



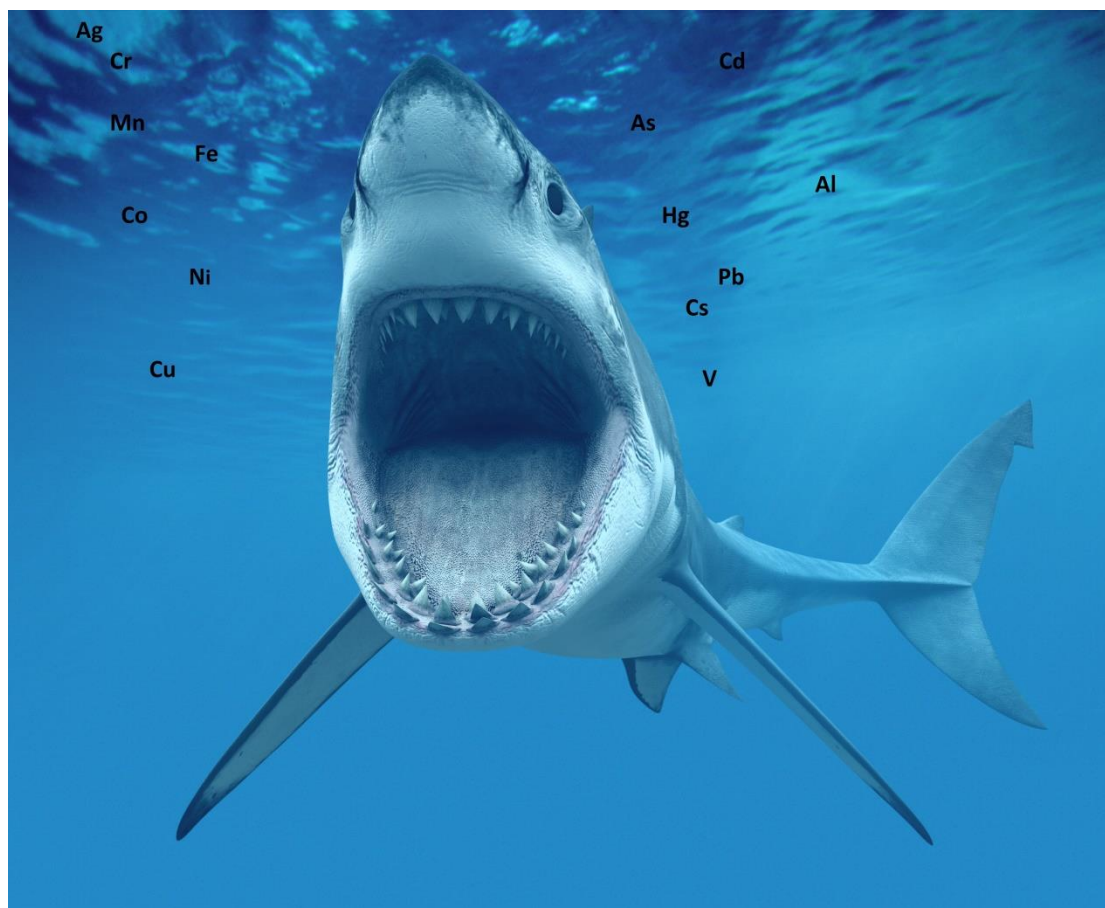
ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

Δ.Π.Μ.Σ. ΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΑΣ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΘΑΛΑΣΣΙΟΥ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Επίδραση βιολογικών παραμέτρων στις συγκεντρώσεις Βαρέων Μετάλλων σε ιστούς
μεγάλων πελαγικών Χονδριχθύων της Μεσογείου



Αθήνα, 2017

Ρουμπιέ Ελένη, ΑΜ 214019

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια

Μεγαλοφώνου Περσεφόνη

ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

**Δ.Π.Μ.Σ. ΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΑΣ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΘΑΛΑΣΣΙΟΥ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

ΡΟΥΜΠΕ ΕΛΕΝΗ

ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΑ

**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΒΙΟΛΟΓΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΣΤΙΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΒΑΡΕΩΝ
ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΙΣΤΟΥΣ ΜΕΓΑΛΩΝ ΠΕΛΑΓΙΚΩΝ ΧΟΝΔΡΙΧΘΥΩΝ ΤΗΣ
ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΘΗΝΑ, 2017

Στην οικογένειά μου και στο σύντροφό μου...

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Και το ταξίδι κάποια στιγμή θα τελειώνει...Μέσα σε αυτή την προσωπική διαδρομή 3 περίπου χρόνων γεμάτη με ατελείωτες ώρες σκληρής δουλειάς, με επιτυχίες και αποτυχίες, έφτασα στο τέλος της διπλωματικής μου εργασίας. Μέσα σε αυτή την έντονα συγκινητική στιγμή, νιώθω την ανάγκη να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε ανθρώπους που πίστεψαν σε μένα και βοήθησαν στην πραγματοποίηση των στόχων μου.

Ένα θερμό ευχαριστώ στην Αναπληρώτρια Καθηγήτρια που ανέλαβε την καθοδήγηση της εκπόνησης της εργασίας αυτής, κ.Μεγαλοφώνου Περσεφόνη. Η αφοσίωση και η αγάπη στη δουλειά της, η δημιουργικότητα και η συνεχής παρακίνησή της ήταν ο ακρογωνιαίος λίθος της σύνθεσης της ερευνητικής μου πορείας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ.Δασενάκη Εμμανουήλ για την αμέριστη συμπαράσταση, τις συμβουλές και την καθοδήγησή του από την «προπτυχιακή εποχή». Η παρουσία του ήταν συνεχής, από την αρχή μέχρι το τέλος της πορείας αυτής.

Ευχαριστώ πολύ τους κ.Σακελλάρη Αικατερίνη και κ.Καραβόλτσο Σωτήριο, την επιστημονική ομάδα του κ.Δασενάκη στον Τομέα Χημείας, για την καθοδήγηση και την παροχή υλικοτεχνικής υποδομής.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στους Αναπληρωτές Καθηγητές κ.Βερροϊόπουλο Γεώργιο και κ.Νικολαΐδου Άρτεμις για την εμπιστοσύνη και την συμβολή τους στην επιστημονική μου κατάρτιση.

Χωρίς την ανεκτίμητη βοήθεια του κ.Κατσιώτη, διευθυντή της Ιχθυόσκαλας και των υπόλοιπων υπαλλήλων της, του κ.Κακούρη και του κ.Ροκάκη, ιδιοκτητών ιχθυοπωλείων και μηχανότρατας, θα ήταν μη πραγματοποιήσιμη η εύρεση των δειγμάτων για την υλοποίηση του συγκεκριμένου θέματος της διπλωματικής μου.

Θα ήταν παράλειψη να μην ευχαριστήσω την Μπαντέκα Θάλεια, μέλος της Γραμματείας, για την εμπύχωση και βοήθειά της στα τόσα χρόνια που έβλεπε τον αγώνα μου από κοντά, καθώς και την Βένου Βαρβάρα για το ενδιαφέρον και την επιστημονική υποστήριξή της.

Θα ήθελα να αποδώσω ένα μικρό φόρο τιμής στον Αναπληρωτή Καθηγητή Δανιήλ Δανιηλίδη που με το ήθος και τις γνώσεις του θα μείνει αξέχαστος.

Δεν μπορώ να μην ευχαριστήσω ονομαστικά τους Πολίτη Άρτεμις-Απέλλια, Φωτιάδης Νικόλαος και Κουστένη Βίκυ, αλλά και όλους τους συμφοιτητές μου, διότι στα πλαίσια της συναδελφικής αλληλεγγύης απέδειξαν τον αέναο κύκλο του καλού.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στην κατανόηση και τη στήριξη που έδειξαν οι φίλοι μου σε όλα αυτά τα χρόνια των προσπαθειών μου.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τον σύντροφό μου. Χωρίς την αγάπη, την πίστη τους, την υποστήριξη, την υλική και την ηθική συμπαράστασή τους, δεν θα μπορούσα να φτάσω στην «Ιθάκη» μου.

Σας ευχαριστώ όλους θερμά...

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	1
Κατάλογος συμβολισμών και ακρωνυμίων	4
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	5
ABSTRACT	6
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	7
1.1. Βιολογία και Οικολογία Χονδριχθύων	7
1.1.1. Οικολογία Χονδριχθύων	8
1.1.2. Βιολογία Χονδριχθύων	11
1.2. Βαρέα Μέταλλα	16
1.3. Έρευνες οικοτοξικολογίας βαρέων μετάλλων σε Χονδριχθύες	26
1.4. Σκοπός της έρευνας	27
2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	28
2.1. Δειγματοληψία	28
2.1.1. Αλιευτικό εργαλείο	28
2.1.2. Περιοχές αλίευσης και εκφόρτωσης	29
2.1.3. Συστηματική ταξινόμηση και μορφολογικές μετρήσεις	30
2.1.4. Παραλαβή ιστολογικών δειγμάτων	36
2.2. Μεθοδολογία ανίχνευσης βαρέων μετάλλων στους ιστούς	36
2.2.1. Προκατεργασία ιστών και λυοφιλίωση	36
2.2.2. Αναλυτική Μεθοδολογία	38
2.2.3. Όρια Ανίχνευσης	41
2.2.4. Στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων	41
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	42
3.1. Περιγραφή του δείγματος των Χονδριχθύων που συμμετείχε στις αναλύσεις	42
3.2. Έλεγχος αξιοπιστίας μετρήσεων και διασφάλιση ποιότητας	44
3.3. Περιεκτικότητα των ιστών σε υγρασία	45
3.4. Συγκεντρώσεις των μετάλλων στους ιστούς ανά είδος	46
3.5. Διαδοχή συγκέντρωσης μετάλλων στους ιστούς	54
3.6. Σύγκριση συγκεντρώσεων των μετάλλων μεταξύ των ειδών	57
3.7. Σύγκριση συγκεντρώσεων των μετάλλων μεταξύ των ιστών	63
3.8. Σύγκριση συγκεντρώσεων των μετάλλων μεταξύ των φύλων	68

3.9. Σχέση μεταξύ μεγέθους (ολικό μήκος) και συγκέντρωσης μετάλλου	68
4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ	71
4.1. Σχέσεις μεταξύ παραγόντων που επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις των μετάλλων	71
4.1.1. Σύγκριση συγκεντρώσεων των μετάλλων μεταξύ των ειδών	71
4.1.2. Σύγκριση συγκεντρώσεων των μετάλλων μεταξύ των ιστών	73
4.1.3. Σύγκριση συγκεντρώσεων των μετάλλων μεταξύ των φύλων	78
4.1.4. Σχέση μεταξύ μεγέθους (ολικό μήκος) και συγκέντρωσης μετάλλου	78
4.2. Σύγκριση των μελετούμενων ειδών με διεθνή βιβλιογραφία	79
4.3. Κατανάλωση και όρια επικινδυνότητας	85
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	87
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	92
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι	116

Κατάλογος συμβολισμών και ακρωνυμίων

B. M.	Βαρέα Μέταλλα	
ICP-MS		Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
Hg	Υδράργυρος	
Pb	Μόλυβδος	
Ni	Νικέλιο	
Cr	Χρώμιο	
Cd	Κάδμιο	
Cu	Χαλκός	
Zn	Ψευδάργυρος	
As	Αρσενικό	
Al	Αλουμίνιο	
V	Βανάδιο	
Mn	Μαγγάνιο	
Fe	Σίδηρος	
Co	Κοβάλτιο	
Cs	Καίσιο	
milliQ	απιονισμένο νερό, 18.2 MΩ cm	Millipore
HNO ₃	Νιτρικό Οξύ	
H ₂ O ₂	Υπεροξειδίο του Υδρογόνου	
CVAAS		Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry
BSW		Black Sea Waters
TMAO		Trimethylamine Oxide
TMA		Trimethylamine
CPS II		Carbamoyl Phosphate Synthase II
ATP		Adenosine Triphosphate
PEPCK		Phosphoenolpyruvate Carboxykinase
PEP		Phosphoenolpyruvate
GTP		Guanosine Triphosphate
TAG		Triacylglycerol
DAG		Alkyl diacylglycerol
NEFA		Non-esterified Fatty Acid
LDL		Low Density Lipoproteins
VLDL		Very Low Density Lipoproteins
CPT		Carnitine Palmitoyl Transferase
EPA		Environment Protection Agency
MT	Μεταλλοθειονίνες	
ROS		Reactive Oxygen Species
MMHg		
	μονο-μεθυλιδράργυρος	
E.U.		European Union
HABs		Harmful Algal Blooms

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι Χονδριχθύες, ως κορυφαίοι θηρευτές των θαλάσσιων οικοσυστημάτων, με μεγάλη διάρκεια ζωής και μεγάλου μεγέθους λιπαροθήκες, είναι δεκτικοί στην συσσώρευση υψηλών επιπέδων βιοδιαθέσιμων ρύπων, όπως τα βαρέα μέταλλα, διαμέσου του τροφικού δικτύου. Η έκθεσή τους σε υψηλά επίπεδα βαρέων μετάλλων, μπορεί να προκαλέσει δυσλειτουργίες στον κύκλο ζωής και την αναπαραγωγή τους. Η βιομάζα τους μειώνεται δραματικά εξαιτίας της πίεσης που ασκεί η αλίευσή τους, η οποία είναι είτε παράπλευρη είτε στοχευμένη για τα πτερύγιά τους. Με τον πληθυσμό τους να μειώνεται παγκοσμίως, η κατανόηση του μεγέθους έκθεσης και των δυνητικών επιπτώσεων στις φυσιολογικές λειτουργίες τους, είναι πολύ σημαντική για μελλοντικά σχέδια διαχείρισης για την διατήρηση των πληθυσμών τους.

Στα πλαίσια αυτής της μελέτης, συλλέχθηκαν 33 συνολικά άτομα μεγαλόσωμων (58-390 cm), Χονδριχθύνων, σπάνιας ή μη συχνής εμφάνισης: α) πελαγικά: 14 *Prionace glauca*, 2 *Mobula mobular*, 1 *Isurus oxyrinchus*, β) ημιπελαγικά: 2 *Alopias superciliosus*, 5 *Hexanchus griseus*, 2 *Odontaspis ferox*, 1 *Sphyrna zygaena*, γ) βενθοπελαγικά: 1 *Oxynotus centrina*, 4 *Heterotrachias perlo*, 1 *Hexanchus nakamurai* και αναλύθηκαν τα επίπεδα των μετάλλων Hg, Al, V, Mn, Zn, Co, Cd, As, Cu, Cs, Fe, Pb, Ni, Cr στους ιστούς τους. Τα άτομα προήλθαν από το θαλάσσιο χώρο της ανατολικής Μεσογείου.

Ο προσδιορισμός των μετάλλων στους ιστούς των Χονδριχθύνων πραγματοποιήθηκε στην περίπτωση του Hg με Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης Ψυχρών Ατμών, ενώ τα υπόλοιπα μέταλλα εξετάστηκαν με Φασματομετρία Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος με ανιχνευτή Φασματογράφο Μάζας, κατόπιν υγρής χώνευσης των δειγμάτων.

Σύμφωνα με τις αναλύσεις, τις υψηλότερες συγκεντρώσεις τις παρουσίασε το As στον μυϊκό ιστό με το *M.mobular* (160Kg), (241,8 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ w.w.), ενώ τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις, το V στην καρδιά με τον *A.superciliosus* (321cm), (0,0005 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ w.w.). Το Cd είναι ένα μέταλλο το οποίο φαίνεται πως στοχεύει στο ήπαρ και ο *H.perlo* (111cm), φέρει την υψηλότερη τιμή (1,979 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ w.w.).

Ο Hg, φαίνεται πως στα περισσότερα είδη έχει την τάση να συσσωρεύεται στον μυϊκό ιστό, αλλά οι υψηλότερες τιμές του εμφανίζονται στο ήπαρ. Η υψηλότερη συγκέντρωση Hg στον μυϊκό ιστό (15,28 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ w.w.) παρατηρήθηκε στο είδος *O.ferox* (285cm), ενώ την υψηλότερη συγκέντρωση του Hg, ο *H.griseus* (238cm) στο ήπαρ (62,20 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ w.w.). Ο Hg φαίνεται πως είναι ένα μέταλλο που επηρεάζεται από παράγοντες όπως διαφορετικά είδη Χονδριχθύνων, διαφορετικά είδη ιστών και σχετίζεται θετικά με το μήκος.

Τα διαφορετικά είδη, φύλα και ιστοί φαίνεται πως επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις των μετάλλων όπως επίσης το μέγεθος και η διατροφή. Ο μυϊκός ιστός επειδή καταναλώνεται από τον άνθρωπο, είναι ιδιαίτερου ενδιαφέροντος. Άλλα μέταλλα με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε αυτό τον ιστό ήταν, ο Fe (209 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ w.w., *M.mobular* (160Kg)) και Zn (108,5 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ w.w., *M.mobular* (160Kg)). Οι μέσες συγκεντρώσεις των μετάλλων Hg, Pb, Cd στον μυϊκό ιστό, που είναι τοξικές για την κατανάλωση από τον άνθρωπο, ήταν πάνω από το όριο που συνιστά η Ε.Υ (1, 0.5, 0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ w.w. αντίστοιχα) για τον Hg (3,04±3,46), ενώ κάτω του ορίου για Pb (0,013±0,017) και Cd (0,241±0,627).

ABSTRACT

Chondrichthyes, as apex predators of marine ecosystems, with a long life span and large lipid rich livers, are susceptible to the accumulation of high levels of bioavailable pollutants like heavy metals, via trophic web. Their exposure at high levels of heavy metals could cause disfunctions or damage at their life circle and reproduction. Targeted or by-catch fishing pressure for their fins, reduces their biomass. With their global population in decline, the understanding of the size of exposure and the potential effects on their physiology, is very much of importance for future conservation management plans.

In this study, 33 big size (58-390cm) sharks of common, not so common and rare appearances, were collected; a) pelagic; 14 *Prionace glauca*, 2 *Mobula mobular*, 1 *Isurus oxyrinchus* b) semipelagic; 2 *Alopias superciliosus*, 5 *Hexanchus griseus*, 2 *Odontaspis ferox*, 1 *Sphyrna zygaena*, and c) benthopelagic or demersal: 1 *Oxynotus centrina*, 4 *Heptranchias perlo*, 1 *Hexanchus nakamurai*, in order to analyze heavy metal levels such as Hg, Al, V, Mn, Zn, Co, Cd, As, Cu, Cs, Fe, Pb, Ni, Cr in their tissues. Sharks were caught in Eastern Mediterranean.

The detection of metals in the sharks' tissues in the case of Hg, performed by Atomic Absorption Spectrometry Cold Vapor, while the rest of the metals were examined by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer with a spectrophotometry detector, after wet digestion of tissue samples.

According to analysis, the highest concentrations were presented by As in muscle tissue in *M.mobular* (160Kg), ($241,8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ w.w.), while the lowest presented by V in heart tissue of *A.superciliosus* (321cm), ($0,0005 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ w.w.). Liver tissue seems to be targeted by Cd and *H.perlo* (111cm) presents the highest concentration value ($1,979 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ w.w.).

Hg, tends to concentrate particularly in muscle tissue, albeit the highest values of Hg, appeared in liver tissue. Highest value in muscle tissue $15,28 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ w.w. appeared in *O.ferox* (285cm), while the highest value generally in Hg, appeared in liver tissue $62,20 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ w.w., in *H.griseus* (238cm). Factors like different species and tissues, appears to affect Hg concentrations. Size is positively correlated to the increase of Hg concentration.

Concentrations of metals, appears to differ in between species, sexes and tissues as well as with size and food path. Muscle tissue is much of an interest because of the consumption by humans. Other highest concentrations in this tissue were Fe ($209 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ w.w., *M.mobular* (160Kg)) and Zn ($108,5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ w.w., *M.mobular* (160Kg)). Average concentrations of metals (Hg, Pb, Cd) that are toxic for human consumption, were above the suggested consumption limit by E.U ($1, 0.5, 0.5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ w.w. correspondingly) for Hg ($3,04 \pm 3,46$), albeit Pb and Cd were below E.U limits, ($0,013 \pm 0,017$ and $0,241 \pm 0,627$ correspondingly).

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι ωκεανοί καλύπτουν πάνω από το 70% της επιφάνειας της Γης, με τον μεγαλύτερο όγκο του παγκοσμίου νερού (περίπου 96%), να περιέχεται στους θαλάσσιους ταμιευτήρες, τους ωκεανούς (Παπανικολάου και Σιδέρης, 2005), όπου εκεί διαβιούν τα 34 από τα 36 γνωστά φύλα των ζωντανών οργανισμών, με πάνω από 300.000 γνωστά είδη χλωρίδας και πανίδας (Faulkner, 2002).

Η Μεσόγειος, αποτελεί το 0,81% της ολικής υδάτινης επιφάνειας του πλανήτη και βρίσκεται ανάμεσα σε τρεις ηπείρους: Αφρική, Ασία και Ευρώπη. Η επικοινωνία με τον Ατλαντικό Ωκεανό μέσω του Γιβραλτάρ δυτικά (με το επιφανειακό ατλαντικό ρεύμα να διευκολύνει την μετανάστευση των ωκεάνιων ειδών), με την Μαύρη Θάλασσα μέσω των Δαρδανελίων βορειοανατολικά και με την Ερυθρά Θάλασσα μέσω του Σουέζ, νοτιοανατολικά, έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μεταβατικών ζωνών τις εστούρες (ημίκλειστα παράκτια υδάτινα σώματα με μεταβλητή αλατότητα και πυκνότητα), οι οποίες είναι ζωτικής σημασίας για την καθαρότητα των υδάτων που εισέρχονται στους ωκεανούς, αλλά και για την βιοποικιλότητα, καθώς παρέχουν τροφή και καταφύγιο για πολλά είδη ζώων (Coll et al., 2010; Wright et al., 1999). Η Μεσόγειος, έχει περίπου 17.000 είδη που έχουν αναγνωριστεί, με το ποσοστό 4,1 % να ανήκει στα σπονδυλωτά και πάνω από 3,3% να είναι ξενικά είδη (Coll et al., 2010).

Παρόλο που η Μεσόγειος είναι ημίκλειστη θάλασσα, η ποικιλότητα των Χονδριχθύων είναι υψηλή με εκτιμώμενα 83 είδη τα οποία αποτελούνται από 49 είδη σελαχιόμορφων ελασμοβραγχίων (καρχαρίες), 33 είδη βατοειδών και ένα είδος χίμαιρας (Ebert et al., 2017), με ελάχιστα είδη να μπορούν να θεωρηθούν ενδημικά (Serena, 2005).

Σύμφωνα με Serena, (2005) για τη βιοποικιλότητα των Χονδριχθύων της Μεσογείου, μπορούν να θεωρηθούν τα εξής:

α) Η δυτική ζώνη (Αλμποράν, Καταλανική, Λιγουριανή, Τυρρηνική θάλασσα) χαρακτηρίζεται από ατλαντικά είδη, β) η κεντρική ζώνη (Βαlearίδες νήσοι, Κορσική, Σαρδηνία, βόρεια παράλια Σικελίας), εμφανίζει συγκεκριμένα μεσογειακά χαρακτηριστικά καθώς και μερικά υποτροπικά είδη, γ) τα παράλια της Τυνησίας και Λιβύης εμφανίζουν τροπικά είδη, δ) η ανατολική ζώνη (παράλια Αιγύπτου, Ισραήλ, Λιβάνου, Συρίας), εμφανίζει αρκετά είδη προερχόμενα από την Ερυθρά Θάλασσα, ε) η Αδριατική έχει πολύ λίγες καταγραφές, ειδικά στο βόρειο μέρος της, ατλαντικής κυρίως προέλευσης και στ) η Μαύρη θάλασσα έχει μικρό αριθμό ειδών κυρίως μεσογειακών χαρακτηριστικών.

1.1. Βιολογία και Οικολογία Χονδριχθύων

Το θαλάσσιο περιβάλλον αποτέλεσε από αρχαιοτάτων χρόνων πηγή τροφής για το ανθρώπινο είδος. Οι συνεχείς ανθρωπογενείς πιέσεις λόγω της υπερεκμετάλλευσης των αλιευτικών ειδών και λόγω της ρύπανσης, οδήγησαν στην μελέτη των προς κατανάλωση προϊόντων του αλλά και των κορυφαίων θηρευτών της τροφικής αλυσίδας, όπως είναι οι Χονδριχθύες.

Οι Χονδριχθύες εξαιτίας της εξελικτικής πορείας τους από την Παλαιοζωική εποχή μέχρι σήμερα, παρουσιάζουν μεγάλη μορφολογική ποικιλότητα. Είναι σχετικά μεγάλοι θηρευτές, οι οποίοι παρέμειναν κύριοι και ανταγωνιστικοί στο θαλάσσιο οικοσύστημα εδώ και 400

εκατομμύρια χρόνια παρά την πληθώρα άλλων νεότερων θαλάσσιων σπονδυλωτών ανταγωνιστών (Guinot et al., 2012).

Οι Χονδριχθύες (σύμφωνα με τους επιστήμονες που ασχολούνται με την ταξινομική) διαχωρίζονται σε δύο κύριες υφομοταξίες: τους Ολοκέφαλους (χίμαιρες), και τα Ελασμοβράγχια (σελαχίμορφα, βατοειδή). Η πλειονότητα των εμπορικών σημαντικών ειδών των Χονδριχθύων είναι τα Ελασμοβράγχια, τα οποία ονομάστηκαν από τα επιπλατυσμένα βράγχιά τους που επικοινωνούν με το περιβάλλον με τα 5-7 ανοίγματά τους (Bonfil, 1994; Springer and Gold, 1989; Compagno, 1984, 1977). Η ομοταξία των Χονδριχθύων απαριθμεί πάνω από 1250 είδη παγκοσμίως, με συνολική αύξηση της ποικιλότητά τους πάνω από 20% τα τελευταία 17 χρόνια (2000-2016), (Ebert et al., 2017).

1.1.1. Οικολογία Χονδριχθύων

Παρόλο που είναι περιορισμένοι στους οικολογικούς τους ρόλους εξαιτίας της μορφολογίας, αναπαραγωγής και άλλων παραγόντων, οι Χονδριχθύες παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλομορφία και πληθώρα εναλλακτικής πορείας διαβίωσης. Οι ζωντανοί Χονδριχθύες και τα απολιθώματά τους μπορούν να διαχωριστούν σε δεκαοχτώ οικομορφότυπους, όπου ο νηριτικός οικομορφότυπος είναι πιθανόν ο πιο πρωτόγονος και μπορεί να θεωρηθεί ως η προέλευση της εξέλιξης για πληθώρα ειδικευμένους οικομορφότυπους με βενθικά, υψηλής ταχύτητας, υπερθηρευτικά, μεγάλων βαθών και ωκεάνια στοιχεία (Compagno, 1990).

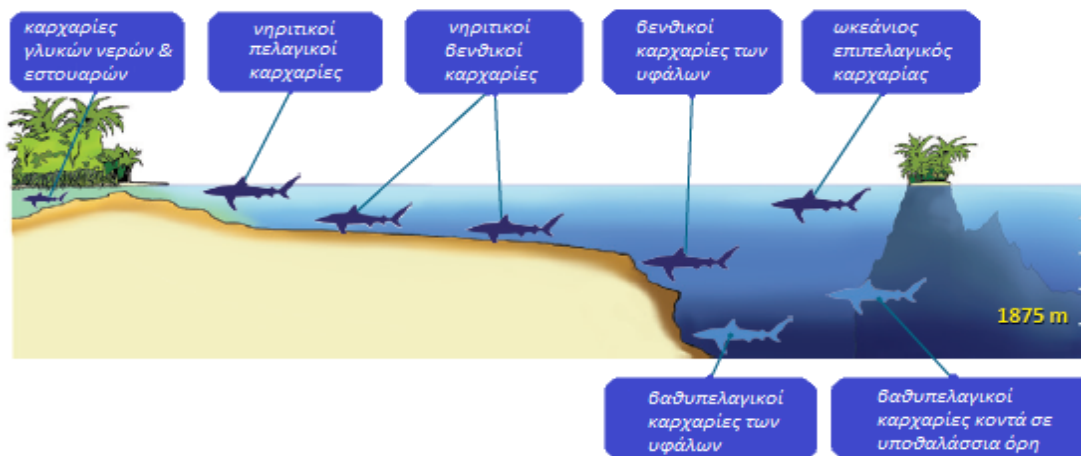
Ενδιαίτημα

Η ποικιλία και η αφθονία της πελαγικής ζωής μειώνεται με την αύξηση του βάθους καθώς επηρεάζεται από τα επίπεδα φωτός, πίεσης, θερμοκρασίας, αλατότητας, το διαλυμένο οξυγόνο, τα θρεπτικά στοιχεία και την τοπογραφία (Bone, 1995). Οι πληθυσμοί των μεγάλων ζώων στο βαθύ πελαγικό ενδιαίτημα, είναι αρκετά κοινοί σε αυτή την οικοθέση (Robison, 2004).

Παρόλο που η Μεσόγειος θεωρείται ως μία λεκάνη, η εξάπλωση των Χονδριχθύων δεν είναι ομογενής, διότι συνδέεται με την τυπολογία των πυθμένων ή τις φυσικοχημικές ιδιότητες που χαρακτηρίζουν τις διαφορετικές υπολεκάνες. Η βαθυμετρία καθορίζει τρεις ευδιάκριτες οικολογικές περιοχές, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για κατηγοριοποίηση της εξάπλωσης των διαφορετικών ειδών και της οικολογικής τους προτίμησης (Garibaldi and Caddy, 1998). Τα είδη μπορεί να ανήκουν σε περισσότερες από μία κατηγορίες ή ακόμα και σε όλες, (Εικ.1.1):

α) πελαγικά και βενθικά είδη της νηριτικής ζώνης που διαβιούν πάνω από τους υφάλους (0-200 m), β) βενθικά των υφάλων, βαθυπελαγικά είδη σε στήλη ύδατος 200 έως πάνω από 1000m βάθος και γ) ωκεάνια, σε βάθη από 200m έως πάνω από 1000m (Serena, 2005).

Ο όρος πελαγικοί καρχαρίες χρησιμοποιείται προκειμένου να περιγράψει τα ωκεάνια και ημιπελαγικά είδη καρχαριών και σαλαχιών, τους ενεργούς ελεύθερους κολυμβητές που διαβιούν στις ωκεάνιες λεκάνες του κόσμου, στις ηπειρωτικές και νησιωτικές υφαλοκρηπίδες, που δεν σχετίζονται με το βένθος.



Εικ.1.1: Περιοχές εξάπλωσης διαφορετικών ειδών καρχαριών οι οποίες χρησιμοποιούνται για κατηγοριοποίηση της οικολογικής τους προτίμησης.

Πηγή: Bonfil, 2016

Τα ωκεάνια είδη είναι πελαγικοί καρχαρίες οι οποίοι περνούν όλη τη ζωή τους ή μέρος αυτής στις ωκεάνιες λεκάνες, μακριά από ηπειρωτικές μάζες, παρόλο που κάποια είδη πλησιάζουν στις άκρες των ηπειρωτικών και νησιωτικών υφαλοκρηπίδων (σε βάθος μικρότερο των 200m) και μπορεί να έρθουν πιο κοντά στις ακτές προκειμένου να τραφούν, αναπαραχθούν ή να λάβουν μέρος σε άλλες δραστηριότητες, συμπεριλαμβάνοντας την κοινωνική συναναστροφή (Dulvy et al., 2008).

Τα ωκεάνια είδη σύμφωνα με το βάθος διαβίωσης διακρίνονται σε: α) επιπελαγικά, περιορισμένα στο ανώτερο εύφωτο επίπεδο, ή την επιπελαγική ζώνη των ωκεανών (μέχρι 200m βάθος), β) μεσοπελαγικά, ζώντας στο λυκόφωτος κάτω από την επιπελαγική ζώνη, όπου ελάχιστο φως εισέρχεται (από 200 έως 1000m) και γ) βαθυπελαγικά, κατοικώντας στην άφωτη ζώνη κάτω των 1000m καθώς και σε βαθιές, υφαλοκρηπίδες, ωκεάνιους πυθμένες και τάφρους (6000m και πάνω) (Comragno 2008; Pinet, 2006).

Οι ημιπελαγικοί χονδριχθές διεισδύουν στα ωκεάνια ύδατα αλλά συγκεντρώνονται σε ηπειρωτικές μάζες πάνω από τις υφαλοκρηπίδες. Αρκετοί ωκεάνιοι και πελαγικοί καρχαρίες εισέρχονται στην νηριτική ζώνη, πάνω από την ηπειρωτική και νησιωτική υφαλοκρηπίδα, από την παλιρροϊκή ζώνη ως 200m βάθος (Camhi et al., 2009).

Οι βενθοπελαγικοί καρχαρίες διαβιούν σε πολύ μεγάλα βάθη, πάνω από τον πυθμένα του ωκεανού και διατρέφονται με βένθος και ζωοπλαγκτόν. Το μεγάλο ήπαρ τους βοηθά στην πλευστότητά τους και προσαρμόζονται σε υψηλές πιέσεις. Οι ενεργειακές απαιτήσεις είναι μεγάλες, διότι απαιτείται συνεχής κολύμβηση και διατήρηση μεγάλου ποσού ελαίων του ήπατος (Bone and Moore, 2008).

Η ομάδα των πελαγικών καρχαριών είναι σχετικά μικρή και αποτελεί το 6% του παγκόσμιου ολικού αριθμού των χονδριχθών (Ebert, 2010). Οι πελαγικοί καρχαρίες, έχουν μερικά συμπληρωματικά μορφολογικά χαρακτηριστικά σώματος ή οικομορφότυπους, εξειδικευμένους για διαβίωση στον ανοιχτό ωκεανό, συγκριτικά με τα νηριτικά είδη. Ο οικομορφότυπος είναι μια συγκεκριμένη ομάδα ταξινόμησης, η οποία είναι ή δεν είναι φυλετικά συναφής μορφολογικά, οικολογικά και συμπεριφορικά. Οι αναπαραγωγικές

διαδικασίες δεν συσχετίζονται έντονα με τους οικομορφότυπους και την φιλογένεια των ζωντανών ελασμοβράγχιων (Compagno, 1990).

Οι ωκεάνιοι καρχαρίες παρουσιάζουν αρκετούς οικομορφότυπους: α)τον ταχυπελαγικό μορφότυπο σε σχήμα τόνου για τα μέλη της Lamnidae όπως η Λάμνα, η Λάμνα του Ειρηνικού και ο Ρυγχοκαρχαρίας, β)τον αρχιπελαγικό ή τροποποιημένο ταχυπελαγικό υπερθηρευτικό μορφότυπο του Λευκού Καρχαρία (επίσης Lamnidae), γ)τον μακροωκεάνιο μορφότυπο των μεγάλων ωκεάνιων καρχαριών με μεγάλα θωρακικά πτερύγια όπως ο Γλαυκοκαρχαρίας, τα Αλεπόσκυλα, ο Λευκοπτέρυγος Καρχαρίας, ο Λείος Καρχαρίας, ο Μακρυπτέρυγος Ρυγχοκαρχαρίας και δ)τον μικροωκεάνιο μορφότυπο των μικρών έως μεσαίου μεγέθους ωκεάνιων καρχαριών με μακριά ατρακτοειδή σώματα και μικρά θωρακικά πτερύγια, συμπεριλαμβάνοντας και τα μικρότερα σε μέγεθος μέλη των Squaliformes και συγκεκριμένα μέλη των Lamniformes όπως ο Ψευδοκαρχαρίας (Compagno, 2008).

Οι τάξεις που περιλαμβάνουν τα πελαγικά είδη καρχαριών είναι των: Squaliformes, Carchariniformes, και Lamniformes, Myliobatiformes, ενώ περιλαμβάνονται κάποια μέλη των Hexanchiformes και Orectolobiformes (Dulvy et al., 2008). Το 73% των Lamniformes είναι επιπελαγικά και ωκεάνια, ενώ η Carchariniformes κυριαρχεί σε βιομάζα. Καμία άλλη τάξη δεν έχει πελαγικά είδη (Compagno, 1990).

Τροφική οικολογία και τροφικό επίπεδο

Η διατροφή των Χονδριχθύων ποικίλει μεταξύ των ειδών, μεταξύ του ίδιου είδους, των διαφορετικών μεγεθών, των γεωγραφικών τοποθεσιών καθώς και των διαφορετικών εποχών. Καθώς το μέγεθος αυξάνεται, υπάρχει αλλαγή στο περιβάλλον που διαβιούν, στις κινήσεις τους, στην ταχύτητα κολύμβησής τους, στο μέγεθος των σιαγόνων τους, στην εμπειρία τους στη θήρευση, στην τρωτότητά τους ως θηράματα και σε άλλους παράγοντες, σε ποικίλους τρόπους έκθεσης στο θήραμα ή την εξελιγμένη ικανότητά τους να συλλαμβάνουν διαφορετικών ειδών θηράματα (Wetherbee and Cortés, 2004).

Πίν.1.1: Τροφικό επίπεδο των σελαχιόμορφων και βατοειδών με έμφαση στις τάξεις και οικογένειες των μελετούμενων ειδών. Απεικονίζεται ο μέσος όρος και το εύρος τιμών σε κάθε τάξη/οικογένεια σε 95% όριο εμπιστοσύνης.

