) The chemical environment of tubificid and lumbriculid worms according to the pollution level of the sediment. *Hydrobiologia*, 65 (3):273-282

- Langston W.J., Spence S.K. (1995) Biological factors involved in metal concentrations observed in aquatic organisms. In: Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems. Wiley and Sons (eds.), New York
- Larsen B.K., Perkins Jr E.J. (2001) Target organ toxicity in the kidney. In: Schlenk D., Benson W.H (eds) Target organ toxicity in marine and freshwater teleosts: Organs, Taylor & Francis, CRC Press, p 126
- Le Croizier G., Lacroix C., Artigaud S., Le Floch S., Raffray J., Penicaud V., Coquille V., Autier J., Rouget M.L., Le Bayon N., Lae R., De Morais L.T. (2018) Significance of metallothioneins in differential cadmium accumulation kinetics between two marine fish species. *Environmental Pollution*, 236:462-476
- Lee G.F. (1975) Role of hydroxous metal oxides in the transport of heavy metals in the environment. In: Heavy metals in the aquatic environment. Krenkel P.A. (eds.), Oxford
- Lee V., Olsen S. (1985) Eutrophication and management initiatives for the control of nutrients input to Rhode Island coastal lagoons. *Estuaries*, 8:191–202
- Legret M., Pagotto C. (2006) Heavy metal deposition and soil pollution along two major rural highways. *Environmental Technology*, 27:247–254.
- Lionetto M.G., Giordano M.E., Caricato R., Pascariello L., Marinosci L., Schettino T. (2001) Biomonitoring of heavy metal contamination along the Salento coast (Italy) by metallothionein evaluation in *Mytilus galloprovincialis* and *Mullus barbatus*. *Aquatic conservation: Marine and Freshwater ecosystems*, 11:305-210
- Loutfy N., Fuerhacker M., Tundo P., Raccanelli S., Eldien A.G., Ahmed M.T. (2006) Dietary intake of dioxins and dioxin-like PCBs, due to the consumption of dairy products, fish/seafood and meat from Ismailia city, Egypt. *Science of the Total Environment*, 370:1–8
- Lrolet J., Gil de Sola L., Souplet A., Galzin R. (2002) Effects of large-scale habitat variability on condition of demersal exploited fish in the north-western Mediterranean. *ICES Journal of Marine Science*, 59:1215–1227
- Łuczyńska J., Brucka-Jastrzębska E. (2006) Determination of heavy metals in the muscles of some fish species from lakes of the North-Eastern Poland. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 15/56 (2):141–146
- Łuczyńska J., Paszczyk B., Łuczyński M.J. (2018) Fish as a bioindicator of heavy metals pollution in aquatic ecosystem of Pluszne Lake, Poland, and risk assessment for consumer's health. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 153:60–67
- Lutsenko S., Barnes N.L., Bartee M.Y., Dmitriev O.Y. (2007) Function and regulation of human copper-transporting ATPases. *Physiological Reviews*, 87:1011–1046
- Macek K.J., Petrocelli S.R., Sleight B.R.III. (1979) Consideration in assessing the potential for, and significance of, biomagnification of chemical residues in aquatic food chains. In: L.L. Marking and Kimerle (eds.). *Aquatic Toxicology*, ASTM STP 667. American Society of Testing and Materials, p 251-268
- Machias A., Labropoulou M. (2002) Intra-specific Variation in Resource Use by Red Mullet, *Mullus barbatus*. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 55:565–578
- Mackintosh T.J., Davis J. A., Thompson R.M. (2016) Tracing metals through urban wetland food webs. *Ecological Engineering*, 94: 200–213
- Marcovecchio J., Botte S., Severini M.F., Delucchi F. (2010) Geochemical control of heavy metal concentrations and distribution within Bahia Blanca estuary (Argentina). *Aquatic Geochemistry*, 16 (2):251-266

- Marcovecchio J.E. (2004) The use of *Micropogonias furnieri* and *Mugil liza* as bioindicators of heavy metals pollution in La Plata river estuary, Argentina. *Science of the Total Environment*, 323:219-226
- Marcovecchio TD, Moreno VJ. (1993) Cadmium, zinc and total mercury levels in the tissues of several fish species from La Plata river Estuary, Argentina. *Environmental Monitoring and Assessment*, 25:119-130
- Marti-Cid R., Llobet J.M., Castell V., Domingo J.L. (2008) Dietary intake of arsenic, cadmium, mercury, and lead by the population of Catalonia, Spain. *Biological Trace Element Research*, 125:120–132
- Mason C.F. (1991) *Biology of Freshwater Pollution*, 2nd edition, J. Wiley and Sons, New York
- Mauceri, A., Fossi M. C., Leonzio C., Ancora S., Minniti F., Maisano M., Lo Cascio P., Ferrando, S. and Fasulo S. (2005). Stress factors in the gills of *Liza aurata* (Perciformes, Mugilidae) living in polluted environments. *Italian Journal of Zoology*, 69 (72):285–292
- McCoy, C.P., Hara, T. M., Bennett, L.W., Boyle, C. R., Lynn, B.C. (1995) Liver and kidney concentrations of zinc, copper and cadmium in channel catfish (*Ictalurus punctatus*): variation due to size, season and health status. *Veterinary and Human Toxicology*, 37:11–15
- McGeer J., Niyogi S., Smith S.D. (2012) Cadmium. In: Wood CM, Farrell AP, Brauner CJ (eds) *Fish Physiology, Homeostasis and Toxicology of Non-Essential Metals: Volume 31B*. Academic Press, Elsevier Inc, p 126
- McGeer J.C., Brix K.V., Skeaff J.M., Deforest D.K., Brigham S.I., Adams W.J., Green A. (2003) Inverse relationship between bioconcentration factor and exposure concentration for metals: implications for hazard assessment of metals in the aquatic environment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22: 1017–1037
- McKim J.M., Lien G.J. (2001) Toxic responses of the skin. In: Schlenk D., Benson W.H (eds) *Target organ toxicity in marine and freshwater teleosts: Organs*, Taylor & Francis, CRC Press, p 158
- Mendil D., Unal O.F., Tuzen M., Soylak M. (2010) Determination of trace metals in different fish species and sediments from the River Yesilirmak in Tokat, Turkey. *Food and Chemical Toxicology*, 48 (5):1383–1392
- Merciai R., Guasch H., Kumar A., Sabater S., Garcia-Berthou E. (2014) Trace metal concentration and fish size: variation among fish species in a Mediterranean river. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 107:154–161
- 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
- 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
- Metin G., Ilkyaz A.T., Soykan O., Kinagigil H.T., (2011) Biological characteristics of the common pandora, *Pagellus erythrinus* (Linnaeus, 1758), in the central Aegean Sea. *Turkish Journal of Zoology*, 35 (3):307-315

- Mihelakakis A., Yoshimatsu T., Tsoikas C. (2001) Effect of feeding frequency on growth, feed efficiency, and body composition in young common pandora. *Aquaculture International*, 9: 197–204
- Miramand P., Lafaurie M., Fowler S.W., Lemaire P., Guary J.C., Bentley D. (1991) Reproductive cycle and heavy metals in the organs of red mullet, *Mullus barbatus* (L.), from the northwestern Mediterranean. *Science of the Total Environment*, 103:47–56
- Miri M., Akbari E., Amrane A., Jafari S.J., Eslami H., Hoseinzadeh E., Zarrabi M., Salimi J., Sayyad-Arbabi M., Taghavi M. (2017) Health risk assessment of heavy metal intake due to fish consumption in the Sistan region, Iran. *Environmental Monitoring and Assessment*, 189: 583
- Mitra B. (1986) Mercury in the ecosystem. Switzerland: Transtech. Publications, pp 377
- Mohanty D., Samanta L. (2016) Multivariate analysis of potential biomarkers of oxidative stress in *Notopterus notopterus* tissues from Mahanadi River as a function of concentration of heavy metals. *Chemosphere*, 155:28-38
- Mol S., Karakulak S.F., Ulusoy S. (2017) Assessment of Potential Health Risks of Heavy metals to the general public in Turkey via consumption of red mullet, whiting, turbot from the Southwest Black Sea. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 17:1135-1143
- Monikh F.A., Safahieh A., Savari A., Ronagh M.T., Doraghi A. (2013) The Relationship Between Heavy Metal (Cd, Co, Cu, Ni and Pb) Levels and the Size of Benthic, Benthopelagic and Pelagic Fish Species, Persian Gulf. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 90:691–696
- Monsefrad F., Imanpour Namin J., Heidary S. (2012) Concentration of heavy and toxic metals Cu, Zn, Cd, Pb and Hg in liver and muscles of *Rutilus frisii kutum* during spawning season with respect to growth parameters. *Iranian Journal of Fisheries Sciences*, 11 (4):825-839
- Muus B.J., J.G. Nielsen (1999) Sea fish. *Scandinavian Fishing Year Book*, Hedeusene, Denmark. pp340
- Mytilineou C., Politou C.Y., Papaconstantinou C., Kavadas S., D'Onghia G., Sion L. (2005) Deep-water fish fauna in the Eastern Ionian Sea. *Belgian Journal of Zoology*, 135 (2):229-233
- Mzimela H.M., Wepener V., Cyrus D.P. (2003) Seasonal variation of selected metals in sediments, water and tissues of the groovy mullet, *Liza dumerelii* (Mugilidae) from the Mhlathuze Estuary, South Africa. *Marine Pollution Bulletin*, 46:659-664
- Nabavi S.F., Nabavi S.M., Latifi A.M., Eslami S., Ebrahimzadeh M.A. (2012) Determination of Trace Elements Level of Pikeperch Collected from the Caspian Sea. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 88:401-405
- Naito W., Kamo M., Tsushima K., Iwasaki Y. (2010) Exposure and risk assessment of zinc in Japanese surface waters. *Science of the Total Environment*, 408:4271–4284
- Newman M.C., Mitz S.V. (1988) Size dependence of zinc elimination and uptake from water by mosquitofish *Gambusia affinis* (Baird and Girard). *Aquatic Toxicology*, 12:17–32
- Nikolaou M., Neofitou N., Skordas K., Castritsi – Catharios I., Tziantziou L. (2014) Fish farming and anti-fouling paints: a potential source of Cu and Zn in farmed fish. *Aquaculture Environment Interactions*, 5:163-171

- Nikolaou M., Neofitou N., Skordas K., Kosmidis D., Tziantziou L. (2014) Cu and Zn content in wild sea bream and sea bass from the Pagasitikos Gulf (Eastern Mediterranean). *HydroMedit* 2014, Volos, pp 151-154
- Nikolskii G.V. (1963) *The ecology of fishes*. Academic Press, London & New York, pp352
- Nixon S.W., Oviatt C.A., Frithsen J., Sullivan B. (1986) Nutrients and productivity of estuarine and coastal marine ecosystem. *Journal of the Limnological Society of Southern Africa*, 12:43–71
- Niyogi S., Kent R., Wood C.M. (2008) Effects of water chemistry variables on gill binding and acute toxicity of cadmium in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): a biotic ligand model (BLM) approach. *Comparative Biochemistry and Physiology - Part C: Toxicology & Pharmacology*, 148:305–314
- Nott J.A., Nicolaidou A. (1994) Variable transfer of detoxified metals from snails to hermit crabs in marine food chains. *Marine Biology*, 120:369–377
- Nriagu J.O., Pacyna J.M. (1988) Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils with trace metals. *Nature*, 333:134–139
- Nussey G., Van Vuren J.H.J., Du Preez H.H. (2000) Bioaccumulation of chromium, manganese, nickel and lead in the tissues of the moggel, *Labeo umbratus* (Cyprinidae), from Witbank dam, Mpumalanga. *Water SA (Water South Australian Corporation)*, 26:269–284
- Ojeda C.B., Rojas F.S. (2005) Microwave digestion Universidad de Malaga, Malaga, Spain, p 153-163
- Olojo E.A.A., Olurin K.B, Mbaka G., Oluwemimo A.D. (2005) Histopathology of the gill and liver tissues of the African catfish *Clarias gariepinus* exposed to lead. *African Journal of Biotechnology*, 4 (1):117–122
- Olsson P.E. (1996) Metallothioneins in biomonitoring. In: Taylor E.W. (eds) *Toxicology of Aquatic Pollution: Physiological, Molecular and Cellular Approaches*. Cambridge University Press, p 194
- Osman A.G.M., Abuel K.Y., Elbtar A.M., Taha M.A.M. (2012) Seasonal variations of some heavy metals in water, sediments and fish samples collected from the plover Nile, Egypt, *Environmental Research Journal*, 6 (5): 321–328
- Pal D., Maiti S.K. (2018) Seasonal variation of heavy metals in water, sediment, and highly consumed cultured fish (*Labeo rohita* and *Labeo bata*) and potential health risk assessment in aquaculture pond of the coal city, Dhanbad (India). *Environmental Science and Pollution Research*, <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1424-5>
- Palmer J.B., Rand G.M. (1977) Trace metal concentrations in two shellfish species of commercial importance. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 18 (4):512-520
- Pan J., Plant J.A., Voulvoulis N., Oates C.J., Ihlenfeld C. (2010) Cadmium levels in Europe: implications for human health. *Environ. Geochem. Health*, 32: 1–12
- Panagapko D. (2007) Mineral and Metal Commodity Reviews: Cadmium. Natural Resources Canada, <http://www.nrcan.gc.ca/smm-mms/busi-indu/cmym-amc/content/2007/15.pdf>
- Panayotidis P., Florou H. (1994) Copper, cadmium and iron in marine organisms in a eutrophic estuarine area (Amvrakikos gulf, Ionian sea, Greece). *Toxicological and environmental chemistry*, 45:211-219

- Pandey S., Parvez S., Ahamd A.R., Ali M., Kaur M., Hayat F., Ahmad F., Raisuddin S. (2008) Effects of exposure to multiple trace metals on biochemical, histological and ultrastructural features of gills of a freshwater fish, *Channa punctata* Bloch. *Chemico-Biological Interactions*, 174:183–192
- Pane E.F., Haque A., Goss G.G., Wood C.M. (2004b) The physiological consequences of exposure to chronic, sublethal waterborne nickel in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): exercise vs. resting physiology. *The Journal of Experimental Biology*, 207:1249–61
- Pane E.F., Haque A., Wood C.A. (2004a) Mechanistic analysis of acute, Ni-induced respiratory toxicity in the rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): an exclusively branchial phenomenon. *Aquatic Toxicology*, 69:11–24
- Papaconstantinou C. Farrugio H. (2000) Fisheries in the Mediterranean. *Mediterranean Marine Science*, 1 (1):5-18
- Papagiannis I., Kagalou I., Leonardos J., Petridis D., Kalfakakou V. (2004) Copper and zinc in four freshwater fish species from Lake Pamvotis (Greece). *Environment International*, 30:357– 362
- Papagiannis I., Kagalou I., Paleologos E., Karayiannis M. (2002) Heavy metals in Lake Pamvotis Ecosystem. *Fresenius Environmental Bulletin*, 11:659–64
- Papatheodorou G., Alexandropoulou S., (1996) A comparative application of factor analysis in heavy metal concentrations: An example from Pagassitikos Gulf, Greece. *Proceedings 3rd International Conference on Environmental Pollution (Thessaloniki)*, p 180–187
- Patterson J.W., Minear R.A., Gasca E., Petropoulou C. (1998). Industrial discharges of metals to water. In: Allen H.E., Garrison A.W., Luther G W. (eds), *Metals in Surface Waters*, Ann Arbor Press, Chelsea, MI, p 37–66
- Pavlovic S.Z., Borkovic S.S., Radovanovic T.B., Perendija B.R., Despotovic S.G., Gavric J.P., Saicic Z.C. (2010) Seasonal Variations of the Activity of Antioxidant Defense Enzymes in the Red Mullet (*Mullus barbatus* L.) from the Adriatic Sea. *Marine Drugs*, 8:413-428
- Pazi I., Gonul T.L., Kucuksezgin F., Avaz G., Tolun L., Unluoglu A., Karaaslan Y., Gucver M.S., Koc Orhon A., Siltu E., Olmez G. (2017) Potential risk assessment of metals in edible fish species for human consumption from the Eastern Aegean Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 120:409–413
- Peng J.F., Song Y.H., Yuan P., Cui X.Y., Qiu G.L. (2009) The remediation of heavy metals contaminated sediment. *Journal of Hazardous Materials*, 161:633-640
- Perugini M., Visciano P., Maner 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*, 186:2205–2213
- Petihakis G., Triantafyllou G., Korres G., Pollani A., Theodorou A. (2012) 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*, 94:34–48
- Petihakis G., Triantafyllou G., Korres G., Tsiaras K., Theodorou A. (2012) 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*, 94:49–64

- Petihakis G., Triantafyllou G., Pollani A., Koliou A., Theodorou A. (2005) Field data analysis and application of a complex water column biogeochemical model in different areas of a semi-enclosed basin: towards the development of an ecosystem management tool. *Marine Environmental Research*, 59:493-518
- Phillip D.R. (1988) Chromium. In: *Canadian Mineral Yearbook*, Ottawa: Mineral Resources Branch, Department of Energy, Mines and Resources, pp. 20.1–20.10
- Phillips D.J.H. (1980) *Quantitative aquatic biological indicators*, Applied Science Publishers, London, UK
- Pierce G.J., Stowasser G., Hatie L.C., Bustamante P. (2008) Geographic, seasonal and ontogenetic variation in cadmium and mercury concentrations in squid (Cephalopoda: Teuthoidea) from UK waters. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 70:422–432
- Pliesovská N., Florian K., Orlitová, E. (1997) Migration forms of heavy metals and their impact on water quality in the Hornád River basin. *Acta Montanistica Slovaca*, 2:158–162
- Rajeshkumar S., Liu Y., Zhang X., Ravikumar B., Bai G., Li X. (2018) Studies on seasonal pollution of heavy metals in water, sediment, fish and oyster from the Meiliang Bay of Taihu Lake in China. *Chemosphere*, 191:626-638
- Rakocevic J., Sukovic D., Maric D. (2018) Distribution and relationships of eleven trace elements in muscle of fish species from Skadar Lake (Montenegro). *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 18: 647-657 (2018)
- Rashed M.N. (2001) Monitoring of environmental heavy metals in fish from Nasser Lake. *Environment International*, 27:27–33
- Regoli F., Orlando E. (1994) Seasonal variation of trace metal concentrations in digestive gland of the mediterranean mussel *Mytilus galloprovincialis*: Comparision between a polluted and a non-polluted site. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 27:36–43
- Reid S.D. (2012) Molybdenum and Chromium. In: Wood C.M., Farell A.P., Brauner C.J. (eds) *Fish Physiology, Homeostasis and Toxicology of Essential Metals: Volume 31A*, Academic Press, Elsevier Inc, p 385, 393-394, 407
- Rezk R.A., Galmed A.H., Abdelkreem M., Abdel Ghany N.A., Harith M.A, (2016) Quantitative analysis of Cu and Co adsorbed on fish bones via laser-induced breakdown spectroscopy. *Optics & Laser Technology*, 83:131–139
- Ritter L., Solomon K.R., Forget J., Stemeroff M., O’Leary C. (1995) A review of selected persistent organic pollutants. The International Programme on Chemical Safety (IPCS) within the framework of the Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals (IOMC), pp3-5
- Roch M., Nordin R.N., Austin A., McKean C.J.P., Deniseger J., Kathman R.D., McCarter J.A., Clark M.J.R. (1985) The effects of heavy metal contamination on the aquatic biota of Buttle Lake and the Campbell River drainage (Canada). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 14:347-362
- Roth I., Hornung H. (1977) Heavy metal concentrations in water sediments and fish from the Mediterranean coastal area Israel. Μια υπενθύμιση απορρήτου από την Google. *Environmental Science & Technology*, 11:265-269
- Rozic P.Z., Dolenec T., Bazdaric B., Karamarko V., Kniewald G., Dolenec M. (2012) Major, minor and trace element content derived from aquacultural activity of marine sediments (Central Adriatic, Croatia). *Environmental Science and Pollution Research*, 19 (7):2708-2721

- Saei-Dehkordi S.S., Fallah A.A. (2011) Determination of copper, lead, cadmium and zinc content in commercially valuable fish species from the Persian Gulf using derivative potentiometric stripping analysis. *Microchemical journal*, 98:156-162
- Saei-Dehkordi S.S., Fallah A.A., Nematollahi A. (2010) Arsenic and mercury in commercially valuable fish species from the Persian Gulf: influence of season and habitat. *Food and Chemical Toxicology*, 48:2945–2950
- Saha N., Zaman M.R. (2013) Evaluation of possible health risks of heavy metals by consumption of foodstuffs available in the central market of Rajshahi City, Bangladesh. *Environment Monitoring and Assessment*, 185 (5):3867-78, doi: 10.1007/s10661-012-2835-2
- Salomons W., Gerritse R.G. (1981) Some observations on the occurrence of phosphorus in recent sediments from western Europe. *Science of the Total Environment*, 17:37—49
- Sanches J.G. (1991) Catálogo dos principais peixes marinhos da República da Guiné-Bissau. *Publicações avulsas (Instituto Nacional de Investigação das Pescas (Portugal). No. 16, pp 429*
- Saulnier I., Mucci A. (2000) Trace metal remobilization following the resuspension of estuarine sediments: Saguenay Fjord, Canada. *Applied Geochemistry*, 15:191–210
- Schlemmer G., Radziuk B. (1999) *Analytical Graphite Furnace Atomic Absorption spectrometry*, Birkhauser, pp 73
- Schuhmacher M., Domingo J.L., Corbella J., Bosque M.A. (1992) Heavy metals in marine species from the Terragona Coast, Spain. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 27 (7):1939-1948
- Scoullou M., Dassenakis M., Zeri C. (1996) Trace metal behaviour during summer in a stratified mediterranean system: the Louros estuary (Greece). *Ater, air and soil pollution*, 88: 269-295
- Sivaperumal P., Sankar T.V., Nair P.G.V. (2007) Heavy metal concentrations in fish, shellfish and fish products from internal markets of India vis-a-vis international standards. *Food Chemistry*, 102 (3):612–620
- Skordas K., Kelepertzis E., Kosmidis D., Panagiotaki P., Vafidis D. (2015) Assessment of nutrients and heavy metals in the surface sediments of the artificially lake water reservoir Karla, Thessaly, Greece. *Environmental Earth Sciences*, 73:4483–4493
- Sonesten L. (2003) Fish mercury levels in lakes—adjusting for mercury and fish-size covariation. *Environmental Pollution*, 125:255–265.
- Soto M., Kortabitarte M., Marigomez I. (1995) Bioavailable heavy metals in estuarine waters as assessed by metal/shell-weight indices in sentinel mussels *Mytilus galloprovincialis*. *Marine Ecology Progress Series*, 125:127-136
- Spacie A., McCarty L.S., Rand G.M. (2003) Bioaccumulation and bioavailability in multiphase systems. In: *Fundamentals of Aquatic Toxicology. Effects, environmental fate, and risk assessment*, Taylor & Francis (eds.), New York, p 493
- Squadrone S., Prearo M., Brizio P., Gavinelli S., Pellegrino M., Scanzio T., Guarise S., Benedetto A., Abete M.C. (2013) Heavy metals distribution in muscle, liver, kidney and gill of European catfish (*Silurus glanis*) from Italian Rivers. *Chemosphere*, 90 (2):358-65

- Stebbing N. (1985) Therapeutic considerations for use of immunomodulators in the treatment of ataxia-telangiectasia. Kroc Foundation Series, 19:339–352
- Stefanidou M., Maravelias C., Dona A., Spiliopoulou C. (2006) Zinc: a multipurpose trace element. Archives of Toxicology, 80:1–9
- Stergiou K.I. (1991) Biology, ecology and dynamics of *Cepola macrophthalma* (L., 1758) (Pisces: Cepolidae) in the Euboikos and Pagassitikos Gulfs). Ph.D. thesis, Aristotle University Thessaloniki, Greece, pp 222
- Stergiou K.I., Christou E.D., Georgopoulous D., Zenetos A., Souvermezoglou C. (1997) The Hellenic seas: physics, chemistry, biology and fisheries. In Ansell A.D., Gibson R.N., Barnes M. (Eds.). Oceanography and marine biology: an annual review. UCL Press, p 415-538
- Storelli M.M., Marcotrigiano G.O. (1999) Cadmium and total mercury in some cephalopods from the South Adriatic Sea (Italy). Food Additives & Contaminants, 16:261–265
- Sturges H.A. (1926) The choice of a class interval. Journal of the American Statistical Association, 21 (153):65-66
- Sturm T.W., Amirtharajah A., Tiller C.L. (2002) Mobilization and fate of inorganic contaminants due to resuspension of cohesive sediment. <http://www.hsrb.org/hsrb/html/ssw/yr5-mobil.html>
- Sullivan J.F., Atchison G.J., Kolar D.J., McIntosh M.W. (1978) Changes in the predator-prey behavior of fathead minnows (*Pimephales promelas*) and largemouth bass (*Micropterus salmoides*) caused by cadmium. Journal of the Fisheries Research Board of Canada, 35:446-451
- Sunlu U. (2006) Trace metal levels in mussels (*Mytilus galloprovincialis* L. 1758) from Turkish Aegean Sea coast. Environmental Monitoring and Assessment, 114:273-286
- Tessier A., Cambell P.G.C., Bisson M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical chemistry, 51 (7): 844-851
- Theodorou A., Panagiotaki P., Bouladaki A., Pneumatikatos H. (1997) An assessment of Pagasitikos Gulf ecological state for fish farming. Animal Science Review 23:29–49
- Thornton I. (1995) Metals in the Global Environment: Facts and Misconceptions. International Council on Metals and the Environment (ICME), Ottawa, <http://www.icmm.com/library>
- Ting Y.P., Teo W.K. (1994) Uptake of Cadmium and Zinc by Yeast - Effects of Co-Metal Ion and Physical-Chemical Treatments. Bioresource Technology, 50:113-117
- Tsangaris C., Hatzianestis I., Catsiki V.A., Kormas K., Strogyloudi E., Neofitou C., Andral B., Galgani F. (2011) Active biomonitoring in Greek coastal waters: Application of the integrated biomarker response index in relation to contaminant levels in caged mussels. Science of the Total Environment 412-413:359–365
- Tsangaris C., Kaberi H., Catsiki V.A. (2013) Metal levels in sediments and transplanted mussels in Pagasitikos Gulf (Aegean Sea, Eastern Mediterranean). Environmental Monitoring and Assessment, 185 (7):6077-87, DOI: 10.1007/s10661-012-300z
- Tsangaris C., Kormas K., Strogyloudi E., Hatzianestis I., Neofitou C., Andral B., Galgani F. (2010) Multiple biomarkers of pollution effects in caged mussels on