Τάξη-Υπόταξη/ Οικογένεια- Υποοικογένεια	Μέση Τιμή	Κατώτερο όριο εμπιστοσύνης 95%	Ανώτερο όριο εμπιστοσύνης 95%	Εύρος τιμών min-max	
Myliobatoidei	3,62	3,65	3,59	3,10	4,24
<i>Mobulinae</i>	3,25	-	-	3,25	3,25
Squaliformes	4,1	4	4,2	3,5	4,4
Carchariniformes	4,0	3,9	4,1	3,2	4,3
<i>Carcharhinidae</i>	4,1	4,1	4,2	3,8	4,3
<i>Sphyrnidae</i>	3,9	3,6	4,2	3,2	4,3
Lamniformes	4,0	3,7	4,4	3,2	4,5
<i>Alopiidae</i>	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2
<i>Odontaspidae</i>	4,4	-	-	4,4	4,4
<i>Lamnidae</i>	4,3	4,2	4,5	4,2	4,5
Hexanchiformes	4,3	4,5	4,5	4,2	4,7
<i>Hexanchidae</i>	4,1	4,5	4,5	4,2	4,7

Πηγή: Jacobsen and Bennett, 2013

Αρκετά είδη Χονδριχθύων έχουν οντογενετική αλλαγή στις διατροφικές τους προτιμήσεις με διεύρυνση της διατροφής τους και αύξηση της διατροφικής ειδίκευσης. Οι πιο εξειδικευμένες διατροφικές προτιμήσεις ποικίλουν παροδικά και γεωγραφικά (Taylor and Bennett, 2008; Ellis and Musick, 2007).

Σύμφωνα με τον Cortes (1999), οι Χονδριχθύες καταλαμβάνουν τροφικά επίπεδα σε εύρος 3-4, ομοίως και κάποια βατοειδή (Jacobsen and Bennett, 2013), (Πίν.1.1), το οποίο τους τοποθετεί στο ίδιο επίπεδο με τα θαλάσσια πτηνά και θηλαστικά ως τέταρτης τάξης καταναλωτές και τους καταστά κορυφαίους θηρευτές.

1.1.2. Βιολογία Χονδριχθύων

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες της ωκεάνιας στήλης ποικίλουν στην ανώτερη επιφάνεια ενώ είναι σχετικά σταθερές στα κατώτερα στρώματα. Η ύπαρξη του οξυγόνου μειώνεται και η πίεση αυξάνεται με το βάθος, επηρεάζοντας την ενζυμική δραστηριότητα. Η προσαρμογή, ήταν η μόνη επιλογή για τα ζώα που πρόκειται να διαβιούσαν σε αυτό το περιβάλλον (Robison, 2004).

Φυσιολογικές Προσαρμογές

Στην ακινησία των βαθιών ενδαιτημάτων, τα επίπεδα δραστηριότητας είναι χαμηλά μεταξύ των κάθετων μεταναστεύσεων. Η διατήρηση ενέργειας όπου η τροφή είναι λιγοστή και οι φυσιολογικές λειτουργίες περιορίζονται από το χαμηλό οξυγόνο, ενθαρρύνουν την αδράνεια (Ebert, 1991).

α) σύστημα στήριξης: η εξέλιξη του χόνδρινου ιστού, επέτρεψε στους Χονδριχθύες, να κολυμπούν σε ένα πυκνό μέσο όπως το νερό και να αψηφούν τις συμπιεστικές δυνάμεις (Porter et al., 2006), β) στρατηγική ωσμωρύθμισης: οι θαλάσσιοι και οι ευρύαλοι Χονδριχθύες στο θαλάσσιο περιβάλλον, απορροφούν και διατηρούν ουρία και άλλες διαλυμένες ουσίες υγρών σώματος, έτσι ώστε η ώσμωση να παραμείνει υπερωσμωτική ως προς το περιβάλλον τους (Hammerschlag, 2006; Piermarini and Evans, 2000). Όλοι οι Χονδριχθύες που έχουν εξεταστεί μέχρι σήμερα, (εκτός των ποταμοτρυγονιδών σελαχιών) συνθέτουν και αποβάλλουν ουρία ως τελικό προϊόν του μεταβολισμού του αζώτου (Good and Hazon, 2009; Pillans et al., 2005; Hazon et al., 2003), γ) θερμορύθμιση: οι Χονδριχθύες, έχουν την ικανότητα να διατηρούν υψηλότερες θερμοκρασίες από το περιβάλλον στο οποίο διαβιούν, μέσω της συνεχούς δραστηριότητας των αεροβικών κολυμβητικών μυών κατά τη διάρκεια της παρατεταμένης κολύμβησης, της πέψης και της αφομοίωσης (Bernal et al., 2012), δ) πλευστότητα: το βασικό όργανο της πλευστότητας των Χονδριχθύων είναι το ήπαρ, εξαιτίας της λιπιδιακής τους σύνθεσης και συνεπώς χαμηλής πυκνότητας. Ο χόνδρινος ιστός τους, βοηθάει εξίσου στην πλευστότητα. Η ουρία και ΤΜΑΟ έχουν σημαντικές επιπτώσεις στην πλευστότητα και πρέπει να θεωρηθεί ως περαιτέρω προσαρμοστικό πλεονέκτημα (Fish and Shannahan, 2000; Withers et al., 1994).

Συμπεριφορά

α) Προσανατολισμός/Μεταναστεύσεις: Το αισθητήριο σύστημα των Χονδριχθύων, τους παρέχει οπτικές, ακουστικές, χημικές και ηλεκτρικές πληροφορίες για το φυσικό τους περιβάλλον, την τοποθεσία και τον προσανατολισμό τους, καθώς και την αναγνώριση και

ανίχνευση βιοτικών και αβιοτικών αλλαγών με μεγάλη ακρίβεια (Guttridge et al., 2009; Hueter et al., 2005). Ο Kimley (1993), υπέθεσε πως οι Χονδριχθύες ακολουθούν με γεωμαγνητικό μηχανισμό πλοήγησης, τα χαρακτηριστικά της υποθαλάσσιας τοπογραφίας.

β) Σύλληψη Τροφής: Ένας μηχανισμός εξελικτικής επιτυχίας, είναι η σύλληψη της τροφής με αιχμαλωσία θηράματος, όπου η στρατηγική θήρευσης οδηγεί στην ενέδρα: είτε με την κίνηση των σιαγόνων πάνω στο θήραμα, είτε με την αναρρόφηση και το φιλτράρισμα είτε με την επίθεση, επιτρέποντας στα Ελασμοβράγχια να διαπρέψουν σε πληθώρα θώκων (Wilga et al., 2007).

γ) Κοινωνικοποίηση: Οι Χονδριχθύες ομαδοποιούνται ανάλογα με το είδος, φύλο και μέγεθος. Η κοινωνικοποίηση μειώνει τον ανταγωνισμό και τις επιθέσεις μεταξύ τους (Guttridge et al., 2009).

Ανάπτυξη και ηλικία ωρίμανσης

Οι Χονδριχθύες είναι κυρίως αργής ανάπτυξης, ακολουθώντας την k-στρατηγική. Ο τρόπος διαβίωσής τους, της k-στρατηγικής, χαρακτηρίζεται από αργή ανάπτυξη, καθυστερημένη επίτευξη σεξουαλικής ωριμότητας, μεγάλη διάρκεια ζωής, χαμηλή γονιμότητα και μια στενή σχέση μεταξύ ανάπτυξης και μεγέθους βιομάζας (Stevens et al., 2000).

Στην ωρίμανση μπορεί να φτάσουν σε 3-4 έτη, αλλά μπορεί να περάσουν παραπάνω από 20 χρόνια, ανάλογα με το μέγεθος του είδους τους. Η ωριμότητα των Χονδριχθύνων διαφέρει ανάμεσα στα φύλα. Οι Χονδριχθύες θεωρούνται ώριμοι, όταν είναι έτοιμοι για συνεύρεση και είναι ικανοί να παράγουν απογόνους. Συνεπώς, για να χαρακτηριστεί ένας Χονδριχθύς ώριμος, πρέπει να έχει ζευγαρώσει ή οι γαμέτες και όλες οι δευτερεύοντες δομές να είναι πλήρως ανεπτυγμένοι, για επιτυχημένη σύζευξη και γονιμοποίηση. Η εμφάνιση των ωαρίων στις ωοθήκες έτοιμα για ωορρηξία δηλώνει την ωριμότητα των θηλυκών. Στα αρσενικά, η ωρίμανση δηλώνεται με την ύπαρξη σπέρματος στο αναπαραγωγικό σύστημα και των πλήρως ανεπτυγμένων γονοποδίων (Comragno, 1990).

Οι περιβαλλοντικοί παράγοντες, η φαινοτυπική και δημογραφική ποικιλότητα, η αποθεματική ποικιλότητα και η ποσότητα τροφής, μπορεί να προκαλέσουν διαφοροποιήσεις στην ανάπτυξη, όπως μείωση στο μέγεθος του σώματος και στην ηλικία ωρίμανσης. Η μείωση μεγέθους, τα καθιστά ευάλωτα στη θήρευση. Όμως το πλεονέκτημα της μείωσης της ηλικίας προς ωρίμανση, έχει μεγαλύτερες πιθανότητες επιβίωσης απογόνων (Carlson and Baremore, 2003).

Αναπαραγωγή

Η γονιμότητά τους ποικίλει από 1-2 έως πάνω από 100 απογόνους ανά κύκλο αναπαραγωγής. Η στρατηγική αναπαραγωγής τους περιλαμβάνει ωοτοκία, ωοζωοτοκία (είδος ζωοτοκίας χωρίς πλακούντα) και ζωοτοκία (Comragno, 1990).

Η ωοτοκία περιλαμβάνει εξωτερική ανάπτυξη των εμβρύων απ'τη μητέρα, μέσα σε μια θήκη (Εικ.1.2), την οποία τοποθετούν στο περιβάλλον. Υπάρχουν δύο είδη ωοτοκίας η παρατεταμένη και η συγκρατημένη ωοτοκία (Hamlett et al., 2005). Στη ζωοτοκία με πλακούντα, το πουγκί της γοργόνας συνεργάζεται με το τοίχωμα της μήτρας για τη δημιουργία πλακούντα (Hamlett and Koob, 1999). Στη ζωοτοκία τα έμβρυα μπορεί είναι

λεκιθοτροφικά ή ματροτροφικά. Το πλεονέκτημα της ματροτροφίας είναι η αύξηση του μεγέθους του εμβρύου κατά τη γέννηση, άρα και αυξημένη πιθανότητα επιβίωσης. Η ύπαρξη ή όχι της μήτρας είναι ένα ακόμη εξελικτικό στάδιο του αναπαραγωγικού συστήματος της ζωοτοκίας με πλακούντα (Musick and Bonfil, 2005).



Εικ.1.2: Το πουγγί της γοργόνας
Πηγή: www.marinelife.about.com

Στην ζωοτοκία χωρίς πλακούντα (ωοζωοτροφία), τα έμβρυα κατακρατούνται στη μητέρα μέχρι την ανάπτυξή τους, αλλά δεν υπάρχει πλακούντας μεταξύ της μητέρας και του εμβρύου. Διαχωρίζονται ανάλογα με την ανάπτυξή τους σε τρεις κατηγορίες: στα εξαρτώμενα αποκλειστικά από αποθεματικά λεκιθικών σάκων (λεκιθοτροφικά), στα τρεφόμενα από άλλα αυγά ή έμβρυα (αδελφοφαγία/ωοφαγία) και σε εκείνα που κατέχουν αναλογικά του πλακούντα (ματροτροφικά), (Snelson et al., 2008; Wourms and Lombardi, 1992).

Μεταβολισμός

Η ικανότητα να παράγουν και να διατηρούν την ουρία σε υψηλές συγκεντρώσεις, διαμόρφωσε τον μεταβολισμό των Χονδριχθύων.

Πέψη: Οι περισσότεροι Χονδριχθύες είναι σαρκοφάγοι και συνεπώς οι πρωτεΐνες και τα λιπίδια είναι οι κύριες πηγές ενέργειας. Η έκκριση οξέος, εβδομαδιαία, διεγείρεται από ισταμίνη και μπορεί να μεσολαβούν ορμόνες (Ballantyne, 1997). Η πέψη των λιπιδίων στους Χονδριχθύες, εξαρτάται από τα χολικά άλατα, την παγκρεατική λιπάση και την παγκρεατική συνλιπάση. Οι Χονδριχθύες έχουν την ικανότητα εξάλειψης ορισμένων τοξικών ουσιών στη χολή. Η χολική απέκκριση του μεθυλδραργύρου είναι αργή, με αποτέλεσμα να κατακρατείται για μεγαλύτερο χρόνο. Δεν είναι όμως γνωστό αν συνδέεται με τους τύπους χολικών αλάτων πρωτεϊνικής πέψεως (Ballatori and Boyer, 1986). Η θρυψίνη και η χυμοθρυψίνη είναι ένζυμα που παράγονται στο πάγκρεας προς την πέψη των πρωτεϊνών και σε επίπεδα παρόμοια με άλλων σπονδυλωτών (Zendzian and Barnard, 1967). Οι Χονδριχθύες εμφανίζουν την ικανότητα πέψης διαφόρων τύπων υδρογονανθράκων με τη βοήθεια ενζύμων όπως αμυλάσης και σακχαράσης. Πολλά από τα ένζυμα των ομάδων αυτών, εμφανίζονται και στους αιματοποιητικούς ιστούς τους για την πέψη βακτηρίων ή άλλων εισβολέων οργανισμών, ως μέρος του ανοσοποιητικού τους συστήματος (Fänge et al., 1980).

Οξειδωτικός Μεταβολισμός: 1)Μεταφορά οξυγόνου: Η φυσιολογία του κυκλοφορικού μπορεί να είναι μια προσαρμογή για την μείωση της απώλειας ουρίας από τα βράγχια, σε περιόδους αυξημένης δραστηριότητας. Κατά την έντονη άσκηση, η ροή του αίματος για την ανταλλαγή οξυγόνου από τα ελάσματα των βραγχίων, φαίνεται πως μειώνεται (Carlson et al., 2004). Αυτό φαίνεται να βολεύει την απώλεια ουρίας, η οποία θα συνέβαινε κατά την αύξηση του βαθμού διάχυσης σε αυξημένη ροή νερού, από τα βράγχια. Ο αιματοκρίτης, τα αρτηριακά φωσφορικά και η περιεκτικότητα οξυγόνου αυξάνουν κατά την άσκηση στους ενεργητικούς καρχαρίες, προφανώς για να ισορροπήσουν την μειωμένη ροή αίματος στα βράγχια (Suzuki and Kisanmori, 1984; Bushnell et al., 1982). 2)Μιτοχονδριακός μεταβολισμός: Η ικανότητα των Χονδριχθύων να οξειδώνουν τα λιπαρά οξέα ή τις λιπαρές αλκοόλες, είναι άμεσα συνδεδεμένη με το ήπαρ. Τα μιτοχόνδρια στο ήπαρ των Χονδριχθύων εξυπηρετούν αρκετές λειτουργίες όπως η σύνθεση ουρίας, η παραγωγή κετονικού σώματος, γλυκονογένεση και λιπιδική σύνθεση, (Ballantyne, 2013; Holm et al., 1996; Chamberlin and Ballantyne, 1992; Moyes et al., 1986).

Μεταβολισμός υδρογονανθράκων: 1)Γλυκόλυση: Οι δύο μορφές ισοενζύμων γλυκογόνου φωσφορυλάσης μπορεί να μετατραπούν σε ενεργές και ανενεργές μορφές. Η μία μορφή κυριαρχεί στο ήπαρ και η άλλη στους μύες με ενδιάμεσα υβρίδια να εμφανίζονται στην καρδιά, εγκέφαλο, νεφρούς, σπλήνα και στο έντερο. Τα ένζυμα κρεατίνης είναι πιο υψηλά στον μυϊκό ιστό (Matthews et al., 2010; Moyes et al., 1990; Moon and Mommsen, 1987; Yonezawa and Hori, 1979). Γλυκονογένεση: Στο ήπαρ των Χονδριχθύων λαμβάνει χώρα κατά το μεγαλύτερο μέρος της, η γλυκονογένεση. Ο καταβολισμός των λιπιδίων για την παραγωγή κετονικού σώματος θα απελευθερώσει γλυκερόλη για την γλυκονογένεση. Τα επίπεδα της πυροσταφυλικής καρβοξυλάσης είναι χαμηλά στους κόκκινους μύες. Οι μύες πιθανόν είναι η πηγή των γλυκονογενετικών πρόδρομων ουσιών. Κάποιοι υδρογονάνθρακες παράγονται κατά την διάρκεια της απουσίας τροφής. Τα αμινοξέα της γλυκονογένεσης πιθανόν να μεταφέρονται στο ήπαρ όπου τα τελικά στάδια της γλυκονογένεσης λαμβάνουν χώρα (Johnson et al., 1990; Ballantyne, 1987; Moon and Mommsen, 1987; Ballantyne et al., 1987; Leech et al., 1979).

Λιπιδικός Μεταβολισμός: 1)Αποθήκευση λιπιδίων: Όλα τα λιπίδια αποθηκεύονται στο ήπαρ το οποίο εξυπηρετεί δύο σημαντικές λειτουργίες: α) αποθήκευση ενέργειας και πηγή κετονικών σωμάτων και β) όργανο πλευστότητας (Ballantyne, 2015). Σε περιόδους νηστείας, τα αποθέματα λιπιδίων εξαντλούνται κατά την πλεύση σε περιόδους μετανάστευσης, η άνωση μειώνεται επηρεάζοντας την ενεργειακή κατάσταση της μετανάστευσης (Del Raye et al., 2013; Speers-Roesch and Treberg, 2010). Κατά τον Baldrige (1972), στους μεγάλους καρχαρίες ο ρόλος των λιπιδίων του ήπατος στην πλευστότητα, είναι πιο σημαντικός από τον ρόλο του ως αποθεματικό λιπιδίων. 2)Σύνθεση λιπιδίων: Η σύνθεση των λιπιδίων λαμβάνει χώρα στο ήπαρ και στο εντερικό βλεννογόνο. Η πρόσληψη του σκουαλενίου μέσω διατροφής είναι χαμηλή και η συσσώρευση μεγάλων ποσοτήτων στο ήπαρ οφείλεται στην ηπατική σύνθεση (Sargent et al., 1970). Η συγκέντρωση των λιπιδίων μυελίνης διαφέρει ανάμεσα στα είδη, των Χονδριχθύων (de Bellard, 2016). Η παρουσία της μεθοξυλιωμένης αλκυλογλυκερόλης, στους Χονδριχθύες φαίνεται να έχει αντιβιοτικές ιδιότητες παρόλο που η λειτουργία τους δεν έχει τεκμηριωθεί (Magnusson and Haraldsson, 2011). 3)Μεταφορά λιπιδίων: Οι χονδριχθύες στερούνται της δεσμευτικής πρωτεΐνης αλβουμίνης (Metcalf and Gemmell, 2005). Η δέσμευση του λιπαρού οξέος στην υδροφοβική θέση της αλβουμίνης (ή

λευκωματίνη), θα διαταρασσόταν από την ουρία, καθιστώντας την πρωτεΐνη μη χρήσιμη για τη μεταφορά των λιπαρών οξέων (Ballantyne and Frazer, 2013; Ballantyne, 1987). Οι περισσότερες μεταφορές NEFA στους Χονδριχθύες, συμβαίνουν μέσω των λιποπρωτεϊνών του πλάσματος, ιδιαίτερα των λιποπρωτεϊνών χαμηλής πυκνότητας (LDL) και ακόμα πιο χαμηλής πυκνότητας (VLDL), (Metcalf and Gemmell, 2005). 4) Οξειδωση λιπιδίων: Η έλλειψη της αλβουμίνης ή παρόμοιου μεγέθους πρωτεΐνη μεταφοράς λιπαρών οξέων, έχει προταθεί ως υπεύθυνη για την έλλειψη σημαντικής εξωηπατικής λιπιδικής οξειδωσης (Ballantyne, 1997). Οι ιστοί του ήπατος, του ορθού αδένος και των νεφρών μπορούν να κάνουν χρήση των λιπαρών οξέων ως οξειδωτικά υποστρώματα (Speers-Roesch et al., 2006). Κατά την στέρση τροφής αυξάνεται η ρύθμιση της λιπιδιακής οξειδωσης για την παροχή κετονικών σωμάτων σε εξωηπατικούς ιστούς (Treberg et al., 2006).

Μεταβολισμός σκουαλενίου και χοληστερόλης: Η σύνθεση του σκουαλενίου προέρχεται από το μεβαλονικό οξύ. Η μετατροπή του σκουαλενίου σε χοληστερόλη είναι ελάχιστη. Θεωρείται πως η σύνθεση του σκουαλενίου είναι πιο αποδοτική συγκριτικά με την σύνθεση λιπιδίων εξαιτίας της χαμηλής πυκνότητας, παρόλο που το κόστος σύνθεσης ανά γραμμάριο είναι μεγαλύτερο. Παρόλο που τα επίπεδα σκουαλενίου είναι υψηλότερα σε βαθύτερα νερά, τα υψηλότερα επίπεδα έχουν καταγραφεί σε είδη μεσαίων βαθών, πιθανότατα εξαιτίας της μη διαθέσιμης τροφής σε μεγαλύτερα βάθη. Έχει παρατηρηθεί διαφοροποίηση στην ποσότητα σκουαλενίου μεταξύ των δύο φύλων, με τα αρσενικά να έχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις στο ήπαρ από τα θηλυκά, το οποίο πιθανά να δηλώνει εναπόθεση σκουαλενίου στην ανάπτυξη των εμβρύων (Ballantyne, 2015; Hernandez-Perez et al., 2002). Οι Χονδριχθύες είναι ικανοί να συνθέσουν ηπατική στερόλη από οξικό άλας, παρόλο που ο βαθμός είναι χαμηλός συγκριτικά με άλλα είδη, εξαιτίας των επιπέδων ουρίας και μεθυλαμινών που επηρεάζουν τα ποσοστά ποικίλων μεταβολικών διαδικασιών (Iwasaki and Harada, 1984).

Κετονικός Μεταβολισμός: Τα κετονικά σώματα, αποτελούν σημαντικά οξειδωτικά υποστρώματα τα οποία μπορούν να αναπληρώσουν την γλυκόζη σε ιστούς όπως ο εγκέφαλος κυρίως σε περιόδους ασιτίας, όπου η διαθεσιμότητα της γλυκόζης είναι περιορισμένη. Οι περισσότεροι ιστοί χρησιμοποιούν τα κετονικά σώματα σε κανονικές συνθήκες διατροφής (Moon and Mommsen, 1987). Θεωρείται πως το 20% του ATP που απαιτείται για την επανάκαμψη από την υπερβολική άσκηση παρέχεται από την οξείδωση των κετονικών σωμάτων, τα οποία παίζουν σημαντικό ρόλο στην υποξία ή ανοξία (Richards et al., 2003; Leblanc and Ballantyne, 2000).

Μεταβολισμός Αζώτου: 1) Σύνθεση ουρίας: Η ουρία θεωρείται πως είναι το κύριο διάλυμα για ωσμωτική προσαρμογή εξαιτίας του γρήγορου ρυθμού διάλυσής της (Ballantyne and Chamberlin, 1988). Οι απώλειες της ουρίας από τα βράγχια, νεφρούς και απεκκριτικό σύστημα, πρέπει να αποκαταστούν με τη σύνθεση ουρίας, όπου καταλαμβάνει μεγάλο ποσοστό του ενεργειακού προϋπολογισμού των Χονδριχθύων. Η ρύθμιση της σύνθεσης της ουρίας αρχικά ρυθμίζεται από την ωσμορύθμιση, η υπερβολική αμμωνία αποτοξικοποιείται με την μεταβολή της σε ουρία και η απώλεια της ουρίας ρυθμίζεται ως ανταπόκριση των επιπέδων ουρίας στο πλάσμα, τα οποία απαιτούνται για την ωσμορύθμιση (Anderson, 2001; 1991). Οι Wood et al. (1995) υπέδειξαν πως οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις ουρίας στους ιστούς δεν καταλήγουν πάντα σε χαμηλό ποσοστό σύνθεσης ουρίας.

2)Μεταβολισμός αμινοξέων: Τα αμινοξέα είναι σημαντικά ως ενδοκυτταρικές διαλυτές ενώσεις, συστατικά των πρωτεϊνών, οξειδωτικά υποστρώματα, νευροδιαβιβαστές και δωρητές αζώτου για την σύνθεση ουρίας (Ballantyne, 2015). Τα επίπεδα τους αλλάζουν σε ανταπόκριση της αλλαγής της περιβαλλοντικής αλατότητας (Perlman and Goldstein, 1988; Boyd et al., 1977). Αλλαγές στα επίπεδα των αμινοξέων στα κύτταρα πραγματοποιούνται κατά τη μεταφορά εντός ή εκτός των κυττάρων και από διαφοροποιημένα ποσοστά σύνθεσης και οξείδωσης. Η διαφοροποιημένη μεταφορά μπορεί να είναι σημαντικός μηχανισμός σε όλους τους ιστούς, αλλά η διαφοροποιημένη σύνθεση ή αποδόμηση μπορεί να είναι συνδεδεμένη με συγκεκριμένους ιστούς (Goldstein, 1981). Οι μεθυλαμίνες εμπλέκονται στην ρύθμιση πλευστότητας και στην αντιστάθμιση των καταστρεπτικών επιπτώσεων της ουρίας στις διάφορες βιολογικές δομές (Daikoku, 2001).

Μεταβολισμός ξενοβιοτικών ουσιών: Τα μεγάλα ποσοστά λιπιδίων στο ήπαρ των Χονδριχθύνων αποτελούν μια δεξαμενή συσσώρευσης λιπιδίων διαλυτών τοξικών ουσιών. Σε συνδυασμό με τη σχετική μακροζωία τους και τη θέση τους στην τροφική αλυσίδα ως κορυφαίοι θηρευτές, καθιστά κάποια είδη πιο ευαίσθητα στην περιβαλλοντική ρύπανση.

Οι Χονδριχθύες έχουν την μεταβολική ικανότητα να αποτοξινώνονται και να αποβάλλουν τοξικές ενώσεις, παρόλο που η μικτή λειτουργία της οξειδωτικής δραστηριότητας στο ήπαρ τους είναι πολύ μικρότερη από των θηλαστικών και έχουν έλλειψη της νιτροαναγωγής. Ο ορθός αδένας μπορεί να εκκρίνει ξενοβιοτικές ουσίες μαζί με την πρωτεΐνη MRP2, το μόνο ξενοβιοτικό μεταφορέα σε αυτό τον ιστό. Οι τοξικές ενώσεις μεταφέρονται στους απογόνους μέσα στη μήτρα. Η ποσότητα εξαρτάται από την περίοδο κύησης (Lyons et al., 2013; Miller et al., 1998; Andersson and Nilsson, 1989).

1.2. Βαρέα Μέταλλα

Ρύπανση, με την αυστηρή έννοια της λέξης, χρησιμοποιείται να περιγράψει το γεγονός όπου μια συγκεκριμένη χημική ένωση είναι παρούσα σ'ένα συγκεκριμένο περιβάλλον και/ή οι οργανισμοί που ζουν εκεί βρίσκονται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις εξαιτίας μη φυσικών αιτιών (Potters, 2013). Ως «Θαλάσσια Ρύπανση», ορίζεται κάθε άμμεση ή έμμεση ανθρωπογενούς προέλευσης εισαγωγή ουσιών ή ενέργειας στο θαλάσσιο χώρο (και εκβολές ποταμών), η οποία έχει μια βλαβερή επίδραση στους ζώντες οργανισμούς ή είναι επικίνδυνη για την ανθρώπινη υγεία ή εμποδίζει τη χρήση της θάλασσας (και αλιεία) ή αλλοιώνει την ποιότητα του θαλασσινού νερού ή υποβαθμίζει τις δυνατότητες χρησιμοποίησής του για ψυχαγωγικούς σκοπούς (Gesamp, 1983; Gesamp, 1976). Η ρύπανση από βαρέα μέταλλα αναφέρεται στην παρουσία τους στο περιβάλλον σε συγκεντρώσεις υψηλότερες από αυτές που θα εμφανίζονταν κάτω από φυσικές συνθήκες (Sarma, 2014).

Ο όρος βαρέα μέταλλα (B.M.) περιγράφει τα: i) μέταλλα με ατομικό αριθμό 23 (π.χ. Βανάδιο) και πάνω, εκτός των Ρουβίδιο (Rb), Στρόντιο (Sr), Ύτριο (Y), Καίσιο (Cs), Βάριο (Ba) και Φράγκιο (Fr), ii) μέταλλα με πυκνότητα μεγαλύτερη από 6 g/cm³ ή ειδικό βάρος μεγαλύτερο από 5 και iii) μέταλλα τα οποία βρίσκονται στο περιβάλλον και είναι τοξικά για τον άνθρωπο και άλλες μορφές ζωής. Σύμφωνα με την EPA (Environment Protection Agency), τα πιο κοινά B.M. ως ρύποι είναι τα As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb και Zn. Οι ουσίες αυτές, εμφανίζονται ως φυσικά συστατικά του φλοιού της γης, σε διάφορες χημικές μορφές ως ορυκτά και είναι επίμονοι ρύποι, δεν διασπώνται και δεν αποβάλλονται από τον

οργανισμό, (μη βιοδιασπώμενες), με αποτέλεσμα να συσσωρεύονται και να βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις. Στους οργανισμούς εισέρχονται διαμέσου της τροφής, του αέρα, των υδάτων και βιοσυσσωρεύονται για μια χρονική περίοδο. Τότε θεωρούνται τοξικές και έχουν δυσμενείς επιπτώσεις στους οργανισμούς (Duffus, 2002; Athar and Vohora, 2001).

Συνεπώς, ο όρος βαρέα μέταλλα, χρησιμοποιείται ευρέως να περιγράψει μια ομάδα μετάλλων και μεταλλοειδών, η οποία σχετίζεται με ρύπανση και δυνητική τοξικότητα ή οικοτοξικότητα (Banfalvi, 2011). Το επίθετο βαρέα, υποδηλώνει υψηλή πυκνότητα, όμως δεν προβλέπει τις βιολογικές επιπτώσεις στους οργανισμούς. Παρόλα αυτά ο όρος βαρέα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε ελαφρύτερα μεταλλοειδή με την υπόθεση πως βαρέα και τοξικότητα είναι κατά κάποιο τρόπο πανομοιότυπα (Duffus, 2002).

Σύμφωνα με τον Duffus (2002), τα μέταλλα κατατάσσονται στις εξής κατηγορίες, ανάλογα με τις βιολογικές και οικολογικές επιπτώσεις,:

Μέταλλα: καθορίζονται από τις φυσικές ιδιότητες της στοιχειακής τους κατάστασης. Ο όρος αυτός όμως δεν διαχωρίζει τη μορφή του μετάλλου, αν είναι η στοιχειακή κατάσταση ή ένωση (91 από τα 118 στοιχεία του περιοδικού πίνακα είναι μέταλλα, τα υπόλοιπα είναι μεταλλοειδή (B, Si, Ge, As, Sb, Te και σπανιότερα C, Al, Se, Po, At) ή μη μέταλλα).

Μεταλλοειδή-Ημιμέταλλα: είναι ένα στοιχείο το οποίο έχει τη φυσική μορφή ενός μετάλλου αλλά χημικά συμπεριφέρεται ως μη μέταλλο (π.χ. As, σπανιότερα Al). Τα ημιμέταλλα διαφέρουν στην ηλεκτρονική δομή του στοιχείου (π.χ. Sn).

Ελαφρά Μέταλλα: ένας όρος που αναφέρεται στα στοιχεία και στις ενώσεις, αλλά αφορά τα μέταλλα με πυκνότητα μικρότερη από $4 \text{ gr} \cdot \text{cm}^{-3}$ (π.χ. Mg, Al).

Βαρέα Μέταλλα: επίσης αναφέρεται και στα στοιχεία και στις ενώσεις τους. Αφορά την πυκνότητά τους, η οποία είναι σπανίως σημαντική βιολογική ιδιότητα (π.χ. Pb, Ni, Cr, Cd, Cu, Zn, As, Hg).

Απαραίτητα Μέταλλα: γενικά είναι εκείνο το στοιχείο (και οι ενώσεις του) που απαιτείται για να ολοκληρώσει τον κύκλο ζωής του ένας οργανισμός και η έλλειψή του παράγει συγκεκριμένες επιπτώσεις (π.χ. Fe, Cu, Cr, Ni, Co, V, As, Zn, Mn).

Ευεργετικά Μέταλλα: είναι ένας όρος που πλέον δεν χρησιμοποιείται και αναφέρεται σε μη απαραίτητα μέταλλα (στοιχεία και ενώσεις τους), τα οποία έχουν ευεργετικές ιδιότητες στην υγεία ενός οργανισμού (π.χ. Fe, Cu, Mn, Zn, Co).

Τοξικά Μέταλλα: ο βαθμός τοξικότητας ποικίλει μεταξύ των μετάλλων και μεταξύ των οργανισμών. Τα καθαρά μέταλλα σπανίως (μόνο πολύ κονιορτοποιημένα μέσω εισπνοής) είναι τοξικά. Ο όρος αναφέρεται σε στοιχεία και στις ενώσεις τους (π.χ. Al, Cd, Pb, Hg, Ni).

Άφθονα Μέταλλα: ο όρος αυτός συνήθως αναφέρεται στην αναλογία του μετάλλου που βρίσκεται στο φλοιό της γης, παρόλο που μπορεί να βρίσκεται και σε άλλα μέρη όπως στον Ωκεανό και στα γλυκά ύδατα (π.χ. Cu, Al, As, Cd, Cr, Co, Fe, Mn, Pb, Ni, V, Zn, Hg).

Διαθέσιμα Μέταλλα: είναι εκείνα που σύμφωνα με τη μορφή που βρίσκονται είναι εύκολα αφομοιώσιμα από τους ζωντανούς οργανισμούς (π.χ. Al, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Co, Mn, V, Zn).

Ιχνοστοιχείο: είναι τα μέταλλα που βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις εκφραζόμενα σε κλάσματα μάζας ppm ή και λιγότερο, σε συγκεκριμένες πηγές. Μερικές φορές ο όρος αυτός συγχέεται με τις χαμηλές διατροφικές απαιτήσεις συγκεκριμένων οργανισμών (π.χ. Fe, Cu, Cr, Ni, Co, V, As, Pb, Zn, Mn).

Μικροθρεπτικά στοιχεία: Πολύ πρόσφατος σχετικά όρος, που περιγράφει τις χαμηλές διατροφικές απαιτήσεις συγκεκριμένων οργανισμών, (π.χ. V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Pb, Al).

Φυσικοχημικές ιδιότητες και βιολογικός ρόλος των μετάλλων

Τα μέταλλα διαχωρίζονται από τα αμέταλλα και τα μεταλλοειδή, με τις φυσικές τους ιδιότητες οι οποίες είναι: η ειδική θερμοχωρητική ικανότητα, η ειδική ηλεκτρική αντίσταση άμεσα συνδεδεμένη με την θερμοκρασία, ελατότητα, ολκιμότητα και στυλπνότητα καθώς και τα χημικά χαρακτηριστικά όπως ατομική ακτίνα, ομοιοπολική ακτίνα, ακτίνα Van der Waals και ηλεκτραρνητικότητα (Müller, 2007). Οι χημικές ιδιότητες καθορίζονται από τις θέσεις τους στον περιοδικό πίνακα (Εικ.1.3). Ο μεταλλικός χαρακτήρας των στοιχείων μειώνεται από αριστερά προς δεξιά και από το κάτω μέρος του πίνακα προς το επάνω. Το μέταλλο κατηγοριοποιείται ανάλογα με την τελευταία ηλεκτρονική στιβάδα του ατόμου του (Appenroth, 2010).

Alkali elements																	
1 H	Alkali earth elements																2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	Transition elements										13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg		113	114	115	116		
Lanthanide		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
Actinide		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

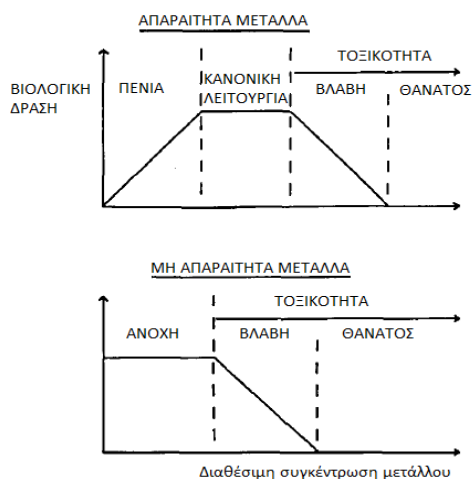
Εικ.1.3: Περιοδικός πίνακας στοιχείων, κατηγοριοποίηση ανάλογα με χημικές ιδιότητες
Πηγή: Appenroth, 2010

Ο βιολογικός ρόλος των μετάλλων διακρίνεται σε απαραίτητο ή βασικό και σε τοξικό. Τα ακόλουθα μέταλλα/μεταλλοειδή θεωρούνται απαραίτητα για τα ζώα: As (είναι παράγοντας ανάπτυξης), Co (στοιχείο της βιταμίνης B12), Cr (ρυθμιστής του μεταβολισμού της γλυκόζης και της χοληστερόλης), Fe (σε αιμογλοβίνη, κυτοχρώματα, καταλάση, υπεροξειδάσες), Mn (συμμετέχει στην σύνθεση ουρίας, προστατεύει τα μιτοχόνδρια από τις ελεύθερες ρίζες και

τον κύκλο του κιτρικού οξέος), Ni (συστατικό αρκετών ενζύμων, διεγερτικός παράγοντας ανάπτυξης), V (συμμετέχει στο λιπιδικό μεταβολισμό), Zn (συστατικό αρκετών ενζύμων με ρόλο στην πρωτεϊνική βιοσύνθεση, στον ενεργειακό μεταβολισμό, στην προστασία από ελεύθερες ρίζες, γονιμότητα, κλπ), Cd (διεγερτής ανάπτυξης με επιμύκηση παραγόντων 1 και 2). Κάτω από την επίδραση εξωτερικών και εσωτερικών παραγόντων, μια συγκέντρωση που θεωρείται ως έλλειψη μετάλλου, μπορεί να θεωρηθεί τοξική αν αλλάξουν οι συνθήκες. Μηχανισμοί όπως η χίληση και ο σχηματισμός πρωτεϊνικών συμπλόκων, μεταλλάσσουν τοξικά ιονικά μέταλλα σε μη τοξικούς δεσμούς, κατάλληλους για προσρόφηση, μεταφορά και αποθήκευση (Athar and Vohora, 2001).

Τα μακροθρεπτικά (Fe, Mg, Ca, K, Na) και τα ιχνοστοιχεία (Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Se, Zn) μπορεί να είναι απαραίτητα για την καλή λειτουργία των οργανισμών αλλά και των οικοσυστημάτων, όμως σε υψηλές συγκεντρώσεις καθίστανται τοξικά. Μέταλλα όπως ο Pb, Cd και ο Hg, είναι τοξικά σε οποιαδήποτε συγκέντρωση (Βλαχογιάννη και Βαλαβανίδης, 2010). Τα χημικά χαρακτηριστικά των μετάλλων είναι υπεύθυνα για τις βιολογικές τους ιδιότητες και ουσιαστικά για την τοξικότητά τους σε ορισμένη συγκέντρωση. Δυστυχώς, τα τοξικά μέταλλα μπορεί να είναι μηδαμικής βιολογικής σημασίας, ειδικά αν είναι πολύ σπάνια (κυρίως με ατομικό αριθμό πάνω από 40) ή καθίστανται χημικά μη διαθέσιμα.

Η τοξικότητα των μη απαραίτητων μετάλλων οφείλεται στην χημική ομοιότητα με τα πιο κοινά διαθέσιμα απαραίτητα μέταλλα. Ένα μη απαραίτητο μέταλλο, μπορεί να υποκαταστήσει ένα απαραίτητο μέταλλο κάποια στιγμή σε κάποια μεταβολική διαδικασία, με συνέπεια να την σταματήσει. Στο Διάγ.1.1, παρατηρούνται οι επιπτώσεις της αυξανόμενης διαθεσιμότητας της συγκέντρωσης των μετάλλων σε έναν οργανισμό. Τα σχετικά πλάτη των διαχωρισμών θα ποικίλουν αναλόγως το μέταλλο και τον οργανισμό.



Διάγ.1.1: Οι επιπτώσεις της αυξανόμενης διαθεσιμότητας της συγκέντρωσης των απαραίτητων και μη, μετάλλων σε ένα οργανισμό.

Πηγή: Rainbow, 1985

Τα απαραίτητα μέταλλα που συσσωρεύονται σ' έναν οργανισμό, μπορεί να είναι τοξικά σε κάποια συγκέντρωση και να συσσωρεύονται ταυτόχρονα με τα μη απαραίτητα (συχνά υψηλής τοξικότητας). Οι τοξικές επιπτώσεις εμφανίζονται μετά την πρόσληψη του μετάλλου και οι παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν την πρόσληψη, επηρεάζουν και την

τοξικότητα από τα μέταλλα. Μετά την πρόσληψη, όλα τα μέταλλα μπορεί να έχουν κάποιο μεταβολικό ρόλο, είτε πλεονεκτικό είτε τοξικό και ο κάθε οργανισμός έχει αναπτύξει μηχανισμούς να περιορίσει τη μεταβολική διαθεσιμότητα σε ανεκτό ή απαιτούμενο επίπεδο (Rainbow, 1991;1985).

Πηγές προέλευσης μετάλλων

α)Φυσικές: Σχεδόν όλα τα μέταλλα που υπάρχουν στη φύση ανακυκλώνονται μέσω των βιοχημικών κύκλων από το σχηματισμό της γης. Η κύρια φυσική πηγή των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον προέρχεται από διάβρωση ή διάλυση των φλοιικών υλικών της επιφάνειας της Γης, ή από ηφαιστειακή δραστηριότητα. Άμεσες διαδικασίες όπως η διαφυγή αερίων και υγρών από μεγάλα ρήγματα στην επιφάνεια της γης και η σχετιζόμενη ηφαιστειακή δραστηριότητα, μπορούν να παρέχουν σημαντικές πηγές μετάλλων στα επιφανειακά περιβάλλοντα, συμπεριλαμβάνοντας την ατμόσφαιρα και το θαλάσσιο πυθμένα, σε τοπικό επίπεδο (Garett, 2010). Οι δύο αυτές πηγές αποτελούν το 80% των φυσικών πηγών, όπου το υπόλοιπο 20% αποτελούν οι δασικές πυρκαγιές και οι βιογενείς πηγές (Nriagu, 1990b). Τα σωματίδια που απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα κατά τη διάβρωση εμφανίζονται ως ατμοσφαιρική σκόνη. Επιπρόσθετα, κάποια σωματίδια απελευθερώνονται μέσω της βλάστησης.

β)Ανθρωπογενείς: Η κύρια ανθρωπογενής πηγή των μετάλλων προέρχεται από την εξόρυξη μετάλλων και την τήξη τους. Η εξόρυξη απελευθερώνει τα μέταλλα σε επιφανειακά ύδατα ως απόβλητα και στην ατμόσφαιρα ως σωματίδια, ενώ η τήξη ως αποτέλεσμα διαδικασίας υψηλής θερμοκρασίας διύλισης (Adriano, 1986). Σημαντικές πηγές εισροής μετάλλων στο περιβάλλον συμπεριλαμβάνουν καύση ορυκτών (κυρίως άνθρακα), καύση οικιακών απορριμμάτων, βιομηχανία παραγωγής τσιμέντου (κονίας) και εξόρυξη φωσφόρου. Στο γήινο και υδατικό περιβάλλον, η απόρριψη των αποβλήτων οικιακών και ζωικών, η χρήση των χημικών λιπασμάτων, ζιζανιοκτόνων και εντομοκτόνων, είναι η πιο επιζήμια (Wang et al., 2004; Nriagu and Pacyna, 1988).

Μηχανισμός δράσης βαρέων μετάλλων

Παρόλο που τα Β.Μ. σε συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων είναι στοιχεία των θαλάσσιων οργανισμών, σε υψηλές συγκεντρώσεις, είναι δυνητικά τοξικά και μπορεί να διακόψουν τις βιολογικές δραστηριότητες των υδάτινων οικοσυστημάτων. Ανάμεσα στα τοξικά ιχνοστοιχεία, ο υδράργυρος είναι ο πιο επικίνδυνος περιβαλλοντικός ρύπος εξαιτίας της επιμονής του. Η τοξικότητα, κινητικότητα και βιοσυσσώρευση του υδραργύρου εξαρτάται από τη χημική μορφή της. Η παρουσία των αφύσικα υψηλών συγκεντρώσεων σε περιοχές μακρινές από ανθρωπογενείς παρεμβάσεις όπως η Αρκτική και η Ανταρκτική, καθιστά απαραίτητη τη μελέτη των τροφικών αλυσίδων όλων των περιοχών (Kojadinovic et al., 2007; D'Itri, 1990).

Ένα ιχνοστοιχείο δυνητικά μπορεί να συνδεθεί με οποιοδήποτε μόριο με συνάφεια προς αυτό το μέταλλο. Τέτοιου είδους συνάφειες καθιστούν όλα τα μέταλλα δυνητικά τοξικά, συνδέοντάς τα με πρωτεΐνες ή άλλα μόρια και τα αποτρέπει να λειτουργήσουν με τον κανονικό μεταβολικό τους τρόπο. Επιπλέον κατά την είσοδό τους στον οργανισμό, είναι μεταβολικά διαθέσιμα, μέχρι η φυσιολογία του οργανισμού να αλληλεπιδράσει με την

αποβολή ή τη δέσμευση σε συγκεκριμένο μόριο υψηλής συνάφειας, όπου το μέταλλο δεν θα μπορεί να ξεφύγει. Η αποτοξικοποίησή τους, συχνά συμπεριλαμβάνει δέσμευση με πρωτεΐνες όπως MT (μεταλλοθειονίνες) ή με αδιάλυτους μεταλλικούς κόκκους. Αρκετά ιχνοστοιχεία δεν μπορούν να απεκκριθούν ή να αποτοξικοποιηθούν άμεσα, διότι παίζουν κάποιο μεταβολικό ρόλο (Rainbow, 2002).

Στο υδάτινο περιβάλλον η έκθεση των οργανισμών στα μέταλλα μπορεί να συμβεί από δύο κύριες διαδρομές: την άμεση απορρόφηση μέσω του νερού ή μέσω του διατροφικού δικτύου. Για τους θηρευτές, η διατροφή είναι η κύρια οδός έκθεσης και συσσώρευσης μετάλλων. Τα μέταλλα μπορεί να δεσμεύονται με διάφορες ενώσεις μόνιμα ή προσωρινά, καθιστώντας τα μη βιοδιαθέσιμα να αλληλεπιδράσουν με τον μεταβολισμό (Wang, 2013).

Βιοδιαθεσιμότητα, Βιοσυσσώρευση, Βιομεγέθυνση, Βιοσυγκέντρωση

Η βιοδιαθεσιμότητα είναι ο σημαντικότερος παράγοντας στην κατανόηση της δυνητικής τοξικότητας των μεταλλικών στοιχείων και των ενώσεών τους. Εξαρτάται από τις βιολογικές και φυσικοχημικές παραμέτρους των μεταλλικών στοιχείων, ενώσεων και ιόντων τους.

Οι θαλάσσιοι οργανισμοί λαμβάνουν τα μέταλλα σε διαλυμένη μορφή μέσω επιθηλίων των αναπνευστικών επιφανειών και του πεπτικού σωλήνα αλλά και παθητικά μέσω του δέρματος στην εξωτερική του επιφάνεια.

Προκειμένου να διατηρηθούν μεταβολικά τα επίπεδα βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων στους οργανισμούς και να μην μετατραπούν σε τοξικά συμβαίνουν οι εξής φυσιολογικές διαδικασίες: (1) ρύθμιση της ολικής συγκέντρωσης μετάλλου στο σώμα σε ένα συγκεκριμένο επίπεδο ανεξαρτήτων των αλλαγών κατά την προσρόφηση, (2) αποθήκευση της πλειονότητας του συσσωρευμένου μετάλλου σε αποτοξικοποιημένη μορφή, αυξήσεις συγκεντρώσεων σε σχέση με αυξημένη προσρόφηση (Rainbow, 1985).

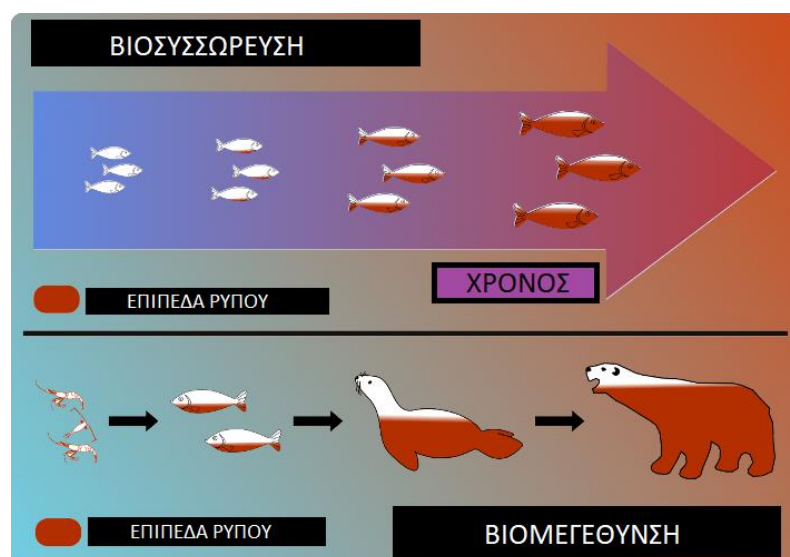
Η βιομεγέθυνση ορίζεται ως η μεταφορά μιας ξеноβιοτικής ουσίας από την τροφή σε έναν οργανισμό, με αποτέλεσμα την γενικά υψηλότερη συγκέντρωση στον οργανισμό, συγκριτικά με την πηγή (Εικ.1.4).

Ως βιοσυγκέντρωση ορίζεται η πρόσληψη ενός χημικού στοιχείου από έναν οργανισμό, από το αβιοτικό περιβάλλον, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την υψηλότερη συγκέντρωσή του στον οργανισμό αυτό, μέσω μη διατροφικών οδών.

Η βιοσυσσώρευση, (Εικ.1.4), ορίζεται ως η πρόσληψη ενός χημικού στοιχείου σε έναν οργανισμό, από το αβιοτικό ή/και βιοτικό περιβάλλον και προέρχεται από όλες τις πηγές. Η βιοσυσσώρευση χημικών ενώσεων σ'έναν οργανισμό αντικατοπτρίζει την έκθεσή του σε ρύπους από διάφορες πηγές κατά καιρούς και αντιπροσωπεύει την ισορροπία μεταξύ της προσρόφησης του σ'έναν οργανισμό και την απώλειά της από αυτόν, μέσω διαδικασιών όπως βιομεταμόρφωση και βιενεργοποίηση, μέχρι την εξαφάνισή της (Luoma and Rainbow, 2005; Rainbow, 2002).

Η μεταφορά των μετάλλων διαμέσου της τροφικής αλυσίδας μπορεί να είναι σημαντική, αλλά ελέγχεται από την ποσότητα των ενώσεων που έχουν συσσωρευθεί στο κατώτερό της τμήμα και τη φυσικοχημική μορφή της λείας. Συνεπώς η βιοσυσσώρευση αποτελεί τον άμεσο σύνδεσμο μεταξύ των συγκεντρώσεων των εξωτερικών ρύπων στις πηγές και του

δυνητικού αποτελέσματος των ρύπων σε διάφορα επίπεδα βιολογικής δομής και λειτουργίας (Gray, 2002; Landrum, 1996).



Εικ.4.3: Διαφορά βιοσυγκέντρωσης (συσσώρευση ρύπου σε έναν οργανισμό, πολλές οδοί) και βιομεγέθυνσης (συσσώρευση ρύπου σε πολλούς οργανισμούς, διαμέσου της τροφικής αλυσίδας)
Πηγή: www.finfighters.org

Οι θαλάσσιοι οργανισμοί είναι εκτεθειμένοι σε πολλές ξеноβιοτικές ουσίες όπου μόνο μια βιοδιαθέσιμη ουσία μπορεί να προσληφθεί από τους υδρόβιους οργανισμούς. Η παρουσία της στο περιβάλλον ενός οργανισμού δεν αρκεί, αλλά θα πρέπει να βρει τον κατάλληλο τρόπο εισόδου, να στοχεύσει στο κατάλληλο όργανο, την κατάλληλη ποσότητα και να δράσει την κατάλληλη στιγμή. Συνεπώς, εξαρτάται από τον οργανισμό και τη φυσική του κατάσταση, τον τρόπο εισόδου και το ποσοστό απορρόφησής της. Η υδατοδιαλυτότητα της ξеноβιοτικής ουσίας στο περιβάλλον και στις πεπτικές διαδικασίες των οργανισμών, η ποσότητά της στον υδάτινο όγκο αποτελούν τους κυριότερους παράγοντες ελέγχου της βιοδιαθεσιμότητάς της (Nikkilä, 2001).

Βιοτοξικότητα

Σύμφωνα με τον Paracelsus, (1493–1541), η βασική αρχή της τοξικολογίας ορίζει πως κάθε ουσία μπορεί να είναι τοξική και πως το επίπεδο της τοξικότητας εξαρτάται από την χορηγούμενη δόση.

Η τοξικότητα των μετάλλων δεν εξαρτάται μόνο από την δόση έκθεσης, αλλά και από τη χημική και φυσική ειδογένεση. Η γνώση της ειδογένεσης των μετάλλων σε υδάτινο περιβάλλον είναι καθοριστική στην δυνητική τοξικότητα και κινητικότητα τους στο περιβάλλον (de Paiva Magalhaes et al., 2015). Ο όρος ειδογένεση αναφέρεται στην παρουσία ενός στοιχείου σε διαφορετικές μορφές σε ένα σύστημα. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ειδογένεση σε υδάτινο οικοσύστημα συμπεριλαμβάνουν την ιονική δύναμη του μέσου, τη σκληρότητα του νερού, την παρουσία της οργανικής ουσίας, του pH, της οξειδοαναγωγικής προοπτικής και του σθένους του. Ο συνδυασμός όλων αυτών παραγόντων δημιουργεί διαφορετικά μεταλλικά είδη, τα οποία καταλήγουν σε τοξικά μέταλλα με υψηλότερη ή χαμηλότερη βιοδιαθεσιμότητα (Bjerregaard et al., 2014).

Ο Ochiai το 1977 χώρισε τους μηχανισμούς της τοξικότητας των ιόντων των μετάλλων σε τρεις κατηγορίες: (1) το κλείδωμα των ουσιωδών βιολογικών λειτουργιών των βιομορίων, (2) τον μετατοπισμό των ουσιωδών ιόντων των μετάλλων στα βιομόρια και (3) την τροποποίηση της ενεργής διάρθρωσης των βιομορίων.

Παρόλο που η τοξικότητα των ιόντων των μετάλλων είναι πολυσύνθετη, συγκεκριμένα μεταλλικά ιόντα παράγουν επίμονα μεγαλύτερη βλάβη από τα άλλα. Ως εκ τούτου, είναι πιθανό να καθιερωθούν ακολουθίες τοξικότητας. Βέβαια μεταξύ διαφορετικών οργανισμών υπάρχουν ομοιότητες τοξικής ακολουθίας παρόλο που η βιοσυσσώρευση ιχνοστοιχείων είναι διαφορετική (Rainbow, 1985; Nieboer and Richardson, 1980).

Είσοδος τοξικής ένωσης στον οργανισμό: Η είσοδος μιας ξενοβιοτικής ουσίας στον οργανισμό μπορεί να επιτευχθεί μέσω της κατάποσης, της αναπνοής και μέσω του δέρματος, με τη συμμετοχή της γαστρεντερικής οδού, των πνευμόνων ή βραγχίων, των ιδρωτοποιών και σμηγματογόνων αδένων και εξαρτάται τόσο από το pH όσο και από την ύπαρξη εξειδικευμένων μεταφορικών μηχανισμών (Goel, 2006). Η διέλευση μιας τοξικής ουσίας διαμέσου της μεμβράνης των κυττάρων μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με απλή διάχυση, είτε με εξειδικευμένη ενεργητική ή παθητική μεταφορά.

Ακολουθείται μια σειρά μεταβολικών, ενεργειακά δαπανηρών μηχανισμών σε ειδικά όργανα του σώματος, όπως το ήπαρ και οι νεφροί, καθώς και δέσμευση των ουσιών σε ειδικές πρωτεΐνες, με απώτερο στόχο την απομάκρυνσή τους από τον οργανισμό, τα οποία συντελούν στην αποτοξικοποίηση ή αποτοξίνωση του οργανισμού και την απομάκρυνση του ρύπου. Η αποβολή των τοξικών ουσιών που βρίσκονται στην κυκλοφορία του αίματος πραγματοποιείται κυρίως με τα ούρα, ενώ με τα περιττώματα αποβάλλονται ενώσεις που δεν πέπτονται ή αποβάλλονται μέσω των χολικών υγρών. Πτητικές ενώσεις και αέρια αποβάλλονται μέσω της εκπνοής.

Η τοξικότητα της κάθε ουσίας εξαρτάται από την ποσότητα και τον ιστό που προσβάλλει. Οι οργανισμοί που παρουσιάζουν ιδιαίτερη ευαισθησία στον τοξικό παράγοντα μπορεί να ανταπεξέλθουν σε καταστάσεις τοξικότητας, ενώ οργανισμοί με μικρή απόκριση, αδυνατούν να ανταπεξέλθουν αποτελεσματικά, με αποτέλεσμα την επαγωγή τοξικών επιπτώσεων ή ακόμα και θανάτου (Νταϊλιάνης, 2014; Manahan, 2002).

Βιοεπιδράσεις και βιολογικές αποκρίσεις του οργανισμού: Ο τοξικός παράγοντας διαταράσσει την φυσιολογική λειτουργία του κυττάρου με ακόλουθη επαγωγή βιοχημικών διαταραχών. Το κύτταρο οδηγείται σε θάνατο στην περίπτωση που οι κυτταρικοί μηχανισμοί δεν μπορούν να ανταπεξέλθουν. Όταν όμως μεσολαβούν βιοχημικές προσαρμογές, μπορεί να οδηγήσουν σε κυτταρική, ιστολογική και οργανισμική προσαρμογή, είτε σε τροποποιήσεις του γενετικού υλικού (μεταλλαξιγένεση και καρκινογένεση).

Βιομεταμόρφωση και Βιοενεργοποίηση ξενοβιοτικών ουσιών: Προκειμένου ένας οργανισμός να αποβάλλει τις λιπόφιλες ουσίες περιλαμβάνει μηχανισμούς μετατροπής τους σε υδρόφιλες. Οι μηχανισμοί αυτοί αποκαλούνται μηχανισμοί βιομεταμόρφωσης, αποσκοπούν στην απομάκρυνση των ξενοβιοτικών ουσιών από τον οργανισμό με το μικρότερο λειτουργικό κόστος, είναι ενζυμικά συστήματα και ανάλογα με την

βιομεταμόρφωση που μπορεί να υποστεί μια ουσία, διακρίνονται δυο τύποι ενζυμικών συστημάτων που κατηγοριοποιούνται σε δυο φάσεις, τη φάση I (ένζυμα αποτοξίνωσης) και τη φάση II (κυτταροπλασματικά). Ο όρος βιοενεργοποίηση χρησιμοποιείται να υποδείξει το σχηματισμό ενδιάμεσων τοξικών προϊόντων, τα οποία είναι υπεύθυνα για τον ενδεχόμενο θάνατο του κυττάρου, καρκίνο, τερατογένεση, ή κ.ά. τοξικά φαινόμενα. (Walker, 2012; Lee, 2002).

Μεταλοθειονίνες(MT): Οι MT, αποτελούν μια ομάδα πρωτεϊνών χαμηλού Μοριακού Βάρους (M.B), πλούσιες σε κυστεΐνη. Βρίσκονται κυρίως στο κυτταρόπλασμα των κυττάρων όπου και συνδέονται με μεταλλικά ιόντα. Η ύπαρξη της οικογένειας των MT έχει αναφερθεί σε όλους τους οργανισμούς (σπονδυλωτά, ασπόνδυλα, προκαρυωτικούς, ευκαρυωτικούς), (Engel and Roesijadi, 1987; Hamer, 1986).

Βιολογικά εργαλεία αξιολόγησης τοξικότητας στο θαλάσσιο περιβάλλον: Η περιβαλλοντική ρύπανση εμπλέκει περισσότερα από τα αυξημένα ποσά ενός ρύπου στο οικοσύστημα, όπως την αποδοχή ή όχι μιας διαταραχής, τα όρια αποδοχής μιας διαταραχής καθώς και το μέγεθος των επιπτώσεων της έκθεσης ενός οργανισμού στο είδος της διαταραχής (Athar and Vohora, 1995). Η βιοπαρακολούθηση, έχει το πλεονέκτημα της ενσωμάτωσης των αποκρίσεων των οργανισμών στις πολλαπλές επιρροές των μετάλλων και στις αλληλεπιδράσεις με περιβαλλοντικούς παράγοντες, κατά την έκθεση αλλά και στην αναγνώριση του επιπέδου ρύπανσης (Zhou, 2008).

Αλλαγές που συμβαίνουν σε οργανικό, πληθυσμιακό και αθροιστικό επίπεδο, καλούνται βιοδείκτες. Οι βιοδείκτες είναι πιο αποτελεσματικοί στην αποκάλυψη συνολικών τοξικότητων, περίπλοκων μιγμάτων (Lam, 2003). Είναι οργανισμοί που συσσωρεύουν ρυπογόνους παράγοντες χωρίς να επηρεάζουν την χημική τους φύση (Rainbow 1995,1993). Κατατάσσονται αναλόγως με α)φυσικοχημικές ή βιοχημικές ιδιότητες, β)την ευαισθησία τους και το βαθμό βιοσυσώρευσής τους και γ)την διασπορά τους (ενδημικοί, κοσμοπολίτικοι), (De Paiva Magalhaes, 2015; Sinha, 2003; Siripornadulsil, 2002).

Οι Χονδριχθύες, εκτός από τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά ζωής που τα καθιστούν ιδανικά είδη για βιοδείκτες μακροπρόθεσμης παρακολούθησης, έχουν βιολογική, μεθοδολογική και κοινωνική συνάφεια. Ως δείκτες, πρέπει να χρησιμοποιηθεί ίδιο είδος, ίδιες περιοχές περιγραφής για σύγκριση. Εντούτοις, χρίζεται ιδιαίτερης προσοχής, διότι η συγκέντρωση των μετάλλων ποικίλλει και ενδοειδικά (Torres et al., 2017).

Επιδράσεις βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο οικοσύστημα και στους Χονδριχθύες

Τα αποτελέσματα της βιοτοξικότητας των βαρέων μετάλλων αναφέρονται στις επιβλαβείς επιδράσεις των μετάλλων στους οργανισμούς, σε συγκεντρώσεις πάνω από τα συνιστώμενα βιώσιμα όρια. Η φύση των επιδράσεων μπορεί να είναι τοξικότητα (οξεία, χρόνια, υποχρόνια), νευροτοξικότητα, καρκινογένεση, μετάλλαξη ή τερατογένεση.

Τα βαρέα μέταλλα αραιώνονται και επηρεάζονται από διάφορα στοιχεία των επιφανειακών υδάτων που σχηματίζουν αδιάλυτα άλατα ή σύμπλοκα τα οποία δεν είναι επιβλαβή για τους υδρόβιους οργανισμούς. Μέρος τους, βυθίζεται και συσσωρεύονται σε ιζήματα του βυθού. Ωστόσο, όταν το pH των υδάτων μειώνεται τα βαρέα μέταλλα κινητοποιούνται και κυκλοφορούν στη στήλη του νερού και γίνονται τοξικά για τους

υδρόβιους ζώντες οργανισμούς. Χαμηλές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων μπορεί να προκαλέσουν χρόνιο στρες, το οποίο μπορεί να μην προκαλέσει το θάνατο, αλλά οδηγεί σε χαμηλότερο σωματικό βάρος και μικρότερο μέγεθος και έτσι μειώνεται η ικανότητά τους να ανταγωνίζονται για την τροφή και το ενδιαίτημα (Khayatzaadeh and Abbasi, 2010).

Τα ελασμοβράγχια μπορούν να ανεχτούν υψηλές συγκεντρώσεις κάποιων μετάλλων αλλά είναι πολύ ευαίσθητα σε μερικά άλλα (Hill et al., 2004).

Οι Χονδριχθές συσσωρεύουν ιχνοστοιχεία στους ιστούς τους, κυρίως μέσω της διατροφής τους. Τα Β.Μ., τείνουν να είναι επίμονα στα υδάτινα οικοσυστήματα, να βιοσυσσωρεύονται και να αλλάζουν την φυσιολογία σε στοχευμένα όργανα όπως ήπαρ και νεφρά. Το ήπαρ έχει πολλές φυσιολογικές λειτουργίες συμπεριλαμβάνοντας και την αποτοξίνωση και θεωρείται το κυρίαρχο στοχευμένο όργανο για συγκεκριμένους ρύπους και ιχνοστοιχεία. Τα νεφρά έχουν τον φυσιολογικό ρόλο της ομοιόστασης και της απέκκρισης στους ιχθύες γενικά. Τα Β.Μ. μπορούν να μειώσουν την παραγωγή αντιδραστικών ειδών οξυγόνου (ROS), καταστρέφοντας πρωτεΐνες, λιπίδια και/ή DNA στοχευμένων κυττάρων. Ωστόσο, οι οργανισμοί έχουν μηχανισμούς να προλάβουν την οξειδωτική ζημία των Β.Μ., με παράγοντες δέσμησης ή εξουδετέρωση (π.χ. κάνοντας δεσμούς με την MT), αυξάνοντας την δραστηριότητα των αντιοξειδωτικών ενζύμων και με απέκκριση. Ειδικά στα ελασμοβράγχια, η ουρία και το TMAO είναι καλοί παράγοντες δέσμησης ριζών υπεροξειδίου και δυνητικά μπορούν να λειτουργήσουν ως αντιοξειδωτικά (Barrera-Garcia, 2013).

Οι Χονδριχθές, είναι ελαφρώς υπερωσμωτικοί ως προς το περιβάλλον διότι χρησιμοποιούν υψηλά επίπεδα ουρίας και οξείδια της τριμεθυλαμίνης (TMAO) σαν ωσμωλύτες. Συνεπώς, δεν απαιτείται η πρόσληψη ύδατος, άρα μειώνεται ο ρόλος του εντερικού σωλήνα ως στοχευμένο όργανο για πρόσληψη μετάλλων. Τα βράγχια, δεν είναι τόσο σημαντικά στην ιοντορύθμιση, διότι περίσσεια NaCl μπορεί να απεκκριθεί από τον εδρικό αδέν. Άρα και τα βράγχια πιθανόν να μην είναι στοχευμένο όργανο της τοξικότητας των μετάλλων, αλλά ο εδρικός αδένας μπορεί να είναι. Οι βραγχιακές μεμβράνες είναι πολύ ανθεκτικές και αδιαπέραστες, αλλά η συνεχής απώλεια ουρίας δεν μπορεί να αποτραπεί λόγω της τεράστιας βαθμίδας που υπάρχει μεταξύ του εσωτερικού και του εξωτερικού περιβάλλοντος του Χονδριχθού (De Boeck et al., 2010).

Μηχανισμοί Αντίδρασης των Χονδριχθών στην τοξικότητα των μετάλλων

Οι μηχανισμοί αποτοξικοποίησης, αποσκοπούν στην απομάκρυνση των ξενοβιοτικών ουσιών από τον οργανισμό με το μικρότερο λειτουργικό κόστος. Το 1986, οι Ballatori and Boyer, παρατήρησαν πως ο μεθυλιδράργυρος, απεκκρίνεται βραδέως μέσω της χολής στους Χονδριχθές *L.erinacea* και *S.acanthias* (εξαιτίας του βραδέως σχηματισμού της χολής).

Τα είδη των Χονδριχθών που εμφανίζουν έντονη άσκηση (*I.oxyrinchus*), έχουν μεγαλύτερη παραγωγή ROS (Reactive Oxygen Species) σε σύγκριση με τα είδη με λιγότερο ενεργό κολύμβηση (*S.zygaeana*). Προκειμένου να αποφευχθεί η οξειδωτική βλάβη, οι πιο ενεργοί κολυμβητές έχουν υψηλότερες ενζυμικές δραστηριότητες (López-Cruz et al., 2010).

Οι αντιοξειδωτικές άμυνες στο ήπαρ των Χονδριχθύνων επιδεικνύουν έναν υψηλό μεταβολισμό σε σχέση με το ολικό επίπεδο της μεταβολικής δραστηριότητας. Οι ωσθήκες ανεξαρτήτως είδους, επιδεικνύουν μια υψηλή ενζυματική και μη αντιοξειδωτική προστασία. Μερικοί Χονδριχθύες διαθέτουν ωσθήκες με σχετικά υψηλή περιεκτικότητα τοκοφερόλης, όπου είναι αποτελεσματική λιποδιαλυτή αντιοξειδωτική ουσία που αφορά προσβολές στην μεμβράνη από τις διεργασίες υπεροξειδωσής των λιπών (Wilhelm Filho and Boveris, 1993).

Τα μέταλλα μπορούν να τα χειριστούν οι μονοοξυγενάσες που περιέχουν φλαβίνη (Schlenk and Li-Schlenk, 1994) και οι MT. Οι MT έχουν συνδεθεί με τον μηχανισμό ρύθμισης του οργανισμού από την τοξικότητα των μετάλλων. Επηρεάζονται από ενδογενείς λειτουργίες που σχετίζονται με το μεταβολισμό και τους βιολογικούς κύκλους. Η ομοιοστατική λειτουργία της είναι η ρύθμιση της διαθεσιμότητας των μετάλλων σε λειτουργίες που χρειάζονται μέταλλα και τον έλεγχο της προσβασιμότητας σε συγκεκριμένα διακυτταρικά μέρη. Επιπλέον λαμβάνει μέρος στην αποτοξικοποίηση των μετάλλων που δεν είναι απαραίτητα για λειτουργία του οργανισμού ή έχουν ξεπεράσει την ανεκτικότητά του. Σε οποιαδήποτε περίπτωση, ανεπιθύμητα μέταλλα, απομακρύνονται με την ένωσή τους με MT (Roesijadi, 1992).

Οι MT, συμμετέχουν στον μεταβολισμό απαραίτητων μετάλλων του οργανισμού Zn, Cu, ενώ λαμβάνουν μέρος στην αποτοξίνωση των κυττάρων από τα χρήσιμα και τα επιβλαβή για τους οργανισμούς μέταλλα. Οι MT θεωρούνται πως είναι μεταλλοπρωτεΐνες-δότες μεταλλικών ιόντων Zn, πιθανόν και Cu, σε σημαντικές διεργασίες του οργανισμού, όπως τον μεταβολισμό νουκλεϊκών οξέων, την πρωτεϊνσύνθεση, την ανάπτυξη και αναγέννηση ιστών και παράλληλα διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο σε συνθήκες πιέσεων (μεταβολές θερμοκρασίας, επίδραση χημικών ουσιών) και στην αντιοξειδωτική άμυνα του οργανισμού, λόγω της ικανότητάς τους να δεσμεύονται με ελεύθερες ρίζες (Hamer, 1986; Oh, 1978).

1.3. Έρευνες οικολογίας βαρέων μετάλλων σε Χονδριχθύες

Ο άνθρωπος, προσπαθώντας να εκμεταλλευτεί όσο το δυνατόν περισσότερο το θαλάσσιο περιβάλλον του, αφήνει τα ίχνη των δραστηριοτήτων του, υπερεκτιμώντας τις δυνατότητες των ωκεανών και οδηγώντας τους σε υποβάθμιση (Schwantes, 1979). Διάφορα περιστατικά συνδεδεμένα με κατανάλωση τροφής από τη θάλασσα και περιπτώσεις ασθένειας από Βαρέα Μέταλλα, έστρεψαν το ενδιαφέρον της θέσης των βαρέων μετάλλων, στο θαλάσσιο οικοσύστημα και τις επιπτώσεις τους στα διάφορα είδη, που διαβιούν μέσα σε αυτό.

Υπάρχουν αρκετές μελέτες για τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στους ιστούς των Χονδριχθύνων, σε αρκετά είδη και περιοχές, αλλά είναι πολύ λίγες ως προς την κατανόηση των μηχανισμών των μετάλλων και την αλληλεπίδρασή τους με τους βιολογικούς μηχανισμούς των Χονδριχθύνων. Το μεγαλύτερο ποσοστό των ερευνών επικεντρώνεται στον εδωδιμο ιστό των Χονδριχθύνων και το ήπαρ. Υπάρχει αυξημένο επιστημονικό ενδιαφέρον για τα επίπεδα του υδραργύρου (McKinney et al., 2016; Kizsca et al., 2015; Velez-Alavez et al., 2013; Marsico et al., 2007; Walker 1988; Sompongchaiyakul et al., 1950), αλλά και μια αυξανόμενη τάση για τις συγκεντρώσεις κυρίως των τοξικών αλλά και απαραίτητων μετάλλων (Alvez et al., 2016; Barrera-Garcia et al., 2012; Velez, 2009; Torres et al., 2007; Vlieg et al., 1993; Vas 1991). Οι μελέτες που αφορούν τα επίπεδα των μετάλλων στους Χονδριχθύες, στην περιοχή της Μεσογείου είναι πάρα πολύ λίγες με τους Storelli et al.

(2011;2003;2002;2001), Storrelli and Marcotrigiano (2004) να έχουν ασχοληθεί περισσότερο.

Συνήθως, μελέτες σχετικές με ρύπους στους ιστούς των Χονδριχθύων, συγκεντρώνουν έναν κατάλογο διαφορετικών ειδών για σύγκριση και ερμηνεία (Barrera-García et al., 2012; Taylor et al., 2014; Gilbert et al., 2015). Αυτός ο τρόπος προσέγγισης θα πρέπει να εκτελείται με προσοχή, καθώς ρύποι, όπως τα μέταλλα, έχουν μια σχετιζόμενη ενδοειδική μεταβλητότητα, αντανακλώντας τις διαφορές στην ρύθμιση του μεταβολισμού και σε διάφορες φυσιολογικές απαιτήσεις, συμπεριλαμβανομένου του τροφικού επιπέδου, και της σχετικής διατροφής και οικολογίας (Torres et al., 2017; McMeans et al., 2007; Pethybridge et al., 2010; Barrera-García et al., 2012; Οι Taylor et al., 2014; Kiszka et al., 2015).

1.4. Σκοπός έρευνας

Οι στόχοι εκπόνησης της εργασίας αυτής, είναι:

- ❖ Ο καθορισμός και η σύγκριση των επιπέδων των 14 μετάλλων σε ιστούς 10 ειδών μεγάλων Χονδριχθύων κυρίως πελαγικών, με διαφορετική οικολογία και βιολογία, οι οποίοι αλιεύτηκαν στην ανατολική Μεσόγειο (Ελλάδα).
- ❖ Η συσχέτιση των συγκεντρώσεων των 14 μετάλλων μεταξύ των 5 διαφορετικών ιστών, όπου περιλαμβάνονται και ιστοί από όργανα.
- ❖ Η συσχέτιση των συγκεντρώσεων των 14 μετάλλων και των βιολογικών παραγόντων όπως φύλο και μέγεθος (ηλικία).
- ❖ Η παροχή πληροφοριών για συγκεντρώσεις μετάλλων με ελάχιστες βιβλιογραφικές αναφορές ή και καθόλου.
- ❖ Η παροχή πληροφοριών για συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων σε είδη Χονδριχθύων όπου οι καταγραφές τους είναι σπάνιες ή μη συχνές και δεν υπάρχουν βιβλιογραφικές αναφορές ή τα δεδομένα είναι ελάχιστα.
- ❖ Να εξετασθεί αν οι συγκεντρώσεις αυτών των στοιχείων είναι επικίνδυνες για ανθρώπινη κατανάλωση, σύμφωνα με τις οριακές τιμές κατανάλωσης που καθορίζονται από την Ευρωπαϊκή νομοθεσία.

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1. Δειγματοληψία

Κατά τη χρονική περίοδο Ιούλιος 2015 - Αύγουστος 2016, αποκτήθηκαν συνολικά 33 άτομα μεγάλων Χονδριχθύων πελαγικών και βενθικών, που προέρχονταν από περιοχές της ανατολικής Μεσογείου.