- the Greek coastline. *Comparative Biochemistry and Physiology, Part C* 151:369–378
- Tsushima K., Naito W., Kamo M. (2010) Assessing ecological risk of zinc in Japan using organism- and population-level species sensitivity distributions. *Chemosphere*, 80:563–569
- Turan C., Dural M., Oksuz A., Ozturk B. (2009) Levels of Heavy Metals in Some Commercial Fish Species Captured from the Black Sea and Mediterranean Coast of Turkey. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 82:601–604
- Tuzen, M., Soylak M. (2007) Determination of trace metals in canned fish marketed in Turkey. *Food Chemistry*, 101 (4):1378–1382
- Twyman R.M. (2005) Wet digestion This article is a revision of the previous-edition article by A.D. Sawant, 4503–4510
- Uluturhan E., Kucuksezgin F. (2007) Heavy metal contaminants in Red Pandora (*Pagellus erythrinus*) tissues from the Eastern Aegean Sea, Turkey. *Water Research*, 41:1185–1192
- UNEP - United Nations Environment Programme (1989) State of the Mediterranean environment. MAP Technical reports series, 28:225
- United Nations, Department of economic and social affairs, population division (2014) World Urbanisation Prospects: The 2014 Revision, Highlights(ST/ESA/SER.A/352), United Nations, pp 32
- USGS – U.S. Geological Survey (2010a) Mineral Information – Zinc. Statistics and Information, US Geological Survey. Washington, DC: United States Government Printing Office
- Vassilopoulou V., Papaconstantinou C. (1993) Feeding habits of red mullet (*Mullus barbatus*) in a gulf in Western Greece. *Fisheries Research*, 16:69–83
- Vejrup K., Brandlistuen R.E., Brantsæter A.L., Knutsen H.K., Caspersen I.H., Alexander J., Lundh T., Meltzer H.M., Magnus P., Haugen M. (2018) Prenatal mercury exposure, maternal seafood consumption and associations with child language at five years. *Environment International*, 110:71–79
- Vlachonis G.V. (2002) Monitoring heavy metals in marine biota in the Gulf of Iraklion, North Crete, Greece. *Fresenius Environmental Bulletin*, 11:965–970
- Voutsinou-Taliadouri F, Satsmadjis J (1982) Influence of Metropolitan waste on the concentration of chlorinated hydrocarbons and metals in striped mullet. *Marine Pollution Bulletin*, 13 (8):266–269
- Vu C.T., Lin C., Yeh G., Villanueva M.C. (2017) Bioaccumulation and potential sources of heavy metal contamination in fish species in Taiwan: assessment and possible human health implications. *Environmental Science and Pollution Research*, 24:19422–19434
- Wallace W.G., Lopez G.R. (1997) Bioavailability of biologically sequestered cadmium and the implications of metal detoxification. *Marine Ecology Progress Series*, 147:149–157
- Wang W.X. (2002) Interactions of trace metals and different marine food chains. *Marine Ecology-Progress Series*, 243:295–309
- Watanabe K.H., Desimone F.W., Thiagarajah A., Hartley W.R., Hindrichs A.E. (2003) Fish tissue quality in the lower Mississippi River and health risks from fish consumption. *Science of the Total Environment*, 302:109–126

- Weatherly A.H., Gill H.S. (1987) The biology of fish growth. Orlando, FL: Academic Press
- WHO (2003) Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives and Contaminants, Sixty-First Meeting, Summary and Conclusions. Available from: <ftp://ftp.fao.org/es/esn/jecfa/jecfa61sc.pdf>
- WHO (2011) World Health Organization. Guidelines for drinking water quality, 4th edn. WHO, pp 564
- WHO (World Health Organization) (1989) Heavy metals environmental aspects. Environmental Health Criteria. No 85. Switzerland: Geneva
- Yabanli M., Alparslan Y. (2015) Potential health hazard Assessment in terms of some heavy metals determined in demersal fishes caught in Eastern Aegean Sea. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 95:494–498
- Yaman M., Karaaslan N. M., Yaman I.H. (2014) Seasonal Variations in Toxic Metal Levels of Two Fish Species, *Mugil cephalus* and *Mullus barbatus* and Estimation of Risk for Children. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 93:344–349
- Yang J., Miyazaki N. (2003) Moisture content in Dall's porpoise (*Phocoenoides dalli*) tissues: a reference base for conversion factors between dry and wet weight trace element concentrations in cetaceans. Environmental Pollution, 121:345–347
- Yi Y., Tang C., Yi T., Yang Z., Zhang S. (2017) Health risk assessment of heavy metals in fish and accumulation patterns in food web in the upper Yangtze River, China. Ecotoxicology and Environmental Safety, 145:295–302
- Yi Y.J., Zhang S.H. (2011) The relationships between fish heavy metal concentrations and fish size in the upper and middle reach of Yangtze River. Procedia Environmental Science, 8:1726–1734
- Yildirim Y., Gonulalan Z., Narin I., Soylak M. (2009) Evaluation of trace heavy metal levels of some fish species sold at retail in Kayseri, Turkey. Environmental Monitoring and Assessment, 149 (1–4):223–228
- Yilmaz A. B. (2003) Levels of heavy metals (Fe, Cu, Ni, Cr, Pb, and Zn) in tissue of *Mugil cephalus* and *Trachurus mediterraneus* from Iskenderun Bay, Turkey, Environmental Research, 92:277–281
- Yipel M., Turk E., Tekeli I.O., Ogun H. (2016) Heavy metal levels in farmed and wild fishes of Aegean Sea and assessment of potential risks to human health. Kafkas Universitesi Veteriner Fakultesi Dergisi, 22 (6): 889-894
- Yun-Ru J., Chiu-Wen C., Chih-Feng C., Xiang-Ying C., Cheng-Di D. (2017) Assessment of heavy metals in aquaculture fishes collected from southwest coast of Taiwan and human consumption risk. International Biodeterioration & Biodegradation: 124:314-325
- Zafarzadeh A., Bay A., Fakhri Y., Keramati H., Pouya R.H. (2018) Heavy metal (Pb, Cu, Zn, and Cd) concentrations in the water and muscle of common carp (*Cyprinus carpio*) fish and associated non-carcinogenic risk assessment: Alagol wetland in the Golestan, Iran. Toxic Reviews, 37 (2):154-160
- Zalloua P.A., Hsu Y.H., Terwedow H., Zang T., Wu D., Tang G., Li Z., Hong X., Azar, S.T., Wang B., Boussein M.L., Brain J., Cummings S.R., Rosen C.J., Xu X. (2007) Impact of seafood and fruit consumption on bone mineral density. Maturitas, 56:1–11
- Zar J.H. (1996) Biostatistical Analysis. 3rd ed. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, pp 918

- Zeng J., Yang L., Wang X., Wang W.-X., Wu Q.-L. (2012) Metal accumulation in fish from different zones of a large, shallow freshwater lake. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 86:116–124.
- Zhong W., Zhang Y., Wu Z., Yang R., Chen X., Yang J., Zhu L. (2018) Health risk assessment of heavy metals in freshwater fish in the central and eastern North China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 157:343–349
- Zhuang Y., Allen H.E., Gongmin F. (1994) Effect of aeration of sediment on cadmium binding. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 13:717–724
- Zohra B.S., Habib A. (2016) Assessment of heavy metal contamination levels and toxicity in sediments and fishes from the Mediterranean Sea (southern coast of Sfax, Tunisia). *Environmental Science and Pollution Research*, DOI 10.1007/s11356-016-6534-3
- Zyadah M., Chouikhi A. (1999) Heavy metal accumulation in *Mullus barbatus*, *Merluccius merluccius* and *Boops boops* fish from the Aegean Sea, Turkey. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 50:429-434

Ελληνική βιβλιογραφία

- Αλούπη Μ. (1999) Μελέτη της επίδρασης των αστικών απορροών στη γεωχημεία των βαρέων μετάλλων στην παράκτια θαλάσσια περιοχή της Μυτιλήνης. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, σελ.3.
- Απόφαση 90/515/EOK: Απόφαση της Επιτροπής της 26ης Σεπτεμβρίου 1990 για τη θέσπιση μεθόδων αναφοράς για την αναζήτηση καταλοίπων βαρέων μετάλλων και αρσενικού, <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31990D0515:EL:HTML>
- Απόφαση 93/256/EOK: Απόφαση της Επιτροπής της 14ης Απριλίου 1993 για τη θέσπιση των μεθόδων ανίχνευσης καταλοίπων ουσιών με ορμονική δράση ή θυρεοστατική δράση, <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31993D0256:EL:HTML>
- Βαλαβανίδης Α. (2008) Βασικές αρχές τοξικολογίας. Στο: Οικοτοξικολογία και περιβαλλοντική τοξικολογία, Ερευνητική μεθοδολογία για την εκτίμηση οικολογικού κινδύνου από επικίνδυνες χημικές ουσίες. Αθήνα: Εκδόσεις Σύγχρονα Θέματα, Μη Κερδοσκοπική Εταιρεία, σελ. 40-41, 202
- Βλαχώνης Γ. (1997) Συσσώρευση και βιοδιαθεσιμότητα βαρέων μετάλλων στο βενθικό οικοσύστημα του Κόλπου του Ηρακλείου (Β. Κρήτη). Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Κρήτης, σελ. 2, 12-14
- Βουτσινού – Ταλιαδούρη Φ., Γεωργόπουλος Δ., Θεοχάρης Α., Νακοπούλου Χ., Σατσματζής Ι., Χατζηγεωργίου Ε. (1985) Ωκεανογραφική μελέτη Παγασητικού Κόλπου PSP-8. Τεχνική μελέτη, Ινστιτούτο Ωκεανογραφικών και Αλιευτικών Μελετών, ΤΕΕ/95
- Βουτσινού – Ταλιαδούρη Φ., Φριλίγγος Ν., Καμπέρη Ε., Κρασακοπούλου Ε. (2017) Παρακολούθηση της ποιότητας θαλάσσιων επιφανειακών ιζημάτων του Αιγαίου Πελάγους, 8ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Ωκεανογραφίας & Αλιείας, σελ. 303-307

- Γαβριήλ Α. (2002) Μελέτη μηχανισμών μεταφοράς και πρόσφατης διαγένεσης των μετάλλων στο ημι – κλειστο και ρηχό θαλάσσιο σύστημα του κόλπου Καλλονής Λέσβου. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, σελ. 5
- Δαμικούκα Ι.Π. (2011) Διερεύνηση της φυσικής εξασθένησης ρύπων σε θαλάσσια ιζήματα: Μέθοδοι προσδιορισμού διαθεσιμότητας και κινητικότητας βαρέων μετάλλων. Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, σελ. 48
- Επιχειρησιακό Πρόγραμμα Αλιείας 2007-2013 (Ε.Π.ΑΛ.) (2007) Υπουργείο Αγροτικής ανάπτυξης και Τροφίμων. Κεφάλαιο 2: Υφιστάμενη κατάσταση, σελ.14
- Ζωτιάδης Β. (2004) Ωκεανογραφία και γεωχημεία των επιφανειακών θαλάσσιων ιζημάτων της Νοτιοανατολικής Αττικής Ν. Μακρονήσου και Ν. Κέας. Κατανομή της ρύπανσης από βαρέα μέταλλα ως αποτέλεσμα των μεταλλευτικών και μεταλλουργικών δραστηριοτήτων της Λαυρεωτικής. Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, σελ.8, 13-17
- Καλαντζή Ι. (2013) Μέταλλα και ιχθυοκαλλιέργειες: επιπτώσεις στο ίζημα, στο βένθος και στους ιχθύες. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Κρήτης, σελ. 13
- Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1881/2006, της Επιτροπής, για καθορισμό μέγιστων επιτρεπτών επιπέδων για ορισμένες ουσίες οι οποίες επιμολύνουν τα τρόφιμα
- Κοντάνα Α. (2011) Προσδιορισμός βιοδοκιμών και βιοδεικτών για την εκτίμηση της ποιότητας ανακτημένων εκροών εγκαταστάσεων επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, σελ. 33
- Κουσουλάκη Α. (2007) Διατροφικές απαιτήσεις του λυθρινιού, *Pagellus erythrinus*, σε πρωτεΐνη και ενέργεια. Επίδραση σε αύξηση και ποιότητα. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, σελ. 17
- Κουτσούκος Π.Γ., Αβραμίδου – Καλλίτση Ο. (1986) Το πρόβλημα της λιμνοθάλασσας του Μεσολογίου. Τελική έκθεση ερευνητικού έργου, σελ. 26
- Μαγκαφά Βασιλική (1995) Σύνθεση και μελέτη πεπτιδίων της κυστεΐνης και των συμπλόκων τους με δισθενή μεταλλικά ιόντα, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, σελ. 33
- Μεγαδούκα Δ. (2016) Ανάλυση περιβαλλοντικού κινδύνου από βαρέα μέταλλα γεωγενούς και ανθρωπογενούς προέλευσης σε δύο αντιπροσωπευτικές περιοχές του Ελλαδικού χώρου. Διδακτορική Διατριβή, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, σελ. 28, 36, 43.
- Μουστάκης Α.Μ. (2005) Εξέταση της θαλάσσιας ρύπανσης στην περιοχή του Πειραιά. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πειραιά, σελ. 48
- Μπόμπορη Χ.Δ. (1996) Βιοσυσώρευση βαρέων μετάλλων στο οικοσύστημα της λίμνης Κορώνειας. Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, σελ.1, 4, 6-7
- Παπαδημητρίου Α.Ε. (2005) Τοξικοκινητική και βιοχημική μελέτη της επίδρασης χαλκού σε διάφορους ιστούς του αμφίβιου *Rana ridibunda*. Διδακτορική διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, σελ. 22-26
- Παπαθανασίου Ε. (1987) Παράγοντες που επηρεάζουν εργαστηριακά πειράματα άμεσης τοξικότητας. Συγκριτική μελέτη της τοξικότητας ψευδαργύρου στα δεκάποδα *Palaemon serratus* (Pennant) και *Crangon crangon* L., Πρακτικά 2ου Συμποσίου Ωκεανογραφίας και Αλιείας Ε.Ι.Ε., σελ. 325
- Παρασκευοπούλου Β. (2009) Διακίνηση και χημική συμπεριφορά βαρέων μετάλλων σε θαλάσσια περιοχή επηρεαζόμενη από βιομηχανική ρύπανση (ΒΔ Σαρωνικός).

- Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, σελ. 7
- Πετυχάκης Γ., Τριανταφύλλου Γ., Θεοδώρου Α. (2004) Εφαρμογή ενός σύνθετου διαχειριστικού εργαλείου στο Παγασητικό Κόλπο, 7ο Πανελλήνιο Γεωγραφικό Συνέδριο Ελληνική Γεωγραφική Εταιρεία, Μυτιλήνη, Πανεπιστήμιο Αιγαίου Τμήμα Γεωγραφίας
- Σαμανίδου Β.Φ. (1990) Μελέτη κατανομής και επαναδιάλυσης βαρέων μετάλλων σε νερά και ιζήματα ποταμών της Βόρειας Ελλάδας. Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, σελ. 17
- Σκαρβέλης Κ., Λαζαράκης Γ., Περιστεράκη Π., Τσερπές Γ. (2009) Ιδιαιτερότητες της αλιείας με μηχανότρατα στο Ν. Αιγαίο και εκτίμηση των επιπτώσεων εφαρμογής της κοινοτικής οδηγίας 1967/2006, 9ο Συμπόσιο Ωκεανογραφίας και Αλιείας, Τόμος II, σελ. 959-964
- Σκόρδας Κ., Νεοφύτου Ν., Τζιάντζιου Α., Βαφείδης Δ., Νεοφύτου Χ. (2009) Βαρέα μέταλλα στα επιφανειακά ιζήματα του Παγασητικού Κόλπου στο νομό Μαγνησίας, Θεσσαλία. 9ο Συμπόσιο Ωκεανογραφίας και Αλιείας, Τόμος I, σελ. 284-289
- Φλαμπούρη Ε. (2015) Μελέτη της επίδρασης ουσιών με μυκητοκτόνο – κυτταροτοξική δράση σε κυτταρικούς πληθυσμούς με εξειδικευμένα χαρακτηριστικά μέσω μετά – μεταγραφικής τροποποίησης αυτών για χρήση σε βιοαισθητήρες. Διδακτορική Διατριβή, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών: σελ. 24, 27
- Φυτιάνος Κ. (1996) Βαρέα μέταλλα στο θαλάσσιο περιβάλλον, Β' Έκδοση. Στο: Η ρύπανση των θαλασσών. Θεσσαλονίκη: University Studio Press, σελ. 89-131

Ηλεκτρονική βιβλιογραφία

<http://www.fishbase.gr/search.php> (Πρόσβαση: 25-9-2013, 3-5-2018)
<http://web.unep.org/unepmap/> (Πρόσβαση: 4-5-2018)

ABSTRACT

Metals play an important role in marine ecosystems and human consumption of fish, resulting in an increased interest for studying metal concentration in fish. Environmental pollution studies have focused mainly on environmental quality but attention is recently being directed on human health as well. Heavy metal pollution is a major threat for human health and a way of indirect heavy metal transfer occurs through consumption of affected aquatic organisms. This has a great impact on the aquatic food chain itself and also affects the fish and seafood consumption by humans. Pagasitikos Gulf is located in central Greece and it is a sensitive marine ecosystem, which is inevitably exposed to pollution due to its proximity to the city of Volos and its use as a port and industrial area.

Heavy metals' concentrations were measured for a benthic (*Mullus barbatus*) and a benthopelagic fish species (*Pagellus erythrinus*). The aim of this study was to examine the concentration levels of four metals in the body tissue of two fish species and to determine whether metal concentration levels were affected by factors such as season, size and species. Fish samples were collected monthly from September 2009 until August 2010. Chromium (Cr), Copper (Cu), Zinc (Zn) and Cadmium (Cd) concentrations were measured in muscle, gills, vertebral column and in the "remaining body sample". Analyses were performed even in the brain, gonads, heart, liver and vertebrae.

The examination of different fish tissues and metal levels allows for greater understanding of the distribution of metal concentration in fish. The metals that have been examined in this study are used in industrial activities and also exist in the

background shale of the Gulf. Both fish species are commercial and therefore, heavy metal examination on their bodies is important for human consumption.

Samples were wet digested in a microwave oven (Environmental Protection Agency's 3052 protocol was used) and stored until metal analysis was performed. An Atomic Absorption Spectrometer was used to determine metal concentrations. Zn concentration was measured by using the Flame Technique (FAAS), whilst Cu, Cr and Cd were measured by using the Graphite Furnace Technique (GFAAS).

The maximum safe consumption (MSC) was calculated depending on mean concentrations of Cr, Cu, Zn, and Cd in the muscle of both species. Maximum safe fish consumption was evaluated on the provisional maximum tolerable daily intake (PMTDI) or the provisional tolerable weekly intake (PTWI) given by the Joint Expert Committee of Food Additives.

Non-statistically significant differences of heavy metals concentration was observed in the majority of the cases in small-sized or medium-sized fish in both species. In some tissues, a small metal concentration decrease was noticed during development or the concentration was just stable. The decrease of metal concentrations in fish growth was opposite direction with fish size that depends on higher metabolic rates in juveniles.

Remaining samples of *M. barbatus* showed Cr levels (0,05-6,08 mg/Kg dry weight), Cu (0,10-9,43 mg/Kg d.w), Zn (5,97-77,23 mg/ d.w) and Cd (0,10-0,40 mg/Kg d.w), while *P. erythrinus* occurred Cr levels (0,04-6,25 mg/Kg d.w), Cu (0,19-7,25 mg/Kg d.w), Zn (8,63-88,03 mg/Kg d.w) and Cd (0,09-0,70 mg/Kg d.w). *M. barbatus* muscle samples occurred Cr levels (0,05-4,33 mg/Kg d.w), Cu (1,34-7,91 mg/Kg d.w), Zn (9,20-275,73 mg/Kg d.w) and Cd (0,00-0,40 mg/Kg d.w). In correspondence the *P.*

erythrinus muscle samples showed Cr levels (0,37-6,24 mg/Kg d.w), Cu (1,56-6,75 mg/Kg d.w), Zn (7,87-74,00 mg/Kg d.w) and Cd (0,1-1,2 mg/Kg d.w).

Statistically significant differences were observed between two fish species' tissues concerning Cu, Zn and Cd concentrations. Cu and Zn concentrations varied amongst red mullet tissues as did Zn and Cd concentrations in common pandora. Ample variations were found seasonally in metal concentration levels; however, non-statistically significant differences were found amongst sexes. Small differences were noticed in different developmental stages during fish growth in both fish species. The factor seasonality was statistically significant in Cu and Zn concentrations for red mullet's remaining body tissue samples, while it was significant for all metal concentrations for *P. erythrinus* remaining body tissue samples. Seasonality, sampling and size was the main factors of variation on metals between species tissues.

The data demonstrates that sampling was statistically significant in metals' distribution in different tissues. This occurs because of the differences between species growth cycles or reproductive cycles and changes in water temperature among seasons'. Season variability is also an important factor, because it may influence the metal accumulation rate in fish tissues. Condition factor (K), Gonadosomatic Index (GSI) and Hepatosomatic Index (HSI) values showed that fish condition was good. High HSI values imply an increased liver activity related to its' exposure to organic pollutants.

The Maximum Safe Daily Consumption for human's (fish muscle) of *M. barbatus* (edible part) was above 150 g in women and exceeded 200 g in men. Furthermore, the MSDC for *P. erythrinus*' edible parts exceeds 160 g in women and 220 g in men. In almost all of our samples, the data demonstrates that there were low Cr, Cu, Zn, and Cd concentrations. This means that the fish from this area are safe food

for human intake. Heavy metal concentrations in the edible parts of *M. barbatus* and *P. erythrinus* did not show a risk for human consumption.

Overall, this study provides information of heavy metal concentrations in two commercial fish species and the differences that each one represents in their tissues' metal accumulation and how they infect to the public health.

Keywords: *Mullus barbatus*, *Pagellus erythrinus*, Heavy metals, Pagasitikos Gulf.

ΠΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας Π1: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cr (κύριες επιδράσεις) για το σύνολο των εξεταζόμενων δειγμάτων.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cr (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΕΙΔΟΣ	,413	1	,413	,336	,563
ΔΕΙΓΜΑ	4,224	3	1,408	1,145	,334
ΕΠΟΧΗ	18,031	3	6,010	4,887	,003
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	8,851	2	4,426	3,598	,031
ΦΥΛΟ	2,722	2	1,361	1,106	,334
ΕΙΔΟΣ * ΔΕΙΓΜΑ	1,958	2	,979	,796	,454
ΕΙΔΟΣ * ΕΠΟΧΗ	17,677	3	5,892	4,791	,004
ΕΙΔΟΣ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	1,374	2	,687	,558	,574
ΕΙΔΟΣ * ΦΥΛΟ	5,112	2	2,556	2,078	,130
ΔΕΙΓΜΑ * ΕΠΟΧΗ	4,396	3	1,465	1,191	,316
ΔΕΙΓΜΑ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	5,109	6	,851	,692	,656
ΔΕΙΓΜΑ * ΦΥΛΟ	1,036	2	,518	,421	,657
ΕΠΟΧΗ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	6,812	5	1,362	1,108	,360
ΕΠΟΧΗ * ΦΥΛΟ	11,531	5	2,306	1,875	,104
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΦΥΛΟ	5,676	3	1,892	1,538	,208
ΕΙΔΟΣ * ΔΕΙΓΜΑ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	9,819	2	4,909	3,991	,021
ΕΙΔΟΣ * ΔΕΙΓΜΑ * ΦΥΛΟ	8,962	2	4,481	3,643	,029
ΕΙΔΟΣ * ΕΠΟΧΗ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	2,194	1	2,194	1,784	,184
ΕΙΔΟΣ * ΕΠΟΧΗ * ΦΥΛΟ	1,186	1	1,186	,964	,328
ΕΙΔΟΣ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΦΥΛΟ	,375	1	,375	,305	,582
ΔΕΙΓΜΑ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΦΥΛΟ	5,337	1	5,337	4,339	,039
ΕΙΔΟΣ * ΔΕΙΓΜΑ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΦΥΛΟ	,002	1	,002	,002	,965
Σφάλμα	140,220	114	1,230		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	288,819	178			

Πίνακας Π2: Αποτελέσματα του ελέγχου του Tukey (για την εποχή) για το Cr (κύριες επιδράσεις) για το σύνολο των εξεταζόμενων δειγμάτων.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cr (mg/Kg ξηρού βάρους)						
Tukey HSD						
(I) ΕΠΟΧΗ	(II) ΕΠΟΧΗ	Διαφορά μεταξύ των μέσων όρων (I-II)	Τυπικό σφάλμα	Sig.	95% Διάστημα εμπιστοσύνης	
					Κατώτερο όριο	Ανώτερο όριο
ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	ΧΕΙΜΩΝΑΣ	-,4410	,25555	,315	-1,1073	,2253
	ΑΝΟΙΞΗ	-1,1275*	,20824	,000	-1,6705	-,5846
	ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	,0014	,32625	1,000	-,8492	,8521
ΧΕΙΜΩΝΑΣ	ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	,4410	,25555	,315	-,2253	1,1073
	ΑΝΟΙΞΗ	-,6865	,29158	,092	-1,4467	,0737
	ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	,4425	,38483	,660	-,5609	1,4459
ΑΝΟΙΞΗ	ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	1,1275*	,20824	,000	,5846	1,6705
	ΧΕΙΜΩΝΑΣ	,6865	,29158	,092	-,0737	1,4467
	ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	1,1290*	,35518	,010	,2029	2,0550
ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	-,0014	,32625	1,000	-,8521	,8492
	ΧΕΙΜΩΝΑΣ	-,4425	,38483	,660	-1,4459	,5609
	ΑΝΟΙΞΗ	-1,1290*	,35518	,010	-2,0550	-,2029

*.Σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05.

Πίνακας Π3: Αποτελέσματα του ελέγχου του Tukey (κατηγορία μεγέθους) για το Cr (κύριες επιδράσεις) για το σύνολο των εξεταζόμενων δειγμάτων.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) Tukey HSD						
(I) ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	(II) ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	Διαφορά μεταξύ των μέσων όρων (I-II)	Τυπικό σφάλμα	Sig.	95% Διάστημα εμπιστοσύνης	
					Κατώτερο όριο	Ανώτερο όριο
ΜΙΚΡΑ	ΜΕΣΑΙΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	-,1497	,17834	,679	-,5732	,2738
	ΜΕΓΑΛΑ	-,0776	,26052	,952	-,6962	,5411
ΜΕΣΑΙΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	ΜΙΚΡΑ	,1497	,17834	,679	-,2738	,5732
	ΜΕΓΑΛΑ	,0721	,25775	,958	-,5400	,6842
ΜΕΓΑΛΑ	ΜΙΚΡΑ	,0776	,26052	,952	-,5411	,6962
	ΜΕΣΑΙΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	-,0721	,25775	,958	-,6842	,5400

Πίνακας Π4: Εκτίμηση των πληθυσμιακών μέσων για το Cr για τον συνδυασμό είδους – εποχής για το σύνολο δειγμάτων.

ΕΙΔΟΣ * ΕΠΟΧΗ					
Εξαρτημένη μεταβλητή: Cr (mg/Kg ξηρού βάρους)					
ΕΙΔΟΣ	ΕΠΟΧΗ	Μέσοι όροι	Τυπικό σφάλμα	95% Διάστημα εμπιστοσύνης	
				Κατώτερο όριο	Ανώτερο όριο
ΚΟΥΤΣΟΜΟΥΡΑ	ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	1,711	,205	1,305	2,116
	ΧΕΙΜΩΝΑΣ	2,168	,314	1,546	2,790
	ΑΝΟΙΞΗ	2,280	,291	1,703	2,857
	ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	1,860	,453	,963	2,757
ΛΥΘΡΙΝΙ	ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	1,809	,191	1,430	2,187
	ΧΕΙΜΩΝΑΣ	,836	,471	-,096	1,768
	ΑΝΟΙΞΗ	3,199	,322	2,561	3,837
	ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	1,255	,467	,330	2,180

Πίνακας Π5: Εκτίμηση των πληθυσμιακών μέσων για το Cr για τον συνδυασμό είδους – δείγματος – κατηγορίας μεγέθους για το σύνολο δειγμάτων.

ΕΙΔΟΣ * ΔΕΙΓΜΑ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ						
Εξαρτημένη μεταβλητή: Cr (mg/Kg ξηρού βάρους)						
ΕΙΔΟΣ	ΔΕΙΓΜΑ	ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	Μέσοι όροι	Τυπικό σφάλμα	95% Διάστημα εμπιστοσύνης	
					Κατώτερο όριο	Ανώτερο όριο
ΚΟΥΤΣΟΜΟΥΡΑ	ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΙΧΘΥΟΣ	ΜΙΚΡΑ	2,276	,227	1,826	2,727
		ΜΕΣΑΙΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	2,217	,274	1,675	2,759
		ΜΕΓΑΛΑ	1,112	,585	-,046	2,270
	ΜΥΪΚΟΣ ΙΣΤΟΣ	ΜΙΚΡΑ	1,459	,588	,294	2,624
		ΜΕΣΑΙΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	2,855	,474	1,916	3,793
		ΜΕΓΑΛΑ	.	.	.	.
	ΣΠΟΝΔΥΛΙΚΗ ΣΤΗΛΗ	ΜΙΚΡΑ	2,210	,784	,656	3,764
		ΜΕΣΑΙΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	,860	,489	-,109	1,829
		ΜΕΓΑΛΑ	.	.	.	.
	ΒΡΑΓΧΙΑ	ΜΙΚΡΑ	1,592	,640	,323	2,860
		ΜΕΣΑΙΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	1,710	1,109	-,487	3,907
		ΜΕΓΑΛΑ	.	.	.	.
ΛΥΘΡΙΝΙ	ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΙΧΘΥΟΣ	ΜΙΚΡΑ	1,082	,326	,437	1,728
		ΜΕΣΑΙΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	1,789	,283	1,229	2,350
		ΜΕΓΑΛΑ	2,791	,425	1,950	3,633
	ΜΥΪΚΟΣ ΙΣΤΟΣ	ΜΙΚΡΑ	2,425	,555	1,326	3,524
		ΜΕΣΑΙΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	1,437	,477	,491	2,382
		ΜΕΓΑΛΑ	1,434	,620	,206	2,662
	ΣΠΟΝΔΥΛΙΚΗ ΣΤΗΛΗ	ΜΙΚΡΑ	1,670	1,109	-,527	3,867
		ΜΕΣΑΙΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	2,931	,620	1,703	4,159
		ΜΕΓΑΛΑ	,785	,784	-,769	2,339
	ΒΡΑΓΧΙΑ	ΜΙΚΡΑ	.	.	.	.
		ΜΕΣΑΙΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	2,440	1,109	,243	4,637
		ΜΕΓΑΛΑ	2,315	,555	1,216	3,414

Πίνακας Π6: Εκτίμηση των πληθυσμιακών μέσων για το Cr για το συνδυασμό είδους – δείγματος - φύλου για το σύνολο των δειγμάτων.

ΕΙΔΟΣ * ΔΕΙΓΜΑ * ΦΥΛΟ						
Εξαρτημένη μεταβλητή: Cr (mg/Kg ξηρού βάρους)						
ΕΙΔΟΣ	ΔΕΙΓΜΑ	ΦΥΛΟ	Μέσοι όροι	Τυπικό σφάλμα	95% Διάστημα εμπιστοσύνης	
					Κατώτερο όριο	Ανώτερο όριο
ΚΟΥΤΣΟΜΟΥΡΑ	ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΙΧΘΥΟΣ	ΑΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΤΟΥ ΦΥΛΟΥ	1,836	,247	1,346	2,326
		ΑΡΣΕΝΙΚΑ	2,593	,384	1,833	3,354
		ΘΗΛΥΚΑ	2,062	,301	1,466	2,657
	ΜΥΪΚΟΣ ΙΣΤΟΣ	ΑΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΤΟΥ ΦΥΛΟΥ	1,770	,324	1,129	2,412
		ΘΗΛΥΚΑ	3,085	,784	1,531	4,639
	ΣΠΟΝΔΥΛΙΚΗ ΣΤΗΛΗ	ΑΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΤΟΥ ΦΥΛΟΥ	1,147	,489	,178	2,115
		ΘΗΛΥΚΑ	1,350	,784	-,204	2,904
	ΒΡΑΓΧΙΑ	ΑΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΤΟΥ ΦΥΛΟΥ	1,631	,565	,512	2,750
ΛΥΘΡΙΝΙ	ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΙΧΘΥΟΣ	ΑΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΤΟΥ ΦΥΛΟΥ	1,601	,296	1,014	2,188
		ΑΡΣΕΝΙΚΑ	2,235	,555	1,136	3,334
		ΘΗΛΥΚΑ	1,763	,259	1,249	2,276
	ΜΥΪΚΟΣ ΙΣΤΟΣ	ΑΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΤΟΥ ΦΥΛΟΥ	2,205	,523	1,169	3,241
		ΑΡΣΕΝΙΚΑ	1,860	1,109	-,337	4,057
		ΘΗΛΥΚΑ	1,184	,354	,483	1,885
	ΣΠΟΝΔΥΛΙΚΗ ΣΤΗΛΗ	ΑΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΤΟΥ ΦΥΛΟΥ	2,400	,784	,846	3,954
		ΘΗΛΥΚΑ	1,759	,480	,807	2,710
		ΘΗΛΥΚΑ	2,377	,620	1,149	3,606

Πίνακας Π7: Εκτίμηση των πληθυσμιακών μέσων για το Cr για τον συνδυασμό δείγμα – κατηγορία μεγέθους - φύλο για το σύνολο δειγμάτων.

ΔΕΙΓΜΑ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΦΥΛΟ						
Εξαρτημένη μεταβλητή: Cr (mg/Kg ξηρού βάρους)						
ΔΕΙΓΜΑ	ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	ΦΥΛΟ	Μέσοι όροι	Τυπικό σφάλμα	95% Διάστημα εμπιστοσύνης	
					Κατώτερο όριο	Ανώτερο όριο
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΙΧΘΥΟΣ	ΜΙΚΡΑ	ΑΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΤΟΥ ΦΥΛΟΥ	1,791	,241	1,314	2,269
		ΑΡΣΕΝΙΚΑ	1,993	,384	1,233	2,754
		ΘΗΛΥΚΑ	1,440	,456	,537	2,343
	ΜΕΣΑΙΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	ΑΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΤΟΥ ΦΥΛΟΥ	1,717	,305	1,113	2,322
		ΑΡΣΕΝΙΚΑ	1,930	,784	,376	3,484
		ΘΗΛΥΚΑ	2,236	,253	1,734	2,737
	ΜΕΓΑΛΑ	ΑΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΤΟΥ ΦΥΛΟΥ	1,430	,784	-,124	2,984
		ΑΡΣΕΝΙΚΑ	3,740	,784	2,186	5,294
		ΘΗΛΥΚΑ	1,738	,408	,929	2,546
ΜΥΪΚΟΣ ΙΣΤΟΣ	ΜΙΚΡΑ	ΑΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΤΟΥ ΦΥΛΟΥ	2,491	,438	1,623	3,360
		ΘΗΛΥΚΑ	1,393	,679	,047	2,738
	ΜΕΣΑΙΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	ΑΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΤΟΥ ΦΥΛΟΥ	1,821	,395	1,038	2,604
		ΑΡΣΕΝΙΚΑ	1,860	1,109	-,337	4,057
		ΘΗΛΥΚΑ	2,775	,599	1,588	3,962
	ΜΕΓΑΛΑ	ΑΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΤΟΥ ΦΥΛΟΥ	1,480	1,109	-,717	3,677
		ΘΗΛΥΚΑ	1,387	,555	,289	2,486
ΣΠΟΝΔΥΛΙΚΗ ΣΤΗΛΗ	ΜΙΚΡΑ	ΑΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΤΟΥ ΦΥΛΟΥ	1,940	,679	,595	3,285
	ΜΕΣΑΙΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	ΑΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΤΟΥ ΦΥΛΟΥ	1,453	,555	,355	2,552
		ΘΗΛΥΚΑ	2,041	,480	1,090	2,993
		ΘΗΛΥΚΑ	,785	,784	-,769	2,339
ΒΡΑΓΧΙΑ	ΜΙΚΡΑ	ΑΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΤΟΥ ΦΥΛΟΥ	1,592	,640	,323	2,860
	ΜΕΣΑΙΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	ΑΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΤΟΥ ΦΥΛΟΥ	1,710	1,109	-,487	3,907
		ΘΗΛΥΚΑ	2,440	1,109	,243	4,637
		ΘΗΛΥΚΑ	2,315	,555	1,216	3,414

Πίνακας Π8: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cr για το σύνολο των εξεταζόμενων δειγμάτων.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cr (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΕΙΔΟΣ	,602	1	,602	,485	,488
ΔΕΙΓΜΑ	4,105	3	1,368	1,102	,352
ΜΗΝΑΣ	43,284	11	3,935	3,168	,001
ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	4,303	5	,861	,693	,630
ΕΙΔΟΣ * ΔΕΙΓΜΑ	6,897	2	3,448	2,777	,067
ΕΙΔΟΣ * ΜΗΝΑΣ	14,790	6	2,465	1,985	,075
ΕΙΔΟΣ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	2,122	4	,530	,427	,789
ΔΕΙΓΜΑ * ΜΗΝΑΣ	4,287	6	,715	,575	,749
ΔΕΙΓΜΑ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	9,813	5	1,963	1,580	,172
ΜΗΝΑΣ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	18,611	17	1,095	,881	,597
ΕΙΔΟΣ * ΔΕΙΓΜΑ * ΜΗΝΑΣ	,452	1	,452	,364	,548
ΕΙΔΟΣ * ΜΗΝΑΣ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	5,670	2	2,835	2,283	,107
ΔΕΙΓΜΑ * ΜΗΝΑΣ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	,554	1	,554	,446	,506
Σφάλμα	125,437	101	1,242		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	288,819	178			

Πίνακας Π9: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cu (κύριες επιδράσεις) για το σύνολο των εξεταζόμενων δειγμάτων.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cu (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΕΙΔΟΣ	7,678	1	7,678	3,246	,074
ΔΕΙΓΜΑ	17,701	3	5,900	2,494	,062
ΕΠΟΧΗ	23,933	3	7,978	3,372	,020
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	2,412	2	1,206	,510	,602
ΦΥΛΟ	6,188	2	3,094	1,308	,273
ΕΙΔΟΣ * ΔΕΙΓΜΑ	9,964	2	4,982	2,106	,125
ΕΙΔΟΣ * ΕΠΟΧΗ	1,103	3	,368	,155	,926
ΕΙΔΟΣ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	4,572	2	2,286	,966	,383
ΕΙΔΟΣ * ΦΥΛΟ	3,642	2	1,821	,770	,465
ΔΕΙΓΜΑ * ΕΠΟΧΗ	4,648	3	1,549	,655	,581
ΔΕΙΓΜΑ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	16,368	6	2,728	1,153	,334
ΔΕΙΓΜΑ * ΦΥΛΟ	7,867	3	2,622	1,109	,347
ΕΠΟΧΗ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	7,535	5	1,507	,637	,672
ΕΠΟΧΗ * ΦΥΛΟ	7,073	6	1,179	,498	,809
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΦΥΛΟ	8,395	3	2,798	1,183	,318
ΕΙΔΟΣ * ΔΕΙΓΜΑ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	4,419	2	2,210	,934	,395
ΕΙΔΟΣ * ΔΕΙΓΜΑ * ΦΥΛΟ	1,660	2	,830	,351	,705
ΕΙΔΟΣ * ΕΠΟΧΗ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	8,494	2	4,247	1,795	,169
ΕΙΔΟΣ * ΕΠΟΧΗ * ΦΥΛΟ	4,053	2	2,026	,857	,427
ΕΙΔΟΣ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΦΥΛΟ	1,433	1	1,433	,606	,438
ΔΕΙΓΜΑ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΦΥΛΟ	,364	1	,364	,154	,695
ΕΠΟΧΗ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΦΥΛΟ	,119	1	,119	,050	,823
ΕΙΔΟΣ * ΔΕΙΓΜΑ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΦΥΛΟ	1,639	1	1,639	,693	,407
Σφάλμα	371,386	157	2,366		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	625,501	225			

Πίνακας Π10: Αποτελέσματα του ελέγχου του Tukey (εποχή) για το Cu (κύριες επιδράσεις) για το σύνολο των εξεταζόμενων δειγμάτων.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cu (mg/Kg ξηρού βάρους)						
Tukey HSD						
(I) ΕΠΟΧΗ	(II) ΕΠΟΧΗ	Διαφορά μεταξύ των μέσων όρων (I-II)	Τυπικό σφάλμα	Sig.	95% Διάστημα εμπιστοσύνης	
					Κατώτερο όριο	Ανώτερο όριο
ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	ΧΕΙΜΩΝΑΣ	,1757	,29197	,931	-,5825	,9338
	ΑΝΟΙΞΗ	,1036	,26379	,979	-,5815	,7886
	ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	1,2654*	,32075	,001	,4325	2,0983
ΧΕΙΜΩΝΑΣ	ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	-,1757	,29197	,931	-,9338	,5825
	ΑΝΟΙΞΗ	-,0721	,33498	,996	-,9420	,7977
	ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	1,0897*	,38145	,025	,0992	2,0803
ΑΝΟΙΞΗ	ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	-,1036	,26379	,979	-,7886	,5815
	ΧΕΙΜΩΝΑΣ	,0721	,33498	,996	-,7977	,9420
	ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	1,1619*	,36034	,008	,2262	2,0976
ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	-1,2654*	,32075	,001	-2,0983	-,4325
	ΧΕΙΜΩΝΑΣ	-1,0897*	,38145	,025	-2,0803	-,0992
	ΑΝΟΙΞΗ	-1,1619*	,36034	,008	-2,0976	-,2262

*. Σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05.

Πίνακας Π11: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cu για το σύνολο των εξεταζόμενων δειγμάτων.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cu (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΕΙΔΟΣ	6,038	1	6,038	2,389	,125
ΔΕΙΓΜΑ	10,617	3	3,539	1,400	,246
ΜΗΝΑΣ	57,441	11	5,222	2,066	,027
ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	13,010	5	2,602	1,029	,403
ΕΙΔΟΣ * ΔΕΙΓΜΑ	5,889	2	2,944	1,165	,315
ΕΙΔΟΣ * ΜΗΝΑΣ	19,946	10	1,995	,789	,639
ΕΙΔΟΣ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	9,189	4	2,297	,909	,461
ΔΕΙΓΜΑ * ΜΗΝΑΣ	14,982	7	2,140	,847	,551
ΔΕΙΓΜΑ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	9,464	5	1,893	,749	,588
ΜΗΝΑΣ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	18,586	29	,641	,254	1,000
ΕΙΔΟΣ * ΔΕΙΓΜΑ * ΜΗΝΑΣ	1,832	2	,916	,362	,697
ΕΙΔΟΣ * ΔΕΙΓΜΑ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	2,669	1	2,669	1,056	,306
ΕΙΔΟΣ * ΜΗΝΑΣ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	10,400	6	1,733	,686	,661
ΔΕΙΓΜΑ * ΜΗΝΑΣ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	4,995	3	1,665	,659	,579
Σφάλμα	321,007	127	2,528		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	625,501	225			

Πίνακας Π12: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για τον Zn (κύριοι παράγοντες) για το σύνολο των εξεταζόμενων δειγμάτων.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Zn (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΕΙΔΟΣ	96,130	1	96,130	,129	,720
ΔΕΙΓΜΑ	5883,405	3	1961,135	2,631	,052
ΕΠΟΧΗ	2038,214	3	679,405	,911	,437
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	278,988	2	139,494	,187	,830
ΦΥΛΟ	114,857	2	57,428	,077	,926
ΕΙΔΟΣ * ΔΕΙΓΜΑ	1093,983	2	546,991	,734	,482
ΕΙΔΟΣ * ΕΠΟΧΗ	187,463	3	62,488	,084	,969
ΕΙΔΟΣ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	647,301	2	323,651	,434	,649
ΕΙΔΟΣ * ΦΥΛΟ	1017,278	2	508,639	,682	,507
ΔΕΙΓΜΑ * ΕΠΟΧΗ	205,010	3	68,337	,092	,965
ΔΕΙΓΜΑ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	3874,619	6	645,770	,866	,521
ΔΕΙΓΜΑ * ΦΥΛΟ	1420,938	3	473,646	,635	,593
ΕΠΟΧΗ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	791,339	5	158,268	,212	,957
ΕΠΟΧΗ * ΦΥΛΟ	1780,100	6	296,683	,398	,880
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΦΥΛΟ	365,665	3	121,888	,163	,921
ΕΙΔΟΣ * ΔΕΙΓΜΑ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	96,402	2	48,201	,065	,937
ΕΙΔΟΣ * ΔΕΙΓΜΑ * ΦΥΛΟ	200,497	2	100,248	,134	,874
ΕΙΔΟΣ * ΕΠΟΧΗ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	40,091	2	20,045	,027	,973
ΕΙΔΟΣ * ΕΠΟΧΗ * ΦΥΛΟ	103,014	2	51,507	,069	,933
ΕΙΔΟΣ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΦΥΛΟ	41,554	1	41,554	,056	,814
ΔΕΙΓΜΑ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΦΥΛΟ	1,756	1	1,756	,002	,961
ΕΠΟΧΗ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΦΥΛΟ	211,922	1	211,922	,284	,595
ΕΙΔΟΣ * ΔΕΙΓΜΑ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΦΥΛΟ	492,314	1	492,314	,660	,418
Σφάλμα	118534,917	159	745,503		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	155657,325	227			

Πίνακας Π13: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για τον Zn για το σύνολο των εξεταζόμενων δειγμάτων.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Zn (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΕΙΔΟΣ	1516,069	1	1516,069	2,203	,140
ΔΕΙΓΜΑ	4163,921	3	1387,974	2,017	,115
ΜΗΝΑΣ	11489,220	11	1044,475	1,518	,133
ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	3293,875	5	658,775	,957	,447
ΕΙΔΟΣ * ΔΕΙΓΜΑ	11501,118	2	5750,559	8,356	,000
ΕΙΔΟΣ * ΜΗΝΑΣ	1858,927	10	185,893	,270	,987
ΕΙΔΟΣ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	151,096	4	37,774	,055	,994
ΔΕΙΓΜΑ * ΜΗΝΑΣ	16587,342	7	2369,620	3,443	,002
ΔΕΙΓΜΑ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	12518,587	5	2503,717	3,638	,004
ΜΗΝΑΣ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	3584,529	29	123,604	,180	1,000
ΕΙΔΟΣ * ΔΕΙΓΜΑ * ΜΗΝΑΣ	365,098	2	182,549	,265	,767
ΕΙΔΟΣ * ΔΕΙΓΜΑ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	20,223	1	20,223	,029	,864
ΕΙΔΟΣ * ΜΗΝΑΣ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	253,991	6	42,332	,062	,999
ΔΕΙΓΜΑ * ΜΗΝΑΣ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	81,021	3	27,007	,039	,990
Σφάλμα	88775,183	129	688,180		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	155657,325	227			

Πίνακας Π14: Εκτίμηση των πληθυσμιακών μέσων για τον Zn για τον συνδυασμό είδους – δείγματος για το σύνολο δειγμάτων.

ΕΙΔΟΣ * ΔΕΙΓΜΑ					
Εξαρτημένη μεταβλητή: Zn (mg/Kg ξηρού βάρους)					
ΕΙΔΟΣ	ΔΕΙΓΜΑ	Μέσοι όροι	Τυπικό σφάλμα	95% Διάστημα εμπιστοσύνης	
				Κατώτερο όριο	Ανώτερο όριο
ΚΟΥΤΣΟΜΟΥΡΑ	ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΙΧΘΥΟΣ	26,097	3,480	19,211	32,983
	ΜΥΪΚΟΣ ΙΣΤΟΣ	26,563	7,127	12,462	40,664
	ΣΠΟΝΔΥΛΙΚΗ ΣΤΗΛΗ	32,132	10,160	12,030	52,234
	ΒΡΑΓΧΙΑ	48,294	14,665	19,279	77,308
ΛΥΘΡΙΝΙ	ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΙΧΘΥΟΣ	28,751	3,446	21,933	35,570
	ΜΥΪΚΟΣ ΙΣΤΟΣ	17,353	7,537	2,440	32,266
	ΣΠΟΝΔΥΛΙΚΗ ΣΤΗΛΗ	54,177	8,560	37,240	71,113
	ΒΡΑΓΧΙΑ	66,232	11,974	42,541	89,922

Πίνακας Π15: Εκτίμηση των πληθυσμιακών μέσων για τον Zn για τον συνδυασμό δείγματος – μηνός για το σύνολο δειγμάτων.

ΔΕΙΓΜΑ * ΜΗΝΑΣ					
Εξαρτημένη μεταβλητή: Zn (mg/Kg ξηρού βάρους)					
ΔΕΙΓΜΑ	ΜΗΝΑΣ	Μέσοι όροι	Τυπικό σφάλμα	95% Διάστημα εμπιστοσύνης	
				Κατώτερο όριο	Ανώτερο όριο
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΙΧΘΥΟΣ	ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ	35,202	6,826	21,696	48,707
	ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ	37,418	8,152	21,290	53,546
	ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ	25,004	9,087	7,025	42,984
	ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ	27,504	7,011	13,632	41,375
	ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ	31,319	9,529	12,465	50,172
	ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ	28,361	11,840	4,935	51,787
	ΜΑΡΤΙΟΣ	27,775	7,615	12,708	42,841
	ΑΠΡΙΛΙΟΣ	37,523	7,495	22,694	52,353
	ΜΑΪΟΣ	24,226	7,332	9,719	38,734
	ΙΟΥΝΙΟΣ	18,053	9,101	,045	36,060
	ΙΟΥΛΙΟΣ	18,164	8,789	,775	35,553
	ΑΥΓΟΥΣΤΟΣ	19,125	9,275	,775	37,475
ΜΥΪΚΟΣ ΙΣΤΟΣ	ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ	34,283	8,960	16,555	52,011
	ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ	20,113	7,573	5,130	35,096
	ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ	11,637	10,752	-9,637	32,911
	ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ	24,500	16,064	-7,284	56,284
ΣΠΟΝΔΥΛΙΚΗ ΣΤΗΛΗ	ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ	27,886	9,466	9,157	46,615
	ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ	72,799	11,359	50,324	95,273
	ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ	24,325	16,064	-7,459	56,109
	ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ	34,330	26,233	-17,573	86,233
ΒΡΑΓΧΙΑ	ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ	59,054	11,359	36,579	81,528
	ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ	64,413	15,146	34,447	94,380
	ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ	46,530	26,233	-5,373	98,433

Πίνακας Π16: Εκτίμηση των πληθυσμιακών μέσων για τον Zn για τον συνδυασμό δείγματος – σταδίου ωριμότητας για το σύνολο των δειγμάτων.

ΔΕΙΓΜΑ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ					
Εξαρτημένη μεταβλητή: Zn (mg/Kg ξηρού βάρους)					
ΔΕΙΓΜΑ	ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	Μέσοι όροι	Τυπικό σφάλμα	95% Διάστημα εμπιστοσύνης	
				Κατώτερο όριο	Ανώτερο όριο
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΙΧΘΥΟΣ	ΑΝΩΡΙΜΑ	29,505	5,987	17,660	41,350
	ΑΝΑΠΑΥΣΗ	27,559	6,002	15,685	39,434
	ΩΡΙΜΑΝΣΗ	27,948	6,323	15,437	40,459
	ΩΡΙΜΟΤΗΤΑ	31,778	7,573	16,795	46,761
	ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΗ	17,848	8,168	1,688	34,007
	ΕΞΑΝΤΛΗΣΗ	27,549	4,245	19,149	35,949
ΜΥΪΚΟΣ ΙΣΤΟΣ	ΑΝΩΡΙΜΑ	20,335	18,550	-16,366	57,036
	ΑΝΑΠΑΥΣΗ	15,945	9,011	-1,884	33,774
	ΩΡΙΜΑΝΣΗ	18,732	15,146	-11,235	48,698
	ΕΞΑΝΤΛΗΣΗ	27,818	7,073	13,825	41,811
ΣΠΟΝΔΥΛΙΚΗ ΣΤΗΛΗ	ΑΝΩΡΙΜΑ	29,730	26,233	-22,173	81,633
	ΑΝΑΠΑΥΣΗ	66,683	11,039	44,841	88,524
	ΩΡΙΜΑΝΣΗ	35,165	18,550	-1,536	71,866
	ΕΞΑΝΤΛΗΣΗ	30,819	9,459	12,105	49,533
	ΑΝΑΠΑΥΣΗ	68,050	18,550	31,349	104,751
	ΩΡΙΜΑΝΣΗ	64,413	15,146	34,447	94,380
	ΕΞΑΝΤΛΗΣΗ	48,294	14,665	19,279	77,308

Πίνακας Π17: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cd (κύριοι παράγοντες) για το σύνολο των εξεταζόμενων δειγμάτων.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cd (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΕΙΔΟΣ	,211	1	,211	3,477	,070
ΔΕΙΓΜΑ	,246	3	,082	1,347	,273
ΕΠΟΧΗ	,479	2	,240	3,941	,027
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	,050	2	,025	,413	,665
ΦΥΛΟ	,110	2	,055	,902	,414
ΕΙΔΟΣ * ΔΕΙΓΜΑ	,037	2	,019	,307	,737
ΕΙΔΟΣ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	,065	1	,065	1,068	,308
ΕΙΔΟΣ * ΦΥΛΟ	,008	1	,008	,126	,724
ΔΕΙΓΜΑ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	,135	5	,027	,446	,814
ΔΕΙΓΜΑ * ΦΥΛΟ	,015	2	,008	,125	,883
ΕΠΟΧΗ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	,028	1	,028	,467	,498
ΕΠΟΧΗ * ΦΥΛΟ	,046	1	,046	,752	,391
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ_ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΦΥΛΟ	,011	1	,011	,189	,666
ΕΙΔΟΣ * ΔΕΙΓΜΑ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	,033	2	,016	,270	,765
ΕΙΔΟΣ * ΔΕΙΓΜΑ * ΦΥΛΟ	,029	1	,029	,481	,492
ΕΙΔΟΣ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΦΥΛΟ	5,128E-005	1	5,128E-005	,001	,977
ΔΕΙΓΜΑ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΦΥΛΟ	,008	1	,008	,124	,727
Σφάλμα	2,432	40	,061		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	5,795	72			

Πίνακας Π18: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cd για το σύνολο των εξεταζόμενων δειγμάτων.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cd (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΕΙΔΟΣ	,151	1	,151	3,750	,060
ΔΕΙΓΜΑ	,697	3	,232	5,791	,002
ΜΗΝΑΣ	,671	6	,112	2,787	,023
ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	,450	4	,112	2,801	,039
ΕΙΔΟΣ * ΔΕΙΓΜΑ	,098	2	,049	1,223	,305
ΔΕΙΓΜΑ * ΜΗΝΑΣ	1,135	2	,568	14,145	,000
ΔΕΙΓΜΑ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	,422	4	,105	2,628	,049
ΜΗΝΑΣ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	,076	4	,019	,475	,754
Σφάλμα	1,605	40	,040		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	5,795	72			

Πίνακας Π19: Εκτίμηση των πληθυσμιακών μέσων για το Cr για τον συνδυασμό δείγματος – μήνα δειγματοληψίας για το σύνολο δειγμάτων.

ΔΕΙΓΜΑ * ΜΗΝΑΣ					
Εξαρτημένη μεταβλητή: Cd (mg/Kg ξηρού βάρους)					
ΔΕΙΓΜΑ	ΜΗΝΑΣ	Μέσοι όροι	Τυπικό σφάλμα	95% Διάστημα εμπιστοσύνης	
				Κατώτερο όριο	Ανώτερο όριο
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΙΧΘΥΟΣ	ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ	,326	,065	,194	,458
	ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ	,400	,087	,225	,575
	ΙΟΥΝΙΟΣ	,094	,091	-,091	,279
	ΙΟΥΛΙΟΣ	,100	,094	-,091	,291
	ΑΥΓΟΥΣΤΟΣ	,100	,090	-,083	,283
ΜΥΪΚΟΣ ΙΣΤΟΣ	ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ	,468	,070	,326	,609
	ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ	,225	,100	,023	,427
	ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ	,040	,200	-,365	,445
	ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ	,090	,200	-,315	,495
ΣΠΟΝΔΥΛΙΚΗ ΣΤΗΛΗ	ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ	,496	,074	,347	,645
	ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ	1,050	,142	,764	1,336
ΒΡΑΓΧΙΑ	ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ	,400	,091	,215	,585
	ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ	,600	,116	,366	,834

Πίνακας Π20: Εκτίμηση των πληθυσμιακών μέσων για το Cd για τον συνδυασμό δείγμα – σταδίου ωριμότητας για το σύνολο δειγμάτων.