Σκοπός των δειγματοληψιών ήταν η όσο το δυνατόν κάλυψη του εύρους εξάπλωσης των μεγάλωσμων ειδών πελαγικών Χονδριχθύων στις Ελληνικές Θάλασσες, με τη μεγαλύτερη δυνατή κάλυψη τμημάτων ιστών, μεγεθών και ειδών, για τη σύγκριση των επιπέδων μετάλλων στους ιστούς τους.

Ο ιστός που συλλέχθηκε απ' όλα τα είδη ήταν ο μυϊκός και τα βράγχια. Παράλληλα όπου ήταν δυνατόν, ανακτήθηκαν ήπαρ, καρδιά, γονάδες.

2.1.1. Αλιευτικό εργαλείο

Τα άτομα που συλλέχθηκαν, δεν ήταν στοχευμένης αλιείας. Περίπου το 50% της αλιείας Χονδριχθύων (Stevens et al., 2000), είναι μη στοχευμένη.

Η συλλογή τους πραγματοποιήθηκε με τη χρήση των αλιευτικών εργαλείων μηχανότρατας και παραγαδιού. Η μηχανότρατα είναι παραδοσιακά στην Ελλάδα το κύριο αλιευτικό εργαλείο εκτός από τους καλοκαιρινούς μήνες όπου το κύριο αλιευτικό εργαλείο είναι το παραγάδι.

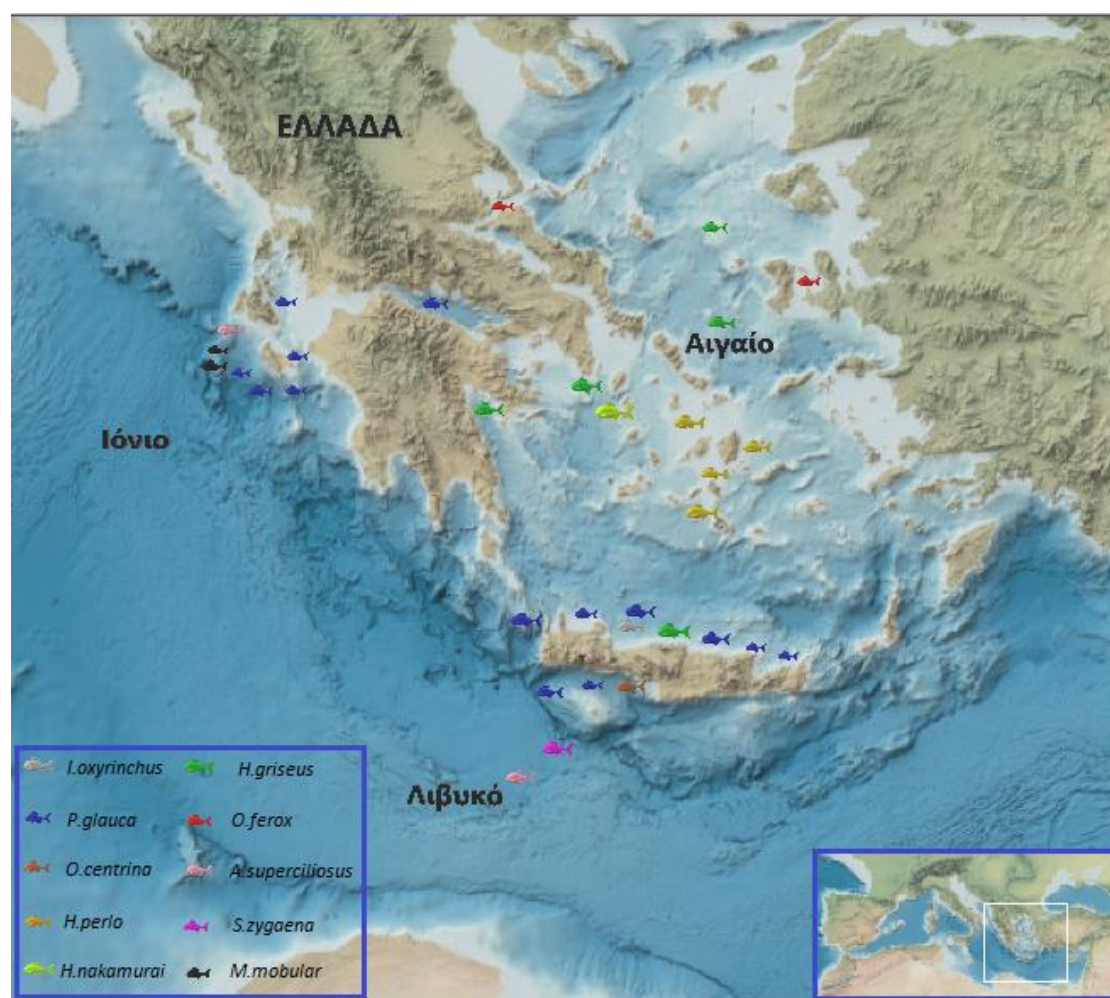
Η μηχανότρατα αποτελείται από ένα μεγάλο δίχτυ το οποίο καταλήγει σε ένα μακρύ σάκο, ο οποίος σύρεται από δύο συρματόσχοινα δεμένα στους υδραετούς (πόρτες: σιδερένιες ορθογώνιες κατασκευές) που ακουμπούν και σύρονται στο βυθό και κρατούν την κυκλική βάση του κώνου ανοιχτή. Ο αλιευτικός εξοπλισμός μιας μηχανότρατας είναι: α) τα συρματόσχοινα, β) οι πόρτες, γ) τα σχοινιά και δ) η τράτα (δίχτυα και σάκος). Η τράτα μπορεί να αλιεύει είτε στον πυθμένα, είτε στα μεσόνερα, στα βαθιά ή στα ρηλά, με νομοθετική ρύθμιση που αφορά την απόσταση αλιείας από την ακτή. Το βάθος αλίευσης ρυθμίζεται από το μήκος των συρματόσχοινων έλξης, σε σχέση με την ταχύτητα αλίευσης (www.hcg.gr).

Συνήθως το ολικό μήκος της τράτας κατά την ώρα της αλιείας, είναι 58m και το πλάτος ανοίγματος 61m. Οι μηχανότρατες στοχεύουν σε αρκετά είδη αλιείας, όπου η επιλογή τους αλλάζει ανάλογα με την εποχή, το βάθος και τη γεωμορφολογία του υποστρώματος (Kallaniotis et al., 2004; Politou et al., 2003).

Τα παραγάδια είναι ένα εργαλείο αλιείας, το οποίο αποτελείται από μια χοντρή μεσσηνέζα ή νήμα, στην οποία ανά 3-4 m είναι δεμένα κομμάτια λεπτότερης μεσσηνέζας όπου στις άκρες τους φέρουν αγκίστρια (www.hcg.gr). Για δόλωμα χρησιμοποιούνται κυρίως σαρδέλες, σκουμπρί, χταπόδια, μύδια και θαλάσσιοι σκώληκες. Τα παραγάδια διαχωρίζονται σε παραγάδια επιφάνειας και παραγάδια βυθού (Papaconstantinou et al., 2007).

2.1.2. Περιοχές αλίευσης και εκφόρτωσης

Η Ανατολική Μεσόγειος Θάλασσα, είναι μια μερικώς κλειστή θάλασσα, ορίζεται από το σώμα των υδάτων που εκτείνεται ανατολικά των στενών της Σικελίας, η κυκλοφορία των υδάτινων μαζών μεταξύ των λεκανών είναι περιορισμένη και ελέγχεται από τα στενά με τα οποία συνδέονται (Malanotte-Rizzoli and Hecht, 1988). Ο μέσος όρος παραγωγικότητας πάνω από την ευφωτική ζώνη στην ανατολική Μεσόγειο είναι τρεις φορές χαμηλότερος από τη δυτική (Galil and Zenetos, 2002). Η Ελλάδα ανήκει στο ανατολικό τμήμα της Μεσογείου, το οποίο χαρακτηρίζεται από χαμηλή παραγωγικότητα. Η βιολογική παραγωγικότητα μειώνεται από το βορά προς το νότο και από τη δύση προς την ανατολή και είναι αντιστρόφως ανάλογη της αύξησης αλατότητας και θερμοκρασίας (Danovaro et al., 1999). Ο βαθμός εισροής των υδάτων από τη Μαύρη Θάλασσα (BSW), είναι ο βασικός παράγοντας ελέγχου της κυκλοφορίας των υδάτων της λεκάνης (Tzali et al., 2010), όπου τα BSW εμπλουτίζουν την περιοχή με χλωροφύλλη, διαλυμένο οργανικό άνθρακα και άζωτο, επηρεάζοντας ταυτόχρονα τη βιολογική παραγωγικότητα και την διάδοση των πλαγκτονικών ειδών της λεκάνης. Θεωρείται η πιο παραγωγική περιοχή του Αιγαίου και γενικά της Ανατολικής Μεσογείου (Tzali et al., 2010; Siokou-Frangou et al., 2009; Ignatiades et al., 2002).



Εικ.2.1: Χάρτης Ελλάδας (www.ngdc.noaa.gov) με τις περιοχές αλίευσης των ειδών που συλλέχθηκαν για την παρούσα μελέτη. Η απεικόνιση των ειδών ανά τοποθεσία αλίευσης, πραγματοποιήθηκε με διαφορετικό χρώμα για κάθε είδος.

Η αλίευση των μελετούμενων ειδών σύμφωνα με το χάρτη (Εικ.2.1.), πραγματοποιήθηκε στην ανατολική Μεσόγειο, σε διάφορες περιοχές των ελληνικών θαλασσών. Συγκεκριμένα στο Ιόνιο, οι περιοχές όπου συλλέχθηκαν τα δείγματα ήταν στην ανοιχτή θαλάσσια περιοχή των νησιών Λευκάδας, Ζακύνθου και Κεφαλλονιάς. Οι περιοχές στο Αιγαίο, ανήκαν στο βόρειο, κεντρικό και νότιο Αιγαίο, στη βόρεια και νότια περιοχή της Κρήτης και στην περική της Κουλάδας (κόλπος Αργολίδας). Ένα άτομο συλλέχθηκε από τον Κορινθιακό και δύο από το Λιβυκό πέλαγος.

Τα άτομα παραλήφθηκαν κατά την εκφόρτωση αλιευμάτων στην Ιχθυόσκαλα Κερασινίου και σε Ιχθυοπωλεία της Αττικής.

2.1.3. Συστηματική ταξινόμηση και μορφολογικές μετρήσεις

Τα δείγματα αναγνωρίστηκαν και ταξινομήθηκαν στο πεδίο σύμφωνα με Compagno (2002, 2001) όπου αρχικά διαχωρίστηκαν σε τάξεις, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά που έφεραν, (Εικ.2.2).

Myliobatiformes: Σώμα επίπεδο με ουραίο λεπτό και μακρύ σαν μαστίγιο. Τα πελαγικά σαλάχια είναι μοναδικά εξαιτίας των κεφαλικών λοβών έμπροσθεν του νευροκράνιου (κρανιακή κάψα), τα οποία υποστηρίζονται από την θωρακική ζώνη και σε αρκετά ταχά από στοιχεία του χόνδρου των ροθόνων (McEachran et al., 1996).

Squaliformes: Το σχήμα του σώματός τους δεν είναι σελαχίμορφο, αλλά κυλινδρικό η πεπιεσμένο, φέρουν 5 βραγχιακές σχισμές και δεν φέρουν εδρικό πτερύγιο.

Hexanchiformes: Φέρουν 6-7 βραγχιακές σχισμές, ένα ραχιαίο πτερύγιο, εδρικό και φυσητήρες.

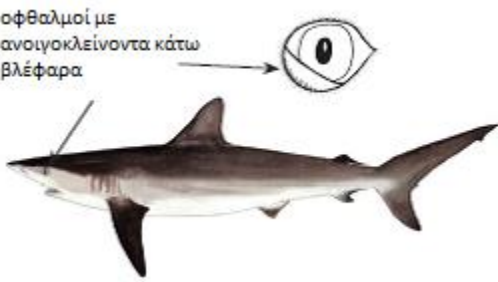
Lamniformes: Φέρουν 5 βραγχιακές σχισμές, δύο ραχιαία πτερύγια χωρίς άκανθες και εδρικό. Οι οφθαλμοί δεν φέρουν ανοιγοκλείνοντα βλέφαρα.

Carcharhiniformes: Φέρουν 5 βραγχιακές οπές, δύο ραχιαία πτερύγια χωρίς άκανθες και εδρικό. Οι οφθαλμοί φέρουν ανοιγοκλείνονται βλέφαρα.

Συνολικά συλλέχθηκαν 33 άτομα μεγαλόσωμων σελαχίμορφων Χονδριχθίων (καρχαρίες), (Πίν.2.1), όπου συμπεριλήφθηκαν στις μετρήσεις 10 διαφορετικά είδη: (14) *Prionace glauca*, (2) *Mobula mobular*, (1) *Isurus oxyrinchus*, (2) *Alopias superciliosus*, (5) *Hexanchus griseus*, (2) *Odontaspis ferox*, (1) *Sphyrna zygaena*, (1) *Oxynotus centrina*, (4) *Heptranchias perlo*, (1) *Hexanchus nakamurai*.

Ο όρος «Χονδριχθός» βιβλιογραφικά αναφέρεται και στα βατοειδή όμως στα πλαίσια της μελέτης αυτής μόνο το *Mobula mobular*, το διαβολόψαρο, το οποίο είναι και ενδημικός Χονδριχθός της Μεσογείου (Bradai et al., 2012), συμμετείχε.

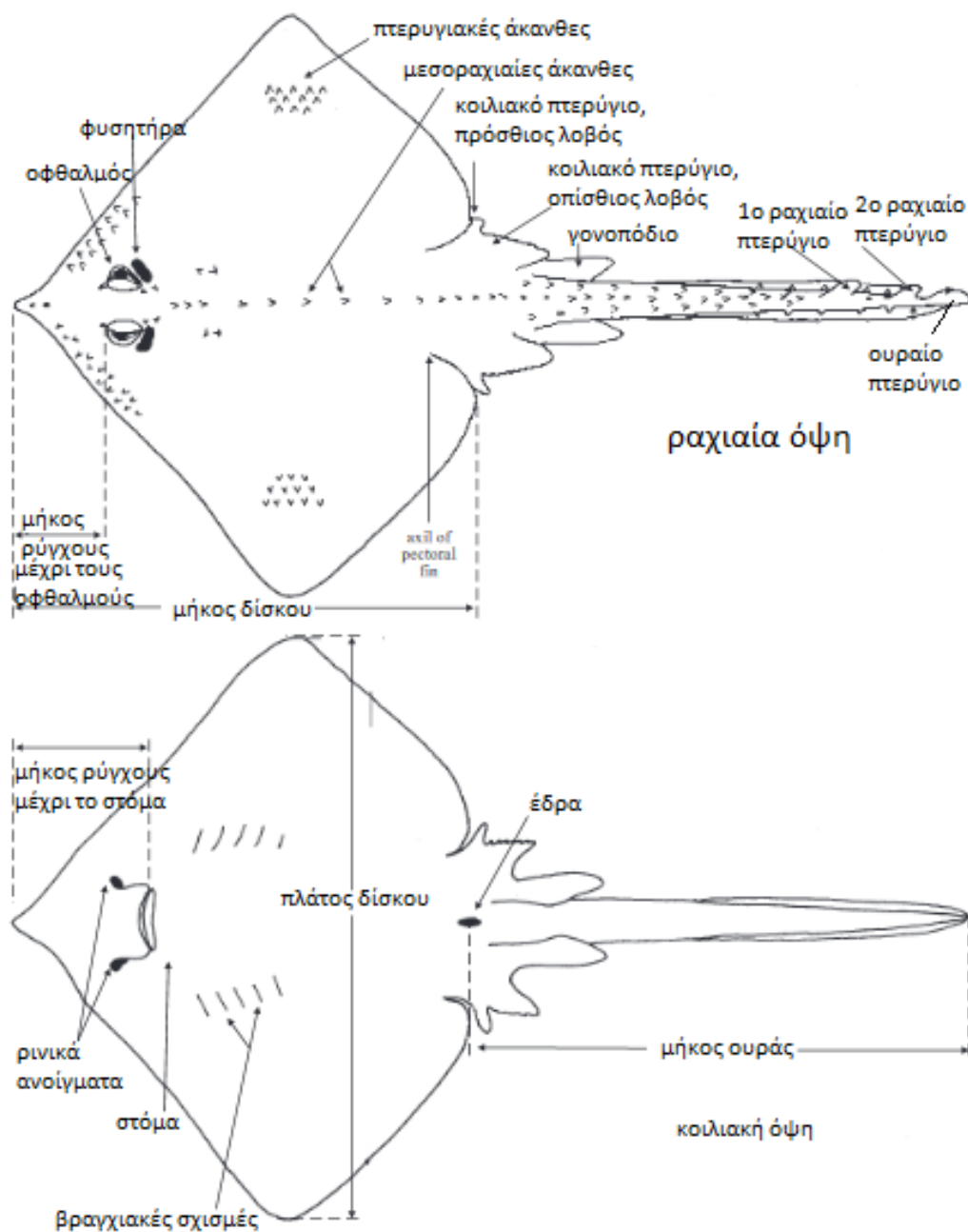
Μετά την αναγνώριση είδους, ακολούθησαν μορφολογικές μετρήσεις μήκους, με βάση τις μορφολογικές τεχνικές της κλείδας του Compagno, (2002), (Εικ.2.3) για τους καρχαρίες και της κλείδας των Ebert et al. (2013) για το διαβολόψαρο (Εικ.2.4).

 μόνο ένα ραχιαίο πτερύγιο 6 ή 7 βραγχιακές σχισμές	Hexanchiformes
 χωρίς εδρικό πτερύγιο	Squaliformes
 οφθαλμοί χωρίς ανοιγοκλείνοντα κάτω βλέφαρα εδρικό πτερύγιο	Lamniformes
 οφθαλμοί με ανοιγοκλείνοντα κάτω βλέφαρα	Carcharhiniformes
 Σώμα επιπλατυσμένο Ουρά λεπτή, κυρίως μακριά σαν μαστίγιο, συχνά φέρει οδοντωτό κεντρί στην βάση της ουράς	Myliobatiformes

Εικ.2.2: Χαρακτηριστικά αναγνώρισης των τάξεων των ατομών των Χονδριχθύων των δειγμάτων, στο πεδίο
Πηγή: Bonfil, 2016

Πίν.2.1: Το σύνολο των ατόμων των Χονδριχθύων που συμμετείχαν στις αναλύσεις των συγκεντρώσεων των μετάλλων στους ιστούς τους. Δίνονται αναλυτικά ανά οικογένεια και είδος, φύλο, μέγεθος, περιοχή αλίευσης, ημ/νία και τοποθεσία δειγματοληψίας (U: unsexed, A: αρσενικό, Θ: θηλυκό)

Οικογένεια/ Είδος	Φύλο	Μέγεθος (cm)	Περιοχή Αλίευσης	Ημερομηνία Δειγμ/ψίας	Τοποθεσία Δειγμ/ψίας
<i>Mobulidae</i>					
<i>Mobula mobular</i>	Θ	203WD	Ιόνιο	09/12/2015	Ιχθυοπωλείο
<i>Mobula mobular</i>	A	285WD	Ιόνιο	10/08/2016	Ιχθυοπωλείο
<i>Oxynotidae</i>					
<i>Oxynotus centrina</i>	Θ	58	Αιγαίο	17/10/2015	Ιχθυοπωλείο
<i>Hexanchidae</i>					
<i>Heptranchias perlo</i>	Θ	108	Αιγαίο	25/11/2015	Ιχθυοπωλείο
<i>Heptranchias perlo</i>	Θ	100	Αιγαίο	04/12/2015	Ιχθυόσκαλα
<i>Heptranchias perlo</i>	Θ	111	Αιγαίο	04/12/2015	Ιχθυόσκαλα
<i>Heptranchias perlo</i>	A	66,5	Αιγαίο	04/12/2015	Ιχθυόσκαλα
<i>Hexanchus griseus</i>	Θ	247	Αιγαίο	22/05/2015	Ιχθυόσκαλα
<i>Hexanchus griseus</i>	A	256	Αιγαίο	04/12/2015	Ιχθυόσκαλα
<i>Hexanchus griseus</i>	Θ	380	Αιγαίο	04/12/2015	Ιχθυόσκαλα
<i>Hexanchus griseus</i>	A	238	Αιγαίο	30/09/2015	Ιχθυοπωλείο
<i>Hexanchus griseus</i>	Θ	266	Αιγαίο	18/04/2016	Ιχθυόσκαλα
<i>Hexanchus nakamurai</i>	A	72	Αιγαίο	18/04/2016	Ιχθυόσκαλα
<i>Alopiidae</i>					
<i>Alopias superciliosus</i>	A	171	Λιβυκό	25/09/2015	Ιχθυοπωλείο
<i>Alopias superciliosus</i>	Θ	321	Ιόνιο	26/02/2016	Ιχθυοπωλείο
<i>Odontaspidae</i>					
<i>Odontaspis ferox</i>	Θ	377	Αιγαίο	05/12/2015	Ιχθυοπωλείο
<i>Odontaspis ferox</i>	Θ	285	Αιγαίο	04/10/2015	Ιχθυοπωλείο
<i>Lamnidae</i>					
<i>Isurus oxyrinchus</i>	A	97	Αιγαίο	17/07/2015	Ιχθυόσκαλα
<i>Sphyrinidae</i>					
<i>Sphyrna zygaena</i>	A	326	Λιβυκό	09/12/2015	Ιχθυοπωλείο
<i>Carcharhinidae</i>					
<i>Prionace glauca</i>	U	300	Αιγαίο	17/7/2015	Ιχθυόσκαλα
<i>Prionace glauca</i>	U	240	Αιγαίο	17/7/2015	Ιχθυόσκαλα
<i>Prionace glauca</i>	U	250	Αιγαίο	17/7/2015	Ιχθυόσκαλα
<i>Prionace glauca</i>	Θ	270	Αιγαίο	30/7/2015	Ιχθυόσκαλα
<i>Prionace glauca</i>	A	190	Ιόνιο	22/9/2015	Ιχθυοπωλείο
<i>Prionace glauca</i>	A	214	Ιόνιο	22/9/2015	Ιχθυοπωλείο
<i>Prionace glauca</i>	Θ	281	Ιόνιο	13/6/2015	Ιχθυοπωλείο
<i>Prionace glauca</i>	Θ	266	Ιόνιο	13/6/2015	Ιχθυοπωλείο
<i>Prionace glauca</i>	A	129	Ιόνιο	7/12/2015	Ιχθυοπωλείο
<i>Prionace glauca</i>	A	130	Αιγαίο	11/12/2015	Ιχθυοπωλείο
<i>Prionace glauca</i>	A	219	Αιγαίο	11/12/2015	Ιχθυοπωλείο
<i>Prionace glauca</i>	Θ	204	Αιγαίο	11/12/2015	Ιχθυοπωλείο
<i>Prionace glauca</i>	Θ	172	Αιγαίο	11/12/2015	Ιχθυοπωλείο
<i>Prionace glauca</i>	Θ	390	Κορινθιακός	22/05/2015	Ιχθυόσκαλα



Εικ.2.4: Τεχνικές μορφολογικών μετρήσεων για τα βατοειδή
Πηγή: Ebert et al., 2013

Υπολογισμός μετρήσεων που δεν πραγματοποιήθηκαν κατά τις δειγματοληψίες

Το μέγεθος των Χονδριχθύνων μετρήθηκε με βάση το ολικό μήκος για τα σελαχίμορφα και για τα βατοειδή με βάση το πλάτος δίσκου, σε εκατοστόμετρα. Οι μετρήσεις βάρους κάποιες δόθηκαν από τους αλιείς και κάποιες πραγματοποιήθηκαν στο Ιχθυοπωλείο κατά την παραλαβή τους, χωρίς όργανα. Οι μισές περίπου, δεν υπήρχαν.

Πίν.2.2: Το σύνολο των ατόμων των Χονδριχθύων που χρησιμοποιήθηκαν για τις αναλύσεις μετάλλων στους ιστούς τους. Δίνονται αναλυτικά ανά είδος φύλο, μέγεθος, βάρος το οποίο δόθηκε στο πεδίο δειγματοληψίας, χωρίς τα εσωτερικά όργανα (τμήματα κομμένων ιστών) και βάρος σύμφωνα με την Bayesian εκτίμηση.

Είδος	Φύλο	Μέγεθος (cm)	Μέγεθος (Kg)	Εκτιμώμενο Βάρος σε Kg
<i>Alopias superciliosus</i>	A	171	7	16
<i>Alopias superciliosus</i>	Θ	321	65	81
<i>Heptranchias perlo</i>	Θ	108	5,4	5,2
<i>Heptranchias perlo</i>	Θ	100		3,9
<i>Heptranchias perlo</i>	Θ	111		5,7
<i>Heptranchias perlo</i>	A	66,5		3,9
<i>Hexanchus griseus</i>	Θ	247		85
<i>Hexanchus griseus</i>	A	238	60	75
<i>Hexanchus griseus</i>	A	256		97
<i>Hexanchus griseus</i>	Θ	380		401
<i>Hexanchus griseus</i>	Θ	266	60	110
<i>Hexanchus nakamurai</i>	A	72	1,1	1,1
<i>Isurus oxyrinchus</i>	A	97		6
<i>Mobula mobular</i>	Θ	203WD		36
<i>Mobula mobular</i>	A	285WD	160	160
<i>Odontaspis ferox</i>	Θ	285	180	163
<i>Odontaspis ferox</i>	Θ	377	252	347
<i>Oxynotus centrina</i>	Θ	58	1,9	1,2
<i>Prionace glauca</i>	Θ	281		78
<i>Prionace glauca</i>	Θ	266		75
<i>Prionace glauca</i>	U	300		104
<i>Prionace glauca</i>	U	240		52
<i>Prionace glauca</i>	U	250		58
<i>Prionace glauca</i>	Θ	270		75
<i>Prionace glauca</i>	A	190	14,5	23
<i>Prionace glauca</i>	A	214	23,5	32
<i>Prionace glauca</i>	A	129	5,5	7
<i>Prionace glauca</i>	A	130	8	7
<i>Prionace glauca</i>	A	219	39	34
<i>Prionace glauca</i>	Θ	204		28
<i>Prionace glauca</i>	Θ	172		15
<i>Prionace glauca</i>	Θ	390	260	239
<i>Sphyrna zygaena</i>	A	326	135-145	184

(Θ:θηλυκό, A: αρσενικό, U: unsexed)

Το μέγεθος στους ιχθύες γενικά μετρείται σε μήκος για ευκολία, αλλά το βάρος χρειάζεται για την εκτίμηση της βιομάζας. Το βάρος (W) μπορεί να εκτιμηθεί από το μήκος (L) με τη βοήθεια της Bayesian σχέσης (LWR) $W=a*L^b$, όπου η παράμετρος b υποδηλώνει ισομετρική ανάπτυξη στα μέση σώματος αν $b \approx 3$ και a είναι η παράμετρος που περιγράφει το σχήμα σώματος και την κατάσταση εφόσον $b \approx 3$ (Froese, 2014). Το εκτιμώμενο βάρος του Πίν.5.2, υπολογίστηκε

σύμφωνα με τις παραμέτρους της σχέσης μήκους-βάρους, από fishbase, NOAA και Abudaya et al., 2017; Tagliafico et al., 2014; Ismen et al., 2009.

2.1.4. Παραλαβή ιστολογικών δειγμάτων

Κατόπιν της αναγνώρισης είδους, πραγματοποιήθηκε λήψη τμημάτων ιστών όπως του μυϊκού, των βραγχίων και όπου ήταν δυνατόν γονάδες (αρσενικές ή θηλυκές), ήπαρ και καρδιά. Η παραλαβή τμημάτων όλων των ιστών, δεν ήταν εφικτή, διότι τα περισσότερα όργανα είχαν αφαιρεθεί πριν την εκφόρτωσή τους στην Ιχθυόσκαλα. Τα δείγματα τοποθετούνταν σε πλαστικά φιαλίδια και παρέμεναν σε βαθιά κατάψυξη μέχρι την πειραματική διαδικασία ανίχνευσης των μετάλλων.

2.2. Μεθοδολογία ανίχνευσης μετάλλων στους ιστούς

Ο προσδιορισμός των μετάλλων στους ιστούς των Χονδριχθύνων πραγματοποιήθηκε στην περίπτωση του Hg με Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης Ψυχρών Ατμών, ενώ τα υπόλοιπα μέταλλα Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Ni, Cd, Co, As, Al, Cr, Cs και V, εξετάστηκαν με Φασματομετρία Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος με ανιχνευτή Φασματογράφο Μάζας, κατόπιν υγρής χώνευσης των δειγμάτων. Τα μέταλλα που παρουσιάζονται στην εργασία αυτή είναι τα 8 πιο κοινά όπως όρισε η EPA (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb και Zn) καθώς και κάποια μέταλλα/μεταλλοειδή που θεωρούνται απαραίτητα για τους σπονδυλωτούς οργανισμούς (Fe, Mn, Co, V). Το αργίλιο εξαιτίας της ιδιότητάς του να γίνεται διαλυτό στο νερό και είναι δυνητικά τοξικό στους θαλάσσιους οργανισμούς σε όξινο pH. Το Καίσιο, είναι σημαντικό εξαιτίας της ισχυρής τάσης να κάνει δεσμούς με εσωτερικά όργανα και της βιομεγέθυνσης λόγω του μεγάλου χρόνου ημίσειας ζωής του.

2.2.1. Προκατεργασία ιστών και λυοφιλίωση

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για την επιλογή δειγμάτων από τους συλλεχθέντες ιστούς, ήταν κεραμικός, προκειμένου να αποφευχθούν επιμολύνσεις με μέταλλα. Τοποθετήθηκαν σε γυάλινα φιαλίδια (Εικ.2). Τα δείγματα και τα φιαλίδια ζυγίστηκαν ξεχωριστά. Λυοφιλίθηκαν στον Virtis Freeze Dryer για 48 ώρες (Εικ.3α,β)



Εικ.2.5: Κεραμικός εξοπλισμός και φιαλίδια τοποθέτησης δειγμάτων για λυοφιλίωση

Η λυοφιλίωση αποτελεί εναλλακτικό τρόπο ξήρανσης των ευαίσθητων υλικών, σε χαμηλή θερμοκρασία (freeze drying – ξήρανση με κατάψυξη), διαδικασία κατά την οποία το νερό

απομακρύνεται πλήρως με εξάχνωση. «Εξάχνωση» είναι η μετάβαση μιας ουσίας απ' ευθείας από τη στερεή στην αέρια φάση, χωρίς να λάβει χώρα μετάβαση στην ενδιάμεση υγρή φάση. Με την απλή ξήρανση επιτυγχάνεται η απομάκρυνση της υγρασίας μιας ουσίας μόνο κατά 90-95%, ενώ παραμένει υπολειπόμενο νερό, λόγω του οποίου μπορεί να διατηρηθεί οποιαδήποτε ενζυμική ή μικροβιακή δραστηριότητα (Couriel, 1980).



Εικ.2.6.α,β: Λυοφιλιοποιητής Virtis Freeze Dryer, ΕΛΚΕΘΕ

Μετά το πέρας της λυοφιλίωσης τα δείγματα ζυγίζονται ξανά και ομογενοποιούνται (Εικ. 2.7) σε πορσελάνινο ιγδίο, προκειμένου να εξασφαλιστεί η αντιπροσωπευτικότητα των υποδειγμάτων που θα χρησιμοποιηθούν για τους προσδιορισμούς των μετάλλων.



Εικ.2.7: Ομογενοποίηση λυοφιλιοποιημένου δείγματος

2.2.2. Αναλυτική Μεθοδολογία

Τα υλικά και τα σκεύη που χρησιμοποιούνται κατά τον προσδιορισμό καθαρίζονται διεξοδικά (παραμονή για 48 h) με HNO_3 2N (Merck, Darmstadt, Germany) και στη συνέχεια εκπλένονται επανειλημμένως με απιονισμένο νερό 18.2 MΩ cm (Millipore, Bedford, MA, USA). Όσον αφορά συγκεκριμένα τα δοχεία Teflon στα οποία πραγματοποιείται η υγρή χώνευση των δειγμάτων, αυτά γεμίζονται με π. HNO_3 και αφήνονται για 1 νύχτα επί της θερμαντικής πλάκας (σε θερμοκρασία $\sim 80^\circ\text{C}$, ώστε να εξασφαλίζεται διαρκής αναρροή στο εσωτερικό τους, προκειμένου να καθαριστούν μεταξύ διαδοχικών χωνεύσεων.

Χώνευση δειγμάτων για προσδιορισμό μετάλλων με ICP-MS

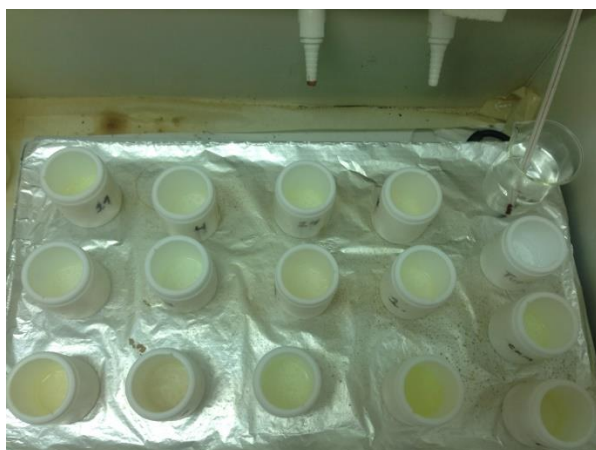
Σε κάθε δοχείο teflon ζυγίζονται με ακρίβεια περίπου 0.2 g δείγματος ιστού Χονδριχθός (στην περίπτωση των μεγάλων Χονδριχθών η ποσότητα του δείγματος ανέρχεται σε ~ 0.1 g, λόγω της μεγάλης τους περιεκτικότητας σε λίπος). Σε κάθε παρτίδα περίπου 10 δειγμάτων αναλύεται τυφλό δείγμα και δείγμα προτύπου υλικού αναφοράς (Certified Reference Material – CRM).

Η διαδικασία της υγρής χώνευσης που ακολουθείται στην παρούσα εργασία περιλαμβάνει τη χρήση μίγματος HNO_3 65% και H_2O_2 30% όπως ακολούθησαν και οι Islam et al. 2015, de Macêdo et al. 2015, Milanov et al. 2016, για οργανική ύλη (φυτά, θαλάσσιες χελώνες, ιχθύες, αντίστοιχα). Σε κάθε δοχείο teflon προστίθενται 5 mL HNO_3 65% p.a. Τα δοχεία παραμένουν για $\frac{1}{2}$ ώρα σε θερμοκρασία δωματίου κι έπειτα τοποθετούνται χωρίς πώμα στη θερμαντική πλάκα για άλλη $\frac{1}{2}$ ώρα. Στη συνέχεια απομακρύνονται από την πλάκα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος προστίθενται σταδιακά 2 mL H_2O_2 (Merck, Darmstadt, Germany) (Εικ.2.8).



Εικ.2.8: Προσθήκη H_2O_2 εκτός θερμαντικής πλάκας αφού έχουν τοποθετηθεί τα Teflon με την οργανική ύλη και τα 5 mL HNO_3 65% p.a. για μισή ώρα στη θερμαντική πλάκα. Εμφανίζονται πολλές φυσαλίδες και διόγκωση διαλύματος, ως αποτέλεσμα της βίαιης αντίδρασης μεταξύ των δύο υγρών και της οργανικής ύλης.

Τα δοχεία επανατοποθετούνται στην πλάκα και η προσθήκη του H_2O_2 επαναλαμβάνεται για 2-3 φορές ακόμη ή και περισσότερες (ανάλογα με τη φύση του δείγματος). Πραγματοποιούνται επιπλέον προσθήκες H_2O_2 (2 mL κάθε φορά) στα δοχεία επί της θερμαντικής πλάκας, μέχρι πλήρους χώνευσης της περιεχόμενης οργανικής ύλης (πλήρης αποχρωματισμός του διαλύματος) (Εικ.2.9).

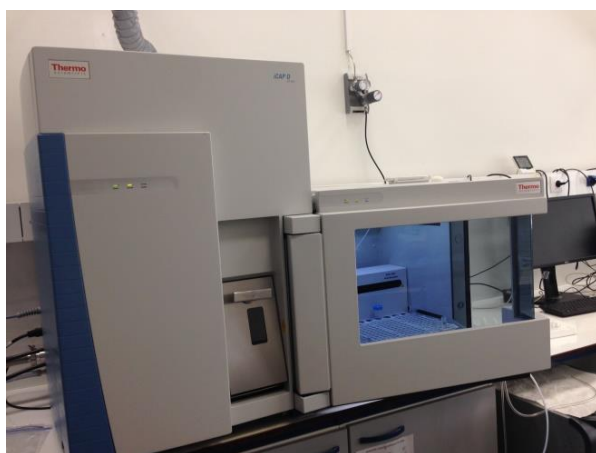


Εικ.2.9: Αποχρωματισμός οργανικής ύλης κατά τη διαδικασία της χώνευσης στα Teflon επί της θερμαντικής πλάκας.

Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία της χώνευσης, τα δείγματα εξατμίζονται σχεδόν μέχρι όγκου 0,5 mL και στη συνέχεια παραλαμβάνονται ποσοτικά με νερό Milli-Q σε ογκομετρική φιάλη των 25 mL, τοποθετούνται σε σταγονομετρικά φιαλίδια και φυλάσσονται στους 4°C.

Προσδιορισμός μετάλλων με ICP-MS

Ο προσδιορισμός των μετάλλων πλην του Hg πραγματοποιήθηκε με Φασματομετρία Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος με ανιχνευτή Φασματογράφο Μάζας (ICP-MS, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) σε όργανο Thermo Scientific ICAP Qc (Waltham, MA USA), (Εικ.5.7).



Εικ.2.10: Thermo Scientific ICAP Qc (Waltham, MA USA).