ΔΕΙΓΜΑ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ					
Εξαρτημένη μεταβλητή: Cd (mg/Kg ξηρού βάρους)					
ΔΕΙΓΜΑ	ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	Μέσοι όροι	Τυπικό σφάλμα	95% Διάστημα εμπιστοσύνης	
				Κατώτερο όριο	Ανώτερο όριο
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΙΧΘΥΟΣ	ΑΝΩΡΙΜΑ	,123	,074	-,026	,272
	ΑΝΑΠΑΥΣΗ	,310	,060	,189	,431
	ΩΡΙΜΑΝΣΗ	,400	,200	-,005	,805
	ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΗ	,095	,142	-,191	,381
	ΕΞΑΝΤΛΗΣΗ	,231	,074	,081	,381
ΜΥΪΚΟΣ ΙΣΤΟΣ	ΑΝΩΡΙΜΑ	,400	,200	-,005	,805
	ΑΝΑΠΑΥΣΗ	,317	,075	,166	,468
	ΕΞΑΝΤΛΗΣΗ	,275	,082	,109	,441
ΣΠΟΝΔΥΛΙΚΗ ΣΤΗΛΗ	ΑΝΩΡΙΜΑ	,500	,200	,095	,905
	ΑΝΑΠΑΥΣΗ	1,017	,116	,783	1,250
	ΩΡΙΜΑΝΣΗ	,500	,200	,095	,905
	ΕΞΑΝΤΛΗΣΗ	,525	,091	,340	,710
	ΑΝΑΠΑΥΣΗ	,500	,142	,214	,786
	ΩΡΙΜΑΝΣΗ	,600	,116	,366	,834
	ΕΞΑΝΤΛΗΣΗ	,300	,116	,066	,534

Πίνακας Π21: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cr για το σύνολο των δειγμάτων ‘υπόλειμμα ιχθύος’ (κύριες επιδράσεις).

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cr (mg/Kg ξηρού βάρους)						
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.	
ΕΙΔΟΣ	1,725	1	1,725	1,414	,238	
ΕΠΟΧΗ	22,746	3	7,582	6,216	,001	
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	6,403	2	3,202	2,625	,079	
ΦΥΛΟ	3,263	2	1,632	1,338	,269	
ΕΙΔΟΣ * ΕΠΟΧΗ	17,677	3	5,892	4,831	,004	
ΕΙΔΟΣ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	2,132	2	1,066	,874	,421	
ΕΙΔΟΣ * ΦΥΛΟ	,642	2	,321	,263	,769	
ΕΠΟΧΗ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	6,812	5	1,362	1,117	,359	
ΕΠΟΧΗ * ΦΥΛΟ	11,531	5	2,306	1,891	,106	
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ_ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΦΥΛΟ	2,576	3	,859	,704	,553	
ΕΙΔΟΣ * ΕΠΟΧΗ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	2,194	1	2,194	1,799	,184	
ΕΙΔΟΣ * ΕΠΟΧΗ * ΦΥΛΟ	1,186	1	1,186	,972	,327	
ΕΙΔΟΣ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΦΥΛΟ	,189	1	,189	,155	,695	
Σφάλμα	91,480	75	1,220			
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	196,650	114				

Πίνακας Π22: Εκτίμηση των πληθυσμιακών μέσων για το Cr για το συνδυασμό είδους – εποχής για το σύνολο των δειγμάτων ‘υπόλειμμα ιχθύος’.

ΕΙΔΟΣ * ΕΠΟΧΗ					
Εξαρτημένη μεταβλητή: Cr (mg/Kg ξηρού βάρους)					
ΕΙΔΟΣ	ΕΠΟΧΗ	Μέσοι όροι	Τυπικό σφάλμα	95% Διάστημα εμπιστοσύνης	
				Κατώτερο όριο	Ανώτερο όριο
ΚΟΥΤΣΟΜΟΥΡΑ	ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	1,462	,298	,868	2,055
	ΧΕΙΜΩΝΑΣ	2,498	,368	1,765	3,231
	ΑΝΟΙΞΗ	2,280	,290	1,702	2,858
	ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	1,860	,451	,962	2,758
ΛΥΘΡΙΝΙ	ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	1,489	,302	,886	2,092
	ΧΕΙΜΩΝΑΣ	,675	,517	-,354	1,704
	ΑΝΟΙΞΗ	3,199	,321	2,560	3,838
	ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	1,255	,465	,329	2,181

Πίνακας Π23: Αποτελέσματα του ελέγχου του Tukey (εποχή) για το Cr για το σύνολο των δειγμάτων ‘υπόλειμμα ιχθύος’.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cr (mg/Kg ξηρού βάρους)						
Tukey HSD						
(I) ΕΠΟΧΗ	(II) ΕΠΟΧΗ	Διαφορά μεταξύ των μέσων όρων (I-II)	Τυπικό σφάλμα	Sig.	95% Διάστημα εμπιστοσύνης	
					Κατώτερο όριο	Ανώτερο όριο
ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	ΧΕΙΜΩΝΑΣ	-,6770	,30801	,133	-1,4863	,1323
	ΑΝΟΙΞΗ	-1,2988*	,24162	,000	-1,9337	-,6640
	ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	-,1699	,34775	,961	-1,0836	,7439
ΧΕΙΜΩΝΑΣ	ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	,6770	,30801	,133	-,1323	1,4863
	ΑΝΟΙΞΗ	-,6218	,31470	,206	-1,4487	,2051
	ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	,5071	,40198	,590	-,5491	1,5634
ΑΝΟΙΞΗ	ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	1,2988*	,24162	,000	,6640	1,9337
	ΧΕΙΜΩΝΑΣ	,6218	,31470	,206	-,2051	1,4487
	ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	1,1290*	,35370	,011	,1996	2,0583
ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	,1699	,34775	,961	-,7439	1,0836
	ΧΕΙΜΩΝΑΣ	-,5071	,40198	,590	-1,5634	,5491
	ΑΝΟΙΞΗ	-1,1290*	,35370	,011	-2,0583	-,1996

*. Σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05.

Πίνακας Π24: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cr για το σύνολο των δειγμάτων 'υπόλειμμα ιχθύος'.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cr (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΕΙΔΟΣ	1,799	1	1,799	1,432	,236
ΜΗΝΑΣ	39,467	11	3,588	2,857	,004
ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	5,226	5	1,045	,832	,532
ΕΙΔΟΣ * ΜΗΝΑΣ	14,904	6	2,484	1,978	,082
ΕΙΔΟΣ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	2,122	4	,530	,422	,792
ΜΗΝΑΣ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	18,653	17	1,097	,874	,605
ΕΙΔΟΣ * ΜΗΝΑΣ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	5,670	2	2,835	2,258	,113
Σφάλμα	79,104	63	1,256		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	196,650	114			

Πίνακας Π25: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cu για το σύνολο των δειγμάτων 'υπόλειμμα ιχθύος' (κύριες επιδράσεις).

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cu (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΕΙΔΟΣ	,940	1	,940	,518	,473
ΕΠΟΧΗ	24,049	3	8,016	4,419	,006
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	,020	2	,010	,005	,995
ΦΥΛΟ	3,994	2	1,997	1,101	,336
ΕΙΔΟΣ * ΕΠΟΧΗ	1,103	3	,368	,203	,894
ΕΙΔΟΣ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	6,623	2	3,312	1,826	,166
ΕΙΔΟΣ * ΦΥΛΟ	2,090	2	1,045	,576	,564
ΕΠΟΧΗ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	7,535	5	1,507	,831	,530
ΕΠΟΧΗ * ΦΥΛΟ	7,073	6	1,179	,650	,690
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΦΥΛΟ	7,650	3	2,550	1,406	,245
ΕΙΔΟΣ * ΕΠΟΧΗ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	8,494	2	4,247	2,341	,101
ΕΙΔΟΣ * ΕΠΟΧΗ * ΦΥΛΟ	4,053	2	2,026	1,117	,331
ΕΙΔΟΣ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΦΥΛΟ	,004	1	,004	,002	,963
ΕΠΟΧΗ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΦΥΛΟ	,119	1	,119	,066	,798
Σφάλμα	206,808	114	1,814		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	296,154	156			

Πίνακας Π26: Αποτελέσματα του ελέγχου του Tukey (εποχή) για το Cu για το σύνολο των δειγμάτων ‘υπόλειμμα ιχθύος’.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cu (mg/Kg ξηρού βάρους)						
Tukey HSD						
(I) ΕΠΟΧΗ	(II) ΕΠΟΧΗ	Διαφορά μεταξύ των μέσων όρων (I-II)	Τυπικό σφάλμα	Sig.	95% Διάστημα εμπιστοσύνης	
					Κατώτερο όριο	Ανώτερο όριο
ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	ΧΕΙΜΩΝΑΣ	,0662	,30869	,996	-,7387	,8710
	ΑΝΟΙΞΗ	-,1175	,27499	,974	-,8345	,5995
	ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	1,0444*	,31805	,007	,2151	1,8736
ΧΕΙΜΩΝΑΣ	ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	-,0662	,30869	,996	-,8710	,7387
	ΑΝΟΙΞΗ	-,1837	,30613	,932	-,9818	,6145
	ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	,9782*	,34532	,028	,0778	1,8786
ΑΝΟΙΞΗ	ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	,1175	,27499	,974	-,5995	,8345
	ΧΕΙΜΩΝΑΣ	,1837	,30613	,932	-,6145	,9818
	ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	1,1619*	,31556	,002	,3391	1,9846
ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	-1,0444*	,31805	,007	-1,8736	-,2151
	ΧΕΙΜΩΝΑΣ	-,9782*	,34532	,028	-1,8786	-,0778
	ΑΝΟΙΞΗ	-1,1619*	,31556	,002	-1,9846	-,3391

*. Σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05.

Πίνακας Π27: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cu για το σύνολο των δειγμάτων ‘υπόλειμμα ιχθύος’.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cu (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΕΙΔΟΣ	2,271	1	2,271	1,132	,290
ΜΗΝΑΣ	55,023	11	5,002	2,494	,009
ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	3,017	5	,603	,301	,911
ΕΙΔΟΣ * ΜΗΝΑΣ	13,732	10	1,373	,685	,736
ΕΙΔΟΣ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	4,735	4	1,184	,590	,671
ΜΗΝΑΣ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	13,264	29	,457	,228	1,000
ΕΙΔΟΣ * ΜΗΝΑΣ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	10,400	6	1,733	,864	,524
Σφάλμα	176,472	88	2,005		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	296,154	156			

Πίνακας Π28: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για τον Zn για το σύνολο των δειγμάτων ‘υπόλειμμα ιχθύος’ (κύριες επιδράσεις).

Εξαρτημένη μεταβλητή: Zn (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΕΙΔΟΣ	328,031	1	328,031	1,242	,267
ΕΠΟΧΗ	2038,186	3	679,395	2,572	,058
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	1693,526	2	846,763	3,205	,044
ΦΥΛΟ	154,476	2	77,238	,292	,747
ΕΙΔΟΣ * ΕΠΟΧΗ	187,463	3	62,488	,237	,871
ΕΙΔΟΣ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	732,412	2	366,206	1,386	,254
ΕΙΔΟΣ * ΦΥΛΟ	204,284	2	102,142	,387	,680
ΕΠΟΧΗ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	791,339	5	158,268	,599	,701
ΕΠΟΧΗ * ΦΥΛΟ	1780,100	6	296,683	1,123	,353
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΦΥΛΟ	393,044	3	131,015	,496	,686
ΕΙΔΟΣ * ΕΠΟΧΗ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	40,091	2	20,045	,076	,927
ΕΙΔΟΣ * ΕΠΟΧΗ * ΦΥΛΟ	103,014	2	51,507	,195	,823
ΕΙΔΟΣ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΦΥΛΟ	137,963	1	137,963	,522	,471
ΕΠΟΧΗ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΦΥΛΟ	211,922	1	211,922	,802	,372
Σφάλμα	30647,131	116	264,199		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	46012,902	158			

Πίνακας Π29: Αποτελέσματα του ελέγχου του Tukey (κατηγορία μεγέθους) για τον Zn για το σύνολο δειγμάτων ‘υπόλειμμα ιχθύος’.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Zn (mg/Kg d ξηρού βάρους) Tukey HSD						
(I) ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	(II) ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	Διαφορά μεταξύ των μέσων όρων (I-II)	Τυπικό σφάλμα	Sig.	95% Διάστημα εμπιστοσύνης	
					Κατώτερο όριο	Ανώτερο όριο
ΜΙΚΡΑ	ΜΕΣΑΙΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	8,3058*	2,69974	,007	1,8962	14,7155
	ΜΕΓΑΛΑ	4,7667	4,74772	,576	-6,5052	16,0386
ΜΕΣΑΙΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	ΜΙΚΡΑ	-8,3058*	2,69974	,007	-14,7155	-1,8962
	ΜΕΓΑΛΑ	-3,5391	4,74242	,736	-14,7984	7,7202
ΜΕΓΑΛΑ	ΜΙΚΡΑ	-4,7667	4,74772	,576	-16,0386	6,5052
	ΜΕΣΑΙΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	3,5391	4,74242	,736	-7,7202	14,7984
*. Σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05.						

Πίνακας Π30: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για τον Zn για το σύνολο των δειγμάτων 'υπόλειμμα ιχθύος'.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Zn (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΕΙΔΟΣ	7,458	1	7,458	,024	,877
ΜΗΝΑΣ	5899,601	11	536,327	1,730	,079
ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	783,091	5	156,618	,505	,772
ΕΙΔΟΣ * ΜΗΝΑΣ	864,902	10	86,490	,279	,984
ΕΙΔΟΣ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	139,111	4	34,778	,112	,978
ΜΗΝΑΣ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	3525,051	29	121,553	,392	,997
ΕΙΔΟΣ * ΜΗΝΑΣ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	253,991	6	42,332	,137	,991
Σφάλμα	27903,717	90	310,041		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	46012,902	158			

Πίνακας Π31: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cd για το σύνολο των δειγμάτων 'υπόλειμμα ιχθύος' (κύριες επιδράσεις).

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cd (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΕΙΔΟΣ	,155	1	,155	11,181	,003
ΕΠΟΧΗ	,466	1	,466	33,596	,000
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	,056	2	,028	2,036	,154
ΦΥΛΟ	,052	2	,026	1,887	,175
ΕΙΔΟΣ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	,009	1	,009	,625	,438
ΕΙΔΟΣ * ΦΥΛΟ	,043	1	,043	3,109	,092
ΕΠΟΧΗ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	,028	1	,028	2,047	,167
ΕΠΟΧΗ * ΦΥΛΟ	,046	1	,046	3,298	,083
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΦΥΛΟ	,000	1	,000	,033	,857
ΕΙΔΟΣ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΦΥΛΟ	5,128E-005	1	5,128E-005	,004	,952
Σφάλμα	,305	22	,014		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	1,399	35			

Πίνακας Π32: Αποτελέσματα του ελέγχου του Tukey (κατηγορία μεγέθους) για το Cd για το σύνολο των δειγμάτων 'υπόλειμμα ιχθύος'.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cd (mg/Kg ξηρού βάρους)						
Tukey HSD						
(I) ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	(II) ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	Διαφορά μεταξύ των μέσων όρων (I-II)	Τυπικό σφάλμα	Sig.	95% Διάστημα εμπιστοσύνης	
					Κατώτερο όριο	Ανώτερο όριο
ΜΙΚΡΑ	ΜΕΣΑΙΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	,024	,0416	,829	-,080	,129
	ΜΕΓΑΛΑ	-,157	,0658	,064	-,323	,008
ΜΕΣΑΙΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	ΜΙΚΡΑ	-,024	,0416	,829	-,129	,080
	ΜΕΓΑΛΑ	-,182*	,0658	,029	-,347	-,016
ΜΕΓΑΛΑ	ΜΙΚΡΑ	,157	,0658	,064	-,008	,323
	ΜΕΣΑΙΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	,182*	,0658	,029	,016	,347

*. Σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05.

Πίνακας Π33: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cd για το σύνολο των δειγμάτων 'υπόλειμμα ιχθύος'.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cd (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΕΙΔΟΣ	,176	1	,176	10,481	,004
ΜΗΝΑΣ	,440	4	,110	6,559	,002
ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	,041	4	,010	,614	,658
ΜΗΝΑΣ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	,076	4	,019	1,135	,368
Σφάλμα	,336	20	,017		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	1,399	35			

Πίνακας Π34: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cr για το σύνολο των δειγμάτων 'υπόλειμμα ιχθύος' (περιοχές δειγματοληψίας).

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cr (mg/Kg dry weight)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΕΙΔΟΣ	,877	1	,877	,622	,432
ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	34,566	2	17,283	12,254	,000
ΕΙΔΟΣ * ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	12,448	2	6,224	4,413	,014
Σφάλμα	153,730	109	1,410		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	196,650	114			

Πίνακας Π35: Αποτελέσματα του ελέγχου του Tukey (περιοχές δειγματοληψίας) για το Cr για το σύνολο των δειγμάτων 'υπόλειμμα ιχθύος'.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cr (mg/Kg ξηρού βάρους)						
Tukey HSD						
(I) ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	(II) ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	Διαφορά μεταξύ των μέσων όρων (I-II)	Τυπικό σφάλμα	Sig.	95% Διάστημα εμπιστοσύνης	
					Κατώτερο όριο	Ανώτερο όριο
Α	Β	-,1088	,27487	,917	-,7619	,5444
	Γ	-1,1911*	,26586	,000	-1,8228	-,5594
Β	Α	,1088	,27487	,917	-,5444	,7619
	Γ	-1,0823*	,30962	,002	-1,8180	-,3466
Γ	Α	1,1911*	,26586	,000	,5594	1,8228
	Β	1,0823*	,30962	,002	,3466	1,8180

*. Σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05.

Πίνακας Π36: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cu για το σύνολο των δειγμάτων 'υπόλειμμα ιχθύος' (κύριοι παράγοντες).

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cu (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΕΙΔΟΣ	1,715	1	1,715	,953	,331
ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	15,946	2	7,973	4,432	,013
ΕΙΔΟΣ * ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	4,212	2	2,106	1,171	,313
Σφάλμα	271,662	151	1,799		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	296,154	156			

Πίνακας Π37 Αποτελέσματα του ελέγχου του Tukey (περιοχές δειγματοληψίας) για το Cu για το σύνολο των δειγμάτων 'υπόλειμμα ιχθύος'.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cu (mg/Kg ξηρού βάρους)						
Tukey HSD						
(I) ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	(II) ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	Διαφορά μεταξύ των μέσων όρων (I-II)	Τυπικό σφάλμα	Sig.	95% Διάστημα εμπιστοσύνης	
					Κατώτερο όριο	Ανώτερο όριο
Α	Β	-,1723	,25974	,785	-,7871	,4426
	Γ	-,7890*	,26667	,010	-1,4202	-,1577
Β	Α	,1723	,25974	,785	-,4426	,7871
	Γ	-,6167	,30594	,112	-1,3409	,1075
Γ	Α	,7890*	,26667	,010	,1577	1,4202
	Β	,6167	,30594	,112	-,1075	1,3409

*. Σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05.

Πίνακας Π38: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για τον Zn για το σύνολο των δειγμάτων 'υπόλειμμα ιχθύος' (κύριες επιδράσεις).

Εξαρτημένη μεταβλητή: Zn (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΕΙΔΟΣ	42,399	1	42,399	,146	,703
ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	1337,723	2	668,861	2,309	,103
ΕΙΔΟΣ * ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	331,396	2	165,698	,572	,566
Σφάλμα	44312,142	153	289,622		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	46012,902	158			

Πίνακας Π39: Αποτελέσματα της ανάλυσης συνδιακύμανσης με την επίδραση ενός κύριου παράγοντα και τριών ποσοτικών μεταβλητών για το Cr ανάμεσα στα είδη.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cr (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
Cu	,048	1	,048	,133	,719
Zn	,001	1	,001	,002	,961
Cd	,524	1	,524	1,461	,240
ΕΙΔΟΣ	,954	1	,954	2,662	,118
Σφάλμα	7,527	21	,358		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	9,184	25			

Πίνακας Π40: Αποτελέσματα της ανάλυσης συνδιακύμανσης με την επίδραση ενός κύριου παράγοντα και τριών ποσοτικών μεταβλητών για το Cu ανάμεσα στα είδη.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cu (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
Zn	1,475	1	1,475	1,410	,248
Cd	3,844	1	3,844	3,675	,069
Cr	,139	1	,139	,133	,719
ΕΙΔΟΣ	12,021	1	12,021	11,492	,003
Σφάλμα	21,967	21	1,046		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	47,278	25			

Πίνακας Π41: Αποτελέσματα της ανάλυσης συνδιακύμανσης με την επίδραση ενός κύριου παράγοντα και τριών ποσοτικών μεταβλητών για τον Zn ανάμεσα στα είδη.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Zn (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
Cd	364,051	1	364,051	1,274	,272
Cr	,684	1	,684	,002	,961
Cu	403,111	1	403,111	1,410	,248
ΕΙΔΟΣ	198,382	1	198,382	,694	,414
Σφάλμα	6001,671	21	285,794		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	8629,822	25			

Πίνακας Π42: Αποτελέσματα της ανάλυσης συνδιακύμανσης με την επίδραση ενός κύριου παράγοντα και τριών ποσοτικών μεταβλητών για το Cd ανάμεσα στα είδη.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cd (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
Cr	,049	1	,049	1,461	,240
Cu	,123	1	,123	3,675	,069
Zn	,042	1	,042	1,274	,272
ΕΙΔΟΣ	,287	1	,287	8,615	,008
Σφάλμα	,701	21	,033		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	1,087	25			

Πίνακας Π43: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cr για το σύνολο των δειγμάτων μυϊκού ιστού των δύο ειδών.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cr (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΕΙΔΟΣ	,239	1	,239	,377	,545
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	1,237	2	,618	,977	,392
ΕΠΟΧΗ	2,534	1	2,534	4,004	,058
ΦΥΛΟ	,222	1	,222	,351	,560
ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	10,915	2	5,457	8,623	,002
ΕΙΔΟΣ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	12,597	1	12,597	19,903	,000
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	1,221	1	1,221	1,929	,179
Σφάλμα	13,924	22	,633		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	51,443	36			

Πίνακας Π44: Αποτελέσματα του ελέγχου του Tukey (στάδιο ωριμότητας) για το Cr για το σύνολο των δειγμάτων μυϊκού ιστού.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) Tukey HSD						
(I) ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	(II) ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	Διαφορά μεταξύ των μέσων όρων (I-II)	Τυπικό σφάλμα	Sig.	95% Διάστημα εμπιστοσύνης	
					Κατώτερο όριο	Ανώτερο όριο
ΑΝΩΡΙΜΑ	ΑΝΑΠΑΥΣΗ	-,0183	,60762	1,000	-1,7056	1,6689
	ΩΡΙΜΑΝΣΗ	,1017	,72625	,999	-1,9150	2,1183
	ΕΞΑΝΤΛΗΣΗ	-,1340	,59001	,996	-1,7724	1,5044
ΑΝΑΠΑΥΣΗ	ΑΝΩΡΙΜΑ	,0183	,60762	1,000	-1,6689	1,7056
	ΩΡΙΜΑΝΣΗ	,1200	,51353	,995	-1,3060	1,5460
	ΕΞΑΝΤΛΗΣΗ	-,1157	,29050	,978	-,9223	,6910
ΩΡΙΜΑΝΣΗ	ΑΝΩΡΙΜΑ	-,1017	,72625	,999	-2,1183	1,9150
	ΑΝΑΠΑΥΣΗ	-,1200	,51353	,995	-1,5460	1,3060
	ΕΞΑΝΤΛΗΣΗ	-,2357	,49257	,963	-1,6034	1,1321
ΕΞΑΝΤΛΗΣΗ	ΑΝΩΡΙΜΑ	,1340	,59001	,996	-1,5044	1,7724
	ΑΝΑΠΑΥΣΗ	,1157	,29050	,978	-,6910	,9223
	ΩΡΙΜΑΝΣΗ	,2357	,49257	,963	-1,1321	1,6034

Πίνακας Π45: Εκτίμηση των πληθυσμιακών μέσων για το Cr για το συνδυασμό είδους – κατηγορία μεγέθους για το σύνολο των δειγμάτων μυϊκού ιστού των δύο ειδών.

ΕΙΔΟΣ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ					
Εξαρτημένη μεταβλητή: Cr (mg/Kg ξηρού βάρους)					
ΕΙΔΟΣ	ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	Μέσοι όροι	Τυπικό σφάλμα	95% Διάστημα εμπιστοσύνης	
				Κατώτερο όριο	Ανώτερο όριο
ΚΟΥΤΣΟΜΟΥΡΑ	ΜΙΚΡΑ	1,459	,449	,531	2,387
	ΜΕΣΑΙΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	3,046	,446	2,124	3,968
ΛΥΘΡΙΝΙ	ΜΙΚΡΑ	2,918	,446	1,996	3,841
	ΜΕΣΑΙΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	1,258	,348	,540	1,977
	ΜΕΓΑΛΑ	1,418	,399	,593	2,243

Πίνακας Π46: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cu για το σύνολο των δειγμάτων μυϊκού ιστού των δύο ειδών.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cu (mg/Kg ξηρού βάρους)						
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.	
ΕΙΔΟΣ	1,666	1	1,666	,516	,480	
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	9,129	2	4,564	1,413	,265	
ΕΠΟΧΗ	,431	1	,431	,133	,718	
ΦΥΛΟ	3,160	1	3,160	,978	,333	
ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	10,499	2	5,249	1,625	,220	
ΕΙΔΟΣ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	,165	1	,165	,051	,823	
ΕΙΔΟΣ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	2,720	1	2,720	,842	,369	
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	1,408	1	1,408	,436	,516	
Σφάλμα	71,084	22	3,231			
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	112,324	38				

Πίνακας Π47: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για τον Zn για το σύνολο των δειγμάτων μυϊκού ιστού των δύο ειδών.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Zn (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΕΙΔΟΣ	451,669	1	451,669	,158	,695
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	1358,174	2	679,087	,238	,790
ΕΠΟΧΗ	263,236	1	263,236	,092	,764
ΦΥΛΟ	,028	1	,028	,000	,998
ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	385,924	2	192,962	,068	,935
ΕΙΔΟΣ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	74,749	1	74,749	,026	,873
ΕΙΔΟΣ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	16,021	1	16,021	,006	,941
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	148,996	1	148,996	,052	,821
Σφάλμα	62851,264	22	2856,876		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	71206,782	38			

Πίνακας Π48: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cd για το σύνολο των δειγμάτων μυϊκού ιστού των δύο ειδών.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cd (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΕΙΔΟΣ	,293	1	,293	7,285	,031
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	,194	2	,097	2,412	,160
ΕΠΟΧΗ	,006	1	,006	,151	,709
ΦΥΛΟ	,061	1	,061	1,502	,260
ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	,320	1	,320	7,946	,026
ΕΙΔΟΣ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	,290	1	,290	7,211	,031
Σφάλμα	,282	7	,040		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	1,440	17			

Πίνακας Π49: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cr για το σύνολο των δειγμάτων της σπονδυλικής στήλης των δύο ειδών.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cr (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΕΙΔΟΣ	,715	1	,715	,536	,480
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	3,012	2	1,506	1,128	,358
ΕΠΟΧΗ	,674	1	,674	,505	,492
ΕΙΔΟΣ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	2,677	1	2,677	2,005	,184
Σφάλμα	14,687	11	1,335		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	27,265	16			

Πίνακας Π50: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cu για το σύνολο των δειγμάτων της σπονδυλικής στήλης των δύο ειδών.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cu (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΕΙΔΟΣ	36,944	1	36,944	7,490	,016
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	4,742	2	2,371	,481	,628
ΕΠΟΧΗ	6,118	1	6,118	1,240	,284
ΕΙΔΟΣ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	15,910	1	15,910	3,226	,094
Σφάλμα	69,053	14	4,932		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	119,700	19			

Πίνακας Π51: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για τον Zn για το σύνολο των δειγμάτων της σπονδυλικής στήλης των δύο ειδών.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Zn (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΕΙΔΟΣ	71,801	1	71,801	,039	,845
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	270,288	2	135,144	,074	,929
ΕΠΟΧΗ	9,063	1	9,063	,005	,945
ΕΙΔΟΣ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	415,520	1	415,520	,229	,640
Σφάλμα	25450,161	14	1817,869		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	26671,718	19			

Πίνακας Π52: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cd για το σύνολο των δειγμάτων της σπονδυλικής στήλης των δύο ειδών.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cd (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΕΙΔΟΣ	,059	1	,059	,260	,629
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	,028	2	,014	,062	,940
ΕΙΔΟΣ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	,002	1	,002	,007	,935
Σφάλμα	1,362	6	,227		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	1,449	10			

Πίνακας Π53: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cr για το σύνολο των δειγμάτων βραγχίων των δύο ειδών.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cr (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΕΙΔΟΣ	,266	1	,266	,194	,675
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	,019	2	,010	,007	,993
Σφάλμα	8,259	6	1,376		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	9,517	9			

Πίνακας Π54: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cu για το σύνολο των δειγμάτων βραγχίων των δύο ειδών.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cu (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΕΙΔΟΣ	2,020	1	2,020	,559	,483
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	16,832	2	8,416	2,329	,178
Σφάλμα	21,681	6	3,613		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	53,251	9			

Πίνακας Π55: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για τον Zn για το σύνολο των δειγμάτων βραγχίων των δύο ειδών.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Zn (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΕΙΔΟΣ	843,372	1	843,372	6,416	,045
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	1127,201	2	563,600	4,287	,070
Σφάλμα	788,722	6	131,454		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	2597,868	9			

Πίνακας Π56: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cd για το σύνολο των δειγμάτων βραγχίων των δύο ειδών.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cd (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	,024	1	,024	,495	,513
Σφάλμα	,247	5	,049		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	,399	7			

Πίνακας Π57: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cr για τα δείγματα 'υπόλειμμα ιχθύος' του *M. barbatus* (κύριες επιδράσεις).

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cr (mg/Kg ξηρού βάρους)						
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.	
ΕΠΟΧΗ	18,478	3	6,159	4,187	,011	
ΦΥΛΟ	2,741	2	1,371	,932	,401	
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	13,423	2	6,712	4,563	,016	
ΕΠΟΧΗ * ΦΥΛΟ	12,962	5	2,592	1,762	,140	
ΕΠΟΧΗ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	6,427	4	1,607	1,092	,372	
ΦΥΛΟ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	2,538	3	,846	,575	,634	
Σφάλμα	66,195	45	1,471			
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	110,912	64				

Πίνακας Π58: Αποτελέσματα του ελέγχου του Tukey (εποχή) για το Cr για τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του *M. barbatus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) Tukey HSD						
(I) ΕΠΟΧΗ	(II) ΕΠΟΧΗ	Διαφορά μεταξύ των μέσων όρων (I-II)	Τυπικό σφάλμα	Sig.	95% Διάστημα εμπιστοσύνης	
					Κατώτερο όριο	Ανώτερο όριο
ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	ΧΕΙΜΩΝΑΣ	-1,1000*	,41198	,050	-2,1990	-,0010
	ΑΝΟΙΞΗ	-,8181	,36073	,121	-1,7804	,1442
	ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	-,4546	,54931	,841	-1,9200	1,0108
ΧΕΙΜΩΝΑΣ	ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	1,1000*	,41198	,050	,0010	2,1990
	ΑΝΟΙΞΗ	,2819	,43209	,914	-,8708	1,4346
	ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	,6454	,59860	,704	-,9515	2,2423
ΑΝΟΙΞΗ	ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	,8181	,36073	,121	-,1442	1,7804
	ΧΕΙΜΩΝΑΣ	-,2819	,43209	,914	-1,4346	,8708
	ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	,3635	,56455	,917	-1,1425	1,8695
ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	,4546	,54931	,841	-1,0108	1,9200
	ΧΕΙΜΩΝΑΣ	-,6454	,59860	,704	-2,2423	,9515
	ΑΝΟΙΞΗ	-,3635	,56455	,917	-1,8695	1,1425
*. Σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05.						

Πίνακας Π59: Αποτελέσματα του ελέγχου του Tukey (κατηγορία μεγέθους) για το Cr για τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του *M. barbatus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) Tukey HSD						
(I) ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	(II) ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	Διαφορά μεταξύ των μέσων όρων (I-II)	Τυπικό σφάλμα	Sig.	95% Διάστημα εμπιστοσύνης	
					Κατώτερο όριο	Ανώτερο όριο
ΜΙΚΡΑ	ΜΕΣΑΙΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΑΤΟΜΑ	,0344	,31575	,993	-,7308	,7997
	ΜΕΓΑΛΑ	1,0094	,63922	,265	-,5398	2,5587
ΜΕΣΑΙΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΑΤΟΜΑ	ΜΙΚΡΑ	-,0344	,31575	,993	-,7997	,7308
	ΜΕΓΑΛΑ	,9750	,65314	,304	-,6080	2,5580
ΜΕΓΑΛΑ	ΜΙΚΡΑ	-1,0094	,63922	,265	-2,5587	,5398
	ΜΕΣΑΙΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΑΤΟΜΑ	-,9750	,65314	,304	-2,5580	,6080

Πίνακας Π60: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cr για τα δείγματα 'υπόλειμμα ιχθύος' του *M. barbatus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cr (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΜΗΝΑΣ	32,645	11	2,968	2,198	,036
ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	4,146	5	,829	,614	,690
ΜΗΝΑΣ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	19,938	10	1,994	1,477	,186
Σφάλμα	51,309	38	1,350		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	110,912	64			

Πίνακας Π61: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cu για τα δείγματα 'υπόλειμμα ιχθύος' του *M. barbatus* (κύριες επιδράσεις).

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cu (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΕΠΟΧΗ	9,592	3	3,197	1,837	,150
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	1,002	2	,501	,288	,751
ΦΥΛΟ	7,005	2	3,502	2,012	,142
ΕΠΟΧΗ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	8,466	4	2,117	1,216	,313
ΕΠΟΧΗ * ΦΥΛΟ	11,823	6	1,971	1,132	,354
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΦΥΛΟ	7,879	3	2,626	1,509	,221
ΕΠΟΧΗ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΦΥΛΟ	2,652	1	2,652	1,524	,222
Σφάλμα	107,898	62	1,740		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	154,505	83			

Πίνακας Π62: Αποτελέσματα του ελέγχου του Tukey (εποχή) για το Cu για τα δείγματα 'υπόλειμμα ιχθύος' του *M. barbatus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cu (mg/Kg ξηρού βάρους)						
Tukey HSD						
(I) ΕΠΟΧΗ	(II) ΕΠΟΧΗ	Διαφορά μεταξύ των μέσων όρων (I-II)	Τυπικό σφάλμα	Sig.	95% Διάστημα εμπιστοσύνης	
					Κατώτερο όριο	Ανώτερο όριο
ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	ΧΕΙΜΩΝΑΣ	,1135	,39503	,992	-,9294	1,1564
	ΑΝΟΙΞΗ	-,0027	,37433	1,000	-,9909	,9856
	ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	,9776	,42482	,109	-,1439	2,0992
ΧΕΙΜΩΝΑΣ	ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	-,1135	,39503	,992	-1,1564	,9294
	ΑΝΟΙΞΗ	-,1162	,40897	,992	-1,1959	,9636
	ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	,8641	,45565	,240	-,3388	2,0671
ΑΝΟΙΞΗ	ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	,0027	,37433	1,000	-,9856	,9909
	ΧΕΙΜΩΝΑΣ	,1162	,40897	,992	-,9636	1,1959
	ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	,9803	,43782	,124	-,1756	2,1362
ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	-,9776	,42482	,109	-2,0992	,1439
	ΧΕΙΜΩΝΑΣ	-,8641	,45565	,240	-2,0671	,3388
	ΑΝΟΙΞΗ	-,9803	,43782	,124	-2,1362	,1756

Πίνακας Π63: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cu για τα δείγματα 'υπόλειμμα ιχθύος' του *M. barbatus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cu (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΜΗΝΑΣ	37,515	11	3,410	1,642	,116
ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	1,345	5	,269	,130	,985
ΜΗΝΑΣ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	8,497	18	,472	,227	,999
Σφάλμα	101,741	49	2,076		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	154,505	83			

Πίνακας Π64: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Zn για τα δείγματα 'υπόλειμμα ιχθύος' του *M. barbatus* (κύριες επιδράσεις).

Εξαρτημένη μεταβλητή: Zn (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΕΠΟΧΗ	806,616	3	268,872	1,914	,136
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	56,749	2	28,375	,202	,818
ΦΥΛΟ	38,150	2	19,075	,136	,873
ΕΠΟΧΗ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	140,790	4	35,197	,250	,908
ΕΠΟΧΗ * ΦΥΛΟ	1170,016	6	195,003	1,388	,233
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΦΥΛΟ	36,862	3	12,287	,087	,967
ΕΠΟΧΗ * ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΦΥΛΟ	69,728	1	69,728	,496	,484
Σφάλμα	8852,211	63	140,511		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	13685,476	84			

Πίνακας Π65: Αποτελέσματα του ελέγχου του Tukey (εποχή) για τον Zn για τα δείγματα 'υπόλειμμα ιχθύος' του *M. barbatus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Zn (mg/Kg ξηρού βάρους)						
Tukey HSD						
(I) ΕΠΟΧΗ	(II) ΕΠΟΧΗ	Διαφορά μεταξύ των μέσων όρων (I-II)	Τυπικό σφάλμα	Sig.	95% Διάστημα εμπιστοσύνης	
					Κατώτερο όριο	Ανώτερο όριο
ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	ΧΕΙΜΩΝΑΣ	4,5092	3,54957	,585	-4,8580	13,8763
	ΑΝΟΙΞΗ	5,0310	3,36353	,446	-3,8452	13,9072
	ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	16,7882*	3,73980	,000	6,9190	26,6573
ΧΕΙΜΩΝΑΣ	ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	-4,5092	3,54957	,585	-13,8763	4,8580
	ΑΝΟΙΞΗ	,5218	3,67485	,999	-9,1760	10,2195
	ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	12,2790*	4,02210	,017	1,6649	22,8931
ΑΝΟΙΞΗ	ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	-5,0310	3,36353	,446	-13,9072	3,8452
	ΧΕΙΜΩΝΑΣ	-,5218	3,67485	,999	-10,2195	9,1760
	ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	11,7572*	3,85890	,017	1,5738	21,9407
ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	-16,7882*	3,73980	,000	-26,6573	-6,9190
	ΧΕΙΜΩΝΑΣ	-12,2790*	4,02210	,017	-22,8931	-1,6649
	ΑΝΟΙΞΗ	-11,7572*	3,85890	,017	-21,9407	-1,5738

*. Σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05.

Πίνακας Π66: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για τον Zn για τα δείγματα 'υπόλειμμα ιχθύος' του *M. barbatus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Zn (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΜΗΝΑΣ	3841,528	11	349,230	2,457	,015
ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	308,435	5	61,687	,434	,823
ΜΗΝΑΣ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	1530,524	18	85,029	,598	,884
Σφάλμα	7107,538	50	142,151		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	13685,476	84			

Πίνακας Π67: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cd για τα δείγματα 'υπόλειμμα ιχθύος' του *M. barbatus* (κύριες επιδράσεις).

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cd (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	,017	1	,017	1,570	,299
ΦΥΛΟ	,002	1	,002	,232	,663
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΦΥΛΟ	9,804E-005	1	9,804E-005	,009	,929
Σφάλμα	,032	3	,011		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	,054	6			

Πίνακας Π68: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cd για τα δείγματα 'υπόλειμμα ιχθύος' του *M. barbatus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cd (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΜΗΝΑΣ	,041	1	,041	12,960	,023
ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	,015	1	,015	4,800	,094
Σφάλμα	,012	4	,003		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	,054	6			

Πίνακας Π69: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate (περιοχές δειγματοληψίας) για το Cr για τα δείγματα 'υπόλειμμα ιχθύος' του *M. barbatus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cr (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	7,347	2	3,674	2,199	,119
Σφάλμα	103,565	62	1,670		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	110,912	64			

Πίνακας Π70: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate (περιοχές δειγματοληψίας) για το Cu για τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του *M. barbatus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cu (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	7,491	2	3,745	2,064	,134
Σφάλμα	147,015	81	1,815		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	154,505	83			

Πίνακας Π71: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate (περιοχές δειγματοληψίας) για το Zn για τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του *M. barbatus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Zn (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	45,085	2	22,543	,136	,873
Σφάλμα	13640,390	82	166,346		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	13685,476	84			

Πίνακας Π72: Αποτελέσματα της ανάλυσης συνδιακύμανσης με την επίδραση ενός κύριου παράγοντα και τριών ποσοτικών μεταβλητών για το Cr για τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του *M. barbatus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cr (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
Zn	,057	1	,057	,112	,770
Cd	1,420	1	1,420	2,785	,237
Cu	,403	1	,403	,791	,468
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	,650	1	,650	1,276	,376
Σφάλμα	1,020	2	,510		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	2,756	6			

Πίνακας Π73: Αποτελέσματα της ανάλυσης συνδιακύμανσης με την επίδραση ενός κύριου παράγοντα και τριών ποσοτικών μεταβλητών για το Cu για τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του *M. barbatus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cu (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
Zn	1,892	1	1,892	1,287	,374
Cd	,921	1	,921	,626	,512
Cr	1,163	1	1,163	,791	,468
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	1,209	1	1,209	,822	,460
Σφάλμα	2,941	2	1,471		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	6,726	6			

Πίνακας Π74: Αποτελέσματα της ανάλυσης συνδιακύμανσης με την επίδραση ενός κύριου παράγοντα και τριών ποσοτικών μεταβλητών για τον Zn για τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του *M. barbatus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Zn (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
Cd	137,508	1	137,508	,187	,708
Cr	82,423	1	82,423	,112	,770
Cu	946,945	1	946,945	1,287	,374
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	266,343	1	266,343	,362	,609
Σφάλμα	1471,855	2	735,927		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	2560,761	6			

Πίνακας Π75: Αποτελέσματα της ανάλυσης συνδιακύμανσης με την επίδραση ενός κύριου παράγοντα και τριών ποσοτικών μεταβλητών για το Cd για τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του *M. barbatus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cd (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
Cr	,019	1	,019	2,785	,237
Cu	,004	1	,004	,626	,512
Zn	,001	1	,001	,187	,708
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	,023	1	,023	3,367	,208
Σφάλμα	,014	2	,007		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	,054	6			

Πίνακας Π76: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cr για τα δείγματα μυϊκού ιστού του *M. barbatus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cr (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	3,889	1	3,889	5,429	,042
ΜΗΝΑΣ	1,784	2	,892	1,245	,329
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΜΗΝΑΣ	,918	2	,459	,641	,547
Σφάλμα	7,163	10	,716		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	22,198	18			

Πίνακας Π77: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cu για τα δείγματα μυϊκού ιστού του *M. barbatus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cu (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	,909	1	,909	,235	,639
ΜΗΝΑΣ	20,351	2	10,175	2,624	,121
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΜΗΝΑΣ	,777	2	,389	,100	,906
Σφάλμα	38,771	10	3,877		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	79,957	20			

Πίνακας Π78: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για τον Zn για τα δείγματα μυϊκού ιστού του *M. barbatus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Zn (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	728,141	1	728,141	,153	,703
ΜΗΝΑΣ	7427,015	2	3713,508	,782	,483
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΜΗΝΑΣ	5287,455	2	2643,727	,557	,590
Σφάλμα	47457,250	10	4745,725		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	65484,409	20			

Πίνακας Π79: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cd για τα δείγματα μυϊκού ιστού του *M. barbatus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cd (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	,022	1	,022	,529	,519
ΜΗΝΑΣ	,029	1	,029	,706	,463
Σφάλμα	,125	3	,042		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	,208	8			

Πίνακας Π80: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cr για τα δείγματα σπονδυλικής στήλης του *M. barbatus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cr (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	,697	1	,697	,375	,583
ΜΗΝΑΣ	,510	1	,510	,275	,636
Σφάλμα	5,575	3	1,858		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	9,321	8			

Πίνακας Π81: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cu για τα δείγματα σπονδυλικής στήλης του *M. barbatus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cu (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	2,434	1	2,434	,222	,670
ΜΗΝΑΣ	6,742	1	6,742	,614	,490
ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	,427	1	,427	,039	,856
Σφάλμα	32,931	3	10,977		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	63,474	8			

Πίνακας Π82: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για τον Zn για τα δείγματα σπονδυλικής στήλης του *M. barbatus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Zn (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	,116	1	,116	,001	,972
ΜΗΝΑΣ	4,267	1	4,267	,053	,833
ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	13,741	1	13,741	,171	,707
Σφάλμα	241,620	3	80,540		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	372,329	8			

Πίνακας Π83: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cd για τα δείγματα σπονδυλικής στήλης του *M. barbatus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cd (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	,015	1	,015	3,000	,333
ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	,005	1	,005	1,000	,500
Σφάλμα	,005	1	,005		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	,020	3			

Πίνακας Π84: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cr για τα δείγματα βραγχίων του *M. barbatus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cr (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	,003	1	,003	,005	,949
Σφάλμα	1,285	2	,643		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	1,300	4			

Πίνακας Π85: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cu για τα δείγματα βραγχίων του *M. barbatus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cu (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	18,501	1	18,501	2,955	,228
Σφάλμα	12,520	2	6,260		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	31,539	4			

Πίνακας Π86: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για τον Zn για τα δείγματα βραγχίων του *M. barbatus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Zn (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	25,143	1	25,143	,213	,690
Σφάλμα	235,761	2	117,880		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	270,858	4			

Πίνακας Π87: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cr για τα δείγματα 'υπόλειμμα ιχθύος' του *P. erythrinus* (κύριες επιδράσεις).

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cr (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	1,412	2	,706	,838	,442
ΕΠΟΧΗ	26,819	3	8,940	10,606	,000
ΦΥΛΟ	1,393	2	,697	,827	,447
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΕΠΟΧΗ	6,337	4	1,584	1,880	,140
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΦΥΛΟ	,108	2	,054	,064	,938
ΕΠΟΧΗ * ΦΥΛΟ	2,759	4	,690	,818	,524
Σφάλμα	25,285	30	,843		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	85,684	49			

Πίνακας Π88: Αποτελέσματα του ελέγχου του Tukey για το Cr για τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του *P. erythrinus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cr (mg/Kg ξηρού βάρους)						
Tukey HSD						
(I) ΕΠΟΧΗ	(II) ΕΠΟΧΗ	Διαφορά μεταξύ των μέσων όρων (I-II)	Τυπικό σφάλμα	Sig.	95% Διάστημα εμπιστοσύνης	
					Κατώτερο όριο	Ανώτερο όριο
ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	ΧΕΙΜΩΝΑΣ	,4634	,46144	,748	-,7913	1,7181
	ΑΝΟΙΞΗ	-1,8153*	,29786	,000	-2,6252	-1,0054
	ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	,0574	,40591	,999	-1,0464	1,1611
ΧΕΙΜΩΝΑΣ	ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	-,4634	,46144	,748	-1,7181	,7913
	ΑΝΟΙΞΗ	-2,2786*	,46144	,000	-3,5333	-1,0239
	ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	-,4060	,53756	,874	-1,8677	1,0557
ΑΝΟΙΞΗ	ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	1,8153*	,29786	,000	1,0054	2,6252
	ΧΕΙΜΩΝΑΣ	2,2786*	,46144	,000	1,0239	3,5333
	ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	1,8726*	,40591	,000	,7689	2,9764
ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	-,0574	,40591	,999	-1,1611	1,0464
	ΧΕΙΜΩΝΑΣ	,4060	,53756	,874	-1,0557	1,8677
	ΑΝΟΙΞΗ	-1,8726*	,40591	,000	-2,9764	-,7689

*. Μέσοι όροι σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05.

Πίνακας Π89: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cr για τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του *P. erythrinus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cr (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΜΗΝΑΣ	35,515	10	3,552	3,191	,009
ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	4,397	5	,879	,790	,567
ΜΗΝΑΣ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	5,920	9	,658	,591	,792
Σφάλμα	27,827	25	1,113		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	85,684	49			

Πίνακας Π90: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cu για τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του *P. erythrinus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cu (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	1,348	2	,674	,348	,708
ΕΠΟΧΗ	20,413	3	6,804	3,511	,022
ΦΥΛΟ	,024	2	,012	,006	,994
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΕΠΟΧΗ	2,449	5	,490	,253	,937
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΦΥΛΟ	2,828	2	1,414	,730	,487
ΕΠΟΧΗ * ΦΥΛΟ	8,318	4	2,080	1,073	,379
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΕΠΟΧΗ * ΦΥΛΟ	,119	1	,119	,061	,805
Σφάλμα	98,829	51	1,938		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	137,778	72			

Πίνακας Π91: Αποτελέσματα του ελέγχου του Tukey για το Cu (εποχή) για τα δείγματα 'υπόλειμμα ιχθύος' του *P. erythrinus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cu (mg/Kg ξηρού βάρους)						
Tukey HSD						
(I) ΕΠΟΧΗ	(II) ΕΠΟΧΗ	Διαφορά μεταξύ των μέσων όρων (I-II)	Τυπικό σφάλμα	Sig.	95% Διάστημα εμπιστοσύνης	
					Κατώτερο όριο	Ανώτερο όριο
ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	ΧΕΙΜΩΝΑΣ	-,0381	,48509	1,000	-1,3264	1,2502
	ΑΝΟΙΞΗ	-,2877	,42147	,903	-1,4070	,8317
	ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	,9843	,47548	,177	-,2784	2,2471
ΧΕΙΜΩΝΑΣ	ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	,0381	,48509	1,000	-1,2502	1,3264
	ΑΝΟΙΞΗ	-,2495	,46814	,951	-1,4928	,9938
	ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	1,0225	,51731	,210	-,3514	2,3963
ΑΝΟΙΞΗ	ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	,2877	,42147	,903	-,8317	1,4070
	ΧΕΙΜΩΝΑΣ	,2495	,46814	,951	-,9938	1,4928
	ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	1,2720*	,45818	,037	,0552	2,4888
ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	-,9843	,47548	,177	-2,2471	,2784
	ΧΕΙΜΩΝΑΣ	-1,0225	,51731	,210	-2,3963	,3514
	ΑΝΟΙΞΗ	-1,2720*	,45818	,037	-2,4888	-,0552

*. Μέσοι όροι σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05.

Πίνακας Π92: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cu για τα δείγματα 'υπόλειμμα ιχθύος' του *P. erythrinus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cu (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΜΗΝΑΣ	40,037	11	3,640	1,886	,072
ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	12,274	5	2,455	1,272	,295
ΜΗΝΑΣ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	13,740	17	,808	,419	,972
Σφάλμα	75,252	39	1,930		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	137,778	72			

Πίνακας Π93: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για τον Zn για τα δείγματα 'υπόλειμμα ιχθύος' του *P. erythrinus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Zn (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	1557,097	2	778,548	8,225	,001
ΕΠΟΧΗ	1749,685	3	583,228	6,162	,001
ΦΥΛΟ	1,597	2	,798	,008	,992
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΕΠΟΧΗ	592,720	5	118,544	1,252	,299
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΦΥΛΟ	13,063	2	6,531	,069	,933
ΕΠΟΧΗ * ΦΥΛΟ	532,418	4	133,105	1,406	,245
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΕΠΟΧΗ * ΦΥΛΟ	211,922	1	211,922	2,239	,141
Σφάλμα	4922,011	52	94,654		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	9787,676	73			

Πίνακας Π94: Αποτελέσματα του ελέγχου του Tukey (εποχή) για τον Zn για τα δείγματα 'υπόλειμμα ιχθύος' του *P. erythrinus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Zn (mg/Kg ξηρού βάρους)						
Tukey HSD						
(I) ΕΠΟΧΗ	(II) ΕΠΟΧΗ	Διαφορά μεταξύ των μέσων όρων (I-II)	Τυπικό σφάλμα	Sig.	95% Διάστημα εμπιστοσύνης	
					Κατώτερο όριο	Ανώτερο όριο
ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	ΧΕΙΜΩΝΑΣ	1,0187	3,39024	,990	-7,9793	10,0167
	ΑΝΟΙΞΗ	3,7513	2,94561	,584	-4,0666	11,5693
	ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	12,3911*	3,26322	,002	3,7302	21,0520
ΧΕΙΜΩΝΑΣ	ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	-1,0187	3,39024	,990	-10,0167	7,9793
	ΑΝΟΙΞΗ	2,7326	3,27184	,837	-5,9512	11,4164
	ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	11,3724*	3,56046	,012	1,9226	20,8222
ΑΝΟΙΞΗ	ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	-3,7513	2,94561	,584	-11,5693	4,0666
	ΧΕΙΜΩΝΑΣ	-2,7326	3,27184	,837	-11,4164	5,9512
	ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	8,6398*	3,14003	,039	,3058	16,9737
ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ	ΦΘΙΝΟΠΩΡΟ	-12,3911*	3,26322	,002	-21,0520	-3,7302
	ΧΕΙΜΩΝΑΣ	-11,3724*	3,56046	,012	-20,8222	-1,9226
	ΑΝΟΙΞΗ	-8,6398*	3,14003	,039	-16,9737	-,3058

*. Σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05.

Πίνακας Π95: Αποτελέσματα του ελέγχου του Tukey (κατηγορία μεγέθους) για τον Zn για τα δείγματα 'υπόλειμμα ιχθύος' του *P. erythrinus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Zn (mg/Kg ξηρού βάρους)						
Tukey HSD						
(I) ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	(II) ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	Διαφορά μεταξύ των μέσων όρων (I-II)	Τυπικό σφάλμα	Sig.	95% Διάστημα εμπιστοσύνης	
					Κατώτερο όριο	Ανώτερο όριο
ΜΙΚΡΑ	ΜΕΣΑΙΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	10,0187*	2,45149	,000	4,1043	15,9332
	ΜΕΓΑΛΑ	4,8718	3,58412	,370	-3,7752	13,5188
ΜΕΣΑΙΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	ΜΙΚΡΑ	-10,0187*	2,45149	,000	-15,9332	-4,1043
	ΜΕΓΑΛΑ	-5,1469	3,47774	,309	-13,5373	3,2434
ΜΕΓΑΛΑ	ΜΙΚΡΑ	-4,8718	3,58412	,370	-13,5188	3,7752
	ΜΕΣΑΙΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	5,1469	3,47774	,309	-3,2434	13,5373

*. Σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05.

Πίνακας Π96 Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για τον Zn για τα δείγματα 'υπόλειμμα ιχθύος' του *P. erythrinus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Zn (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΜΗΝΑΣ	3462,206	11	314,746	2,896	,007
ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	1223,218	5	244,644	2,251	,068
ΜΗΝΑΣ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	568,031	17	33,414	,307	,994
Σφάλμα	4347,900	40	108,698		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	9787,676	73			

Πίνακας Π97: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cd για τα δείγματα 'υπόλειμμα ιχθύος' του *P. erythrinus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cd (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	,056	2	,028	1,934	,172
ΦΥΛΟ	,107	2	,054	3,728	,043
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΕΠΟΧΗ	,028	1	,028	1,973	,176
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΦΥΛΟ	,000	1	,000	,030	,865
ΕΠΟΧΗ * ΦΥΛΟ	,046	1	,046	3,178	,091
Σφάλμα	,274	19	,014		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	1,341	28			

Πίνακας Π98: Αποτελέσματα του ελέγχου του Tukey για το Cd για τα δείγματα 'υπόλειμμα ιχθύος' του *P. erythrinus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cd (mg/Kg ξηρού βάρους)						
Tukey HSD						
(I) ΦΥΛΟ	(II) ΦΥΛΟ	Διαφορά μεταξύ των μέσων όρων (I-II)	Τυπικό σφάλμα	Sig.	95% Διάστημα εμπιστοσύνης	
					Κατώτερο όριο	Ανώτερο όριο
ΑΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΤΟΥ ΦΥΛΟΥ	ΑΡΣΕΝΙΚΟ	,0438	,07634	,835	-,1501	,2377
	ΘΗΛΥΚΟ	-,1970*	,04720	,001	-,3169	-,0771
ΑΡΣΕΝΙΚΟ	ΑΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΤΟΥ ΦΥΛΟΥ	-,0438	,07634	,835	-,2377	,1501
	ΘΗΛΥΚΟ	-,2408*	,07745	,015	-,4376	-,0441
ΘΗΛΥΚΟ	ΑΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΤΟΥ ΦΥΛΟΥ	,1970*	,04720	,001	,0771	,3169
	ΑΡΣΕΝΙΚΟ	,2408*	,07745	,015	,0441	,4376

*. Σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05.