Χώνευση δειγμάτων για προσδιορισμό Hg με CVAAS

Ο προσδιορισμός του Hg πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη διαδικασία που προτείνεται από τους Meador et al. (2005) ελαφρά τροποποιημένη. Σε κάθε δοχείο teflon ζυγίζονται με ακρίβεια περίπου 0,2 g δείγματος ιστού Χονδριχθός. Σε κάθε παρτίδα 10 δειγμάτων αναλύεται τυφλό δείγμα και δείγμα προτύπου υλικού αναφοράς (Certified Reference Material – CRM).

Τα δοχεία, στα οποία προστίθενται 5 mL HNO₃ 65% p.a., πωματίζονται και τοποθετούνται σε θερμαντική πλάκα για 3 ώρες σε σταθερή θερμοκρασία που να μην υπερβαίνει τους 80°C, προκειμένου να πραγματοποιηθεί προ-χώνευση. Στη συνέχεια τα δοχεία παραμένουν για ~16-

18 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος κι έπειτα ακολουθεί ποσοτική παραλαβή των χωνευμένων δειγμάτων όπως περιγράφεται στην τελευταία παράγραφο στην «χώνευση δειγμάτων για προσδιορισμό μετάλλων με ICP-MS». Πριν όμως από την τελική εισαγωγή των δειγμάτων στα πλαστικά σταγονομετρικά φιαλίδια αυτά υφίστανται διήθηση από φίλτρο μεγέθους πόρων 0.22 μm , το οποίο προσαρμόζεται σε σύριγγα (Εικ.2.11), χρησιμοποιείται άπαξ και απορρίπτεται μετά τη χρήση.



Εικ.2.11: Διήθηση από φίλτρο μεγέθους πόρων 0.22 μm , το οποίο προσαρμόζεται σε σύριγγα με το χωνεμένο διάλυμα για την παραλαβή στο σταγονομετρικό φιαλίδιο.

Προσδιορισμός Hg με CVAAS

Ο προσδιορισμός του Hg πραγματοποιήθηκε με Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης Ψυχρών Ατμών (CVAAS, Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry) σε όργανο Varian VGA-77 (Varian, Mulgrave, Australia), (Εικ.2.12).



Εικ.2.12: Varian VGA-77 (Varian, Mulgrave, Australia).

2.2.3. Όρια ανίχνευσης

Τα όρια ανίχνευσης (LOD) της μεθόδου προσδιορίστηκαν σύμφωνα με την USEPA (1997) και οι τιμές που υπολογίστηκαν ήταν εκφρασμένες σε $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ξηρού βάρους:

Al	V	Cr, Ni, Cd, Pb	Mn, Cu	Fe	Co, Cs	Zn	As	Hg
25,0	1,88	1,25	2,5	37,5	0,25	12,5	5,00	18,8

Για τους στατιστικούς υπολογισμούς, των αποτελεσμάτων, τιμές μικρότερες των ορίων ανίχνευσης ελήφθησαν ίσες με την αντίστοιχη τιμή του ορίου ανίχνευσης δια 2 και αναγωγή σε νωπό βάρος.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζουν τις συγκεντρώσεις των μετάλλων πάνω από τις τιμές LOD εκφρασμένες σε $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ w.w. (νωπό βάρος), για σύγκριση με την υπάρχουσα βιβλιογραφία.

Για την αναγωγή σε νωπό βάρος, χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση:

$$\text{Νωπό Βάρος} = \text{Ξηρό βάρος} \times ((100 - \text{Ποσοστό Υγρασίας } \%) / 100).$$

2.2.4. Στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων

Το στατιστικό πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε είναι το STATGRAPHICS Centurion XVI προκειμένου να πραγματοποιηθούν οι αναλύσεις των διαφορετικών μεταβλητών και η απεικόνιση των αναλύσεων αυτών, με την κατασκευή των box-and-whisker plots (θηκογράμματα), καθώς και των linear regression lines. Τα υπόλοιπα γραφήματα δημιουργήθηκαν με τη βοήθεια του προγράμματος EXCEL 2010, του MS Office.

Για τη σύγκριση μεταξύ των ειδών και των συγκεντρώσεων, καθώς και τη σύγκριση μεταξύ των ιστών και των συγκεντρώσεων, εφαρμόστηκε το One-way ANOVA, ως μη παραμετρικές μεταβλητές. Το F-test προσπαθεί να βρει στατιστικά σημαντικές διαφορές ανάμεσα στους μέσους. Σε κάθε ανάλυση το επίπεδο σημαντικότητας, η p-value ορίστηκε μικρότερη από 0,05 σε όριο εμπιστοσύνης 95%. Τα Multiple Range Tests εφαρμόστηκαν όπου βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές, για τον εντοπισμό των παραγόντων διαφοροποίησης.

Η παλινδρόμηση (Regression Test) προσαρμόζει τη σχέση μεταξύ δύο μεταβλητών έτσι ώστε η μια να προβλέπεται από την άλλη. Υπονοεί σχέση αιτίου αποτελέσματος ή έστω ότι η μια από τις μεταβλητές είναι απόκριση της άλλης. Η απλή γραμμική παλινδρόμηση, εφαρμόστηκε μεταξύ των συγκεντρώσεων των μετάλλων (εξαρτημένη μεταβλητή) και της ανεξάρτητης μεταβλητής του ολικού μήκους. Και στην παλινδρόμηση, σε κάθε ανάλυση το επίπεδο σημαντικότητας, η p-value ορίστηκε μικρότερη από 0,05 σε όριο εμπιστοσύνης 95%. Η θετική συσχέτιση ορίζεται από την οξεία γωνία που σχηματίζεται με τον άξονα x.

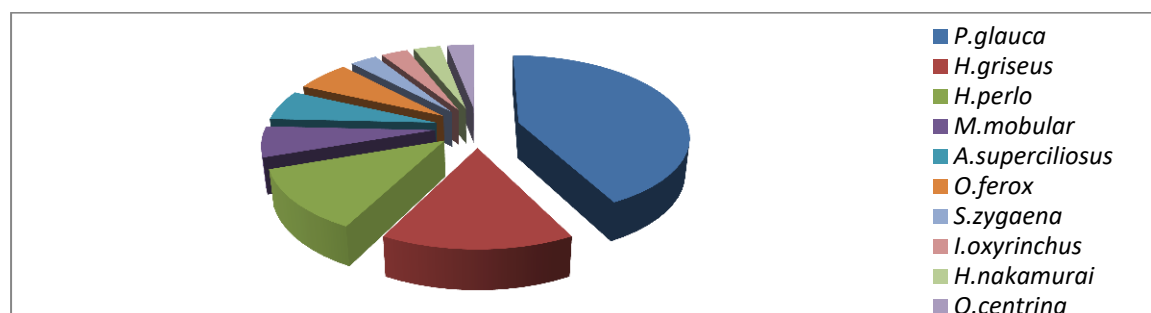
Οι ακολουθίες των μετάλλων στους ιστούς του κάθε είδους, πραγματοποιήθηκαν με λογαρίθμηση ($\log_{10}$) των γεωμετρικών μέσων (GEOMEAN) των συγκεντρώσεων τους. Επιλέχθηκε ο γεωμετρικός μέσος για να μην επηρεαστεί το αποτέλεσμα από μια μεγάλη τιμή (Average), διότι οι τιμές των συγκεντρώσεων έχουν διαφορετικό εύρος τιμών για κάθε μέταλλο. Για μια τιμή γίνεται μόνο λογαρίθμηση. Η εξίσωση που χρησιμοποιήθηκε για τη GEOMEAN είναι:

$$\left(\prod_{i=1}^n x_i \right)^{\frac{1}{n}} = \sqrt[n]{x_1 x_2 \cdots x_n}$$

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

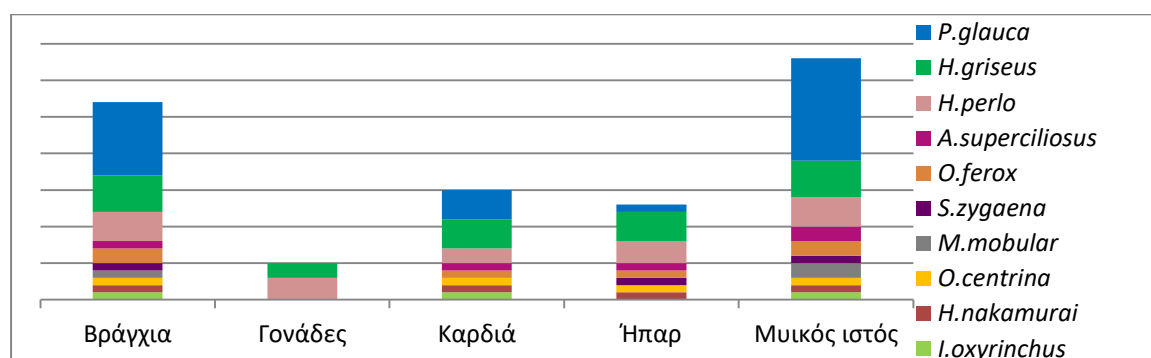
3.1. Περιγραφή του δείγματος των Χονδριχθών που συμμετείχε στις χημικές αναλύσεις

Το ποσοστό συμμετοχής των δειγμάτων στις αναλύσεις συγκεντρώσεων μετάλλων, ανά είδος είναι: *P.glauca* με 42,4%, *H.griseus* με 15,1% και *H.perlo* με 12,1% (Διάγ.3.1).



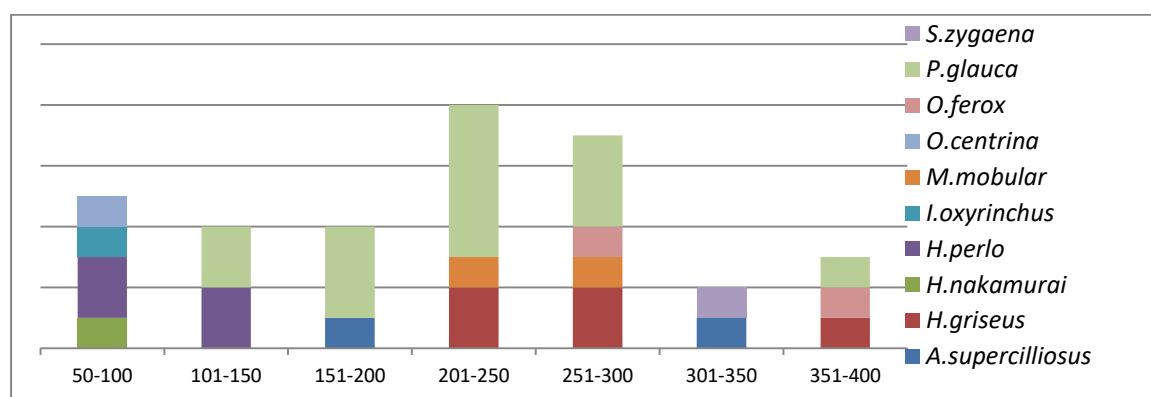
Διάγρ.3.1: Ποσοστιαία συμμετοχή του κάθε είδους στις χημικές αναλύσεις

Η συμμετοχή των δειγμάτων ανά ιστό είναι: μυϊκός ιστός με ποσοστό 35,5%, βράγχια με 29,0%, καρδιά με 16,1%, ήπαρ με 14,0% και γονάδες με 5,4% (Διάγ.3.2).



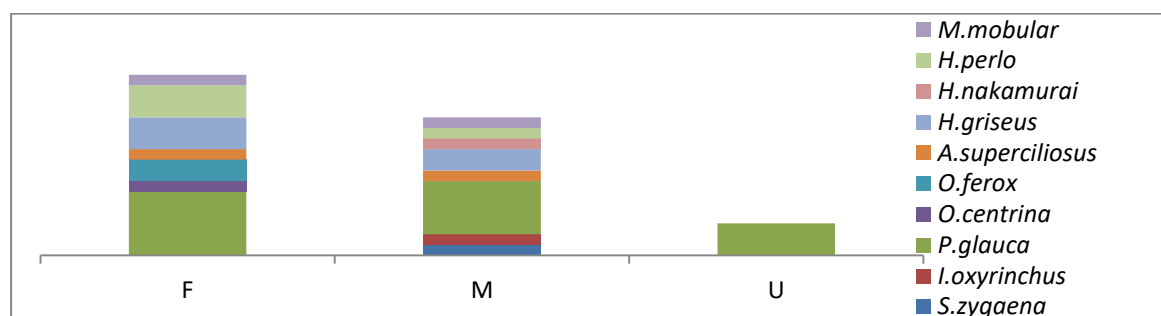
Διάγρ.3.2: Ποσοστιαία συμμετοχή των ειδών ανά ιστό στις χημικές αναλύσεις

Ανά κατηγορία μεγέθους 50-200, 201-300, 301-400 (cm), συμμετείχαν αντίστοιχα σε ποσοστά 39,4%, 45,5% και 15,1% (Διάγ.3.3).



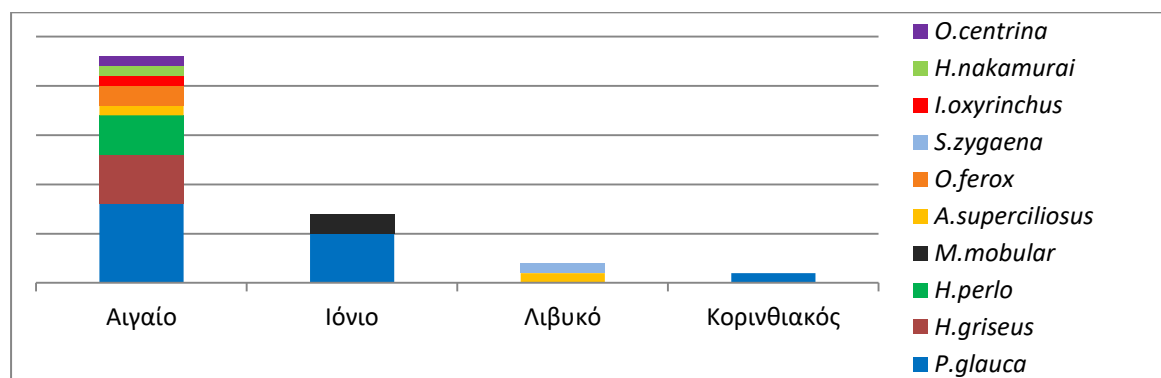
Διαγρ.3.3: Ποσοστιαία συμμετοχή των ειδών, ανά κατηγορία μεγέθους (cm), στις χημικές αναλύσεις

Ανά φύλο τα θηλυκά συμμετείχαν σε ποσοστό 51,5%, ενώ τα αρσενικά ήταν λιγότερα σε ποσοστό 39,4% (Διάγρ.3.4). Σε ποσοστό 9,1% δεν μπορούσε να αναγνωρισθεί το φύλο, διότι το κοιλιακό πτερύγιο είχε αφαιρεθεί πριν την παραλαβή του, μαζί με τα όργανά του.



Διάγρ.3.4: Ποσοστιαία συμμετοχή των ειδών, ανά φύλο, στις χημικές αναλύσεις (F:female, M:male, U:unsexed)

Τα δείγματα προέρχονται από τον ευρύτερο θαλάσσιο ελληνικό χώρο , Ιόνιο 21,12 %, Αιγαίο 69,7 %, Λιβυκό 6,1 % και Κορινθιακό 3,0 %. Το 35% των ατόμων που αλιεύτηκαν στην ευρύτερη περιοχή του Αιγαίου, προήλθαν από την βόρεια και νότια θαλάσσια περιοχή της Κρήτης (Διάγρ.3.5).



Διάγρ.3.5: Ποσοστιαία συμμετοχή των ειδών, ανά περιοχή, στις χημικές αναλύσεις

Τα πελαγικά-ωκεάνια είδη είναι τα *I.oxyrinchus*, *P.glauca*, *M.mobular*, σε ποσοστό 51,5%, τα ημιπελαγικά είναι τα *H.griseus*, *O.ferox*, *A.superciliosus*, *S.zygaena* (Camhi et al., 2009) σε ποσοστό 30,3% και τα βενθοπελαγικά είναι τα *O.centrina*, *H.perlo*, *H.nakamurai* (Ragonese et al., 2013), σε ποσοστό 18,2%.

Στον Πίν.3.3, παρουσιάζονται οι μέσες τιμές, οι τυπικές αποκλίσεις και το εύρος των τιμών των μεγεθών των Χονδριχθύων που χρησιμοποιήθηκαν στις αναλύσεις των επιπέδων των συγκεντρώσεων των μετάλλων στους ιστούς τους. Παράλληλα δίνονται ανά φύλο και είδος, τα μεγέθη ωριμότητας και τα μέγιστα μεγέθη με τα οποία έχουν βρεθεί παγκοσμίως, σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία.

Πίν.3.1: Μετρήσεις (cm) μεγέθους των ειδών των Χονδριχθύνων ανά φύλο, που χρησιμοποιήθηκαν για τις αναλύσεις μετάλλων στους ιστούς τους. Δίνονται η μέση τιμή, η τυπική απόκλιση και το εύρος, για κάθε είδος και φύλο, τα μεγέθη των μορφολογικών μετρήσεων της δειγματοληψίας σε σχέση με την βιβλιογραφία (μέγεθος ωρίμανσης και μέγιστο μέγεθος).

Είδος	Μέγεθος (cm) Average±SD Range (min-max)			Μέγεθος ωρίμανσης (cm)		Μέγιστο μέγεθος (cm)			Αναφορές
	M	U	F	M	F	M	U	F	
<i>A. supercilius</i>	171		321	270-300	332-355		461		Amorim et al., 2009; Compagno,2001
<i>H. griseus</i> (2M,3F)	247±13 238-256		98±72 247-380	315	420		482		Compagno,1984 Cook and Compagno,2005
<i>H.nakamurai</i>	72			142-178	123-157		180		Ebert et al., 2009
<i>H. perlo</i> (1M,3F)	66,5		106±6 100-111	75-85	90-105	137		140	Paul and Fowler, 2003 Compagno, 1984
<i>I.oxyrinchus</i>	97			203-215	275-293	296		400	Cailliet et al., 2009; Compagno, 2001
<i>O. centrina</i>			58	60	66		150		Bradaï et al., 2007; Serena, 2005
<i>S. zygaena</i>	326			250-260	265		370-400		Casper et al., 2005; Compagno, 1984
<i>P.glauca</i> (5M,3U,6F)	176±44 129-219	260±36 240-300	264±75 172-390	182-218	183-221		380-400		Muus and Nielsen , 1999; Stevens, 2009
<i>O. ferox</i> (2F)			331±65 285-377	200-250	300-350	334		450	McMillan et al., 2011 Graham et al., 2016
<i>M. mobular</i>	285WD		203WD				520WD		Canese et al., 2011; McEachran and Séret ,1990

(M: male, F: Female, U: unsexed, WD: Width Disc,)

3.2. Έλεγχος αξιοπιστίας μετρήσεων και διασφάλιση ποιότητας

Οι δοκιμασίες ελέγχου ποιότητας περιλαμβάνουν τη χρήση τυφλών αντιδραστηρίων και την ανάλυση των προτύπων υλικών αναφοράς (CRM, Certified Reference Materials). Το πρότυπο υλικό αναφοράς, IAEA-436, ήταν φιλέτο τόννου, το οποίο μετά από βαθιά κατάψυξη, λυοφιλοποιήθηκε, κονιορτοποιήθηκε και ομογενοποιήθηκε από την εταιρεία IAEA (nucleus.iaea.org).

Για κάθε παρτίδα δειγμάτων αναλύθηκαν ένα τυφλό δείγμα αντιδραστηρίων και ένα δείγμα προτύπου υλικού αναφοράς για τον έλεγχο σφάλματος. Οι μέσες ανακτήσεις για το πρότυπο υλικό αναφοράς κυμάνθηκαν μεταξύ 101,3% για τον Hg και μεταξύ 94,5 και 109,0% % για τα υπόλοιπα μέταλλα. Αναλυτικά τα αποτελέσματα εμφανίζονται στον Πίν.3.2. Για τον έλεγχο αξιοπιστίας χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση: % Recovery = CRM (value) x 100 / CRM (certified) (Idera et al., 2015), όπου επιτεύχθηκε η βελτιστοποίηση της ακρίβειας της μεθόδου.

Η ακρίβεια της μεθόδου είναι μια στατιστική μέτρηση διόρθωσης όπου περιλαμβάνει στοιχεία τυχαίου λάθους. Μια μέτρηση είναι ακριβής όταν η τιμή μιας μέτρησης δεν διαφέρει πέρα των ορίων αποδοχής από την πραγματική τιμή ή από γνωστή συγκέντρωση (CRM). Ιδανικά οι ανακτήσεις θα έπρεπε να είναι στο 100% αλλά και σε ένα εύρος **80-120%** θεωρούνται αποδεκτές (Veiga and Baker, 2004).

Πίν.3.2: Αποτελέσματα CRM και έλεγχος της αξιοπιστίας της ανάλυσης των μετάλλων μέσω της ανάκτησης (Recovery%).

	CRM (value)	CRM (certified) IAEA-436	Recovery (R%)
Hg	4,25±0,10	4,19±0,36	101,3±2,4
Al	3,11±0,26	3,06±0,42	101,9±8,6
V	0,014±0,001	0,014±0,020	98,8±5,8
Cr	0,211±0,008	0,194±0,058	109,0±4,1
Mn	0,249±0,034*10 ⁻¹⁵	0,238±0,042	106,7±7,5
Fe	84,4±5,0	89,3±4,2	94,5±5,6
Co	0,043±0,001	0,042±0,006	101,3±1,6
Ni	0,004±0,071	0,069±0,041	102,8±6,5
Cu	1,74±0,04	1,73±0,19	100,5±2,1
Zn	19,6±1,7	19,0±1,3	103,3±8,9
As	2,01±0,13	1,98±0,17	101,8±6,7
Cd	0,053±0,003*10 ⁻¹	0,052±0,007	101,2±0,5
Cs	0,174±0,006	0,176±0,013	98,8±3,6
Pb	0,067±0,001	0,068±0,057	99,1±2,2

3.3. Περιεκτικότητα των ιστών σε υγρασία

Η συλλογή των ιστών καρδιάς, ήπατος και γονάδων, δεν ήταν εφικτή για όλα τα άτομα, διότι κατά την παραλαβή τους είχαν αφαιρεθεί. Σύμφωνα λοιπόν με τα διαθέσιμα δείγματα, (Πίν.3.3), φαίνεται πως σε κάθε είδος υπάρχει διαφορετική τάση αύξησης του ποσοστού της υγρασίας ανά ιστό, εντούτοις η γενικευμένη τάση που ακολουθείται είναι: ήπαρ<μυϊκός ιστός<βράγχια<γονάδες<καρδιά.

Πίν.3.3: Περιεκτικότητα υγρασίας % των ιστών ανά είδος. Δίνονται αναλυτικά η μέση τιμή (Average), η τυπική απόκλιση (SD) και το εύρος τιμών (Range) που κυμάνθηκε το ποσοστό υγρασίας.

Είδος\Ιστοί	Average±SD Range				
	Βράγχια	Γονάδες	Καρδιά	Ήπαρ	Μυϊκός Ιστός
<i>I.oxyrinchus</i>	69,9		76,3		73
<i>H.nakamurai</i>	80,5		66,2	59,2	77,9
<i>O.centrina</i>	79,9		66,2	30,2	79
<i>S.zygaena</i>	73,7			73,6	73,8
<i>M.mobular</i>	77,6				74,22±0,02 74,21-74,24
<i>A.superciliosus</i>	77,5		95,2	34,3	72,2±5,6 68,2-76,1
<i>O.ferox</i>	79,0±0,9 78,4-79,6		79,9	50,4	74,0±5,4 70,2-77,9
<i>H.perlo</i>	72,5±7,0	73,4±11,3	76,5±2,3	43,4±5,8	55,8±17,3
	67,7-82,6	60,6-81,7	74,9-78,2	39,7-50,1	40,3-77,4
<i>H.griseus</i>	79,9±2,7	82,3±0,7	75,3±2,0	41,8±25,9	72,8±4,8
	76,5-82,9	81,8-82,8	72,9-77,7	23,6-79,3	65,4-78,2
<i>P.glauca</i>	78,1±5,8		79,8±1,2	45,5	78,8±3,9
	67,7-84,8		78,2-80,8		70,8-85,5

3.4. Συγκεντρώσεις των μετάλλων στους ιστούς ανά είδος

***Prionace glauca* (Linnaeus, 1758):** Είναι μεγάλα ωκεάνια πελαγικά είδη, ζωοτόκα, με λεκιθικό πλακούντα. Είναι αδηφάγα αρπακτικά ζώα και τρέφονται με οστεϊχθύες, μικρούς χονδριχθύες, θηλαστικά, πτηνά, κεφαλόποδα, ασπόνδυλα, γαστερόποδα, δίθυρα, ακόμα και σκουπίδια. Εμφανίζονται σε τροπικές και εύκρατες θάλασσες και χαρακτηρίζονται από την κόκκινη λίστα της IUCN σχεδόν απειλούμενα (NT), (Εικ.3.1), (Comragno, 1999; 1984).



Εικ.3.1: *Prionace glauca*

Πίν.3.4: Συγκεντρώσεις μετάλλων ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) ανά ιστό, για το σύνολο των ατόμων του είδους *P. glauca*

Μέταλλα	Μυϊκός Ιστός N=14, TL=129-390			Βράγχια N=10 ,TL=130-181			Καρδιά N=4 ,TL=130-219			Ήπαρ N=1, TL=390	
	AV	STD	Range min-max	AV	STD	Range min-max	AV	STD	Range min-max		
Απαραίτητα	V	0,0024	0,0006	0,0013-0,0039	0,0031	0,0011	0,0018-0,0048	0,0021	0,0004	0,0016-0,0026	0,0090
	Cr	0,210	0,288	0,008-1,018	0,111	0,062	0,028-0,224	0,099	0,133	<i>b.d.l.</i> -0,280	0,464
	Mn	0,091	0,060	0,034-0,238	0,410	0,221	0,237-0,888	0,184	0,021	0,154-0,198	0,343
	Fe	6,3	3,8	1,9-14,6	34,0	18,7	12,1-75,4	22,3	2,3	20,5-25,6	126,1
	Co	0,014	0,007	0,006-0,033	0,048	0,025	0,023-0,112	0,013	0,003	0,009-0,017	0,051
	Ni	0,118	0,140	0,016-0,522	0,111	0,112	0,022-0,410	0,078	0,095	0,018-0,219	<i>b.d.l.</i>
	Cu	1,55	3,49	0,05-13,56	0,76	0,74	0,16-2,76	1,73	0,66	0,97-2,54	3,33
	Zn	8,1	3,0	4,3-15,7	9,6	3,4	6,6-18,0	13,0	1,2	11,9-14,6	8,7
	As	16,85	6,99	8,62-31,53	7,93	3,10	2,74-12,21	6,27	2,10	3,66-8,67	49,22
Μη απαραίτητα	Hg	3,20	2,35	0,39-8,67	1,52	1,64	0,10-5,78	1,29	0,70	0,82-2,32	4,88
	Al	1,62	2,43	0,31-9,68	0,71	0,29	0,26-1,21	0,57	0,33	0,32-1,06	2,79
	Cd	0,007	0,003	0,004-0,013	0,088	0,053	0,027-0,179	0,040	0,013	0,021-0,051	0,234
	Cs	0,020	0,008	0,010-0,032	0,017	0,006	0,010-0,028	0,017	0,002	0,015-0,019	0,056
	Pb	0,220	0,483	0,013-1,723	0,961	2,936	0,008-9,316	0,015	0,016	0,005-0,039	0,020

(*u.d.l.*: κάτω από τα όρια ανίχνευσης, *N*: αριθμός ατόμων, *TL*: ολικό μήκος, *AV*: Μέση τιμή, *STD*: τυπική απόκλιση, *Range*: εύρος τιμών)

***Hexanchus griseus* (Bonnaterre, 1788):** Διαβιούν σε κρύα έως εύκρατα ύδατα μέχρι τροπικά και μπορεί να βρεθούν τόσο σε μεγάλα βάθη όσο και κοντά στην επιφάνεια ή σε ρηχούς κόλπους. Είναι βραδυκίνητα, αλλά πολύ συχνά και ενεργοί, ισχυροί κολυμβητές. Η διατροφή τους αποτελείται από οστεϊχθύες, πτώματα μεγάλων θαλάσσιων οργανισμών, καρκινοειδή, κεφαλόποδα και θηλαστικά. Είναι ζωοτόκα, λεκιθοτροφικά. Χαρακτηρίζονται από την κόκκινη λίστα της IUCN σχεδόν απειλούμενα (NT), (Εικ.3.2), (Comragno, 1999; 1984).



Εικ.3.2: *Hexanchus griseus*

Πηγή: www.wdfw.wa.gov

Πίν.3.5: Συγκεντρώσεις μετάλλων ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) ανά ιστό, για το σύνολο των ατόμων του είδους *Hexanchus griseus*

Μέταλλα	Μυϊκός Ιστός	Βράγχια	Καρδιά	Ήπαρ	Γονάδες	
	N=5, TL=238-380	N=5, TL=238-247	N=4, TL=238-266	N=4, TL=238-266	N=2, TL=256-266	
	AV±STD Range (min-max)	AV±STD Range (min-max)	AV±STD Range (min-max)	AV±STD Range (min-max)	AV±STD Range (min-max)	
Απαραίτητα	V	0,0025±0,004 0,0013-0,0039	0,0024±0,0010 0,0010-0,0038	0,0028±0,0010 0,0016-0,0039	0,0087±0,0047 0,0028-0,0141	0,001312±0,000006 0,00131-0,00132
	Cr	0,206±0,129 0,041-0,400	0,105±0,162 <i>u.d.l.</i> -0,384	0,100±0,087 <i>u.d.l.</i> -0,183	0,361±0,303 <i>u.d.l.</i> -0,725	0,80±0,015 0,070-0,091
	Mn	0,075±0,010 0,060-0,086	0,301±0,195 <i>u.d.l.</i> -0,494	0,152±0,030 0,124-0,191	0,164±0,102 0,051-0,288	0,285±0,155 0,175-0,395
	Fe	10,5±3,3 5,2-12,8	16,3±9,5 17,9-23,7	42,2±7,9 33,3-50,8	79,7±49,3 13,4-120,1	11,4±1,1 10,6-12,2
	Co	0,006±0,001 0,005-0,007	0,014±0,011 <i>u.d.l.</i> -0,030	0,006±0,003 0,004-0,010	0,020±0,011 0,006-0,031	0,016±0,004 0,013-0,019
	Ni	0,060±0,045 <i>u.d.l.</i> -0,114	0,042±0,74 <i>b.d.l.</i> -0,173	0,025±0,030 <i>b.d.l.</i> -0,060	0,095±0,119 <i>b.d.l.</i> -0,248	0,026±0,036 <i>b.d.l.</i> -0,051
	Cu	0,43±0,29 0,04-0,69	0,26±0,26 <i>b.d.l.</i> -0,53	0,79±0,40 0,25-1,14	2,75±1,95 0,21-4,95	0,45±0,25 0,27-0,63
	Zn	5,9±2,3 4,0-9,8	6,2±4,0 <i>b.d.l.</i> -10,6	22,0±1,7 20,5-24,1	10,8±2,7 8,7-14,6	8,9±0,2 8,7-9,0
	As	28,66±20,80 13,08-59,63	6,59±4,99 0,05-13,42	9,52±4,74 4,75-13,92	4,09±1,84 1,67-6,16	16,68±0,90 19,04-20,32
Μη απαραίτητα	Hg	1,23±0,99 0,28-2,55	2,08±1,16 0,43-3,45	2,81±1,90 1,11-5,53	24,60±26,84 0,19-62,20	0,79±0,12 0,71-0,88
	Al	0,68±0,54 0,22-1,51	0,48±0,54 <i>u.d.l.</i> -1,36	2,03±1,78 0,53-4,31	3,78±5,24 0,54-11,58	0,33±0,07 0,28-0,38
	Cd	0,011±0,003 0,008-0,015	0,083±0,090 0,002-0,227	0,166±0,083 0,088-0,275	0,622±0,413 0,014-0,933	0,032±0,026 0,013-0,050
	Cs	0,048±0,024 0,025-0,086	0,022±0,008 0,011-0,033	0,041±0,010 0,028-0,051	0,065±0,024 0,031-0,085	0,035±0,003 0,033-0,037
	Pb	0,689±1,406 0,029-0,086	0,143±0,256 <i>b.d.l.</i> -0,597	0,030±0,011 0,017-0,043	0,702±1,307 0,013-2,662	0,071±0,080 0,014-0,127

(*u.d.l.*: κάτω από τα όρια ανίχνευσης, *N*:αριθμός ατόμων, *TL*: ολικό μήκος, *AV*:Μέση τιμή, *STD*:τυπική απόκλιση, *Range*:εύρος τιμών)

***Heptranchias perlo* (Bonnaterre,1788):** Είναι μεσαίου μεγέθους βενθοπελαγικά είδη, που διαβιούν σε κρύα έως εύκρατα ύδατα μέχρι τροπικά ύδατα και βρίσκονται σε μεγάλα βάθη. Η διατροφή τους αποτελείται από μικρούς οστειχθύες, κεφαλόποδα, καρκινοειδή. Είναι ζωτόκα.

Χαρακτηρίζονται από την κόκκινη λίστα της IUCN σχεδόν απειλούμενα (NT), (Εικ.3.3), (Compagno, 1999; 1984).



Εικ.3.3: *Heptranchias perlo*

Πίν.3.6: Συγκεντρώσεις μετάλλων ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) ανά ιστό, για το σύνολο των ατόμων του είδους *Heptranchias perlo*

Μέταλλα	Μυϊκός Ιστός	Βράγχια	Καρδιά	Ήπαρ	Γονάδες	
	N=4, TL=66,5-111	N=4 ,TL=66,5-111	N=2 ,TL=100-108	N=3, TL=100-111	N=3, TL=100-111	
	AV±STD	AV±STD	AV±STD	AV±STD	AV±STD	
	Range (min-max)	Range (min-max)	Range (min-max)	Range (min-max)	Range (min-max)	
Απαραίτητα	V	0,0042±0,0013 0,0023-0,0051	0,0083±0,0045 0,0032-0,0136	0,0028±0,0011 0,0020-0,0036	0,0107±0,0012 0,0098-0,0121	0,0022±0,0008 0,0015-0,0030
	Cr	0,063±0,064 b.d.l.-0,147	0,044±0,047 b.d.l.-0,108	0,183±0,025 0,166-0,200	1,642±0,889 0,948-2,644	0,082±0,124 u.d.l.-0,225
	Mn	0,233±0,062 0,144-0,286	1,441±1,096 0,735-3,053	0,189±0,133 0,095-0,283	0,553±0,305 0,309-0,894	0,371±0,158 0,218-0,533
	Fe	9,0±3,3 4,9-12,7	28,9±9,2 17,5-29,7	31,3±3,1 29,1-33,5	82,6±9,6 72,1-90,6	17,7±6,5 10,2-21,5
	Co	0,013±0,003 0,008-0,016	0,027±0,006 0,022-0,036	0,018±0,006 0,014-0,022	0,099±0,025 0,076-0,125	0,019±0,007 0,012-0,026
	Ni	0,084±0,149 b.d.l.-0,307	0,042±0,028 b.d.l.-0,058	0,012±0,016 b.d.l.-0,024	0,712±0,631 0,146-1,393	0,025±0,032 b.d.l.-0,062
	Cu	0,19±0,03 0,16-0,21	0,28±0,15 0,13-0,48	1,15±0,20 1,01-1,29	4,36±0,92 3,79-5,42	1,04±0,66 0,32-1,63
	Zn	6,2±2,7 3,1-9,5	7,6±2,8 3,6-10,1	11,6±3,1 9,4-13,8	17,7±2,3 15,2-19,5	9,4±1,5 8,2-11,2
	As	25,50±25,11 7,80-61,21	7,97±4,56 3,44-13,92	11,40±7,04 6,42-16,38	20,72±8,23 11,36-26,85	19,24±11,15 7,10-29,02
	Μη απαραίτητα	Hg	2,63±1,65 0,83-4,55	3,00±2,90 0,43-7,14	2,29±0,33 2,06-2,53	25,09±13,06 10,01-32,73
Al		1,92±0,65 1,30-2,60	5,55±3,39 0,73-8,32	0,57±0,47 0,23-0,90	2,03±0,93 1,36-3,08	0,54±0,28 0,23-0,73
Cd		0,029±0,010 0,015-0,035	0,060±0,023 0,032-0,087	0,078±0,045 0,046-0,110	1,597±0,65 0,847-1,979	0,038±0,019 0,019-0,057
Cs		0,031±0,014 0,015-0,044	0,020±0,005 0,012-0,024	0,024±0,004 0,021-0,026	0,060±0,009 0,051-0,069	0,023±0,003 0,020-0,026
Pb		0,050±0,015 0,035-0,071	0,139±0,187 0,032-0,420	0,031±0,014 0,021-0,041	0,078±0,066 0,012-0,144	0,146±0,216 0,007-0,394

(u.d.l.: κάτω από τα όρια ανίχνευσης, N: αριθμός ατόμων, TL: ολικό μήκος, AV: Μέση τιμή, STD: τυπική απόκλιση, Range: εύρος τιμών)

Mobula mobular (Bonnaterre, 1788) : Είναι μεγάλα είδη ενδημικά της Μεσογείου, βρίσκονται στην επιπελαγική ζώνη και δεινοί κολυμβητές. Είναι ζωτόκα χωρίς πλακούντα και τρέφονται με πλαγκτονικά ζώα (καρκινοειδή και μαλάκια) και μικρούς ιχθύες. Χαρακτηρίζονται από την κόκκινη λίστα της IUCN απειλούμενα (EN), (Εικ.3.4), (Carpenter and Niem, 1999).