Πίνακας Π99: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cd για τα δείγματα 'υπόλειμμα ιχθύος' του *P. erythrinus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cd (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΜΗΝΑΣ	,403	4	,101	4,990	,008
ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	,055	4	,014	,681	,615
ΜΗΝΑΣ * ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	,076	4	,019	,943	,464
Σφάλμα	,323	16	,020		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	1,341	28			

Πίνακας Π100: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate (περιοχές δειγματοληψίας) για το Cr για τα δείγματα 'υπόλειμμα ιχθύος' του *P. erythrinus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cr (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	35,519	2	17,759	16,639	,000
Σφάλμα	50,165	47	1,067		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	85,684	49			

Πίνακας Π101: Αποτελέσματα του ελέγχου του Tukey (περιοχές δειγματοληψίας) για το Cr για τα δείγματα 'υπόλειμμα ιχθύος' του *P. erythrinus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) Tukey HSD						
(I) ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	(II) ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	Διαφορά μεταξύ των μέσων όρων (I-II)	Τυπικό σφάλμα	Sig.	95% Διάστημα εμπιστοσύνης	
					Κατώτερο όριο	Ανώτερο όριο
Α	Β	,8707	,43819	,127	-,1898	1,9312
	Γ	-1,5170*	,32594	,000	-2,3058	-,7282
Β	Α	-,8707	,43819	,127	-1,9312	,1898
	Γ	-2,3877*	,46817	,000	-3,5207	-1,2546
Γ	Α	1,5170*	,32594	,000	,7282	2,3058
	Β	2,3877*	,46817	,000	1,2546	3,5207
*. Σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05.						

Πίνακας Π102: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate (περιοχές δειγματοληψίας) για το Cu για τα δείγματα 'υπόλειμμα ιχθύος' του *P. erythrinus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cu (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	13,130	2	6,565	3,687	,030
Σφάλμα	124,648	70	1,781		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	137,778	72			

Πίνακας Π103: Αποτελέσματα του ελέγχου του Tukey (περιοχές δειγματοληψίας) για το Cu για τα δείγματα 'υπόλειμμα ιχθύος' του *P. erythrinus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cu (mg/Kg ξηρού βάρους)						
Tukey HSD						
(I) ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	(II) ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	Διαφορά μεταξύ των μέσων όρων (I-II)	Τυπικό σφάλμα	Sig.	95% Διάστημα εμπιστοσύνης	
					Κατώτερο όριο	Ανώτερο όριο
Α	Β	-,6086	,41438	,312	-1,6009	,3836
	Γ	-,9707*	,37180	,029	-1,8611	-,0804
Β	Α	,6086	,41438	,312	-,3836	1,6009
	Γ	-,3621	,47001	,722	-1,4876	,7633
Γ	Α	,9707*	,37180	,029	,0804	1,8611
	Β	,3621	,47001	,722	-,7633	1,4876
*. Σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05.						

Πίνακας Π104: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate (περιοχές δειγματοληψίας) για τον Zn για τα δείγματα 'υπόλειμμα ιχθύος' του *P. erythrinus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Zn (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	785,255	2	392,628	3,097	,051
Σφάλμα	9002,421	71	126,795		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	9787,676	73			

Πίνακας Π105: Αποτελέσματα της ανάλυσης συνδιακύμανσης με την επίδραση ενός κύριου παράγοντα και τριών ποσοτικών μεταβλητών για το Cr για τα δείγματα 'υπόλειμμα ιχθύος' του *P. erythrinus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cr (mg/Kg ξηρού βάρους)						
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.	
Cu	,390	1	,390	2,161	,165	
Zn	,036	1	,036	,202	,660	
Cd	,172	1	,172	,954	,346	
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	2,457	2	1,228	6,812	,009	
Σφάλμα	2,344	13	,180			
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	5,367	18				

Πίνακας Π106: Αποτελέσματα της ανάλυσης συνδιακύμανσης με την επίδραση ενός κύριου παράγοντα και τριών ποσοτικών μεταβλητών για το Cu για τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του *P. erythrinus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cu (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
Zn	,001	1	,001	,001	,979
Cd	4,956	1	4,956	4,791	,047
Cr	2,235	1	2,235	2,161	,165
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	2,367	2	1,183	1,144	,349
Σφάλμα	13,446	13	1,034		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	23,616	18			

Πίνακας Π107: Αποτελέσματα της ανάλυσης συνδιακύμανσης με την επίδραση ενός κύριου παράγοντα και τριών ποσοτικών μεταβλητών για τον Zn για τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του *P. erythrinus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Zn (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
Cd	549,028	1	549,028	3,151	,099
Cr	35,268	1	35,268	,202	,660
Cu	,123	1	,123	,001	,979
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	1483,667	2	741,833	4,257	,038
Σφάλμα	2265,342	13	174,257		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	4963,033	18			

Πίνακας Π108 Αποτελέσματα της ανάλυσης συνδιακύμανσης με την επίδραση ενός κύριου παράγοντα και τριών covariates για το Cd για τα δείγματα ‘υπόλειμμα ιχθύος’ του *P. erythrinus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cd (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
Cr	,035	1	,035	,954	,346
Cu	,177	1	,177	4,791	,047
Zn	,116	1	,116	3,151	,099
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	,044	2	,022	,600	,564
Σφάλμα	,480	13	,037		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	,974	18			

Πίνακας Π109: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cr για τα δείγματα μυϊκού ιστού του *P. erythrinus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cr (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ_ΜΕΓΕΘΟΥΣ	5,498	2	2,749	5,458	,055
ΜΗΝΑΣ	1,445	2	,722	1,434	,322
ΦΥΛΟ	,054	1	,054	,108	,756
ΣΤΑΔΙΟ_ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	12,168	2	6,084	12,080	,012
Σφάλμα	2,518	5	,504		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	29,232	17			

Πίνακας Π110: Αποτελέσματα του ελέγχου του Tukey (στάδιο ωριμότητας) για το Cr για τα δείγματα μυϊκού ιστού του *P. erythrinus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cr (mg/Kg ξηρού βάρους) Tukey HSD						
(I) ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	(II) ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	Διαφορά μεταξύ των μέσων όρων (I-II)	Τυπικό σφάλμα	Sig.	95% Διάστημα εμπιστοσύνης Κατώτερο όριο Ανώτερο όριο	
ΑΝΩΡΙΜΑ	ΑΝΑΠΑΥΣΗ	,2900	,54973	,949	-1,7385	2,3185
	ΩΡΙΜΑΝΣΗ	,1017	,64786	,998	-2,2889	2,4922
	ΕΞΑΝΤΛΗΣΗ	-1,3750	,64786	,263	-3,7656	1,0156
ΑΝΑΠΑΥΣΗ	ΑΝΩΡΙΜΑ	-,2900	,54973	,949	-2,3185	1,7385
	ΩΡΙΜΑΝΣΗ	-,1883	,46718	,976	-1,9122	1,5355
	ΕΞΑΝΤΛΗΣΗ	-1,6650	,46718	,057	-3,3889	,0589
ΩΡΙΜΑΝΣΗ	ΑΝΩΡΙΜΑ	-,1017	,64786	,998	-2,4922	2,2889
	ΑΝΑΠΑΥΣΗ	,1883	,46718	,976	-1,5355	1,9122
	ΕΞΑΝΤΛΗΣΗ	-1,4767	,57947	,165	-3,6149	,6615
ΕΞΑΝΤΛΗΣΗ	ΑΝΩΡΙΜΑ	1,3750	,64786	,263	-1,0156	3,7656
	ΑΝΑΠΑΥΣΗ	1,6650	,46718	,057	-,0589	3,3889
	ΩΡΙΜΑΝΣΗ	1,4767	,57947	,165	-,6615	3,6149

Πίνακας Π111: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cu για τα δείγματα μυϊκού ιστού του *P. erythrinus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cu (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	4,995	2	2,498	1,284	,355
ΜΗΝΑΣ	,175	2	,087	,045	,956
ΦΥΛΟ	,361	1	,361	,186	,684
ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	1,812	2	,906	,466	,652
Σφάλμα	9,728	5	1,946		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	26,328	17			

Πίνακας Π112: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για τον Zn για τα δείγματα μυϊκού ιστού του *P. erythrinus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Zn (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	435,591	2	217,796	,587	,590
ΜΗΝΑΣ	94,721	2	47,360	,128	,883
ΦΥΛΟ	7,334	1	7,334	,020	,894
ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	258,326	2	129,163	,348	,722
Σφάλμα	1855,164	5	371,033		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	4056,072	17			

Πίνακας Π113: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cd για τα δείγματα μυϊκού ιστού του *P. erythrinus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cd (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	,458	2	,229	5,288	,159
ΜΗΝΑΣ	,041	1	,041	,942	,434
ΦΥΛΟ	,005	1	,005	,115	,766
ΣΤΑΔΙΟ ΩΡΙΜΟΤΗΤΑΣ	,320	1	,320	7,385	,113
Σφάλμα	,087	2	,043		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	,920	8			

Πίνακας Π114: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cr για τα δείγματα σπονδυλικής στήλης του *P. erythrinus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cr (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	1,066	1	1,066	1,730	,280
ΜΗΝΑΣ	6,380	1	6,380	10,353	,049
Σφάλμα	1,849	3	,616		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	14,502	7			

Πίνακας Π115: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cu για τα δείγματα σπονδυλικής στήλης του *P. erythrinus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cu (mg/Kg ξηρού βάρους)						
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.	
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	1,796	1	1,796	1,288	,339	
ΜΗΝΑΣ	16,322	2	8,161	5,856	,092	
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ * ΜΗΝΑΣ	1,988	1	1,988	1,427	,318	
Σφάλμα	4,181	3	1,394			
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	27,458	10				

Πίνακας Π116: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για τον Zn για τα δείγματα σπονδυλικής στήλης του *P. erythrinus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Zn (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	28,783	1	28,783	,379	,582
ΜΗΝΑΣ	22226,991	2	11113,496	146,380	,001
Σφάλμα	227,766	3	75,922		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	25849,368	10			

Πίνακας Π117: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cd για τα δείγματα σπονδυλικής στήλης του *P. erythrinus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cd (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	,045	1	,045	,365	,607
ΜΗΝΑΣ	1,021	1	1,021	8,277	,103
Σφάλμα	,247	2	,123		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	1,377	6			

Πίνακας Π118: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cr για τα δείγματα βραγχίων του *P. erythrinus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cr (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	,180	1	,180	,057	,834
Σφάλμα	6,342	2	3,171		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	6,978	4			

Πίνακας Π119: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cu για τα δείγματα βραγχίων του *P. erythrinus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cu (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	2,884	1	2,884	2,723	,241
Σφάλμα	2,118	2	1,059		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	6,974	4			

Πίνακας Π120: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για τον Zn για τα δείγματα βραγχίων του *P. erythrinus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Zn (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	1446,775	1	1446,775	15,862	,058
Σφάλμα	182,419	2	91,210		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	1645,064	4			

Πίνακας Π121: Αποτελέσματα της διαδικασίας GLM Univariate για το Cd για τα δείγματα βραγχίων του *P. erythrinus*.

Εξαρτημένη μεταβλητή: Cd (mg/Kg ξηρού βάρους)					
Επιδράσεις	Άθροισμα τετραγώνων	df	Μέσο τετράγωνο σφάλματος	F	Sig.
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ	,015	1	,015	,462	,567
Σφάλμα	,065	2	,032		
Συνολικό άθροισμα τετραγώνων	,092	4			

Heavy metal concentrations in *Mullus barbatus* and *Pagellus erythrinus* in relation to body size, gender, and seasonality

Loukia Giannakopoulou · Christos Neofitou

Received: 12 July 2013 / Accepted: 27 January 2014 / Published online: 23 February 2014
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014

Abstract Marine environments have been subjected to an increase in heavy metal pollution. Investigations were conducted in the bioaccumulation of heavy metals for both a benthic (*Mullus barbatus*) and a benthopelagic fish species (*Pagellus erythrinus*). The aim of this study was to examine the concentration levels of four metals in the body tissue of two fish species, in Pagasitikos Gulf in Greece, and to determine if metal concentration levels were affected by season, size, and species. Fish samples were collected monthly from September 2009 to August 2010. Chromium (Cr), Copper (Cu), Zinc (Zn), and Cadmium (Cd) concentrations were measured in muscle, gills, vertebral column, and in the “remaining fish sample.” Statistical analysis pinpointed substantial differences in metal concentration levels between some size classes. Significant differences were observed between two fish species’ tissues concerning Cu, Zn, and Cd concentrations. Cu and Zn concentrations varied amongst red mullet tissues as did Zn and Cd concentrations in common pandora. Ample variations were found seasonally in metal concentration levels; however, nonsignificant statistical differences were found among sexes.

Keywords *Mullus barbatus* · *Pagellus erythrinus* · Heavy metals · Pagasitikos Gulf (Greece) · Size classes · Organ distribution · Bioaccumulation

Introduction

Metals exist in nature as biochemical cycles supply sediments to marine environments with new intake of metals through biotic and abiotic processes. Urbanization, industrial development, agriculture, biospheric overload, and domestic sewage are the major anthropogenic reasons for the increasing pollution. These amplify the presence of increased limits of heavy metals (Alhas et al. 2009).

Metals play an important role in marine ecosystems and human consumption of fish, resulting in an increased interest for studying metal concentration in fish. There is an increasing concern in heavy metals’ biomagnification owing to their simplified uptake through the food chain (Jaric et al. 2011). Metals may be transferred within the food chain affecting both aquatic and human organisms. This occurs both horizontally within the same trophic level and vertically among different trophic levels (Jara-Martini et al. 2009). The effects of metal toxicity ranges from reproductive issues, growth, and mortality to the total loss of some populations (Alhas et al. 2009). Toxicant exposure may have adverse effects on immigration, respiration, feeding, and reproduction (Atchison et al. 1987).

The city of Volos, its port and industrial area, result in the Pagasitikos Gulf having toxicological significance of anthropogenic contaminants. Food production, packaging facilities, wood units, and metal processing plants, including a cement plant, are the area’s predominant activities (Tsangaris et al. 2013). The metals that have been examined in this study are used in industrial activities and also exist in the background shale of the Gulf (Salomons and Forstner 1984). Copper (Cu), chromium (Cr), and zinc (Zn) are metals related to anthropogenic activities (Catsiki and Stroglyoudi 1999). Elements such as Zn and Cu play an important role in an organism’s physiological process, but their accumulation can

Responsible editor: Philippe Garrigues

L. Giannakopoulou (✉) · C. Neofitou
Department of Ichthyology and Aquatic Environment, School of
Agricultural Sciences, University of Thessaly, Fytoko Street, Nea
Ionia Magnesia 38446, Greece
e-mail: logianna@apae.uth.gr

disturb its biochemical processes (Ural et al. 2012). Cr is a fundamental element, but its toxicity is related to gill histology and hematology changes (Reid 2012). Zn is another vital element for life, but its toxicity depends on water chemistry (Hogstrand 2012). Cadmium (Cd) has high toxicity. Cd reacts with particular substances such as iron oxide and clay minerals within the aquatic environment. Its reaction may enter the food chain through the water column or sediment (McGeer et al. 2012).

The examination of different fish tissues and metal levels allows for greater understanding of the distribution of metal concentration in fish. Metal concentration levels were examined in specific fish organs and bones since they provide important information in complex fish bioaccumulation pathways. These parameters that are affected by heavy metal pollution emphasize the importance of these contaminants in the total assessment of the environmental stress (Catsiki and Stroglyoudi 1999).

Throughout this study, concentrations of four metal levels were examined in two fish species (one demersal and one pelagic). In particular Cr, Cu, Zn, and Cd concentrations measured in gills, muscle, vertebral column, and the “remaining sample,” in both *Mullus barbatus* and *Pagellus erythrinus*. Two fish species living in different column levels of the same environment were examined. Observations and examinations were conducted within species, specifically, during variations in seasons (sampling period), size class, gender, or maturity levels.

Materials and methods

Study area

Metal concentrations were studied in sediment taken from Pagasitikos Gulf in the past (e.g., Voutsinou-Taliadouri and Satsmadjis 1982; Voutsinou-Taliadouri et al. 2007), while the latest published study was in sediments and transplanted mussels (Tsangaris et al. 2013). Two common and commercial fish species, the demersal fish *M. barbatus* and the benthopelagic *P. erythrinus*, were collected from the Pagasitikos Gulf—a shallow semi-enclosed gulf in the western Aegean Sea. Sampling depth varied from 21 to 54.25 m. The used trammel net contained 19–32 mm meshes. The sampling area is shown in Fig. 1.

Sample collection and preparation

Fish samples were collected on a monthly basis starting from September 2009 to August 2010. All samples were coded and measured for total body weight (W, in grams), gonad weight (Wg), liver weight (Wl), and total length (TL, in centimeters) (precision, ± 0.01 cm); gonadosomatic index ($GSI = 100 \cdot Wg/W$);

W), hepatosomatic index ($HSI = 100 \cdot Wl/W$), and condition factor ($K = 100 \cdot W/L^3$) were also calculated.

Their total length was used to classify individuals in size classes for each species. Fish were classified into three size classes (I: small, II: medium, III: large). Particularly, red mullet was divided into the following three size classes: I (11.2–16.2 cm), II (16.3–23.0 cm), and III (23.1–28.1 cm). The three size classes for common pandora were as follows: I (10.9–15.6 cm), II (15.7–22.0 cm), III (22.1–26.8 cm).

Whole gill and a 2–5 g of muscle, a portion of vertebral column, and the remainder of each dissected specimen (remaining sample) were examined (excluding heart, brain, liver, gonads, hemal arcs, and caudal vertebrae's). The gender and sexual maturity of each specimen was recorded, after being macroscopically determined. Next, tissues were dried at 60 °C (Universal Oven UFP 800, Memmert GmbH + Co. KG, Germany) for 72 h.

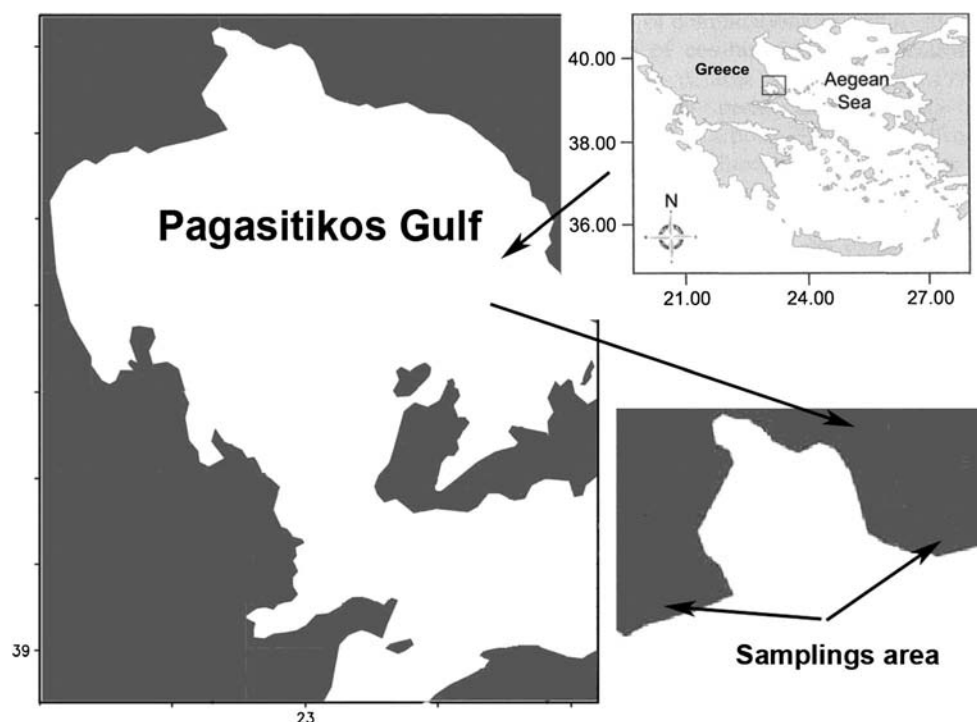
Metal determination

A set of 228 individual samples was chosen. The selection of the 228 samples was effectuated before analysis (Tables 1 and 2). A total of 228 samples (Tables 1 and 2) were tested for Cr, Cu, and Zn concentration. The remaining samples comprised the major amount of the samples. It was necessary to have a clearer idea about the whole fish that precludes accurate determination of human exposures. Cd was tested in 74 out of 228 samples because of its low concentrations, which covered a satisfactory range of the tissues (Tables 1 and 2).

Samples were wet digested in a microwave oven (Microwave 3000, Anton Paar GmbH, Austria) and stored at -4 °C until metal analysis was performed. The EPA 3052 protocol (standard procedure according to the US Environmental Protection Agency) was used for this procedure. Concerning digestion, 0.5 g of powered fish sample was digested using 3 ml of hydrofluoric acid (39.5 %) and 9 ml of nitric acid (65 %) in 16 medium-pressure vessels for 15 min. This method is appropriate for applications requiring a total decomposition for research purposes. After cooling, vessel contents were filled up to the desired volume (50 ml) using double-distilled water before storage. The results were expressed in a dry weight basis (in milligrams per kilogram dry weight) in order to avoid errors associated with moisture levels in tissues.

An atomic absorption spectrometer (PerkinElmer, AAnalyst 400 atomic absorption spectrometer, USA) was used to determine metal concentrations. Zn concentration was measured by using the flame (air-acetylene) technique (flame atomic absorption spectrometry; FAAS), while Cu, Cr, and Cd were measured by using the graphite furnace technique (graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS), HGA 900 equipped with an Autosampler 800). The detection limit for Cd was 0.04 $\mu\text{g/L}$. All samples were

Fig. 1 Sampling area in Pagasitikos Gulf, Greece



analyzed three times for metal detection using the FAAS and twice using the GFAAS.

The matrix modifiers for metal analysis was magnesium nitrate hexahydrate matrix modifier ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and palladium—magnesium nitrate hexahydrate matrix modifier ($\text{Pd} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). For a 5 μl matrix modifier addition, 1.75 g ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (10.5 %) and 3 g/L (0.3 %) $\text{Pd} + 2 \text{ g/L}$ (2.1 %) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were used. Standards were prepared daily, as blanks and samples, using commercial materials (STD—AS WASTE WTR POLL 15 METAL), and they were used to check for matrix effects by running a standard additional method. A deuterium background correction was applied for determinations using the GFAAS.

$\text{Pd} + 2 \text{ g/L}$ (2.1 %) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were used. Standards were prepared daily, as blanks and samples, using commercial materials (STD—AS WASTE WTR POLL 15 METAL), and they were used to check for matrix effects by running a standard additional method. A deuterium background correction was applied for determinations using the GFAAS.

Table 1 Information on the samplings of the selected specimens for metal determination (months, size classes, size classes per season)

<i>Mullus barbatus</i>		<i>Pagellus erythrinus</i>	
Remaining sample $n=85$	Specimens	Remaining sample $n=74$	Specimens
Class	I: 51.76 %, II: 43.53 %, III: 4.71 %	Class	I: 37.84 %, II: 48.65 %, III: 13.51 %
Month (n)	Sep: 5, Oct: 7, Nov: 10, Dec: 13, Jan: 5, Feb: 3, Mar: 7, Apr: 8, May: 8, Jun: 5, Jul: 5, Aug: 6	Month (n)	Sep: 12, Oct: 5, Nov: 3, Dec: 6, Jan: 5, Feb: 3, Mar: 8, Apr: 8, May: 8, Jun: 5, Jul: 5, Aug: 6
Size classes per season	Autumn: small, 17.65 %; medium, 14.12 %; Winter: small, 9.41 %; medium, 9.41 %; large, 2.35 %; Spring: small, 17.65 %; medium, 9.41 %; large, 2.35 %; Summer: small, 7.06 %; medium, 10.59 %	Size classes per season	Autumn: small, 10.81 %; medium, 10.81 %; large, 5.41 %; Winter: small, 8.11 %; medium, 9.46 %; large, 1.35 %; Spring: small, 8.11 %; medium, 17.57 %; large, 6.76 %; Summer: small, 10.81 %; medium, 10.81 %
Muscle $n=21$	Specimens	Muscle $n=18$	Specimens
Class	I: 47.62 %, II: 52.38 %	Class	I: 22.22 %, II: 50.00 %, III: 27.78 %
Month (n)	Sep: 6, Oct: 6, Nov: 7, Dec: 2	Month (n)	Sep: 8, Oct: 7, Nov: 2, Dec: 1
Vertebral column $n=9$	Specimens	Vertebral column $n=11$	Specimens
Class	I: 22.22 %, II: 77.78 %	Class	I: 18.18 %, II: 63.64 %, III: 18.18 %
Month (n)	Sep: 5, Oct: 3, Dec: 1	Month (n)	Sep: 5, Oct: 3, Nov: 3
Gills $n=5$	Specimens	Gills $n=5$	Specimens
Class	I: 80.00 %, II: 20.00 %	Class	II: 20.00 %, III: 80.00 %
Month (n)	Sep: 4, Dec: 1	Month (n)	Sep: 2, Oct: 3

Table 2 Fish characteristics (length, weight, indexes, sex, maturity stage, moisture content) for *Mullus barbatus* and *Pagellus erythrinus* in Pagasitikos Gulf

<i>Mullus barbatus</i>			<i>Pagellus erythrinus</i>		
Remaining sample $n=85$	Specimens		Remaining sample $n=74$	Specimens	
TL $\pm$ StDev	16.53 $\pm$ 2.70 cm	Limits (12.20–27.60)	TL $\pm$ StDev	16.83 $\pm$ 3.25 cm	Limits (10.90–25.00)
W $\pm$ StDev	55.87 $\pm$ 32.76 g	Limits (17.60–243.40)	W $\pm$ StDev	70.80 $\pm$ 43.97 g	Limits (18.59–221.70)
K $\pm$ StDev	1.99 $\pm$ 0.75		K $\pm$ StDev	1.88 $\pm$ 0.77	
GSI $\pm$ StDev	2.08 $\pm$ 1.84		GSI $\pm$ StDev	0.80 $\pm$ 1.01	
HSI $\pm$ StDev	2.00 $\pm$ 1.68		HSI $\pm$ StDev	0.49 $\pm$ 0.24	
Sex	Males: 15.3 %; Females: 31.8 %; Undetermined specimens: 52.9%		Sex	Males: 6.8 %; Females: 45.9 %; Undetermined specimens: 47.3 %	
Maturity stage	Immature, 8.24 %; resting stage, 9.41 %; developing stage, 10.59 %; maturing stage, 15.29 %; mature stage, 10.59 %; spent stage, 45.88 %		Maturity stage	Immature, 21.62 %; resting stage, 22.97 %; developing stage, 18.92 %; maturing stage, 2.70 %; mature stage, 5.41 %; spent stage, 28.38 %.	
Moisture content	29.7 %		Moisture content	30.8 %	
Muscle $n=21$	Specimens		Muscle $n=18$	Specimens	
TL $\pm$ StDev	15.94 $\pm$ 1.45 cm	Limits (13.80–18.20)	TL $\pm$ StDev	17.22 $\pm$ 2.78 cm	Limits (13.90–24.00)
W $\pm$ StDev	50.37 $\pm$ 18.65 g	Limits (24.45–85.85)	W $\pm$ StDev	83.29 $\pm$ 45.70 g	Limits (23.42–195.54)
K $\pm$ StDev	1.28 $\pm$ 0.52		K $\pm$ StDev	2.35 $\pm$ 1.45	
GSI $\pm$ StDev	0.41 $\pm$ 0.31		GSI $\pm$ StDev	0.43 $\pm$ 0.19	
HSI $\pm$ StDev	1.04 $\pm$ 0.63		HSI $\pm$ StDev	0.48 $\pm$ 0.19	
Sex	Males: 9.52 %; Females: 14.29 %; Undetermined specimens: 76.19 %		Sex	Undetermined specimens: 27.78 %; Males: 5.56 %; Females: 66.67 %	
Maturity stage	Resting maturity stage: 19.05 %; developing stage: 4.76 %; spent stage: 76.19 %		Maturity stage	Resting maturity stage: 55.56 %; immature stage: 11.11 %; developing stage: 16.67 %; spent stage: 16.67 %	
Moisture content	23.1 %		Moisture content	22.3 %	
Vertebral column $n=9$	Specimens		Vertebral column $n=11$	Specimens	
TL $\pm$ StDev	16.46 $\pm$ 1.70 cm	Limits (13.80–18.50)	TL $\pm$ StDev	18.15 $\pm$ 3.44 cm	Limits (13.90–25.50)
W $\pm$ StDev	63.20 $\pm$ 15.13 g	Limits (36.89–81.22)	W $\pm$ StDev	83.96 $\pm$ 55.42 g	Limits (34.83–221.70)
K $\pm$ StDev	1.52 $\pm$ 0.62		K $\pm$ StDev	1.85 $\pm$ 0.54	
GSI $\pm$ StDev	0.43 $\pm$ 0.35		GSI $\pm$ StDev	0.40 $\pm$ 0.20	
HSI $\pm$ StDev	1.06 $\pm$ 0.38		HSI $\pm$ StDev	0.44 $\pm$ 0.18	
Sex	Undetermined specimens: 77.78 %; Females: 22.22 %		Sex	Undetermined specimens: 36.36 %; Females: 63.64 %	
Maturity stage	Immature: 11.11 %; resting stage: 22.22 %; spent stage: 66.67 %		Maturity stage	Resting stage: 45.45 %; developing stage: 18.18 %; spent stage: 36.63 %	
Moisture content	41 %		Moisture content	37.4 %	
Gills $n=5$	Specimens		Gills $n=5$	Specimens	
TL $\pm$ StDev	16.08 $\pm$ 1.45 cm	Limits (14.80–18.50)	TL $\pm$ StDev	21.78 $\pm$ 3.88 cm	Limits (16.90–25.50)
W $\pm$ StDev	49.26 $\pm$ 22.20 g	Limits (24.45–81.22)	W $\pm$ StDev	152.36 $\pm$ 55.30 g	Limits (98.56–221.70)
K $\pm$ StDev	1.18 $\pm$ 0.41		K $\pm$ StDev	2.13 $\pm$ 0.48	
GSI $\pm$ StDev			GSI $\pm$ StDev	0.44 $\pm$ 0.14	
HSI $\pm$ StDev	0.87 $\pm$ 0.43		HSI $\pm$ StDev	0.51 $\pm$ 0.13	
Sex	Undetermined specimens: 100 %		Sex	Females: 100 %	
Maturity stage	Spent stage: 100 %		Maturity stage	Resting maturity stage: 40.00 %; developing stage: 60.00 %	
Moisture content	29.6 %		Moisture content	27.0 %	

The accuracy of measurements was examined by preparing and analyzing a standard solution with known

concentration (2 ppb), which was then run as sample. The accuracy of the analytical procedure was satisfactory

for all metals (85.8 ± 3.6 %). An additional procedure, which involved spike blanks, was used to certify the method's accuracy (recovery, 95.4 ± 4.6 %).