Εικ.3.4: *Mobula mobular*

Πίν.3.7: Συγκεντρώσεις μετάλλων ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) ανά ιστό, για το σύνολο των ατόμων του είδους *Mobula mobular*

Μέταλλα		Μυϊκός Ιστός N=2, WD=203-285			Βράγχια N=1, WD=203
		AV	STD	Range (min-max)	
Απαραίτητα	V	0,0400	0,0530	0,0025-0,0400	0,0020
	Cr	0,505	0,580	0,095-0,915	0,026
	Mn	1,943	2,536	0,150-3,736	0,240
	Fe	136,4	102,7	63,8-209,0	30,3
	Co	0,049	0,051	0,013-0,085	0,012
	Ni	0,406	0,467	0,076-0,736	0,336
	Cu	2,71	1,25	1,83-3,59	3,45
	Zn	57,4	72,4	6,2-108,5	8,8
Μη απαραίτητα	As	123,59	167,21	5,35-241,82	6,71
	Hg	0,62	0,74	0,10-1,14	0,13
	Al	23,44	31,86	0,91-45,97	0,41
	Cd	0,052	0,069	0,004-0,101	0,005
	Cs	0,229	0,284	0,028-0,430	0,022
	Pb	0,459	0,247	0,284-0,634	0,023

(μ.δ.Ι: κάτω από τα όρια ανίχνευσης, N:αριθμός ατόμων, WD: πλάτος δίσκου, AV:Μέση τιμή, STD:τυπική απόκλιση, Range:εύρος τιμών)

***Alopias superciliosus* (Lowe,1841):** Εμφανίζονται ευρέως σε όλο τον κόσμο σε τροπικά μέχρι εύκρατα ύδατα. Είναι μεγάλοι, ενεργοί και δεινοί κολυμβητές και διαβιούν σε παράλιες ως επιβενθικές οικοθέσεις. Το ουραίο πτερύγιο χρησιμοποιείται ως θηρευτικό όπλο. Τρέφεται με πελαγικούς και βενθικούς ιχθύες και κεφαλόποδα. Είναι ζωοτόκα χωρίς πλακούντα. Χαρακτηρίζονται από την κόκκινη λίστα της IUCN τρωτά (VU), (Εικ.3.5), (Compragno, 1999; 1984).



Εικ.3.5: *Alopias superciliosus*

Πίν.3.8: Συγκεντρώσεις μετάλλων ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) ανά ιστό, για το σύνολο των ατόμων του είδους *Alopias superciliosus*

Μέταλλα		Μυϊκός Ιστός N=2, TL=171-321			Βράγχια N=1, TL=321	Καρδιά N=1, TL=321	Ήπαρ N=1, TL=321
		AV	STD	Range (min-max)			
Απαραίτητα	V	0,003	0,001	0,0022-0,0035	0,0026	0,0005	0,0053
	Cr	<i>u.d.l.</i>		<i>u.d.l.</i>	<i>u.d.l.</i>	0,009	0,246
	Mn	0,086	0,038	0,059-0,112	0,110	0,032	0,618
	Fe	5,133	0,167	5,0-5,3	47,5	2,1	100,5
	Co	0,006	0,003	0,004-0,008	0,006	0,001	0,016
	Ni	0,024	0,020	0,010-0,038	<i>u.d.l.</i>	0,003	0,099
	Cu	0,198	0,029	0,18-0,22	0,25	0,11	3,89
	Zn	7,841	2,720	5,9-9,8	7,3	1,3	43,5
	As	4,621	0,585	4,21-5,03	6,96	0,54	11,90
Μη απαραίτητα	Hg	0,328	0,199	0,19-0,47	0,03	<i>u.d.l.</i>	0,30
	Al	1,254	0,075	1,20-1,31	0,54	0,12	1,36
	Cd	0,006	0,003	0,004-0,008	0,0153	0,001	0,035
	Cs	0,073	0,051	0,037-0,109	0,032	0,007	0,152
	Pb	0,023	0,005	0,019-0,026	0,015	0,006	0,035

(*u.d.l.*: κάτω από τα όρια ανίχνευσης, *N*:αριθμός ατόμων, *TL*: ολικό μήκος, *AV*:Μέση τιμή, *STD*:τυπική απόκλιση, *Range*:εύρος τιμών)

***Odontaspis ferox* (Risso, 1810):** Είναι αργοί αλλά ενεργοί παράλιοι, επιβενθικοί και ωκεάνιοι κολυμβητές που διαβιεί σε τροπικά και εύκρατα ύδατα. Τρέφεται με οστεϊχθύες, καρκινοειδή και κεφαλόποδα. Είναι ζωτόκα χωρίς πλακούντα. Χαρακτηρίζονται από την κόκκινη λίστα της IUCN τρωτά (VU), (Εικ.3.6), (Compagno, 1999; 1984).



Εικ.3.6: *Odontaspis ferox*

Πίν.3.9: Συγκεντρώσεις μετάλλων ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) ανά ιστό, για το σύνολο των ατόμων του είδους *Odontaspis ferox*

Μέταλλα		Μυϊκός Ιστός N=2, TL=285-377			Βράγχια N=2, TL=285-377			Καρδιά N=1, TL=377	Ήπαρ N=1, TL=285
		AV	STD	Range min-max	AV	STD	Range min-max		
Απαραίτητα	V	0,0028	0,0005	0,0024-0,0031	0,0373	0,0484	0,0031-0,0715	0,0020	0,0059
	Cr	0,132	0,137	0,035-0,229	0,139	0,197	<i>b.d.l.</i> -0,278	<i>b.d.l.</i>	0,055
	Mn	0,145	0,087	0,083-0,206	5,458	5,721	1,412-9,503	0,127	0,194
	Fe	6,9	0,5	6,6-7,3	112,2	108,0	35,8-188,6	40,1	23,7
	Co	0,006	0,002	0,005-0,007	0,071	0,047	0,037-0,104	0,007	0,012
	Ni	0,030	0,043	<i>b.d.l.</i> -0,061	0,224	0,316	<i>b.d.l.</i> -0,447	<i>b.l.d.</i>	0,038
	Cu	0,16	0,03	0,13-0,18	0,43	0,12	0,35-0,52	0,88	0,57
	Zn	4,8	0,5	4,5-5,2	6,2	0,1	6,2-6,3	15,2	5,6
	As	20,6	5,7	16,63-24,66	10,6	7,9	4,96-16,18	14,08	8,44
Μη απαραίτητα	Hg	12,80	3,51	10,32-15,28	4,18	3,56	1,67-6,70	1,44	6,04
	Al	0,90	0,02	0,88-0,92	28,84	40,14	0,46-57,22	0,49	4,69
	Cd	0,007	0,005	0,003-0,010	0,044	0,025	0,027-0,062	0,011	0,158
	Cs	0,037	0,004	0,034-0,040	0,029	0,007	0,024-0,034	0,044	0,029
	Pb	0,067	0,020	0,053-0,081	0,515	0,413	0,223-0,807	0,046	0,087

(*u.d.l.*: κάτω από τα όρια ανίχνευσης, *N*:αριθμός ατόμων, *TL*: ολικό μήκος, *AV*:Μέση τιμή, *STD*:τυπική απόκλιση, *Range*:εύρος τιμών)

***Sphyrna zygaena* (Linnaeus, 1758):** Είναι πολύ ενεργοί κολυμβητές από την επιφάνεια ως το βυθό και εμφανίζονται σε τροπικά και εύκρατα ύδατα. Μερικά είδη εμφανίζονται σε κοπάδι. Το μοναδικό σχήμα της κεφαλής της οικογένειας αυτής, αυξάνει την αισθητήρια ικανότητά τους. Η διατροφή τους αποτελείται από οστεϊχθύες, ελασμοβράγχια, βατοειδή, κεφαλόποδα, μαλακόστρακα. Είναι ζωτόκα με πλακούντα. Χαρακτηρίζονται από την κόκκινη λίστα της IUCN τρωτά (VU), (Εικ.3.7), (Compragno, 1999; 1984).



Εικ.3.7: *Sphyrna zygaena*

Πίν.3.10: Συγκεντρώσεις μετάλλων ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) ανά ιστό, για το σύνολο των ατόμων του είδους *S. zygaena*

Μέταλλα	Μυϊκός Ιστός N=1, TL=326	Βράγχια N=1, TL=326	Ήπαρ N=1, TL=326
Απαραίτητα	V	0,0031	0,0037
	Cr	0,235	<i>u.d.l.</i>
	Mn	0,069	0,097
	Fe	10,4	120,9
	Co	0,009	0,066
	Ni	0,064	<i>u.d.l.</i>
	Cu	0,53	0,41
	Zn	10,2	8,83
Μη απαραίτητα	As	1,58	6,73
	Hg	9,13	11,25
	Al	0,81	0,46
	Cd	0,022	0,173
	Cs	0,044	0,035
	Pb	0,061	0,063

(*u.d.l.*: κάτω από τα όρια ανίχνευσης, *N*:αριθμός ατόμων, *TL*: ολικό μήκος, *AV*:Μέση τιμή, *STD*:τυπική απόκλιση, *Range*:εύρος τιμών)

***Isurus oxyrinchus* (Rafinesque, 1810):** Είναι γρήγοροι μεγαλόσωμοι, επιτελαγικοί κολυμβητές, κοσμοπολίτικοι και εμφανίζονται σε υποτροπικά ύδατα. Έχουν ένα τροποποιημένο κυκλοφορικό σύστημα με το οποίο αποκτούν τεράστια μυϊκή δύναμη και να ενεργοί σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η αναπαραγωγή τους είναι ωζωτοκά, χωρίς πλακούντα. Η διατροφή τους αποτελείται από μεγάλη ποικιλία οστεϊχθύων, άλλων καρχαριών, σελαχιών, από χίμαιρες, θαλασσοπούλια, ερπετά, θηλαστικά, κεφαλόποδα, βενθικά καρκινοειδή, μαλάκια και περιστασιακά σπονδυλωτά από τη χέρσο. Χαρακτηρίζονται από την κόκκινη λίστα της IUCN τρωτά (VU), (Εικ.3.8), (Cailliet and Ebert, 2014; Cortés, 1999).



Εικ.3.8: *Isurus oxyrinchus*

Πίν.3.11: Συγκεντρώσεις μετάλλων ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) ανά ιστό, για το σύνολο των ατόμων του είδους *I. oxyrinchus*

Μέταλλα		Μυϊκός Ιστός N=1, TL=97	Βράγχια N=1, TL=97	Καρδιά N=1, TL=97
Απαραίτητα	V	0,0024	0,0034	0,0026
	Cr	0,030	0,475	0,162
	Mn	0,078	0,343	0,191
	Fe	4,8	57,2	30,1
	Co	0,008	0,015	0,010
	Ni	0,015	0,142	0,341
	Cu	1,06	1,35	4,61
	Zn	7,0	13,4	19,1
	As	8,31	7,95	7,51
Μη απαραίτητα	Hg	1,36	0,64	0,48
	Al	1,12	1,12	0,75
	Cd	0,006	0,007	0,006
	Cs	0,049	0,060	0,049
	Pb	0,035	0,031	0,041

(u.d.l: κάτω από τα όρια ανίχνευσης, N: αριθμός ατόμων, TL: ολικό μήκος, AV: Μέση τιμή, STD: τυπική απόκλιση, Range: εύρος τιμών)

***Oxynotus centrina* (Linnaeus, 1758):** Διαβιούν σε μεγάλα βάθη, είναι είδη κοσμοπολίτικα, με σπάνιες εμφανίσεις στην ανατολική Μεσόγειο, βραδυκίνητα και βασίζονται στις κοιλότητες του σώματός τους και στα πολύ μεγάλα ελαιώδη ήπατά τους, προκειμένου να επιτύχουν ουδέτερη πλευστότητα χωρίς επιπλέον κίνηση για ανύψωση. Η διατροφή τους περιλαμβάνει πολύχαιτους, σιπούνκουλα, εχινόδερμα και ιχθύες. Είναι ωζωτοκά χωρίς πλακούντα. Χαρακτηρίζονται από την κόκκινη λίστα της IUCN τρωτά (VU), (Εικ.3.10), (Compagno, 1984).



Εικ.3.10 : *Oxynotus centrina*

Πίν.3.12: Συγκεντρώσεις μετάλλων ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) ανά ιστό, για το σύνολο των ατόμων του είδους *O. centrina*

Μέταλλα		Μυϊκός Ιστός N=1, TL=58	Βράγχια N=1, TL=58	Καρδιά N=1, TL=58	Ήπαρ N=1, TL=58
Απαραίτητα	V	0,0021	0,0029	0,0046	0,0097
	Cr	0,080	0,118	0,330	0,832
	Mn	0,097	1,404	0,190	0,179
	Fe	3,0	5,2	33,0	22,1
	Co	0,009	0,012	0,012	0,024
	Ni	0,072	0,110	0,081	0,400
	Cu	0,32	0,66	0,50	0,48
	Zn	6,5	8,6	9,9	8,4
	As	2,85	2,62	4,29	9,85
Μη απαραίτητα	Hg	0,24	0,16	1,93	0,01
	Al	1,04	0,94	1,86	2,90
	Cd	0,003	0,005	0,006	0,020
	Cs	0,017	0,018	0,025	0,044
	Pb	0,024	0,017	0,035	0,057

(u.d.l: κάτω από τα όρια ανίχνευσης, N:αριθμός ατόμων, TL: ολικό μήκος, AV:Μέση τιμή, STD:τυπική απόκλιση, Range:εύρος τιμών)

***Hexanchus nakamurai* (Teng, 1962):** Είναι βενθικά είδη των ζεστών τροπικών και εύκρατων υδάτων με σπάνιες εμφανίσεις στη Μεσόγειο. Είναι ωζωτοκά. Διατρέφονται με οστεϊχθύες και καρκινοειδή. Χαρακτηρίζονται από την κόκκινη λίστα της IUCN ως ανεπαρκή δεδομένα (DD), (Εικ.3.9), (Barnett et al., 2012; Compagno, 1984).



Εικ.3.9: *Hexanchus nakamurai*

Πίν.3.13: Συγκεντρώσεις μετάλλων ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) ανά ιστό, για το σύνολο των ατόμων του είδους *H. nakamurai*

Μέταλλα		Μυϊκός Ιστός N=1, TL=72	Βράγχια N=1, TL=72	Καρδιά N=1, TL=72	Ήπαρ N=1, TL=72
Απαραίτητα	V	0,0015	0,0034	0,0038	0,0037
	Cr	0,038	0,097	0,272	0,085
	Mn	0,083	1,614	0,378	0,273
	Fe	2,8	10,6	48,1	11,4
	Co	0,008	0,023	0,040	0,015
	Ni	0,030	0,090	0,126	0,027
	Cu	0,34	0,52	1,32	0,82
	Zn	3,2	12,3	24,7	5,1
	As	9,03	3,96	4,40	2,96
Μη απαραίτητα	Hg	0,69	1,53	2,02	1,60
	Al	0,24	0,75	0,49	0,22
	Cd	0,003	0,007	0,008	0,009
	Cs	0,017	0,024	0,043	0,033
	Pb	0,017	0,104	0,025	0,034

(u.d.l: κάτω από τα όρια ανίχνευσης, N:αριθμός ατόμων, TL: ολικό μήκος, AV:Μέση τιμή, STD:τυπική απόκλιση, Range:εύρος τιμών)

3.5. Διαδοχή των συγκεντρώσεων των μετάλλων στους ιστούς

Κάθε είδος έχει διαφορετική διαδοχή των μετάλλων στους ιστούς του, αλλά γενικά παρατηρούνται ομοιότητες, (Πίν.3.14). Ο σίδηρος παρουσιάζει τις υψηλότερες τιμές σχεδόν σε όλα τα είδη και ιστούς ενώ το βανάδιο σε όλους τους ιστούς σχεδόν σε όλα τα είδη, έχει τα χαμηλότερα επίπεδα.

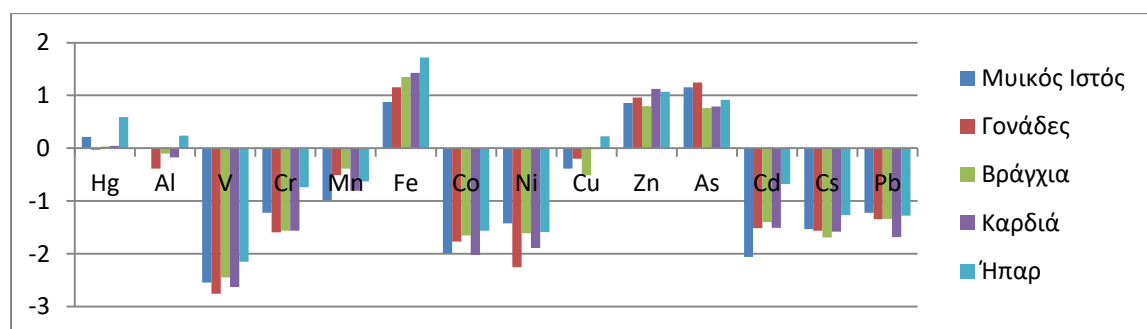
Πίν.3.14: Διαδοχή της μέσης συγκέντρωσης των μετάλλων από τη μεγαλύτερη προς τη μικρότερη, στους ιστούς των ειδών των Χονδριχθύν που πραγματοποιήθηκαν οι αναλύσεις

Είδος	Ιστός	Ακολουθία Μετάλλων
<i>I. oxyrinchus</i>	Μυϊκός	As>Zn>Fe>Hg>Al>Cu>Mn>Cs>Pb>Ni>Cr>Co>Cd>V
	Βράγχια	Fe>Zn>As>Cu>Al>Hg>Cr>Mn>Ni>Cs>Pb>Co>Cd>V
	Καρδιά	Fe>Zn>As>Cu>Al>Hg>Ni>Mn>Cr>Cs>Pb>Co>Cd>V
<i>O. centrina</i>	Μυϊκός	Zn>Fe>As>Al>Cu>Hg>Mn>Cr>Ni>Pb>Cs>Co>Cd>V
	Βράγχια	Zn>Fe>As>Mn>Al>Cu>Hg>Cr>Ni>Cs>Pb>Co>Cd>V
	Καρδιά	Fe>Zn>As>Hg>Al>Cu>Cr>Mn>Ni>Pb>Cs>Co>Cd>V
	Ήπαρ	Fe>As>Zn>Al>Cr>Cu>Ni>Mn>Pb>Cs>Co>Cd>V>Hg
<i>H. nakamurai</i>	Μυϊκός	As>Zn>Fe>Hg>Cu>Al>Mn>Cr>Ni>Pb>Cs>Co>Cd>V
	Βράγχια	Zn>Fe>As>Mn>Hg>Al>Cu>Pb>Cr>Ni>Cs>Co>Cd>V
	Καρδιά	Fe>Zn>As>Hg>Cu>Al>Mn>Cr>Ni>Cs>Co>Pb>Cd>V
	Ήπαρ	Fe>Zn>As>Hg>Cu>Mn>Al>Cr>Pb>Cs>Ni>Co>Cd>V
<i>M. mobular</i>	Μυϊκός	Fe>As>Zn>Al>Cu>Mn>Pb>Hg>Cr>Ni>Cs>Co>Cd>V
	Βράγχια	Fe>Zn>As>Cu>Al>Ni>Mn>Hg>Cr>Pb>Cs>Co>Cd>V
<i>S. zygaena</i>	Μυϊκός	Fe>Zn>Hg>As>Al>Cu>Cr>Mn>Ni>Pb>Cs>Cd>Co>V
	Βράγχια	Fe>Hg>Zn>As>Al>Cu>Cd>Mn>Co>Pb>Cs>V>Ni>Cr
	Ήπαρ	Fe>Hg>Zn>As>Al>Cu>Cd>Mn>Cs>Pb>Co>Cr>V>Ni
<i>O. ferox</i>	Μυϊκός	As>Hg>Fe>Zn>Al>Cu>Mn>Cr>Pb>Cs>Co>Cd>Ni>V
	Βράγχια	Fe>As>Zn>Al>Mn>Hg>Pb>Cu>Co>Cd>Cs>V>Ni>Cr
	Καρδιά	Fe>Zn>As>Hg>Cu>Al>Mn>Pb>Cs>Cd>Co>V>Ni>Cr
	Ήπαρ	Fe>As>Hg>Zn>Al>Cu>Mn>Cd>Pb>Cr>Ni>Cs>Co>V
<i>A. superciliosus</i>	Μυϊκός	Zn>Fe>As>Al>Hg>Cu>Mn>Cs>Pb>Ni>Cd>Co>V>Cr
	Βράγχια	Fe>Zn>As>Al>Cu>Mn>Cs>Hg>Cd>Pb>Co>V>Ni>Cr
	Καρδιά	Fe>Zn>As>Al>Cu>Mn>Cr>Cs>Pb>Hg>Ni>Cd>Co>V
	Ήπαρ	Fe>Zn>As>Cu>Al>Mn>Hg>Cr>Cs>Ni>Cd>Pb>Co>V
<i>H. perlo</i>	Μυϊκός	As>Fe>Zn>Hg>Al>Mn>Cu>Pb>Cs>Cd>Cr>Co>Ni>V
	Βράγχια	Fe>Zn>As>Al>Hg>Mn>Cu>Pb>Cd>Co>Cs>Ni>Cr>V
	Καρδιά	Fe>Zn>As>Hg>Cu>Al>Cr>Mn>Cd>Pb>Cs>Co>Ni>V
	Ήπαρ	Fe>Hg>As>Zn>Cu>Al>Cr>Cd>Ni>Mn>Co>Pb>Cs>V
	Γονάδες	As>Fe>Zn>Hg>Cu>Al>Mn>Cr>Pb>Cs>Cd>Co>Ni>V
<i>H. griseus</i>	Μυϊκός	As>Fe>Zn>Hg>Al>Cu>Cr>Pb>Mn>Cs>Ni>Cd>Co>V
	Βράγχια	Fe>As>Hg>Zn>Al>Mn>Cd>Cu>Cs>Pb>Cr>Ni>Co>V
	Καρδιά	Fe>Zn>As>Hg>Al>Cu>Mn>Cd>Cs>Pb>Cr>Co>Ni>V
	Ήπαρ	Fe>Zn>Hg>As>Al>Cu>Cd>Mn>Pb>Cr>Cs>Co>Ni>V
	Γονάδες	As>Fe>Zn>Hg>Cu>Al>Mn>Pb>Cd>Cs>Co>Cr>Ni>V
<i>P. glauca</i>	Μυϊκός	As>Zn>Fe>Hg>Al>Cu>Cr>Mn>Ni>Pb>Cs>Co>Cd>V
	Βράγχια	Fe>Zn>As>Hg>Al>Cu>Mn>Cr>Ni>Cd>Pb>Co>Cs>V
	Καρδιά	Fe>Zn>As>Cu>Hg>Al>Mn>Ni>Cd>Cs>Co>Pb>Cr>V
	Ήπαρ	Fe>As>Zn>Hg>Cu>Al>Cr>Mn>Cd>Cs>Co>Pb>V>Ni

Τα υψηλότερα επίπεδα τα έχουν ο σίδηρος, ψευδάργυρος, αρσενικό, υδράργυρος, αργίλιο και χαλκός. Τα υπόλοιπα μέταλλα, βρίσκονται σε χαμηλότερα επίπεδα. Η γενική διαδοχή των μετάλλων ανά ιστό σε όλα τα είδη, ακολουθεί την τάση του Πιν.3.15.

Πίν.3.15: Διαδοχή της μέσης συγκέντρωσης των μετάλλων από τη μεγαλύτερη προς τη μικρότερη, στους ιστούς των Χονδριχθύων που πραγματοποιήθηκαν οι αναλύσεις

Ιστός	Ακολουθία Μετάλλων
Μυϊκός	As>Fe>Zn>Hg>Al>Cu> Mn>Cr>Pb>Ni>Cs>Co>Cd>V
Βράγχια	Fe>Zn>As>Hg>Al>Mn>Cu>Pb>Cd>Cr>Ni>Co>Cs>V
Καρδιά	Fe>Zn>As>Hg>Cu>Al>Mn>Cd>Cr> Cs>Pb>Ni>Co>V
Ήπαρ	Fe>Zn>As>Hg>Al>Cu>Mn>Cd>Cr>Cs>Pb>Co>Ni>V
Γονάδες	As>Fe>Zn>Hg>Cu>Al>Mn>Pb>Cd>Cs>Cr>Co>Ni>V



Διάγρ.3.6: Ιστογράφημα των γεωμετρικών μέσων συγκεντρώσεων (log) όλων των μετάλλων ανά ιστό, σε $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Σύμφωνα με το Διάγρ.3.6, η γενική ακολουθία των συγκεντρώσεων των 14 μετάλλων στους Χονδριχθύες, διαμορφώνεται ως εξής : **Fe>As>Zn>Hg>Al>Cu>Mn>Cr>Pb>Cd>Cs>Ni>Co>V**

Η κατανομή των μετάλλων σε κάθε ιστό, ήταν διαφορετική για κάθε είδος, (Πίν.3.17). Γενικά, φαίνεται πως το ήπαρ συγκεντρώνει υψηλά επίπεδα συγκεντρώσεων απαραίτητων και μη, μετάλλων, συγκριτικά με άλλους ιστούς (Πίν.3.16).

Πίν.3.16: Διαδοχή της συγκέντρωσης των μετάλλων στους ιστούς του κάθε είδους Χονδριχθύων που συμμετείχαν στις αναλύσεις, από τη μεγαλύτερη ως τη μικρότερη μέση συγκέντρωση

Απαραίτητα	V	L>B>M>H>G
	Cr	L>M>H>B>G
	Mn	B>G>L>H>M
	Fe	L>H>B>G>M
	Co	L>B>G>M>H
	Ni	M>L>B>H>G
	Cu	L>H>G>M>B
	Zn	H>L>G>M>B
	As	G>M>L>H>B
Μη απαραίτητα	Hg	L>M>H>B>G
	Al	L>M>B>K>G
	Cd	L>B>H>G>M
	Cs	L>M>G>H>B
	Pb	M>L>B>G>H

(B:Βράγχια, G:Γονάδες, H:Καρδιά, L:Ήπαρ, M:Μυϊκός Ιστός)

Πίν.3.17: Διαδοχή της συγκέντρωσης των μετάλλων στους ιστούς του κάθε είδους που συμμετείχαν στις αναλύσεις, από τη μεγαλύτερη προς τη μικρότερη μέση συγκέντρωση

		<i>A.superciliosus</i>	<i>H.griseus</i>	<i>H.nakamurai</i>	<i>H.perlo</i>	<i>I.oxyrinchus</i>	<i>M.mobular</i>	<i>O.centrina</i>	<i>O.ferox</i>	<i>P.glauca</i>	<i>S.zygaena</i>
Απαραίτητα	V	L>M>B>H	L>H>M>B>G	H>L>B>M	L>B>M>H>G	B>H>M	M>B	L>H>B>M	B>L>M>H	L>B>M>H	B>M>L
	Cr	L>H>M>B	M>L>H>G>B	H>B>L>M	L>H>M>B>G	B>H>M	M>B	L>H>B>M	M>L>B>H	L>B>M>H	M>L>B
	Mn	L>B>M>H	G>H>L>B>M	B>H>L>M	B>L>G>M>H	B>H>M	M>B	B>H>L>M	B>L>M>H	B>L>H>M	B>L>M
	Fe	L>B>M>H	L>H>G>M>B	H>L>B>M	L>H>B>G>M	B>H>M	M>B	H>L>B>M	B>H>L>M	L>B>H>M	B>L>M
	Co	L>M>B>H	G>L>H>M>B	H>B>L>M	L>B>H>G>M	B>H>M	M>B	L>H>B>M	B>L>H>M	L>B>H>M	B>L>M
	Ni	L>M>H>B	M>L>G>B>H	H>B>M>L	L>B>M>G>H	H>B>M	B>M	L>B>H>M	L>B>M>H	B>M>H>L	M>L>B
	Cu	L>B>M>H	L>G>H>M>B	H>L>B>M	L>H>G>B>M	H>B>M	B>M	B>L>H>M	H>L>B>M	L>H>B>M	M>L>B
	Zn	L>M>B>H	H>L>G>M>B	H>B>L>M	L>H>G>B>M	H>B>M	M>B	H>B>L>M	H>B>L>M	H>B>L>M	L>M>B
	As	L>B>M>H	M>G>H>L>B	M>H>B>L	G>L>M>H>B	M>B>H	M>B	L>H>M>B	M>H>B>L	L>M>B>H	B>L>M
Μη απαραίτητα	Hg	M>L>B>H	L>H>B>G>M	H>L>B>M	L>H>M>B>G	M>B>H	M>B	H>M>B>L	M>L>B>H	L>M>H>B	L>B>M
	Al	L>M>B>H	L>H>M>G>B	B>H>M>L	B>L>M>H>G	M>B>H	M>B	L>H>M>B	B>L>M>H	L>M>B>H	L>M>B
	Cd	L>B>M>H	L>H>B>G>M	L>H>B>M	L>H>B>M>G	B>H>M	M>B	L>H>B>M	L>B>H>M	L>B>H>M	L>B>M
	Cs	L>M>B>H	L>M>H>G>B	H>L>B>M	L>G>M>H>G	B>H>M	M>B	L>H>B>M	H>M>L>B	L>M>H>B	M>B>L
	Pb	L>M>B>H	M>L>G>H>B	B>L>H>M	B>L>M>G>H	H>M>B	M>B	L>H>M>B	B>L>M>H	M>B>L>H	B>M>L

(B:Βράγχια, G:Γονάδες, H:Καρδιά, L:Ήπαρ, M:Μυϊκός Ιστός)

3.6. Σύγκριση συγκεντρώσεων των μετάλλων μεταξύ των ειδών

Η απεικόνιση της στατιστικά σημαντικής διαφοροποίησης των συγκεντρώσεων των μετάλλων με παράγοντα διαφοροποίησης το είδος, πραγματοποιήθηκε με Box-and-whisker plots (ή θηκογράμματα). Το κεντρικό διάστημα των θηκογραμμάτων, δίνει το 50% των παρατηρήσεων. Η θέση της διαμέσου δίνει μια εικόνα της κατανομής της εξαρτημένης μεταβλητής (μέταλλα). Οι εξωτερικές τιμές μπορεί να οδηγήσουν στην αναζήτηση τυχόν έκτροπων τιμών, χωρίς να είναι κατ'ανάγκη πάντα, έκτροπες.

Τα Multiple Range Tests καθορίζουν ποιοι μέσοι είναι στατιστικά σημαντικοί και σε σχέση με ποιούς.

Μυϊκός Ιστός: Στον μυϊκό ιστό, υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση για τις συγκεντρώσεις των εξής μετάλλων: Hg, V, Mn, Fe, Co, Cd, Cs (Διαγ.3.7-3.13). Οι συγκεντρώσεις αυτών των μετάλλων επηρεάζονται από τα διαφορετικά είδη (Πίν.3.18). Δεν υπάρχει διαφοροποίηση για τις συγκεντρώσεις των μετάλλων Al, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Pb. Η *M.mobular* φέρει τις υψηλότερες τιμές Mn, Fe, Co, Cd, Cs στον μυϊκό ιστό συγκριτικά με τα υπόλοιπα είδη, ο *H.perlo* του V, ενώ οι *O.ferox* τις υψηλότερες του Hg.

Πίν.3.18: Αποτελέσματα ANOVA: οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στον μυϊκό ιστό, που είχαν στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των ειδών.

Διάγραμμα	Μέταλλο	p-value	Multiple Range Test
3.7	Hg	0,0000	<i>O.ferox</i> , <i>S.zygaena</i>
3.8	V	0,0453	<i>M.mobular</i>
3.9	Mn	0,0358	<i>M.mobular</i>
3.10	Fe	0,0000	<i>M.mobular</i>
3.11	Co	0,0439	<i>M.mobular</i>
3.12	Cd	0,0347	<i>M.mobular</i> , <i>H.perlo</i>
3.13	Cs	0,0455	<i>M.mobular</i>

Βράγχια: Στους ιστούς των βραγχίων, υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση για τις συγκεντρώσεις των εξής μετάλλων: Hg, Mn, Fe, Cu, Cs (Διάγ.3.14-3.18). Οι συγκεντρώσεις αυτών των μετάλλων επηρεάζονται από τα διαφορετικά είδη (Πίν.3.19). Δεν υπάρχει διαφοροποίηση για τις συγκεντρώσεις των μετάλλων Al, V, Cr, Co, Ni, Zn, As, Cd, Pb. Ο *O.ferox*, φέρει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις στα μέταλλα Mn, Fe η *S.zygaena* στον Hg, η *M.mobular* στο Cu, ενώ ο *I.oxyrinchus* στο Cs.

Πίν.3.19:Αποτελέσματα ANOVA: οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στα βράγχια, που είχαν στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των ειδών.

Διάγραμμα	Μέταλλο	p-value	Multiple Range Test
3.13	Hg	0,0195	<i>S.zygaena</i>
3.14	Mn	0,0471	<i>O.ferox</i>
3.15	Fe	0,0312	<i>O.ferox</i> , <i>S.zygaena</i>
3.16	Cu	0,0108	<i>M.mobular</i>
3.17	Cs	0,0019	<i>A.superciliosus</i> , <i>I.oxyrinchus</i> , <i>P.glauca</i> <i>O.ferox</i> , <i>S.zygaena</i> .

Καρδιά: Στον ιστό της καρδιάς, υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση για τις συγκεντρώσεις των εξής μετάλλων: Fe, Co, Cu, Zn, Cs (Διαγ.3.19-3.23). Οι συγκεντρώσεις αυτών των μετάλλων επηρεάζονται από τα διαφορετικά είδη (Πίν.3.20). Δεν υπάρχει διαφοροποίηση για τις συγκεντρώσεις των μετάλλων Hg, Al, V, Cr, Mn, Ni, As, Cd, Pb. Ο *H.griseus* φέρει τις υψηλότερες τιμές για τα μέταλλα Fe, Cs, ο *H.nakamurai* για Co, Zn, ενώ ο *I.oxyrinchus* για Cu.

Πίν.3.20:Αποτελέσματα ANOVA: οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στην καρδιά, που είχαν στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των ειδών.

Διάγραμμα	Μέταλλο	p-value	Multiple Range Test
3.19	Fe	0,0040	<i>A.superciliosus</i> , <i>H.nakamurai</i> , <i>H.perlo</i> , <i>P.glauca</i> , <i>H.griseus</i>
3.20	Co	0,0016	<i>A.superciliosus</i> , <i>H.nakamurai</i> , <i>P.glauca</i> , <i>I.oxyrinchus</i> , <i>O.centrina</i> , <i>O.ferox</i> , <i>H.griseus</i>
3.21	Cu	0,0065	<i>I.oxyrinchus</i> , <i>P.glauca</i>
3.22	Zn	0,0002	<i>H.griseus</i> , <i>H.nakamurai</i> , <i>H.perlo</i> , <i>O.centrina</i> , <i>O.ferox</i> , <i>I.oxyrinchus</i> , <i>A.superciliosus</i> , <i>P.glauca</i>
3.23	Cs	0,0051	<i>A.superciliosus</i> , <i>H.perlo</i> , <i>P.glauca</i> , <i>I.oxyrinchus</i> , <i>O.ferox</i> , <i>H.griseus</i> , <i>H.nakamurai</i>

Ήπαρ: Στο ήπαρ, υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση για τις εξής συγκεντρώσεις των μετάλλων: Co, Zn, As (Διάγ.3.24-3.26), ενώ δεν υπάρχει διαφοροποίηση για τις συγκεντρώσεις των μετάλλων: Hg, Al, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Cd, Cs, Pb. Ο *H.perlo*, φέρει τις υψηλότερες τιμές στο Co, ο *A.superciliosus* στον Zn, ενώ ο *P.glauca* στο As.

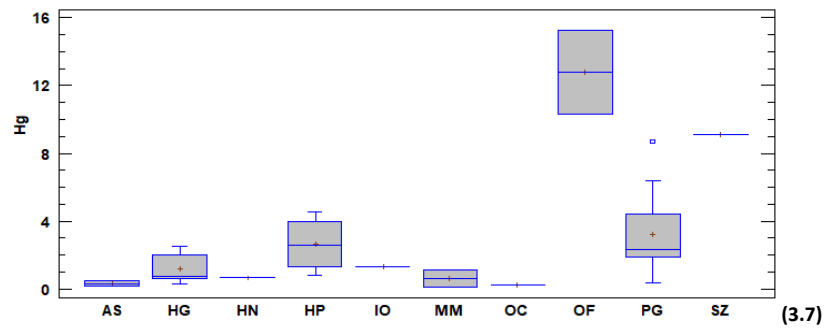
Πίν.3.21:Αποτελέσματα ANOVA: οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στο ήπαρ, που είχαν στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των ειδών.

Διάγραμμα	Μέταλλο	p-value	Multiple Range Test
3.24	Co	0,0256	<i>H.perlo</i>
3.25	Zn	0,0012	<i>A.superciliosus</i> , <i>H.perlo</i>
3.26	As	0,0113	<i>P.glauca</i> , <i>H.perlo</i>

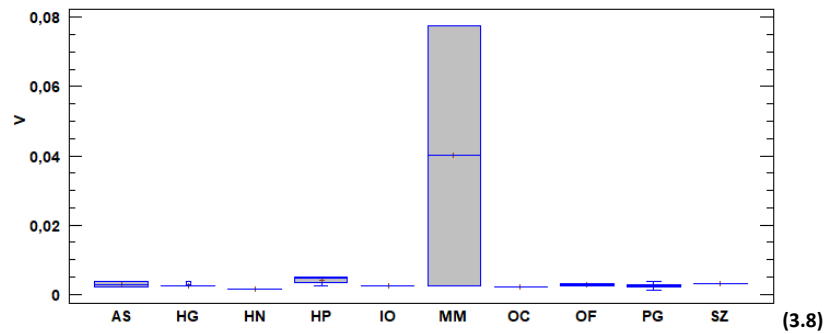
Γονάδες: Από την στατιστική ανάλυση μεταξύ των ειδών που φέραν ιστό από γονάδες (*H.griseus*, *H.perlo*) προέκυψε πως μόνο στην περίπτωση του Cs ($p=0,0150$), τα είδη διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους όπου οι συγκεντρώσεις στον *H.griseus*, είναι υψηλότερες από του *H.perlo*. Τα υπόλοιπα μέταλλα Hg, Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb δεν παρουσιάζουν διαφοροποίηση ανάλογα με το είδος.