Statistical analysis

All statistical analyses were performed using the SPSS 17.0 (IBM, USA) software. The Kolmogorov–Smirnov and Shapiro–Wilk tests were utilized to analyze the normality of the data distribution.

One-way analysis of variance (ANOVA) was used to test for significant differences of the metal concentrations among each species, and tissues, seasons, gender, classes, and level of maturity or testing differences between species. Tukey's *t* test was applied in all cases to check for possible differences between groups (Zar 1996).

When the distribution fitting was abnormal, nonparametric statistics was used (Kruskal–Wallis). Furthermore, Independent samples *t* test (or Mann–Whitney test in nonparametric cases) was used to identify all the possible differences between examined groups, when Tukey's HSD post hoc test could not be performed.

A paired samples *t* test was used to compare this study's findings with other related studies (e.g., Panayotidis and Florou 1994; Catsiki and Stroglyoudi 1999). Values less than 0.05 (5 %) were considered to be statistically significant ($P < 0.05$). Coefficient of variation (CV) was performed in order to measure variables' dispersion.

Risk assessment for human consumption

The maximum safe consumption (MSC) was calculated depending on mean concentrations of Cr, Cu, Zn, and Cd in the muscle of both species. Maximum safe fish consumption was evaluated on the provisional maximum tolerable daily intake (PMTDI) or the provisional tolerable weekly intake (PTWI) given by the Joint Expert Committee of Food Additives (JEFCA; <http://www.inchem.org/pages/jecfa.html>). The maximum provisional tolerable intake for Cd is 0.007 mg/kg body weight (bw) per week, 3.5 mg/kg bw/week, 7 mg/kg bw/week, and 1.4 mg/kg bw/week (JEFKA) for Cu, Zn, and Cr, respectively. Metal concentrations from other food sources or drinking water, except metal concentrations in fish meals, were not calculated in the results (Metian et al. 2013).

Male and female human average weight (80 and 60 kg, respectively) was used to calculate the PTWI in order to obtain the “maximum safe consumption” for muscle samples in both species. The following equation was used (Metian et al. 2013): $MSC_A = (W_{ind} * JL_A) / X_A$ to calculate MSC_A . MSC_A is the maximum safe consumption by the JEFCA (in milligrams per kilogram wet weight). X_A is the mean concentration of the tested element. W_{ind} is human's body weight, and JL_A represents PMTDI or PTWI. MSC_A results give the maximum

fish mass (in grams) allowed per day or per week for human consumption.

Results

Significant differences in Cu and Zn concentration (Fig. 2) were observed in red mullet's tissues (Kruskal–Wallis, $df=4$; $P < 0.05$). The same was noticed for Zn and Cd concentrations (Fig. 2) in common pandora's tissues (Kruskal–Wallis test, $df=4$; $P < 0.05$). Furthermore, the gender is not statistically significant in metal bioconcentration between red mullet's and common pandora's individual organisms samples, except Cd concentrations (Kruskal–Wallis, $df=2$; $P < 0.05$). Additionally, Cu concentrations have significant differences between the two species (Kruskal–Wallis, $df=1$; $P < 0.05$), and the same was observed in Cu, Zn, and Cd concentrations (Fig. 2) among different species tissues (Kruskal–Wallis, $df=4$; $P < 0.05$).

The factor seasonality is statistically significant in Cu and Zn concentrations for red mullet's remaining samples (Kruskal–Wallis, $df=3$; $P < 0.05$), while it is significant for all metal concentrations for *P. erythrinus* remaining samples (Kruskal–Wallis; Cr, Cu, Zn, $df=3$; Cd, $df=1$; $P < 0.05$). In particular, the largest values in Cu concentrations were noticed in autumn and spring, for red mullet's remaining samples, while red pandora's remaining samples had the largest Cu values in spring (Fig. 5). Individuals of *M. barbatus* were observed to have the maximum Cu concentrations in autumn, with almost stable values till spring, and after this, a drop-off value continued till summer (Fig. 5). On the contrary, in *P. erythrinus*, individuals observed an anodic trail till spring and a fall after this (Fig. 5).

For both species, in Zn concentrations, maximum values were observed in autumn (Fig. 5), while red mullet had almost the same values as autumn in spring. Both species followed the same value trend in Zn concentrations as autumn > winter and spring > summer. Cu and Zn concentrations were found to have statistically significant differences among summer and all the other seasons (Fig. 5) for both species (Mann–Whitney test, $P < 0.05$), and the same among months of samplings (Fig. 4) of *M. barbatus* and *P. erythrinus* individuals (Mann–Whitney test, $P < 0.05$).

In *M. barbatus* remaining samples, in Cr concentrations, significant differences were found between autumn and winter (Mann–Whitney, $P < 0.05$), while in winter, we recorded the maximum values (Table 3; Figs. 3, 4, and 5). However, in winter, the minimum Cr values were observed in *P. erythrinus* remaining samples (Table 3; Figs. 3, 4, and 5). Maximum Cr values in *P. erythrinus* remaining samples were observed in spring (Fig. 5), and the spring factor was significantly different from all the other seasons (Mann–Whitney test, $P < 0.05$). Both species showed a fall in their Cr values in summer. In Cd concentrations, largest values were observed in autumn and the smallest in summer for *P. erythrinus* (Table 3; Figs. 3, 4, and 5). Significant differences were found in all metal concentrations in *P. erythrinus* remaining

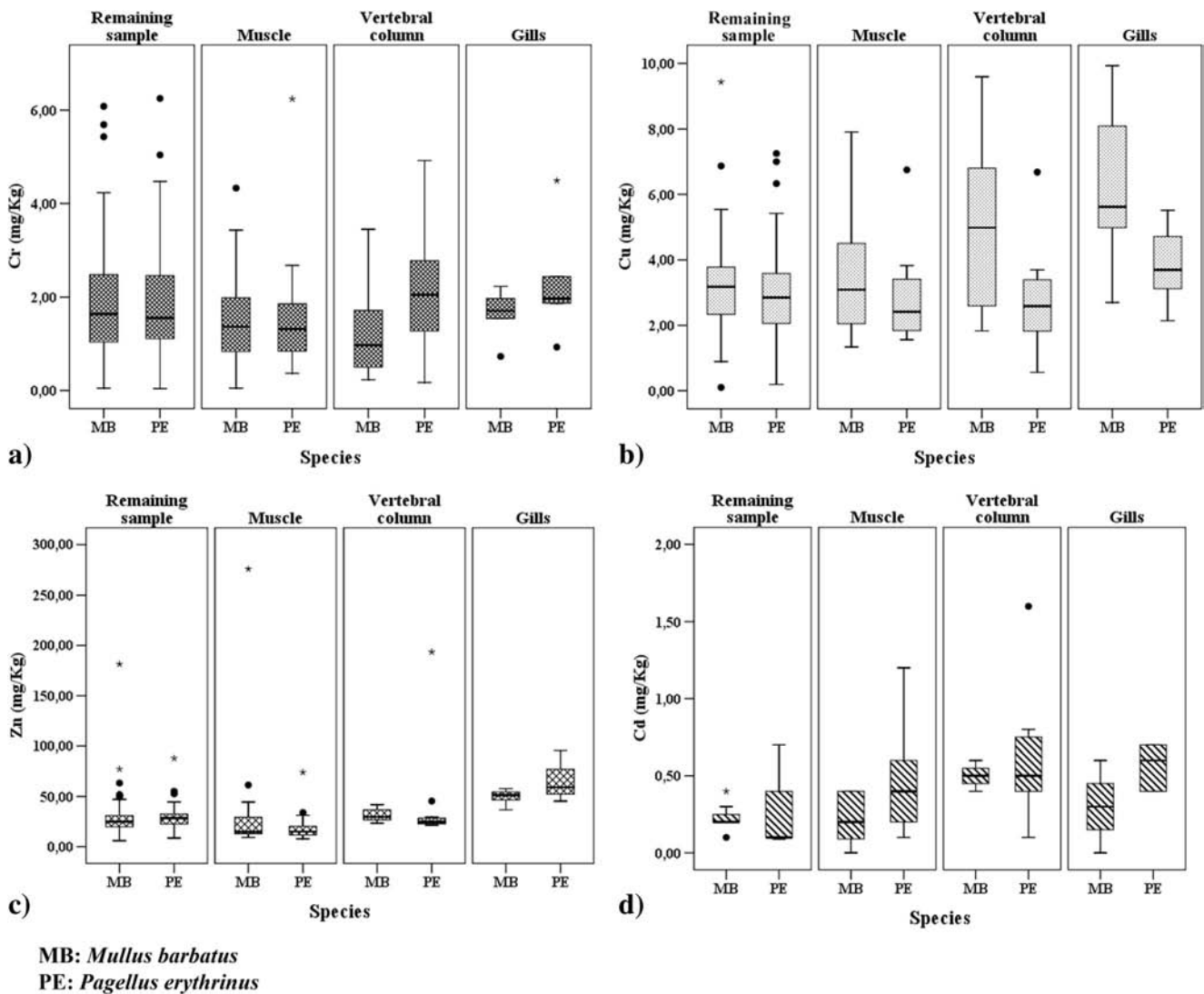


Fig. 2 Box plot diagrams (Median, SE) of metal concentrations in the studied tissues of *Mullus barbatus* (MB) and *Pagellus erythrinus* (PE)

samples among months of samplings (Fig. 4). Differences that were found among seasons (or among months) in tissues may reflect differences in polluting sources, except each fish species characteristics (Dural et al. 2010).

Furthermore, size class was not a statistically significant parameter for metal concentrations in *M. barbatus* (Kruskal–Wallis; Cr, Cu, Zn, $df=2$; Cd, $df=1$; $P>0.05$) and *P. erythrinus* remaining samples (Kruskal–Wallis, $df=2$; $P>0.05$), while individuals showed significant differences (Table 3) in Zn concentrations (Kruskal–Wallis, $df=2$; $P<0.05$) in *P. erythrinus* and between species. Differences were found only between small and medium sized individuals in both species, in Zn concentrations, and between small and large individuals, in *P. erythrinus*, in Cr concentrations (Mann–Whitney, $P<0.05$). Between species (Table 3, Fig. 6), differences were observed between small- and medium-sized individuals (Table 1) in Zn concentrations (Mann–Whitney, $P<0.05$).

Moreover, in *M. barbatus*, small individuals had maximum Cr values in summer, while medium-sized in spring and large-sized in winter (Fig. 6). Alongside, small, medium, and large specimens of red pandora had the maximum Cr values in spring. In red mullet's Cu concentrations, the maximum values were observed in autumn, in small-sized specimens, and the same found in red pandora (Fig. 6). On the contrary, the highest Cu values in *M. barbatus* were noticed in winter, in medium-sized, and in spring in large-sized specimens. The same happened for large specimens of red pandora because spring values were the highest, as well as in medium-sized individuals. Similar values were observed in autumn and winter in red pandora's small-sized and medium-sized specimens (Fig. 6).

In *M. barbatus*, in Zn concentrations, the small- and medium-sized individuals gained the biggest values in autumn, while the large specimens were observed to have the highest values in winter, although autumn and winter values

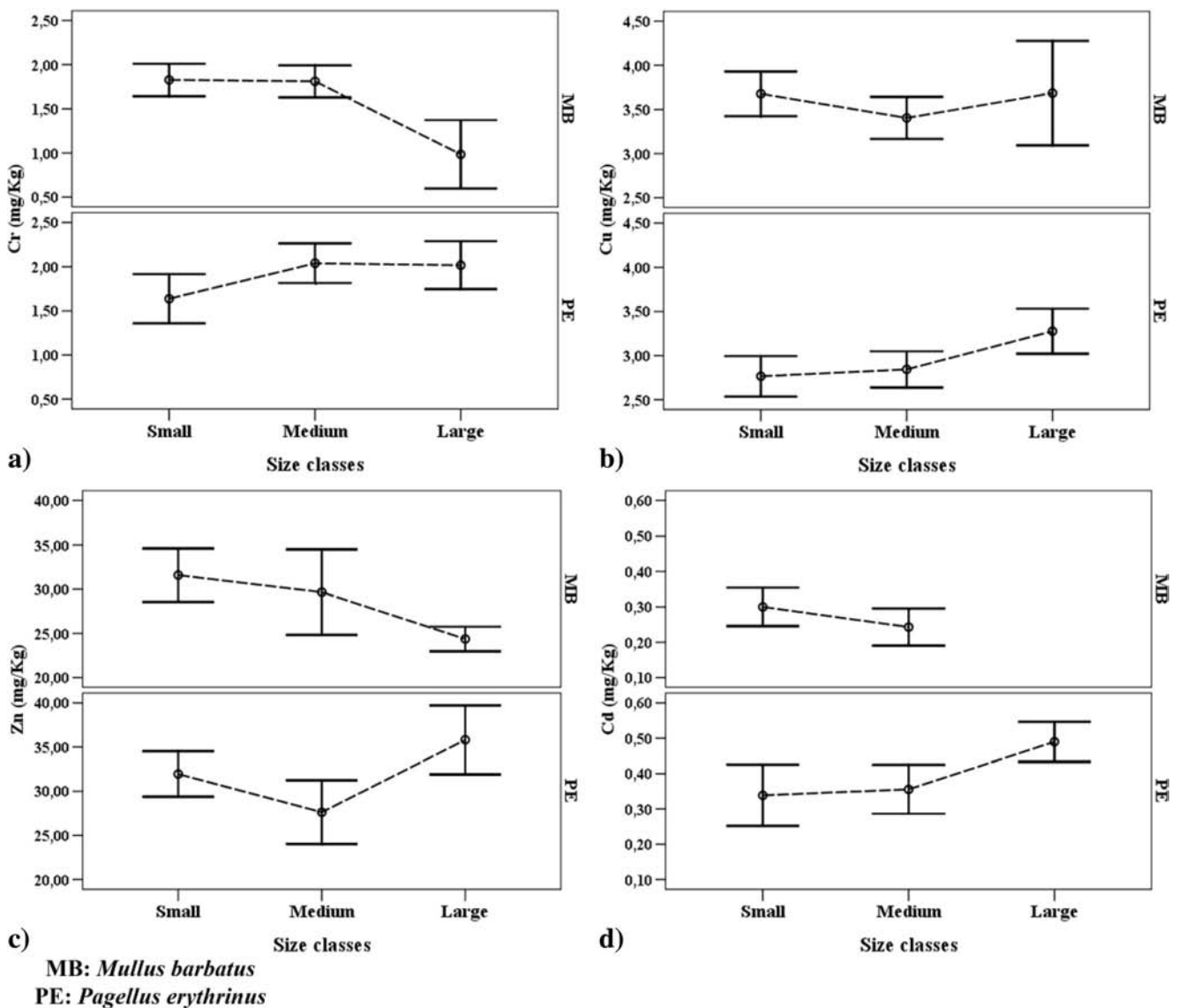


Fig. 3 Metal concentrations in “remaining samples” of *Mullus barbatus* (MB) and *Pagellus erythrinus* (PE) according to size classes (Mean, SE $\pm$ 1)

had similar concentrations (Fig. 6). Autumn picked up the largest Zn concentrations, in both species, in small-sized specimens. In medium-sized specimens of red mullet, Zn concentrations were the highest in autumn, though in red pandora the highest were in winter. Red pandora's large specimens showed the largest values in spring while the highest values in red mullet's large specimens were in winter, although winter obtained similar values to spring in red mullet's large specimens (Fig. 6). In autumn, bigger Cd values were found in both species, in small-sized individuals. Seasonality was observed in the same size classes (Kruskal–Wallis test, $df=3$; $P>0.05$).

Sex does not play an important role in metal concentrations in the remaining samples of *M. barbatus* (Kruskal–Wallis; Cr, Cu, Zn, $df=2$; Cd, $df=1$; $P>0.05$) or *P. erythrinus* (Kruskal–Wallis, $df=2$; $P>0.05$). The same was observed for the

maturity stage (Kruskal–Wallis; Cr, Cu, Zn, $df=5$; Cd, $df=1$; $P>0.05$), although statistically significant differences in Zn concentrations, in red mullet's remaining samples, were found between maturing and mature stages (Fig. 7) and between mature and spent stages (Mann–Whitney test, $P<0.05$).

Additionally, differences in Cd concentrations were observed only between red pandora's undetermined specimens and the female specimens (Mann–Whitney, $P<0.05$), while maturity stage (Fig. 7) of the specimens was important for Zn and Cd concentrations (Kruskal–Wallis, Zn, $df=5$; Cd, $df=4$; $P<0.05$). Differences were found in Zn concentrations between immature and mature stages, resting and mature stages, developing and mature stages (Fig. 7), as well as between mature and spent stages (Mann–Whitney test, $P<0.05$) in red pandora's remaining samples. In Cd concentrations, differences were noticed between immature and resting stages

Table 3 Descriptive statistics of metal concentrations (mg/kg dry weight) in two species

<i>Mullus barbatus</i>					<i>Pagellus erythrinus</i>				
Remaining sample $n=85$	Cr	Cu	Zn	Cd (9)*	Remaining sample $n=74$	Cr	Cu	Zn	Cd (29)*
Males	2.51	2.95	29.73		Males	2.24	2.60	25.43	0.13
Females	1.94	3.22	24.03	0.25	Females	2.08	3.11	28.29	0.37
Undetermined specimens	1.72	3.29	28.02	0.22	Undetermined specimens	1.78	2.73	30.35	0.18
Overall	1.92±1.32	3.21±1.36	27.02±12.76	0.23±0.10	Overall	1.97±1.32	2.90±1.38	29.07±11.58	0.25±0.22
Mean ± StDev					Mean ± StDev				
CV%	69	43	11	41	CV%	67	48	40	88
ND**	20	1			ND**	24	1		
Muscle $n=21$	Cr	Cu	Zn	Cd (7)*	Muscle $n=18$	Cr	Cu	Zn	Cd (10)*
Overall	1.61±1.11	3.57±2.00	24.63±20.70	0.20±0.16	Overall	1.58±1.31	2.78±1.24	20.27±15.45	0.40±0.21
Mean ± StDev					Mean ± StDev				
CV%	69	56	84	80	CV%	83	45	76	53
ND**	2				ND**				1
Vertebral column $n=9$	Cr	Cu	Zn	Cd (4)*	Vertebral column $n=11$	Cr	Cu	Zn	Cd (7)*
Overall	1.26±1.08	5.14±2.82	32.07±6.82	0.50±0.08	Overall	2.16±1.44	2.73±1.66	29.88±13.34	0.64±0.48
Mean ± StDev					Mean ± StDev				
CV%	86	55	21	16	CV%	67	61	45	75
ND**					ND**	3			
Gills $n=5$	Cr	Cu	Zn	Cd (3)*	Gills $n=5$	Cr	Cu	Zn	Cd (5)*
Overall	1.64±0.57	6.26±2.81	49.35±8.23	0.30±0.30	Overall	2.34±1.32	3.84±1.32	65.87±20.28	0.56±0.15
Mean ± StDev					Mean ± StDev				
CV%	35	45	17	100	CV%	56	34	31	27
ND**					ND**				

*Number of checked specimens for Cd concentrations, **ND Not detected

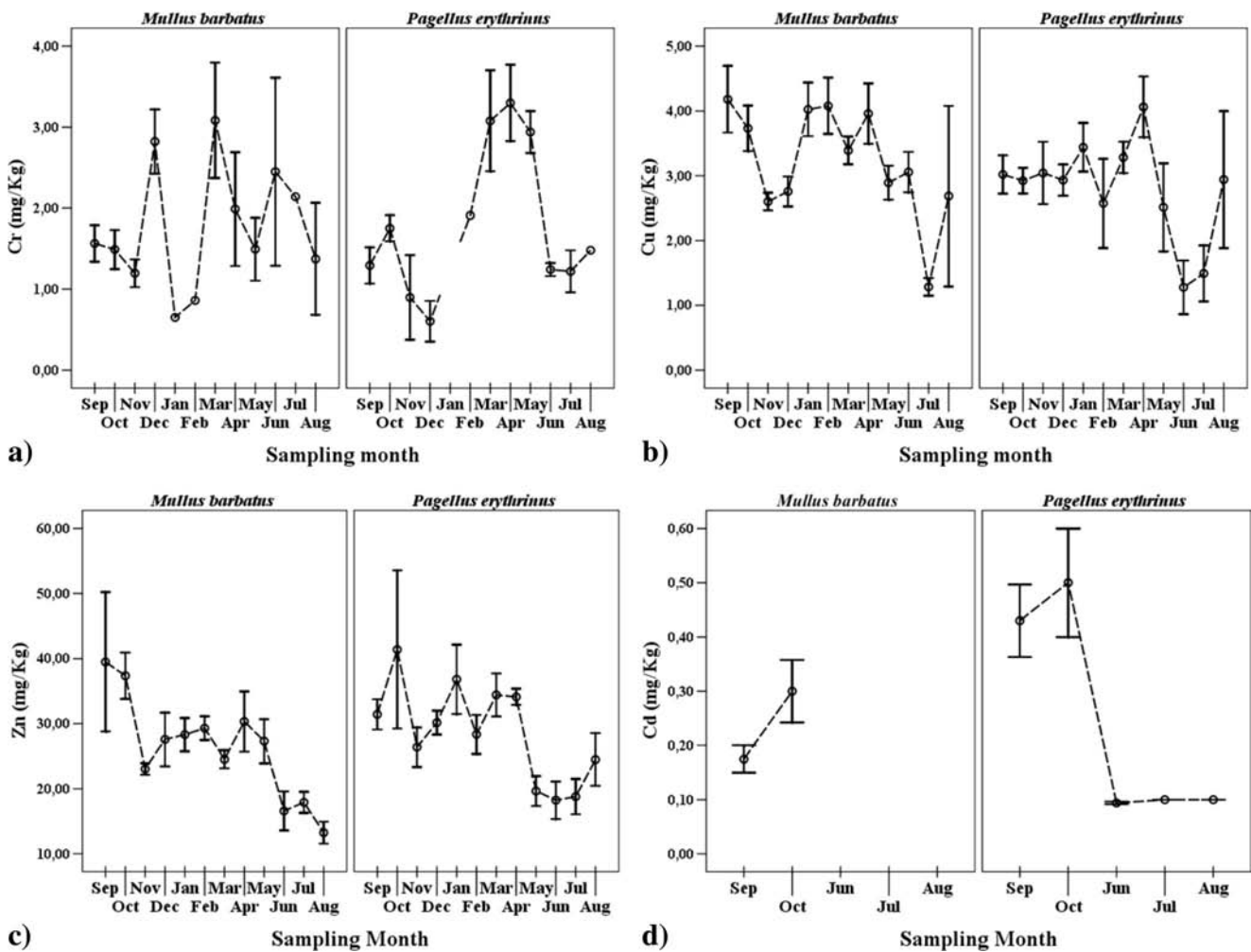


Fig. 4 Metal concentrations in “remaining samples” of *Mullus barbatus* and *Pagellus erythrinus* according to month of the sampling (Mean, SE $\pm$ 1)

(Fig. 7), and between immature and spent stages (Mann–Whitney test, $P < 0.05$). In Cr concentration, differences emerged only between resting and developing stages (Mann–Whitney test, $P < 0.05$). In both species, the most metal concentrations showed an increase till maturing stage and a drop-fall in mature stage (Fig. 7).

The class parameter was not statistically significant between size classes (Independent Samples t tests; Mann–Whitney tests; $P > 0.05$) in red mullet’s (ANOVA; Cr, $df = 18$; $F = 3.157$; Cu, $df = 20$; $F = 1.579$; Cd, $df = 8$; $F = 0.003$; Kruskal–Wallis; Zn; $P > 0.05$) or red pandora’s muscle samples (ANOVA; Cu, $df = 17$; $F = 2.436$; Kruskal–Wallis; Cr, Zn, Cd; $P > 0.05$). There were also statistically significant differences between September and November, and between October and November, in Cu and Zn concentrations (Fig. 2), of red mullet muscle samples, as well as between October and November, in Zn concentrations, in red pandora’s muscle samples (Mann–Whitney test, $P < 0.05$). Significant differences in sex were observed only between undetermined and male specimens, in red mullet’s muscle samples, and between resting and spent stages (Fig. 7), in red pandora’s

muscle samples, in Zn concentrations (Mann–Whitney test, $P < 0.05$). No statistically significant differences were observed within species in column vertebral and gill samples related to class size, gender, or maturity stage ($P > 0.05$).

Both species’ tissues appear to have high CV (%) values in most cases, and this means that in the majority of cases the data are more widespread; in more than 50 % of the samples, meaning there was very high variability between samples, which is mainly due to handling of the two species, the sampling sites or the collection time (Catsiki and Stroglyoudi 1999). CV values represent a more individual approach for each specimen rather than a species-oriented approach.

Risk assessment for human consumers’ results

The MSC was estimated based on the mean Cr, Cu, Zn, and Cd concentrations in red mullet’s and common pandora’s muscle tissues. MSC was calculated in two ways as follows: on a daily and a weekly basis. The recommended intake by JECFA (WHO 2003) for each contaminant was taken into account.