Στα ακόλουθα θηκογράμματα στον άξονα γ, βρίσκεται η συγκέντρωση του μετάλλου και στον άξονα χ, τα είδη: **AS=A.superciliosus**, **HG=H.griseus**, **HN=H.nakamurai**, **HP=H.perlo**, **IO=I.oxyrinchus**, **MM=M.mobular**, **OC=O.centrina**, **OF=O.ferox**, **PG=P.glauca**, **SZ=S.zygaena**.

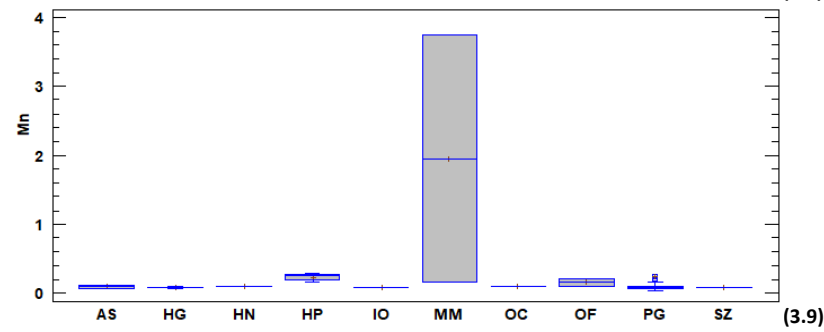
Μυϊκός Ιστός



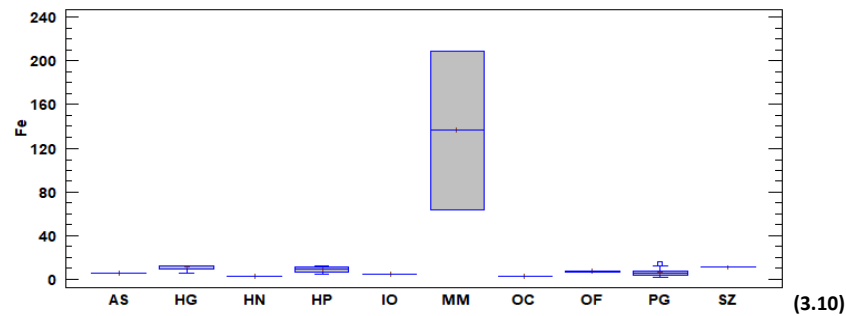
(3.7)



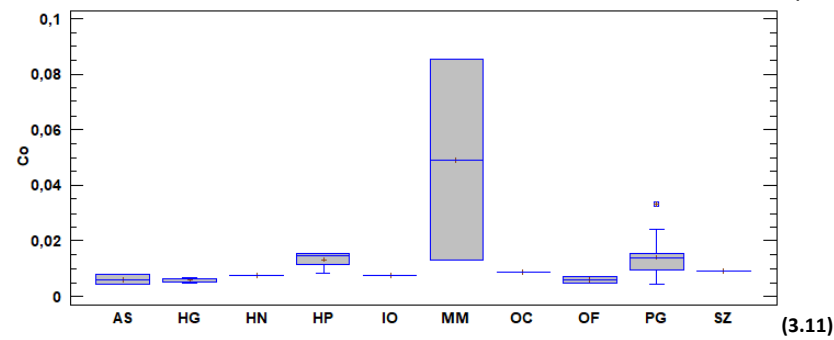
(3.8)



(3.9)

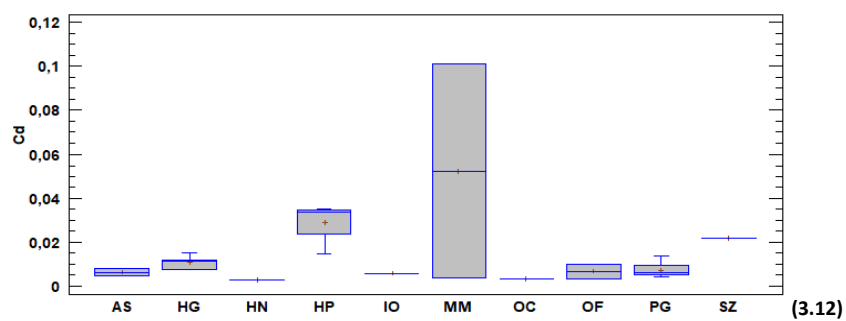


(3.10)

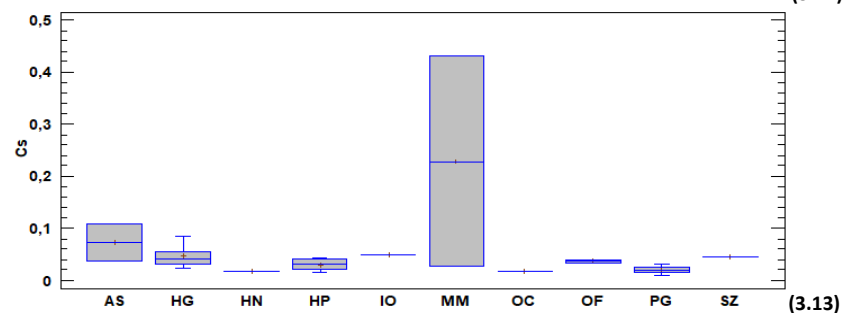


(3.11)

Διάγρ.3.7-3.11: (Box and whisker plots) Συγκεντρώσεις των μετάλλων Hg,V,Mn, Fe,Co ανά είδος, στον μυϊκό ιστό.



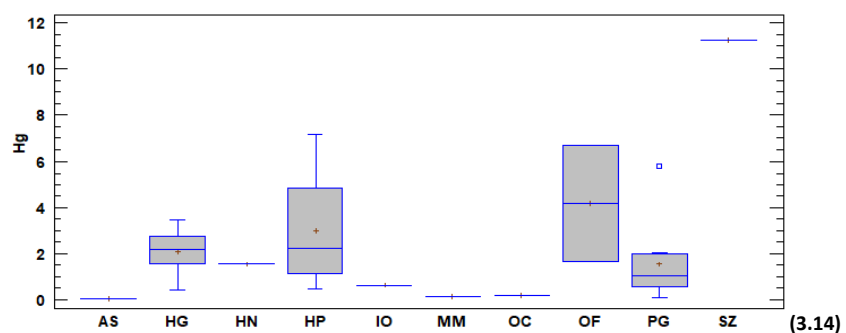
(3.12)



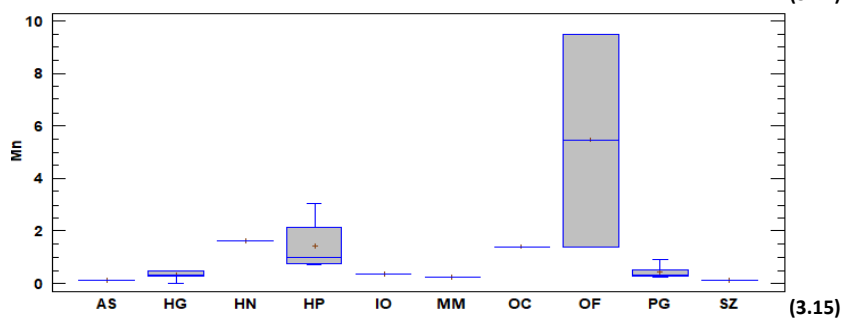
(3.13)

Διάγρ.3.12-3.13: (Box and whisker plots) Συγκεντρώσεις των μετάλλων Cd, Cs ανά είδος, στον μυϊκό ιστό.

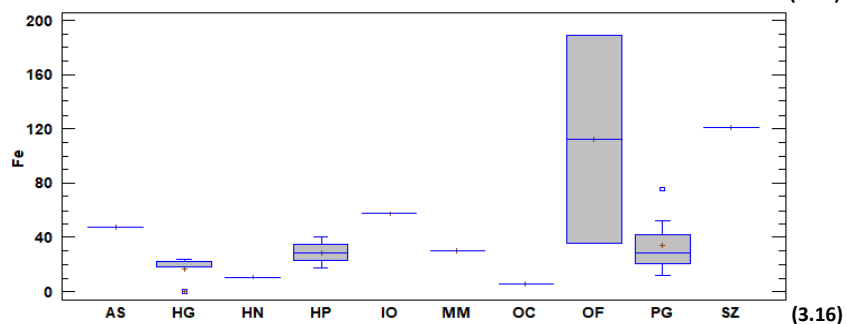
Βράγχια:



(3.14)

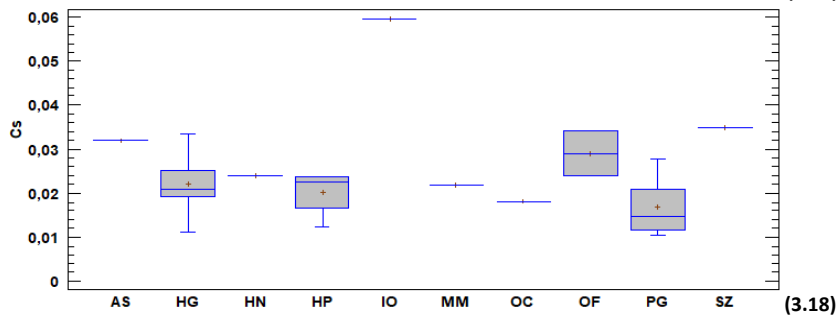
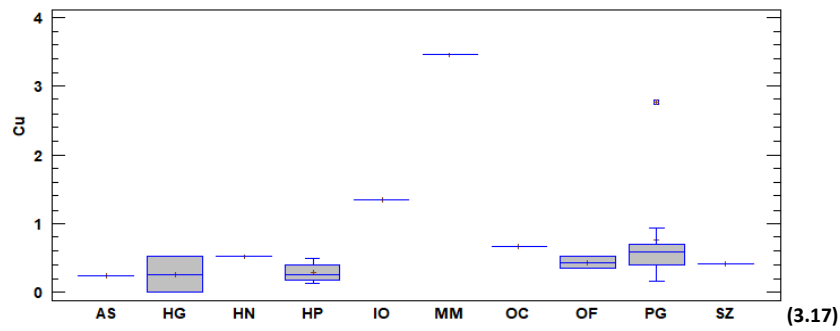


(3.15)



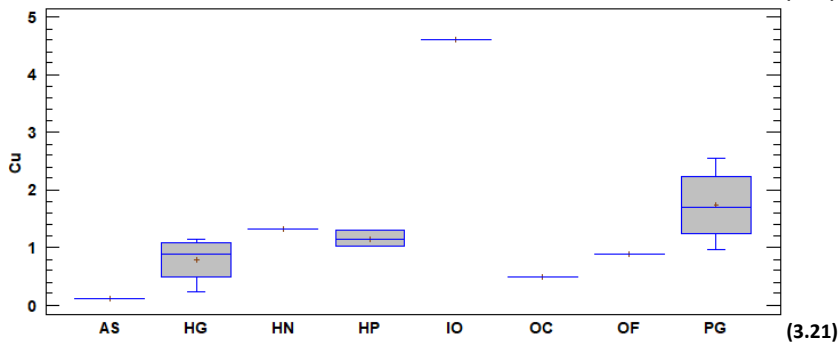
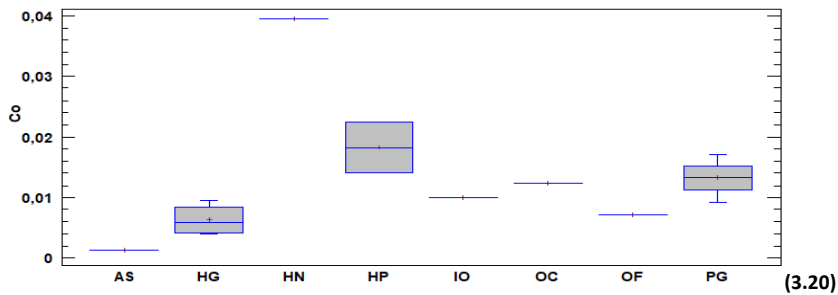
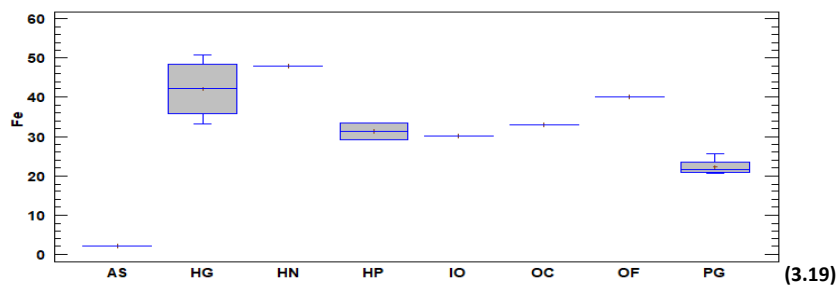
(3.16)

Διάγρ.3.14-3.16: (Box and whisker plots) Συγκεντρώσεις των μετάλλων Hg, Mn, Fe ανά είδος, στον μυϊκό ιστό.

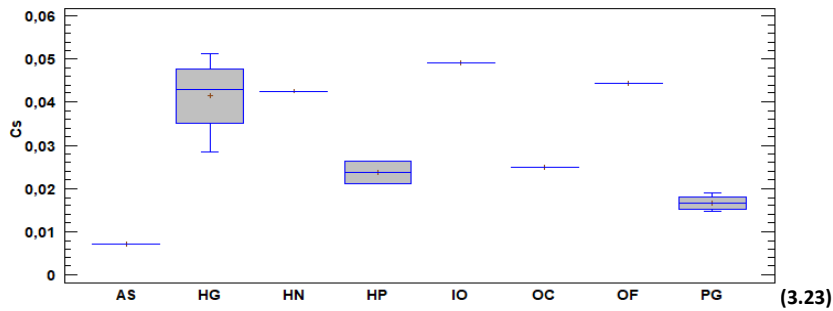
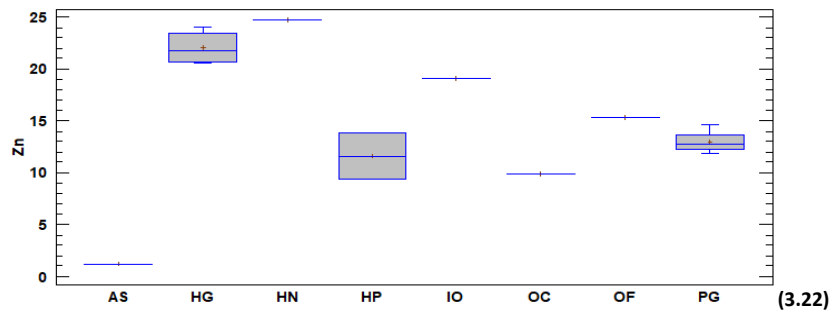


Διάγρ.3.17-3.18: (Box and whisker plots) Συγκεντρώσεις μετάλλων Cu, Cs ανά είδος, στον ιστό των βραγχίων.

Καρδιά:

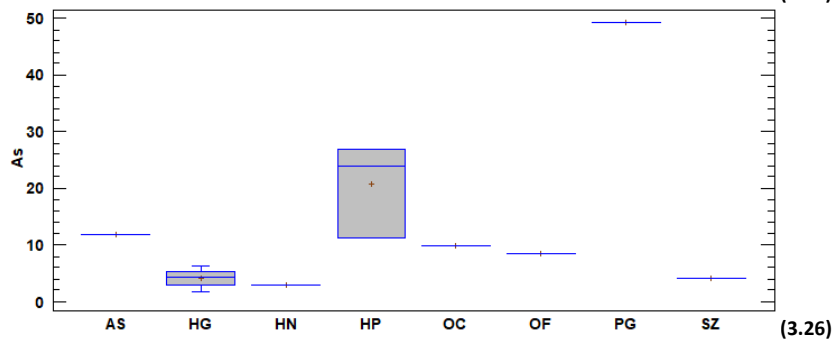
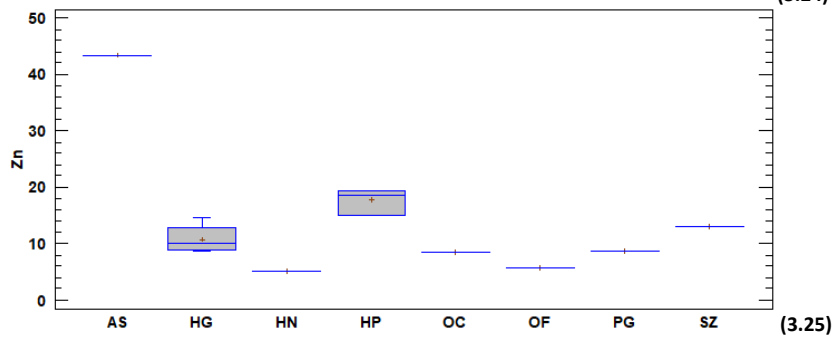
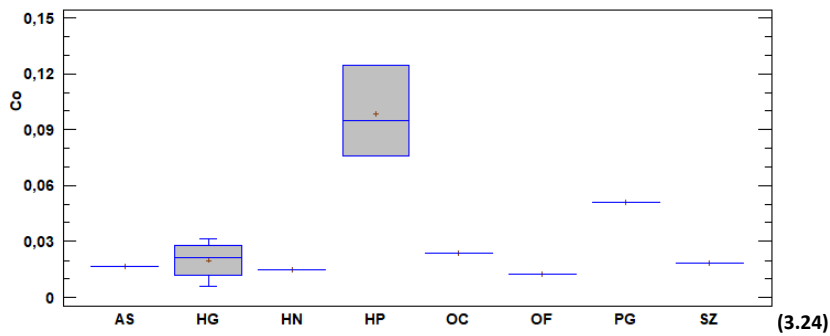


Διάγρ.3.19-3.21: (Box and whisker plots) Συγκεντρώσεις των μετάλλων Fe, Co, Cu ανά είδος, στον ιστό της καρδιάς.



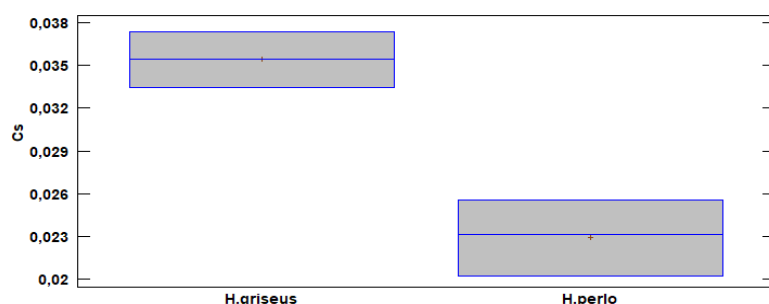
Διάγρ.3.22-3.23: (Box and whisker plots) Συγκεντρώσεις των μετάλλων Zn, Cs ανά είδος, στον ιστό της καρδιάς.

Ήπαρ



Διάγρ.3.24-3.26: (Box and whisker plots) Συγκεντρώσεις μετάλλων Co, Zn, As ανά είδος, στον ιστό του ήπατος

Γονάδες:



Διάγρ. 3.27: (Box and whisker plots) Συγκεντρώσεις μετάλλων Cs ανά είδος, στις γονάδες

3.7. Σύγκριση συγκεντρώσεων των μετάλλων μεταξύ των ιστών

Οι αναλύσεις ANOVA πραγματοποιήθηκαν μόνο στα είδη *P.glauca*, *H.griseus*, *H.perlo*, εξαιτίας του μικρού αριθμού των ατόμων για κάθε ένα από τα υπόλοιπα είδη, προκειμένου να διαπιστωθεί αν οι συγκεντρώσεις των μετάλλων επηρεάζονται από τους διαφορετικούς ιστούς.

***P.glauca*:** Στους ιστούς του, υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση για τις εξής συγκεντρώσεις των μετάλλων: V, Mn, Fe, Co, As, Cd, Cs (Διάγ.3.28-3.34). Δεν υπάρχει διαφοροποίηση για τις συγκεντρώσεις των μετάλλων Hg, Al, Cr, Ni, Cu, Zn, Pb. Το V έχει την υψηλότερη τιμή στο ήπαρ, το Mn στα βράγχια, ο Fe στο ήπαρ, το Co στα βράγχια, το As στο ήπαρ, το Cd στα βράγχια και το Cs στο ήπαρ.

Πίν.3.22:Αποτελέσματα ANOVA: οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στο είδος *P.glauca*, που είχαν στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των ιστών.

Διάγραμμα	Μέταλλο	p-value	Παράγοντας διαφοροποίησης
3.28	V	0,0000	Ήπαρ
3.29	Mn	0,0001	Βράγχια
3.30	Fe	0,0000	Ήπαρ
3.31	Co	0,0001	Ήπαρ
3.32	As	0,0000	Ήπαρ, Μυϊκός
3.33	Cd	0,0000	Βράγχια, Ήπαρ
3.34	Cs	0,0001	Ήπαρ

***Hexanchus griseus* :** Στους ιστούς του, υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση για τις εξής συγκεντρώσεις των μετάλλων: V, Fe, Cu, Zn, As, Cd, Cs (Διάγ.3.35-3.41). Δεν υπάρχει διαφοροποίηση για τις συγκεντρώσεις των Hg, Al, Mn, Cr, Co, Ni, Pb. Ο Cu έχει την υψηλότερη συγκέντρωση στον μυϊκό ιστό και ο Zn στα βράγχια.

Πίν.3.23:Αποτελέσματα ANOVA: οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στο είδος *H.griseus*, που είχαν στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των ιστών.

Διάγραμμα	Μέταλλο	p-value	Παράγοντας διαφοροποίησης
3.35	V	0,0030	Ήπαρ
3.36	Fe	0,0028	Ήπαρ
3.37	Cu	0,0080	Ήπαρ
3.38	Zn	0,0000	Καρδιά
3.39	As	0,0275	Μυϊκός
3.40	Cd	0,0026	Ήπαρ
3.41	Cs	0,0304	Βράγχια

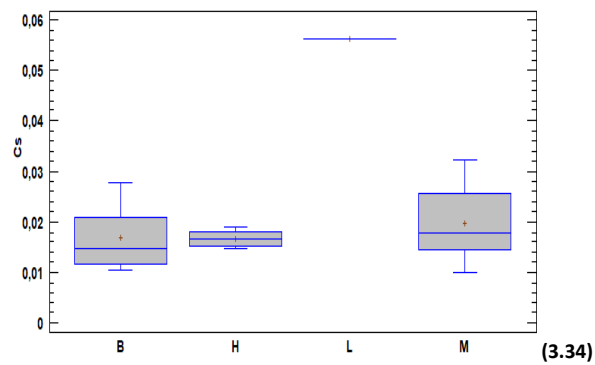
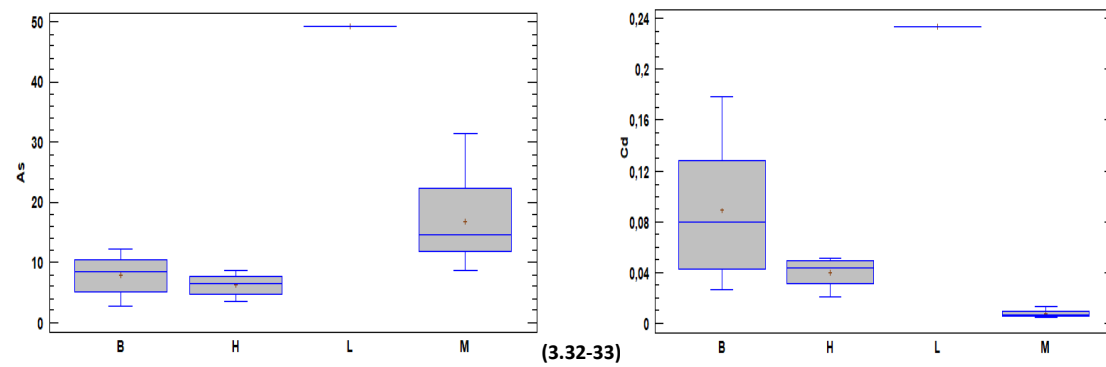
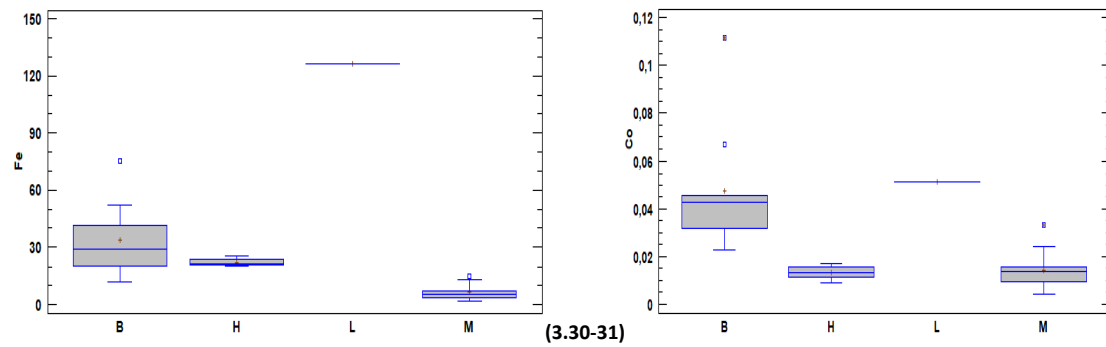
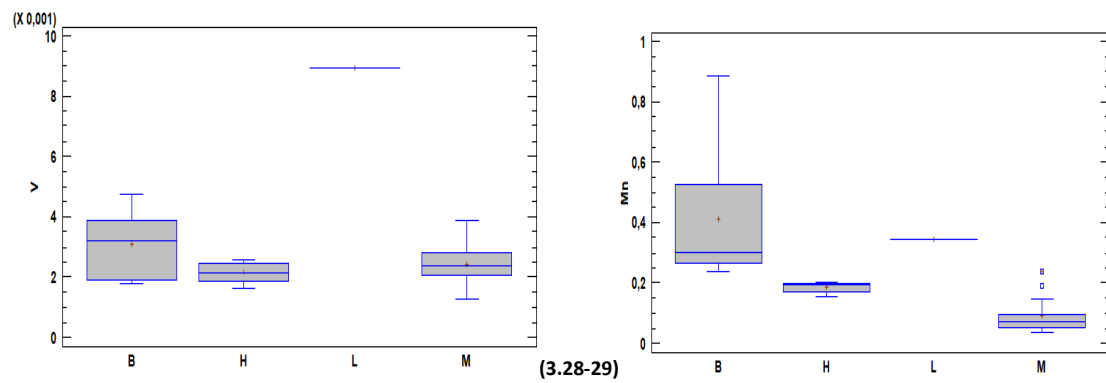
Heptranchias perlo : Στους ιστούς του, υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση για τις εξής συγκεντρώσεις των μετάλλων: Hg, Al,V,Cr,Fe,Co,Ni,Cu,Zn,Cd,Cs (Διάγ.3.41-3.51). Δεν υπάρχει διαφοροποίηση για τα μέταλλα Mn, As, Pb. Οι υψηλότερες τιμές των συγκεντρώσεων του Hg ήταν στον ιστό του ήπατος, του Al στα βράγχια και του Cr στο ήπαρ.

Πίν.3.24:Αποτελέσματα ANOVA: οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στο είδος *H.perlo*, που είχαν στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των ιστών.

Διάγραμμα	Μέταλλο	p-value	Παράγοντας διαφοροποίησης
3.42	Al	0,0261	Βράγχια
3.43	V	0,0068	Βράγχια, Ήπαρ
3.44	Cr	0,0011	Ήπαρ, Βράγχια
3.45	Fe	0,0000	Ήπαρ
3.46	Co	0,0000	Ήπαρ
3.47	Ni	0,0466	Ήπαρ
3.48	Cu	0,0000	Ήπαρ, Μυϊκό
3.49	Zn	0,0009	Ήπαρ, Καρδιά
3.50	Cd	0,0001	Ήπαρ
3.51	Cs	0,0008	Ήπαρ
3.52	Hg	0,0016	Ήπαρ

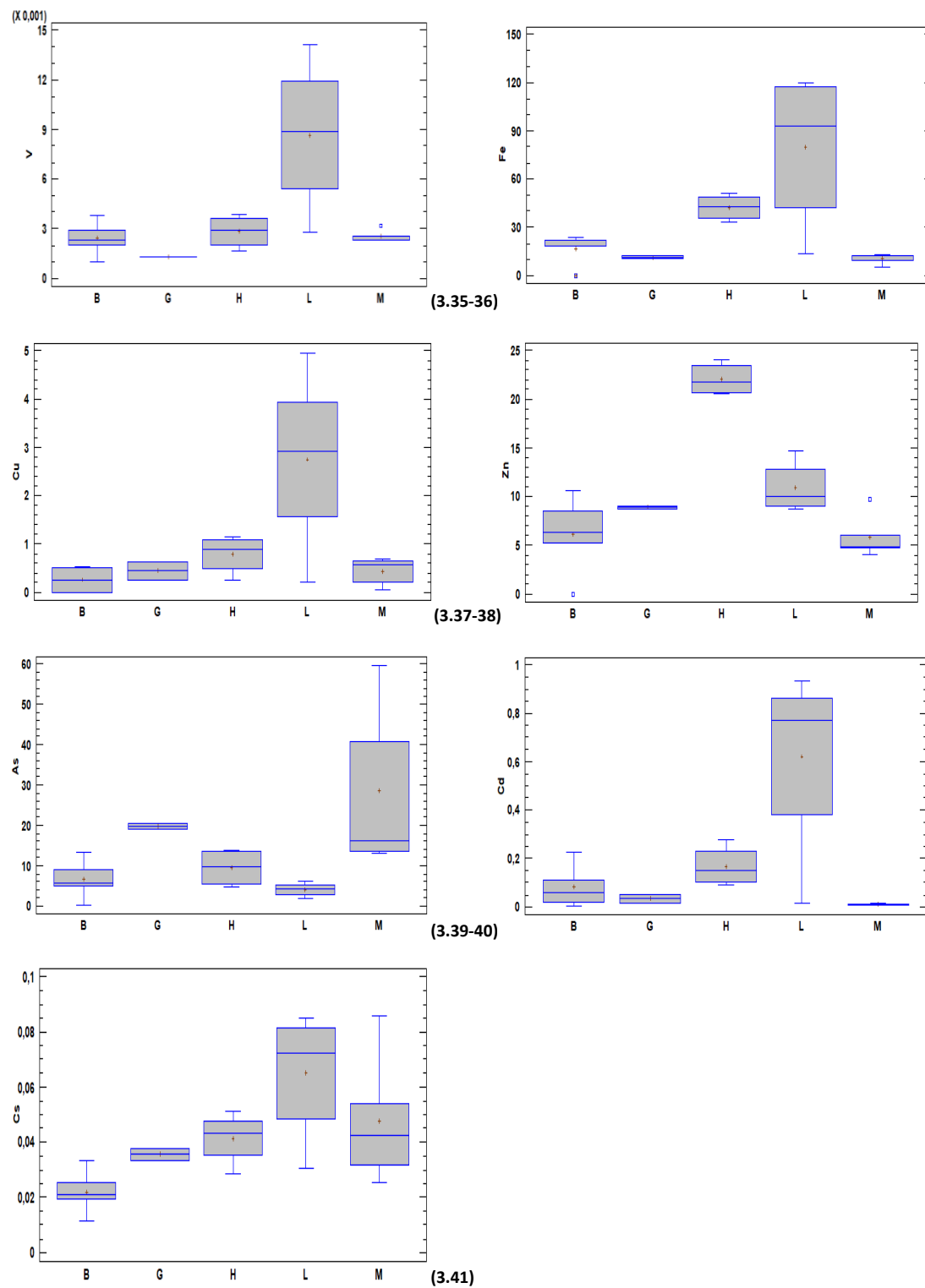
Στα ακόλουθα θηκογράμματα στον άξονα γ, βρίσκεται η συγκέντρωση του μετάλλου και στον άξονα χ, το είδος του ιστού: **M=μυϊκός ιστός, B=βράγχια, G=γονάδες, H= καρδιά και L=ήπαρ.**

P.glauca



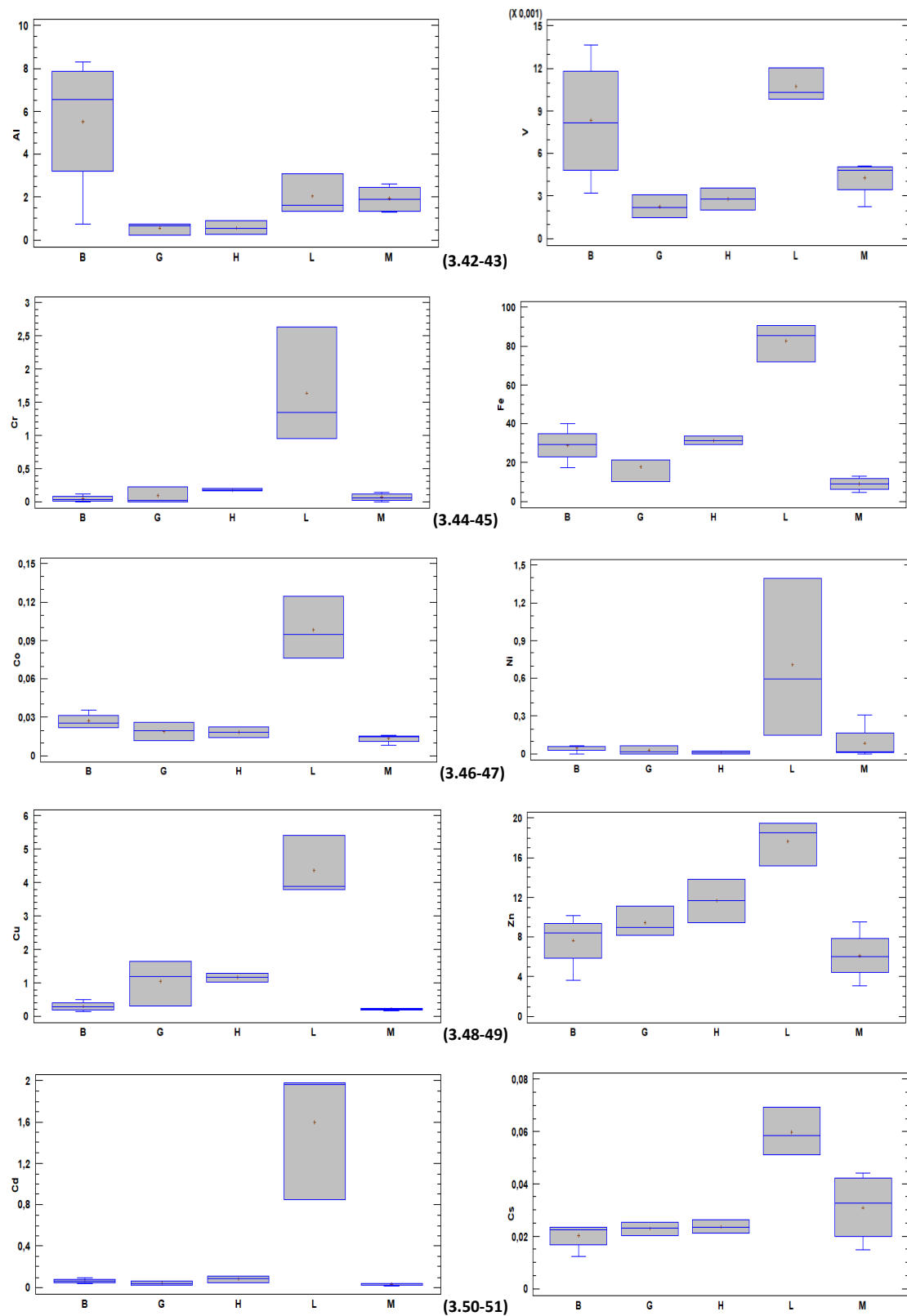
Διάγρ.3.28-3.34: (Box and whisker plots) Συγκεντρώσεις των μετάλλων V, Mn, Fe, Co, As, Cd, Cs στους ιστούς του είδους *P.glauca*

Hexanchus griseus

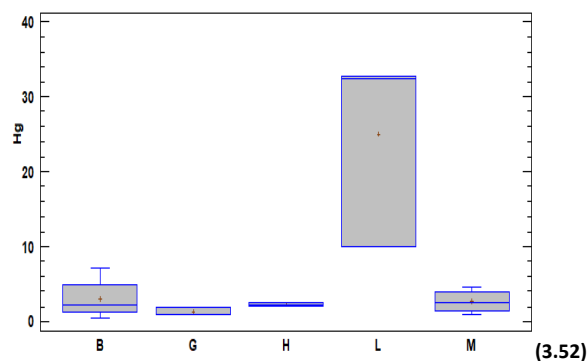


Διάγρ.3.35-3.41: (Box and whisker plots) Συγκεντρώσεις των μετάλλων V, Fe, Cu, Zn, As, Cd, Cs στους ιστούς του είδους *H.griseus*.

Heptranchias perlo



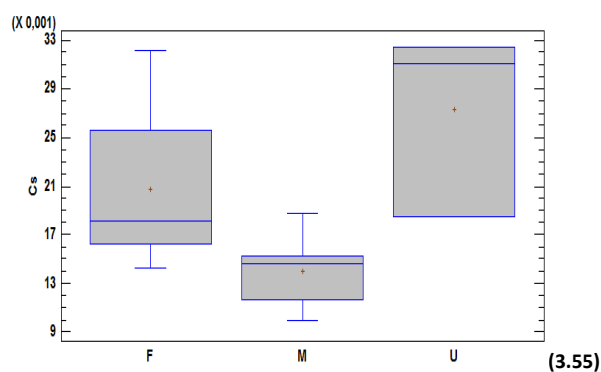
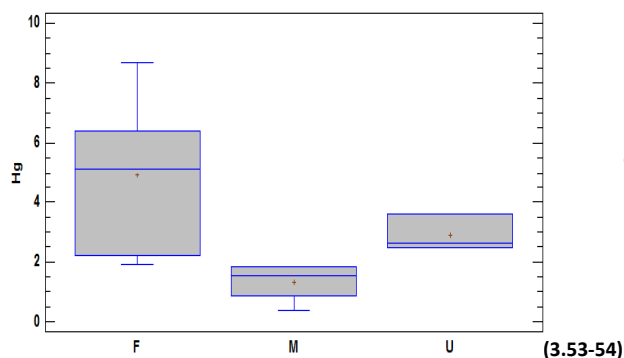
Διάγρ.3.42-3.51: (Box and whisker plots) Συγκεντρώσεις των μετάλλων Al,V,Cr,Fe,Co,Ni,Cu,Zn,Cd,Cs στους ιστούς του είδους *H.perlo*



Διάγρ.3.52: (Box and whisker plots) Συγκεντρώσεις των μετάλλων Hg στους ιστούς του είδους *H. perlo*

3.8. Σύγκριση συγκεντρώσεων των μετάλλων μεταξύ φύλων

Σύμφωνα με τις αναλύσεις ANOVA, στο μυϊκό ιστό του *P. glauca* υπάρχουν στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις στις συγκεντρώσεις των μετάλλων Hg ($p=0,0229$), As ($p=0,0270$), Cs ($p=0,0327$) ανάλογα. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε οριακά σε αυτό το είδος μόνο, εξαιτίας του μικρού αριθμού δειγμάτων. Τα θηλυκά διαφοροποιούνται από τα αρσενικά, φέροντας τις υψηλότερες συγκεντρώσεις αυτών των μετάλλων.