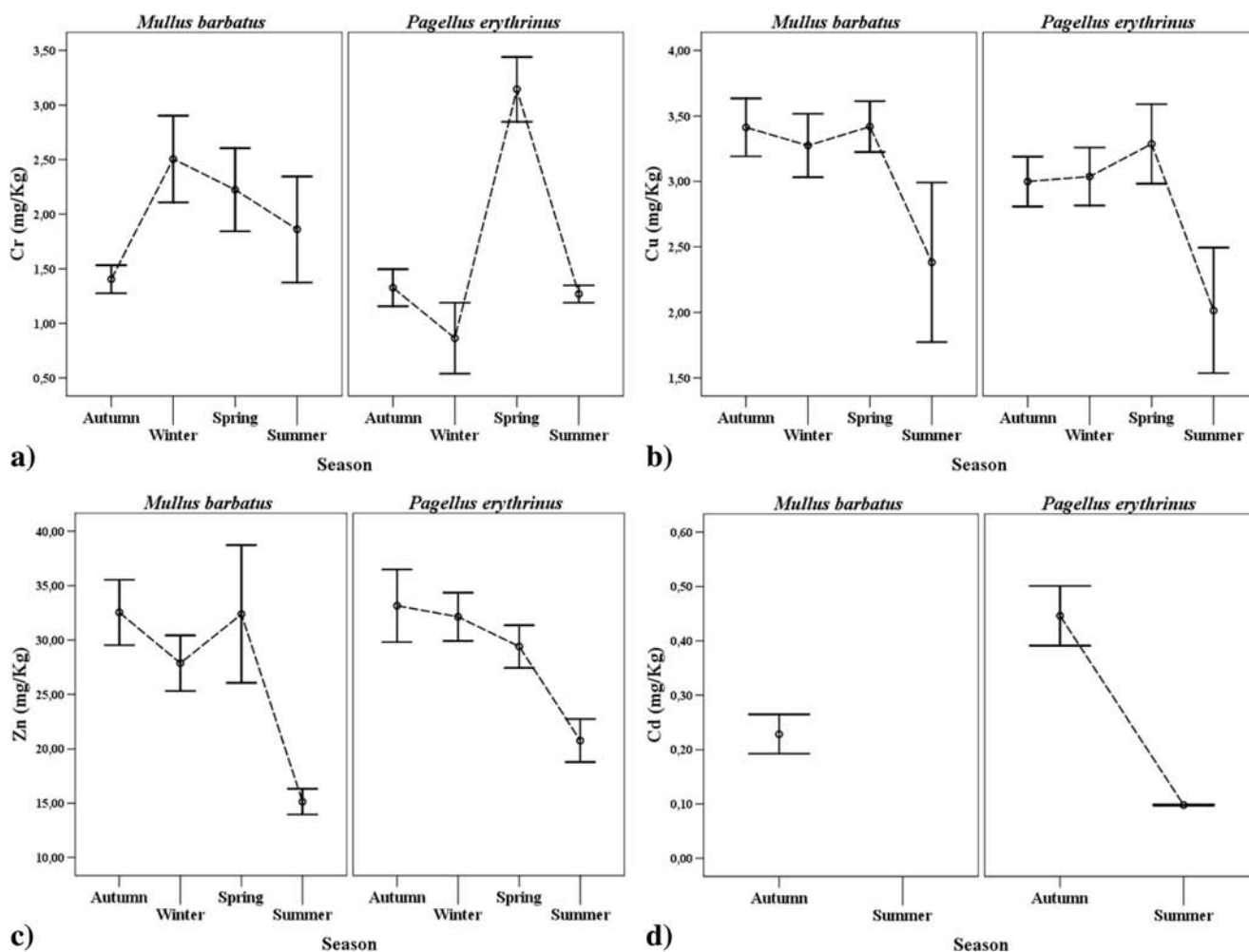


Fig. 5 Metal concentrations in “remaining samples” of *Mullus barbatus* and *Pagellus erythrinus* according to season (Mean, SE $\pm$ 1)

The “maximum safe daily consumption” (MSDC) for human consumption (fish muscle) of *M. barbatus* (edible part) was above 150 g in women (MSDC, in grams wet weight daily), and exceeded 200 g in men (Cr 12,515 g, Cu 10,496, Zn 1,771 g, and Cd 155 g in women; Cr 16,686 g, Cu 13,994, Zn 2,362 g, and Cd 207 g in men). Furthermore, the MSDC for *P. erythrinus*’ edible parts exceeds 160 g in women and 220 g in men (Cr 9,799 g, Cu 13,900, Zn 3,810 g, and Cd 166 g in women; Cr 13,065 g, Cu 18,533, Zn 5,079 g, and Cd 221 g in men).

The maximum amount of *M. barbatus* muscle that can be consumed by a 60-kg woman to reach the PTWI for Cd is 1,087 g over a week; while in an 80-kg man is 1,450 g. Furthermore, the largest amount of *P. erythrinus* muscle consumed by a 60-kg woman to reach the PTWI for Cd is 1,158 g over a week; while in an 80-kg man, this is 1,544 g.

Discussion

This paper investigated whether four different heavy metals show similar temporal patterns of accumulation in various

tissues of two sympatric fish with different feeding modes. Feeding mode is related to the uptake and fate of the metals in the organisms. We also investigated whether these patterns were affected by season, age, or size class in each species in order to detect how seasonality affects metal accumulation or which age/size class is more prone to heavy metal accumulation.

Non-statistically significant differences of heavy metals concentration were observed in the majority of the cases in small- or medium-sized fish in both species (Fig. 3). Small differences were noticed in different development stages during fish growth in both fish species (Fig. 7). In some tissues (e.g., remaining sample), a small metal concentration decrease (e.g., Cu, Zn) in fish length was noticed during development or the concentration was just stable. The decrease of metal concentrations in fish growth was in contrast with fish size that depends on higher metabolic rates in juveniles (Gaspic et al. 2002).

Metal bioaccumulation data showed Cr, Cu, and Zn levels in flesh similar to other related studies (Catsiki and Stroglyoudi 1999). Catsiki and Stroglyoudi (1999) reported Cr and Cu levels (e.g., Cr 0.06–11.8 mg/kg d.w.;

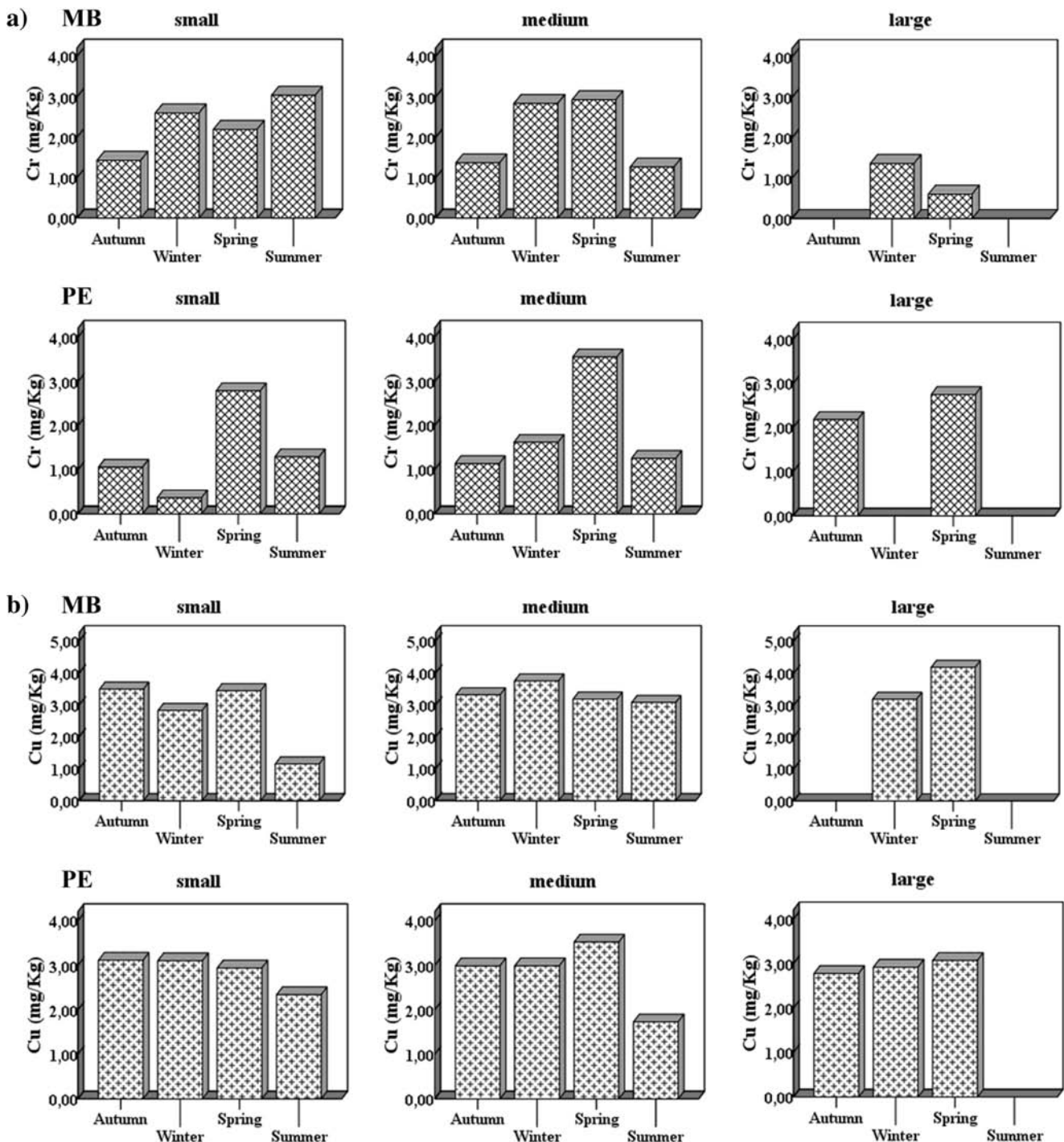


Fig. 6 Metal concentrations in “remaining samples” of *Mullus barbatus* and *Pagellus erythrinus* according to season and size classes (Mean)

Cu 0.06–15.5 mg/kg d.w.; Zn 0.8–76.0 mg/kg d.w.) in red mullet’s muscle in agreement with our study’s findings (paired samples *t* test, $df=2$; $P>0.05$), as well as Cicek et al.’s (2008) study for common pandora’s muscle (e.g., Cu 0.69 ± 1.71 mg/kg of wet weight). In this study, Cd was present in low concentrations in fish muscle (0.00–0.40 mg/kg d.w. in red mullet and 0.10–0.70 mg/kg

d.w. in common pandora). In most cases, Cd concentration was lower than in other related studies. Panayotidis and Florou (1994) reported 0.4–1.0 mg/kg of Cd in *M. barbatus* flesh (paired samples *t* test, $df=2$; $P<0.05$), while Turan et al. (2009) results showed Cd level in muscle ranging between 0.311 and 0.697 $\mu\text{g/g}$ d.w. (paired samples *t* test, $df=2$; $P<0.05$).

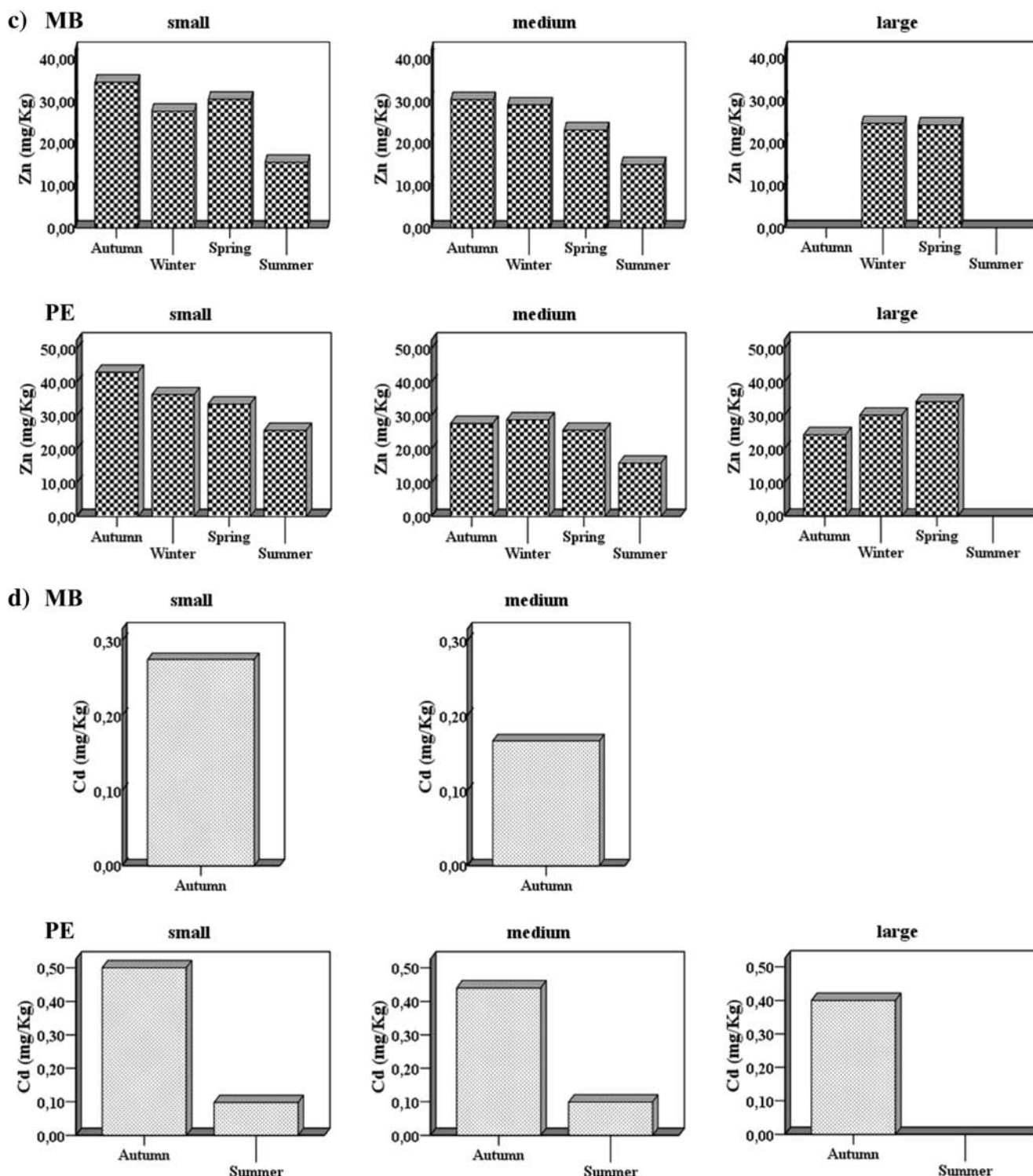


Fig. 6 continued.

Variables for gills showed some differences only in Cr concentrations (paired samples t test, $P>0.05$) than in other parameters' results (Vlachonis 2002). Zn concentrations results in *M. barbatus* gill samples are in disagreement (paired samples t test, $df=2$; $P<0.05$) with Zyadah and Chouikhi (1999), but Cu and Cd concentrations agree. Cu and Zn concentrations in

P. erythrinus gill samples coincide with Cicek's et al. (2008) winter results for 2004. Vertebral column's concentrations in *P. erythrinus* tissues are higher than Khalifa et al.'s (2010) results in bones. *M. barbatus* column vertebrae's samples are in agreement with other related studies in other species, except Cd concentrations (Beltcheva et al. 2011).

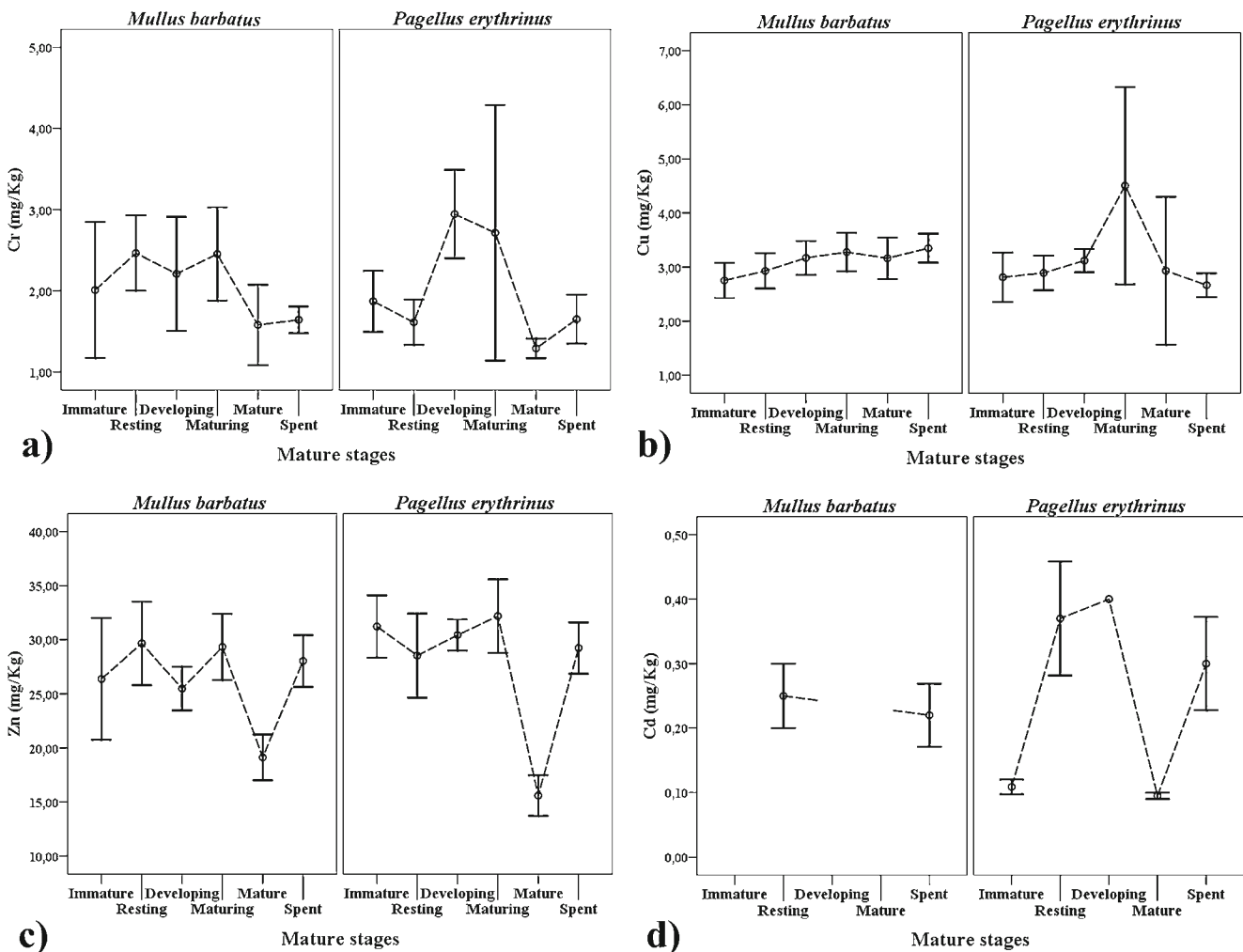


Fig. 7 Metal concentrations in “remaining samples” of *Mullus barbatus* and *Pagellus erythrinus* according to maturity stage (Mean, SE $\pm$ 1)

The data demonstrates that sampling was statistically significant in metal's distribution in different tissues. This occurs because of the differences between species growth cycles or reproductive cycles and changes in water temperature among seasons' (Dural et al. 2010). Season variability is also an important factor, because it may influence the metal accumulation rate in fish tissues (Phillips 1980). High condition factor (K), gonadosomatic index (GSI), and hepatosomatic index (HSI) values showed that fish condition was good; gonads were larger than the other specimens' or each one had higher reproductive activity. This may also represent nutritional status; high HSI values imply an increased liver activity related to its' exposure to organic pollutants (Martinez-Gomez et al. 2012).

The maximum provisionally tolerable weekly intake for Cd was 0.5 mg/week (FAO 1983). The maximum permissible daily intake for Cu was 30 mg/kg, for Zn was 100 mg/kg, and for Cr was 50 mg/kg (WHO 1989). In almost all of our samples, the data demonstrates that there were low Cr, Cu, Zn, and Cd concentrations. This means that the fish is safe

food for human intake. Heavy metal concentrations in the edible parts of *M. barbatus* and *P. erythrinus* did not show a risk for human consumption.

Conclusion

Overall, this study provides information for metal concentrations in two commercial fish species and the differences that each one represents in their tissues' metal accumulation. This paper showed that seasonality is an important factor for both species because it can affect the accumulation of metals in their organisms. This is because of the ecological and biological characteristics of the species. The body size of the organisms does not play an important role in metal concentrations, but significant differences in metal concentrations between size classes observed. Metallic levels and tissues have an important correlation. Gender is not statistically significant for both species, but differences were observed among sexes and maturity stages of the same species.

Acknowledgments This paper is part of the Ph.D. of Loukia Giannakopoulou. The authors would like to acknowledge the contributions made by others towards this research and the writing process.

References

- Alhas E, Oymak SA, Akin HK (2009) Heavy metal concentrations in two barb, *Barbus xanthopterus* and *Barbus rajanorum mystaceus* from Ataturk Dam Lake, Turkey. *Environ Monit Assess* 148(1–4):11–18. doi:10.1007/s10661-007-0134-0
- Atchison GJ, Henry MG, Sandheinrich MB (1987) Effects of metals on fish behavior: a review. *Environ Biol Fish* 18(1):11–25
- Beltcheva M, Metcheva R, Peneva V, Marinova M, Yankov Y, Chikova V (2011) Heavy metals in Antarctic Notothenioid fish from South Bay, Livingston Island, South Shetlands (Antarctica). *Biol Trace Elem Res* 141(1–3):150–158. doi:10.1007/s12011-010-8739-5
- Catsiki VA, Stroglyoudi E (1999) Survey of metal levels in common fish species from Greek waters. *Sci Total Environ* 238:387–400
- Cicek E, Avsar D, Yeldan H, Manasirih M (2008) Heavy metal concentrations in fish (*Mullus barbatus*, *Pagellus erythrinus*, and *Saurida undosquamis*) from Iskenderum Bay, Turkey. *Fresenius Environ Bull* 17(9a):1251–1256
- Dural M, Genc E, Yemenicioglu S, Sangun MK (2010) Accumulation of some heavy metals seasonally in *Hysterotylacium aduncum* (Nematoda) and its host Red Sea Bream, *Pagellus erythrinus* (Sparidae) from Gulf of Iskenderun (North-Eastern Mediterranean). *Bull Environ Contam Toxicol* 84(1):125–131. doi:10.1007/s00128-009-9904-4
- FAO (Food and Agriculture Organization) (1983) Compilation of legal limits for hazardous substances in fish and fishery products. *FAO Fish Circ* 463:5–100
- Gaspic ZK, Zvonaric T, Vrgoc N, Odzak N, Baric A (2002) Cadmium and lead in selected tissues of two commercially important fish species from the Adriatic Sea. *Water Res* 36(20):5023–5028
- Hogstrand C (2012) Zinc. In: Wood CM, Farell AP, Brauner CJ (eds) *Fish physiology, homeostasis, and toxicology of essential metals: volume 31A*. Academic Press, Elsevier Inc, USA, pp 149,184. doi:10.1016/S1546-5098(11)31003-5
- Jara-Martini ME, Soto-Jimenez MF, Paez-Osuna F (2009) Trophic relationships and transference of cadmium, copper, lead and zinc in a subtropical coastal lagoon food web from SE Gulf of California. *Chemosphere* 77(10):1366–1373
- Jaric I, Visnjic-Jeftic Z, Cvijanovic G, Gacic Z, Jovanovic L, Skoric S, Lenhardt M (2011) Determination of differential heavy metal and trace element accumulation in liver, gills, intestine and muscle of sterlet (*Acipenser ruthenus*) from the Danube River in Serbia by ICP-OES. *Microchem J* 98(1):77–81. doi:10.1016/j.microc.2010.11.008
- Khalifa KM, Hamil AM, Al-Houni AQA, Achacha MA (2010) Determination of heavy metals in fish species of the Mediterranean Sea (Libyan coastline) using atomic absorption spectrometry. *Int J PharmTech Res* 2(2):1350–1354
- Martinez-Gomez C, Fernandez B, Benedicto J, Valdes J, Campillo JA, Leon VM, Vethaak AD (2012) Health status of red mullets from polluted areas of the Spanish Mediterranean coast, with special reference to Portmán (SE Spain). *Mar Environ Res* 77:50–59
- McGeer J, Niyogi S, Smith SD (2012) Cadmium. In: Wood CM, Farell AP, Brauner CJ (eds) *Fish physiology, homeostasis and toxicology of non-essential metals: volume 31B*. Academic Press, Elsevier Inc, USA, p 126. doi:10.1016/S1546-5098(11)31025-4
- Metian M, Warnau M, Chouvelon T, Pedraza F, Rodriguez y Baena AM, Bustamante P (2013) Trace element bioaccumulation in reef fish from New Caledonia: influence of trophic groups and risk assessment for consumers. *Mar Environ Res* 87–88:26–36
- Panayotidis P, Florou H (1994) Copper, cadmium and iron in marine organisms in a eutrophic estuarine area (Amvrakikos gulf, Ionian sea, Greece). *Toxicol Environ Chem* 45:211–219
- Phillips DJH (1980) Quantitative aquatic biological indicators. Applied Science Publishers, London
- Reid SD (2012) Molybdenum and chromium. In: Wood CM, Farell AP, Brauner CJ (eds) *Fish physiology, homeostasis and toxicology of essential metals: volume 31A*. Academic Press, Elsevier Inc, USA, pp 385,407. doi:10.1016/S1546-5098(11)31008-4
- Salomons W, Forstner U (1984) *Metals in the hydrocycle*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York Tokyo, p 349, ISBN: 978-3-642-69327-4 (Print) 978-3-642-69325-0 (Online)
- Tsangaris C, Kaberi H, Catsiki VA (2013) Metal levels in sediments and transplanted mussels in Pagasitikos Gulf (Aegean Sea, Eastern Mediterranean). *Environ Monit Assess* 185(7):6077–6087. doi:10.1007/s10661-012-300z. Epub 2012 Dec 7
- Turan C, Dural M, Oksuz A, Ozturk B (2009) Levels of heavy metals in some commercial fish species captured from the Black Sea and Mediterranean Coast of Turkey. *Bull Environ Contam Toxicol* 82:601–604
- Ural M, Yildirim N, Danabas D, Kaplan O, Yildirim NC, Ozelcik M, Kurekci EF (2012) Some heavy metals accumulation in tissues in *Capoeta umbla* (Heckel, 1843) from Uzuncayir Dam Lake (Tunceli, Turkey). *Bull Environ Contam Toxicol* 88(2):172–176. doi:10.1007/s00128-011-0474-x
- Vlachonis GV (2002) Monitoring heavy metals in marine biota in the Gulf of Iraklion, North Crete, Greece. *Fresenius Environ Bull* 11(11):965–970
- Voutsinou-Taliadouri F, Satsmadjis J (1982) Influence of Metropolitan waste on the concentration of chlorinated hydrocarbons and metals in striped mullet. *Mar Pollut Bull* 13(8):266–269
- Voutsinou-Taliadouri F, Kaberi H, Krassakopoulou E, Zeri C, Kioroglou S (2007) Study of the origin of certain metals in surface sediments of Pagasitikos Gulf, Aegean Sea. *Rapport Commission International Mer Mediterranee* 38, 38th CIESM Congress - Istanbul, Turkey, 9–13 April 2007, p. 328
- WHO (2003) Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives and Contaminants, Sixty-First Meeting. Summary and Conclusions. Available from: <ftp://ftp.fao.org/es/esn/jecfa/jecfa61sc.pdf>
- WHO (World Health Organization) (1989) Heavy metals environmental aspects. *Environmental Health Criteria*. No. 85, Switzerland
- Zar JH (1996) *Biostatistical analysis*, 3rd edn. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, p 918
- Zyadah M, Chouikhi A (1999) Heavy metal accumulation in *Mullus barbatus*, *Merluccius merluccius* and *Boops boops* fish from the Aegean Sea, Turkey. *Int J Food Sci Nutr* 50:429–434