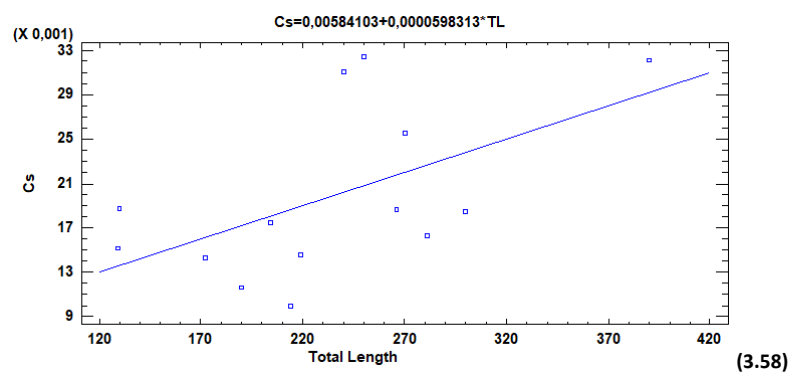
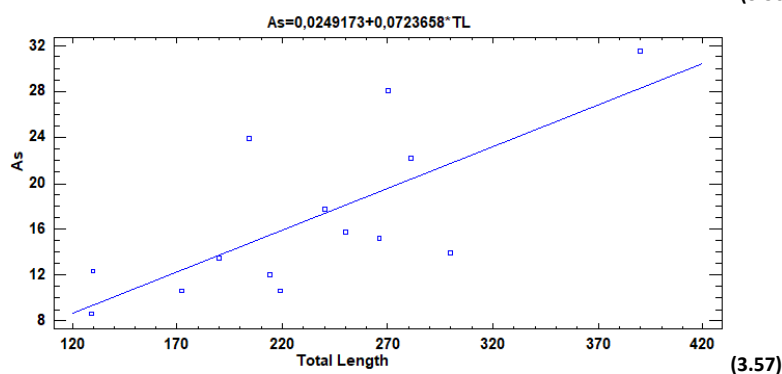
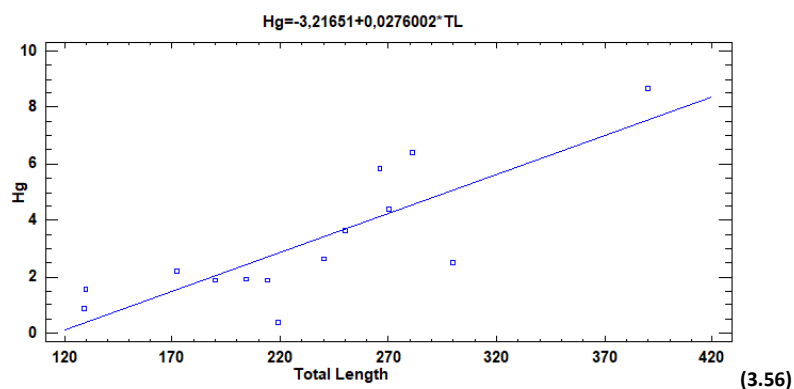
Διάγρ.3.52-3.54: (Box and whisker plots), Συγκεντρώσεις των μετάλλων Hg, As, Cs ανάμεσα στα φύλα (F: female, M: male, U: unsexed) για το είδος *P. glauca*

3.9. Σχέση μεταξύ μεγέθους (ολικό μήκος) και συγκέντρωσης μετάλλου

Η παλινδρόμηση προσπαθεί να συσχετίσει δυο μεταβλητές, τις συγκεντρώσεις του κάθε μετάλλου σε έναν ιστό, με το μέγεθος (ολικό μήκος) του Χονδριχθού. Δεδομένου ότι η $p\text{-value} < 0,05$, δεν υπάρχουν ενδείξεις σειριακής αυτοσυσχέτισης στα υπολείμματα σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95,0%.

Τα δείγματα χωρίστηκαν ανά είδος, διότι κάθε είδος έχει διαφορετικά μεγέθη ανά στάδιο ωρίμανσης. Η παλινδρόμηση εφαρμόστηκε στο *P.glauca*, μεταξύ των μεγεθών των δειγμάτων και των συγκεντρώσεων του κάθε μετάλλου, στον μυϊκό ιστό 14 και στα βράγχια 10, όπου υπήρχαν τα περισσότερα δειγματοληπτικά μεγέθη (ήπαρ:1, καρδιά:4).

Μυϊκός Ιστός: Υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά ($p\text{-value}<0,05$), δηλαδή η συγκέντρωση του μετάλλου αυξάνεται με το μέγεθος του *P.glauca*, στις περιπτώσεις των εξής μετάλλων: Hg ($p=0,0004$), As ($p=0,0038$), Cs ($p=0,0410$) σε 95% διάστημα εμπιστοσύνης.



Διάγρ.3.55-3.57: Θετική συσχέτιση μεταξύ του ολικού μήκους των δειγμάτων του *P.glauca* και των συγκεντρώσεων των μετάλλων Hg, As, Cs αντίστοιχα, στον μυϊκό ιστό.

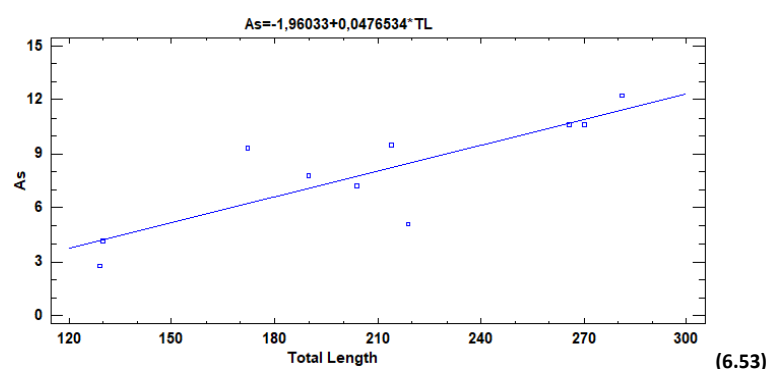
Διάγ. 3.55: Η εξίσωση του γραμμικού μοντέλου που εξηγεί την συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης του Hg και του ολικού μήκους είναι η $Hg = -3,21651 + 0,0276002 \cdot TL$. Η στατιστική R-Squared υποδεικνύει ότι το μοντέλο, όπως έχει τοποθετηθεί, εξηγεί το 66,6369% της μεταβλητότητας στον Hg. Ο συντελεστής συσχέτισης (r), ισούται με **0,816314**, υποδεικνύοντας μια **μετρίως ισχυρή σχέση μεταξύ των μεταβλητών**. Το τυπικό σφάλμα της

εκτίμησης δείχνει ότι η τυπική απόκλιση των υπολειμμάτων είναι 1,41085. Αυτή η τιμή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή ορίων πρόβλεψης για νέες παρατηρήσεις.

Διάγ. 3.56: Η εξίσωση του γραμμικού μοντέλου που εξηγεί την συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης του As και του ολικού μήκους είναι η $As = 0,0249173 + 0,0723658 \cdot TL$. Η στατιστική R-Squared υποδεικνύει ότι το μοντέλο, όπως έχει τοποθετηθεί, εξηγεί το 51,5904% της μεταβλητότητας στο As. Ο συντελεστής συσχέτισης ισούται με **0,718265**, υποδεικνύοντας μια **μετρίως ισχυρή σχέση** μεταξύ των μεταβλητών. Το τυπικό σφάλμα της εκτίμησης δείχνει ότι η τυπική απόκλιση των υπολειμμάτων είναι 5,06415.

Διάγ. 3.57: Η εξίσωση του γραμμικού μοντέλου που εξηγεί την συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης του As και του ολικού μήκους είναι η $Cs = 0,00584103 + 0,0000598313 \cdot TL$. Η στατιστική R-Squared υποδεικνύει ότι το μοντέλο, όπως έχει τοποθετηθεί, εξηγεί το 30,3837% της μεταβλητότητας στο Cs. Ο συντελεστής συσχέτισης ισούται με **0,551214**, υποδεικνύοντας μια **μετρίως ισχυρή σχέση** μεταξύ των μεταβλητών. Το τυπικό σφάλμα της εκτίμησης δείχνει ότι η τυπική απόκλιση των υπολειμμάτων είναι 0,00654269.

Βράγχια: Υπάρχει θετική συσχέτιση, στην περίπτωση του As ($p=0,0025$).



Διάγρ.3.58: Θετική συσχέτιση μεταξύ του ολικού μήκους των δειγμάτων του *P. glauca* και του As στα βράγχια.

Διάγ. 3.58: Η εξίσωση του γραμμικού μοντέλου που εξηγεί την συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης του As και του ολικού μήκους είναι η $As = -1,96033 + 0,0476534 \cdot TL$. Η στατιστική R-Squared υποδεικνύει ότι το μοντέλο, όπως έχει τοποθετηθεί, εξηγεί το 70,0696% της μεταβλητότητας στο As. Ο συντελεστής συσχέτισης ισούται με **0,837076**, υποδεικνύοντας μια **μετρίως ισχυρή σχέση** μεταξύ των μεταβλητών. Το τυπικό σφάλμα της εκτίμησης δείχνει ότι η τυπική απόκλιση των υπολειμμάτων είναι 1,79767.

4.ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα δείγματα αιχμαλωτίστηκαν ως παράπλευρη αλιεία και γι' αυτό το λόγο υπάρχει τυχαία κατανομή των δειγμάτων και μικρός αριθμός (33). Ο αριθμός των ατόμων που συλλέχθηκαν κατά τις δειγματοληψίες θεωρήθηκε μικρός εξαιτίας του ότι αποτελούνταν από 10 διαφορετικά είδη, με συνέπεια να είναι δύσκολο να πραγματοποιηθούν οι στατιστικές αναλύσεις ξεχωριστά για κάθε είδος και για αυτό το λόγο πραγματοποιήθηκαν στα άτομα των *P.glauca*, *H.griseus*, *H.perlo*. Σχεδόν όλοι οι Χονδριχθύες κατά την εκφόρτωση στερούνταν εσωτερικών οργάνων, οπότε η πραγματοποίηση συλλογής όλων των ιστών ήταν δύσκολη εξού και η ανομοιομορφία στους ιστούς που αναλύονται για το κάθε είδος.

Η πίεση που προκαλείται εξαιτίας της αλιείας, έχει μειώσει δυσανάλογα την αφθονία των πληθυσμών τους κυρίως κοντά στην παραλιακή ζώνη. Και παρόλο που οι πληροφορίες για την εκμετάλλευση είναι περιορισμένες, δείχνουν πως η αφθονία τους οδηγείται σε χαμηλά επίπεδα. Η υπερεκμετάλλευση των αλιευτικών ειδών, των μέσων επιπέδων της τροφικής αλυσίδας, οδηγεί σε εξαναγκασμό των καρχαριών να βρουν τροφή σε μεγαλύτερα τροφικά επίπεδα. Ως επακόλουθο, εμφανίζεται βιομεγέθυνση των μετάλλων στους ιστούς των Χονδριχθύων (Lopez et al., 2013).

Οι Damalas and Megalofonou (2012), Ferretti et al.(2008), Megalofonou et al. (2005) παρουσιάζουν πληροφορίες σχετικά με την αφθονία των πληθυσμών των Χονδριχθύων, που αιχμαλωτίζονται ως παράπλευρα αλιεύματα, με τον *P.glauca* στην πρώτη θέση, τον *I.oxyrinchus* στη δεύτερη και στην τρίτη θέση τον *A.vulpinus* σε χαμηλότερα ποσοστά. Τα υπόλοιπα είδη εμφανίζονται περιστασιακά και αυτό μπορεί να ωφείλεται στην σπανιότητα αυτών των ειδών στη Μεσόγειο, ή στην υπεραλίευση, ή στον τρόπο αλίευσης ή ακόμα και συνδυαστικά να ισχύουν όλοι αυτοί οι παράγοντες.

Τα μέταλλα που αναλύθηκαν είναι τα 8 πιο κοινά σύμφωνα με την EPA, τα As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn (απαραίτητα και μη) και κάποια ακόμα απαραίτητα, τα Fe, Mn, Co, V. Το αργίλιο μπορεί να είναι δυνητικά τοξικό στους θαλάσσιους οργανισμούς σε όξινο pH και το καίσιο βιομεγεθύνεται σημαντικά εξαιτίας του μεγάλου χρόνου ημίσειας ζωής και έχει την τάση να κάνει δεσμούς με εσωτερικά όργανα.

4.1. Σχέσεις μεταξύ των παραγόντων που επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις των μετάλλων

Μερικά ανατομικά, φυσιολογικά χαρακτηριστικά του κύκλου ζωής, τα οποία διαχωρίζουν τους Χονδριχθύες με τους ιχθύες (χονδροειδής σκελετός, πλακοειδή λέπια, σπειροειδής βαλβίδα εντέρου, ουρία, αργή ανάπτυξη, αργή σεξουαλική ωριμότητα, χαμηλή γονιμότητα), μπορεί δυνητικά να επηρεάζουν την πρόσληψη και την κατακράτηση συγκεκριμένων μετάλλων (Mathews and Fisher, 2009). Καθώς τα μη απαραίτητα μέταλλα δεν υπόκεινται σε κάποιο ρυθμιστικό μηχανισμό, οι συγκεντρώσεις τους στους οργανισμούς μπορούν να αποκαλύψουν το βαθμό της θαλάσσιας ρύπανσης (Storelli et al., 2011).

4.1.1. Σύγκριση συγκεντρώσεων των μετάλλων μεταξύ των ειδών

Οι μελέτες που αφορούν τους βενθικούς Χονδριχθύες, είναι πολύ λίγες. Οι Hornung et al.,(1993) ανέφεραν πως τα επίπεδα του υδραργύρου ήταν αυξημένα στο ήπαρ και τους

νεφρούς συγκριτικά με τον μυϊκό ιστό με την υψηλότερη τιμή να βρίσκεται σε σκουρόχρωμο ήπαρ. Παρόμοια, σε πελαγικούς Χονδριχθύες οι Boush and Thieleke (1983) ανέφεραν πως σημαντικά υψηλά επίπεδα Hg παρατηρήθηκαν στο ήπαρ σχετικά με το μυϊκό ιστό, παρόλο που το αντίθετο παρατηρήθηκε για ένα συγκεκριμένο είδος, το οποίο πιθανόν να έχει σχέση με διαφορετικές ικανότητες επεξεργασίας Hg μεταξύ των ειδών. Απέδωσαν τα υψηλά επίπεδα στο ήπαρ είτε σε πρόσφατη έκθεση του *C. limpatus* σε Hg, ακολουθούμενη από συσσώρευση στο ήπαρ, είτε στην ισχυρή δέσμευση του Hg σε MT. Επίσης, μπορεί να παρατηρηθεί απότομη αύξηση του ηπατικού Hg κατά τη φάση ωρίμανσης και να αποδοθεί στις αλλαγές που υφίσταται ο μεταβολισμός κατά την διάρκεια της ωρίμανσης, αλλά και στην συσσώρευση Hg λόγω αυξανόμενης ηλικίας (Endo et al, 2013; 2008).

Σύμφωνα με τους Turoczy et al. (2000), σε 3 διαφορετικά είδη (*Deania calcea*, *Centroscymnus crepidater* και *Centroscymnus owstoni*) βρέθηκαν διαφορές συγκεντρώσεων στα As, Cd, Hg, Zn με το *C. owstoni* να φέρει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις και να διαφέρει σημαντικά με τα άλλα είδη, παρόλο που ανήκει στο ίδιο γένος με το *C. crepidator*. Οι μηχανισμοί ρυθμισμού του Hg του *C. owstoni* φαίνεται να διαφέρουν από τα άλλα δυο είδη.

Σύμφωνα με τον Fan et al. (1996), το σκουαλένιο το οποίο βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες στο ήπαρ των καρχαριών που διαβιούν σε μεγάλα βάθη, μειώνει είτε συγκεκριμένες γενotoxicές επιδράσεις του ανόργανου As, είτε μειώνει την ενδοκυτταρική συσσώρευση του As.

Οι οργανισμοί που διατρέφονται με καρκινοειδή και φύκη, φαίνεται να προσλαμβάνουν υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων As από τα ιχθυοφάγα είδη (Maher and Butler, 1998). Οι υψηλές συγκεντρώσεις As στο διαβολόψαρο, πιθανόν να ωφείλονται στην διατροφή του από καρκινοειδή.

Τα κεφαλόποδα θεωρούνται ο κύριος παράγοντας μεταφοράς καδμίου στους κορυφαίους θηρευτές. Η υψηλή βιοδιαθεσιμότητα του καδμίου στα κύτταρα του αδένος χώνευσης υποδεικνύει υψηλή προοπτική τροφικής μεταφοράς του μετάλλου στους θηρευτές τους (Kim et al., 2008; Bustamante et al., 1998).

Σε μερικές περιοχές μπορεί να εμφανίζουν υψηλότερα επίπεδα συγκέντρωσης του μετάλλου στο ήπαρ και στους νεφρούς. Ένας μεγάλος αριθμός κορυφαίων θηρευτών συμπεριλαμβάνει συστηματικά κεφαλόποδα στη διατροφή του ή ομοιοταξιακά. Τα κεφαλόποδα όπου η διατροφή τους συμπεριλαμβάνει βενθικά ασπόνδυλα θα έχουν υψηλότερα ποσοστά καδμίου από εκείνα που η διατροφή τους εξαρτάται από πελαγικά είδη. Επίσης η γεωγραφική κατανομή των κεφαλόποδων έχει σημαντικό ρόλο. Στοχευμένα όργανα του μετάλλου αυτού στα κεφαλόποδα, είναι το ήπαρ και οι νεφροί (Bustamante et al., 1998). Η συγκέντρωση του Cd διαφοροποιείται ανάμεσα στα είδη, πιθανόν εξαιτίας της διατροφής με κεφαλόποδα που καταναλώνουν βενθικά είδη.

Ο Miller et al. (2006), κατέλειξε πως ο Zn δεν μπορεί να είναι αξιόπιστος μάρτυρας περιβαλλοντικών συνθηκών εξαιτίας του βασικού του ρόλου στον μεταβολισμό και της πρόσληψής του μέσω της διατροφής, αλλά μπορεί να είναι χρήσιμος στην αναγνώριση

πληθυσμών καρχαριών (Edmonds et al., 1996) και μετακινήσεων μεταξύ ενδαιτημάτων (Tillett et al., 2011).

Η σύγκριση μεταξύ ειδών έδειξε πως ανάλογα με τον ιστό, διαφοροποιούνται οι συγκεντρώσεις του Zn και προφανώς υπάρχουν διαφορετικές φυσιολογικές απαιτήσεις συγκέντρωσης από το κάθε όργανο και κάθε είδος. Οι γεωμετρικές μέσες συγκεντρώσεις ανάλογα με τα είδη διαφοροποιούνται στην καρδιά και το ήπαρ.

Το Co εμφανίζει διαφοροποίηση μεταξύ των ειδών. Αυτό μπορεί να σημαίνει είτε πως η μεταβολική ρύθμιση των βασικών μετάλλων δεν είναι αποτελεσματική και πως το περιβάλλον καθορίζει τα ποσοστά των συγκεντρώσεων, ή πως η ρύθμιση είναι αποτελεσματική και πως τα είδη έχουν διαφορετικές φυσιολογικές απαιτήσεις (McMeans et al., 2007).

Το V διαφοροποιείται ανάλογα με το είδος στο μυϊκό ιστό. Δεν θεωρείται πως λαμβάνεται από τον Χονδριχθύ διαμέσου της τροφικής οδού (McMeans et al., 2007) και επειδή έχει τις πιο χαμηλές συγκεντρώσεις, δεν φαίνεται να έχει κάποιο εμφανή σημαντικό ρόλο είτε οικολογικό, είτε βιολογικό. Οι αναφορές στην παρουσία του V βιβλιογραφικά είναι μηδαμινές.

Το Al είναι ένα από τα πιο κοινά στοιχεία του φλοιού της γης (Παπανικολάου και Σιδέρης, 2005). Οι συγκεντρώσεις του διαλυμένου Al είναι αντιστρόφως ανάλογη του pH και είναι περισσότερο τοξικό σε όξινα περιβάλλοντα. Δεν παρουσιάζει κάποια διαφοροποίηση μεταξύ των ειδών.

Η υψηλότερη συγκέντρωση του Al βρίσκεται στον ιστό των βραγχίων του *O.ferox*. Μετά τον Hg είναι κατά μ.ό. η επόμενη υψηλή συγκέντρωση.

Ο Fe συγκεντρώνει τις υψηλότερες τιμές από όλα τα μέταλλα που έλαβαν μέρος στη μελέτη και κατέχει την υψηλότερη μέση τιμή στο ήπαρ. Εντούτοις, η υψηλότερη τιμή εντοπίζεται στον μυϊκό ιστό του *M.mobular* (285cmWD). Υπάρχει διαφοροποίηση μεταξύ των ειδών. Μετά των συγκεντρώσεων του As, κατέχει την υψηλότερη τιμή στις γονάδες.

Μπορούμε να υποθέσουμε πως αυτή η διαφορά προέρχεται τουλάχιστον εν μέρει από την κυκλοφορία του αίματος. Το αίμα των Χονδριχθύν συγκριτικά με των θαλάσσιων ασπόνδυλων, περιέχει αιμογλοβίνη, μια μοριακή ένωση που περιέχει Fe. Τα βράγχια λαμβάνουν μεγάλα ποσά αίματος για την μεταφορά του οξυγόνου.

Επίσης, η έκθεση στο Fe μπορεί να εμπλουτιστεί με προσρόφηση από τροφικές οδούς διαμέσου της βιομεγέθυνσης και να παράγει υψηλά επίπεδα συγκέντρωσης Fe σε τοπικούς Χονδριχθύες. Γεγονός πάντως είναι η έλλειψη πληροφορίας για αυτό το μέταλλο σε σχέση με τους Χονδριχθύες και αυτό διότι λίγες μελέτες το περιλαμβάνουν, πιθανά διότι θεωρείται μη τοξικό μέταλλο (Núñez-Nogueira, 2005).

4.1.2. Σύγκριση συγκεντρώσεων των μετάλλων μεταξύ των ιστών

Τα μέταλλα που αναλύθηκαν ήταν παρόντα σε όλες τις μετρήσεις. Παρόλο που τα είδη ήταν διαφορετικά, άρα και η βιοσυσσώρευση διαφορετική (3.14,3.17) παρατηρείται ομοιότητα

στην διαδοχή των βαρέων μετάλλων στους ιστούς των Χονδριχθύνων (Πίν.3.15,3.16). Το ήπαρ συγκεντρώνει τις μεγαλύτερες μέσες συγκεντρώσεις των περισσότερων μετάλλων, το οποίο επειδή περιέχει υψηλά ποσοστά από MT, δηλώνει χειρισμό των μεταλλικών ποσοστών προκειμένου να τα καταστήσει μη διαθέσιμα για αλληλεπιδράσεις με τον μεταβολισμό (Schlenk and Li-Schlenk, 1994). Το ήπαρ είναι και αποθήκη λιπιδίων (Ballantyne, 2015), οπότε τα τοξικά μέταλλα που είναι λιπόφιλα θα συσσωρευτούν εκεί όπου υπάρχει μεγάλη ποσότητα.

Τα ιχνοστοιχεία τείνουν να είναι επίμονα στα υδάτινα οικοσυστήματα, να βιοσυσσωρεύονται και να αλλάζουν τη λειτουργία οργάνων όπως το ήπαρ. Το ήπαρ έχει και ρόλο αποτοξικοποίησης και θεωρείται ο κύριος στόχος κάποιων ρύπων συμπεριλαμβανομένων και των ιχνοστοιχείων (Barrera-García et al., 2013).

Σύμφωνα με τους Vélez-Alavez et al. (2013), ο μυϊκός συγκριτικά με τους υπόλοιπους ιστούς συγκεντρώνει τα υψηλότερα επίπεδα του υδραργύρου, ενώ αμέσως μετά το ήπαρ. Η προσρόφηση του συνδέεται με τη διατροφή (Storelli et al., 2003). Ο Petelier (1995), υποστηρίζει πως η βιοσυσσώρευση του Hg είναι ένα αποτέλεσμα πολλών παραγόντων, περιβαλλοντικών όπως οικοθέση και εποχή, βιολογικών όπως μηχανισμοί απέκκρισης, χαμηλός βαθμός ανάπτυξης και τροφικό επίπεδο και ανθρωπογενείς παράγοντες όπως υπεραλίευση.

Οι διαφοροποιήσεις των συγκεντρώσεων μετάλλων στα βράγχια, πιθανόν να σχετίζονται με τη βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων στον περιβάλλοντα χώρο, αφού τα βράγχια είναι τα πρώτα που θα εκδηλώσουν τοξικότητα. Η προσρόφηση των μετάλλων από την επιφάνεια των βραχίων μπορεί να είναι σημαντική επιρροή στα επίπεδα των μετάλλων στο ήπαρ, αφού εκεί συμβαίνουν οι διεργασίες αποτοξίνωσης με MT (Canli and Atli, 2003). Ωστόσο η συνύπαρξη διαφοροποιήσεων στα βράγχια και το ήπαρ σε σχέση με τους υπόλοιπους ιστούς πιθανόν να δηλώνει, την παρουσία του είδους στην ίδια περιοχή για ένα διάστημα ικανό, ώστε να εγείρει τις διαδικασίες αποτοξίνωσης. Οι κύριοι παράγοντες προσρόφησης μετάλλων στους ιχθύες είναι μέσω των βραγχίων και κυρίως μέσω της διατροφής τους. Τα βράγχια είναι σημαντικός δείκτης ποιότητας νερού διότι έρχονται σε επαφή με αυτό και είναι επιρρεπή σε κάθε αλλαγή του (El-Serafy et al., 2009).

Τα αποτελέσματα έδειξαν πως το ήπαρ και τα βράγχια συγκέντρωσαν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις των μετάλλων και επειδή η επαγωγή της MT συμβαίνει μέσα στο ήπαρ, η προσρόφηση των μετάλλων στην επιφάνεια των βραγχίων μπορεί να είναι σημαντική επιρροή στα επίπεδα μετάλλων σε αυτό τον ιστό.

Η προσρόφηση των μετάλλων που παραγματοποιείται διαμέσου των βραγχίων ή μέσω της επιφάνειας του σώματος (Türkmen et al., 2013), μπορεί να ενισχυθεί επιπλέον από την πόση νερού ή την κατάποση ιζήματος ρυπασμένου με μέταλλα ή μέσω της τροφικής αλυσίδας (Wright and Welbourn, 2002).

Σύμφωνα με τον Rainbow, (1985), υπάρχουν ομοιότητες τοξικής ακολουθίας των συγκεντρώσεων των μετάλλων, μεταξύ διαφορετικών οργανισμών. Η ακολουθία των μετάλλων σε κάθε ιστό περιγράφεται από τον Πίν.3.15. Η μεγαλύτερη γεωμετρική μέση συγκέντρωση του As, στις γονάδες και στον μυϊκό ιστό, μπορεί να σημαίνει πως

μεταφέρεται από τη μητέρα στα έμβρυα (Lyons et al., 2013). Ο σίδηρος βρίσκεται σε μεγαλύτερη μέση συγκέντρωση στα βράγχια, την καρδιά και το ήπαρ. Το βανάδιο βρίσκεται σε ελάχιστη ποσότητα σε όλους τους ιστούς. Η κατανομή των Cu, Zn, Fe σε καρχαρίες βαθιών νερών είναι παρόμοια με καρχαρίες των ρηχών (Hornung et al., 1993).

Το ιστόγραμμα (Διάγρ.3.6), τη γενική διαδοχή των μετάλλων στους Χονδριχθύες, που διαμορφώθηκε ως εξής Fe>As>Zn>Hg>Al>Cu>>Mn>Cr>Pb>Ni>Cd>Cs>Co>V.

Οι υψηλότερες γεωμετρικές μέσες τιμές του Mn βρίσκονται στα βράγχια, Zn στην καρδιά, As στις γονάδες, Ni, Pb στον μυϊκό ιστό και όλων των υπόλοιπων μετάλλων (Hg, Al, Fe, V, Cr, Cu, Co, Cd, Cs) στο ήπαρ. Οι γονάδες εμφανίζουν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις σε όλα τα μέταλλα με τη μέγιστη τιμή της στο As και την ελάχιστη στο V.

Οι μέσες συγκεντρώσεις των απαραίτητων και μη μετάλλων στον μυϊκό ιστό, στα βράγχια, την καρδιά, το ήπαρ και τις γονάδες, των *P.glauca* (πελαγικό), *H.griseus* (ημιπελαγικό), *H.perlo* (βενθοπελαγικό), που διαφοροποιούνται σημαντικά ανάμεσα στους ιστούς, ήταν V, Fe, Cd, Cs και για τα τρία είδη, ανάμεσα σε *P.glauca* και *H.griseus* το As, του *P.glauca* και *H.perlo* το Co και μεταξύ του *H.griseus* και του *H.perlo* τα Cu, Zn. Δεν παρατηρήθηκαν διαφοροποιήσεις για όλα τα μέταλλα. Οι διαφορετικές τιμές των συγκεντρώσεων των μετάλλων πιθανόν να είναι συνέπεια των μεταβολικών αναγκών, των φυσικοχημικών ιδιοτήτων και των διαδικασιών αποτοξίνωσης ειδικά για κάθε μέταλλο, του κάθε είδους και ατόμου (Storelli et al., 2011).

Παρόλο που εμφάνισαν ομοιότητες, εντούτοις το κάθε είδος είχε τις δικές του διαφοροποιήσεις των συγκεντρώσεων ανάμεσα στους ιστούς. Σημαντική είναι η διαφοροποίηση της συγκέντρωσης του υδραργύρου στο *H.perlo* και ταυτόχρονα η απουσία στα άλλα δύο είδη. Αυτό μπορεί να σχετίζεται με διαφορετικές οικολογικές ανάγκες, κολυμβητική συμπεριφορά και μεταβολικές ικανότητες, όπως την ικανότητά του να επάγει πρωτεΐνες δέσμευσης μετάλλων όπως οι MT οι οποίες βρίσκονται στους ιστούς και κατέχουν σημαντικό ρόλο στην ομοιοστάση των απαραίτητων μετάλλων, ειδικά του Zn και Cu, καθώς και στην πρόσδεση μη απαραίτητων μετάλλων για την αναχαίτιση της δραστικότητάς τους (Atli and Canli, 2008; Canli and Atli, 2003).

Σε μελέτη που έγινε στα είδη *Etmopterus princeps*, *Centroscyrnus coelolepis* και *Hydrolagus affinis* σε περιοχές δειγματοληψίας που ήταν μακριά από ανθρωπογενείς πηγές εισροής μετάλλων, σε 3 μέρη του Νοτίου Ατλαντικού, αναλύθηκε υδράργυρος στον μυϊκό ιστό. Βρέθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις Hg (συγκριτικά με τη συνιστώμενη κατανάλωση). Φαίνεται πως οι υψηλές συγκεντρώσεις Hg, αυξάνουν με την προτίμηση σε βενθική διατροφή έναντι της πελαγικής και όσο πιο ψηλά βρίσκονται στην τροφική αλυσίδα (Newman et al., 2011). Η οικογένεια *Hexanchidae* έχει τροφικό δείκτη 4,1 (Πίν.1.1) όπως και η *Carcharhinidae* αλλά προφανώς εξαιτίας της προτίμησής του σε βενθική τροφή, έχει υψηλότερες συγκεντρώσεις.

Το επίπεδο του ηπατικού Hg μπορεί να είναι πιο χαμηλό σε χονδριχθύες που είναι εκτεθειμένοι σε HABs (Harmful Algal Blooms), σε σχέση με τους δείκτες και αυτό μπορεί να συνδέεται με τον διαλυμένο Hg της άνθησης, το οποίο εμφανίζεται και στα γλυκά νερά (Nam et al., 2011). Τα επεισόδια HAB στα ελληνικά παράλια ύδατα είναι σποραδικά στον

χρόνο, χώρο και στην επανεμφάνιση των αιτιωδών ειδών φυτοπλαγκτού (Ignatiades and Gotsis-Skretas, 2010). Αυτό μπορεί να είναι μια εξήγηση της χαμηλής συγκέντρωσης του υδραργύρου στο ήπαρ, όταν άτομα του ιδίου είδους με παρόμοιο μέγεθος εμφανίζουν μεγάλη διαφορά συγκεντρώσεων στο ήπαρ (*H.griseus*).

Βιβλιογραφικά, η συγκέντρωση του Hg στο ήπαρ είναι πιο χαμηλή από τον μυϊκό (Gilbert et al., 2015). Σε κάποιους όμως οργανισμούς μπορεί η οδός προσρόφησης (βράγχια) να συνδέεται με τον Hg, ενώ σε κάποιους άλλους με απεκκριτικά και όργανα αποτοξικοποίησης, όπως το ήπαρ (Boening, 2000). Στους Χονδριχθύες, ο Hg μέσω της διατροφικής οδού, είναι συνυφασμένος με ένα τρόπο που εξαρτάται από τη δόση (Boudou and Ribeyre, 1997) και συσσωρεύεται στα εσωτερικά όργανα.

Το Al είναι τοξικό για τα βράγχια των ενήλικων, προκαλώντας επιπτώσεις στην ιοντορύθμιση και την αναπνοή. Το ασβέστιο, μειώνει την τοξικότητα του Al και συνεπώς σε ύδατα υψηλού pH το Al θα είναι μειωμένης δραστηριότητας. Οι Χονδριχθύες, μπορούν να προσαρμοστούν στην τοξικότητα του Al, αλλά με μεταβολικό κόστος (Gensemer and Playle, 1999).

Τα στατιστικά ευρήματα υποδηλώνουν πως οι συγκεντρώσεις μεταξύ των ειδών διαφέρουν εξαιτίας ενδογενών παραγόντων, όπως ένα υψηλό ποσοστό προσρόφησης ως συνέπεια του συντελεστή σίτισης για ορισμένα είδη σε σύγκριση με κάποια άλλα ή εναλλακτικά μπορεί η συσσώρευση του As να στοχεύει συγκεκριμένο είδος διατροφής. Είναι γνωστό πως κάποια είδη βιοσυσσωρεύουν As πιο πολύ σε σύγκριση με άλλα είδη.

Κάποιοι παράγοντες μπορεί να είναι γεωγραφικοί όπου, τα επίπεδα του μετάλλου να ποικίλουν ανάλογα με την περιοχή που βρίσκονται. Επίσης υπάρχουν διαφορές μεταξύ των σχετικών αφθονιών των διαφορετικών ειδών διατροφής ανά τόπο και την ικανότητά τους να απορροφούν τα μέταλλα, οδηγώντας σε άνιση προσρόφηση As διαμέσου της τροφικής οδού (Storelli and Marcotrigiano, 2004).

Η συγκέντρωση του As στο ήπαρ των ειδών *H.perlo*, *H.griseus*, είναι χαμηλότερη από το μυϊκό ιστό. Ο λόγος που σε κάποια είδη εμφανίζονται χαμηλές ηπατικές συγκεντρώσεις As, μπορεί να ωφείλεται σε μια αποτελεσματική ηπατική μεταβολική δραστηριότητα. Ο Ballantyne (1997) υπέθεσε πως το μεγάλο μέγεθος του ήπατος των Χονδριχθύων δίνει την ικανότητα σε αυτούς τους οργανισμούς να περιορίζουν και να εξαφανίσουν τοξικές ουσίες συγκριτικά με τους υπόλοιπους ιχθύες.

Σε όργανα όπου το αίμα συγκεντρώνεται πιο πολύ (ήπαρ και καρδιά), αναμένεται οι συγκεντρώσεις του χαλκού να είναι υψηλότερες, εξαιτίας της ύπαρξης του χαλκού στην αιμοκυανίνη του αίματος (Kim et al., 2008).

Ο Cu υποκινεί προστατευτική ανταπόκριση με την επαγωγή της MT σύνθεσης στο ήπαρ (De Boeck et al., 2010).

Το ήπαρ αποτελεί το όργανο στο οποίο το Cd έχει αυξημένη συσσώρευση στους Χονδριχθύες (Marcovecchio et al., 1991). Η υψηλότερη τιμή συγκέντρωσης Cd, βρέθηκε στον ιστό του ήπατος του *H.perlo*. Το είδος αυτό, τρέφεται κυρίως με οστεϊχθύες και κεφαλόποδα και σε πολύ μικρό βαθμό από άλλους Χονδριχθύες, ενώ στα παράλια της

Τυνησίας, φαίνεται πως τα μαλακόστρακα αποτελούν τη δεύτερη σε προτίμηση τροφή τους μετά τους οστεϊχθύες (Braccini, 2008).

Στη φύση τα επίπεδα του Pb παραμένουν κάτω από το όριο ανίχνευσης εκτός από κάποιους Χονδριχθύες οι οποίοι αιχμαλωτίστηκαν κοντά σε ρυπασμένες περιοχές της Αγγλίας. Αυτό επιβεβαιώνει την συσσώρευση του Pb σε σημαντικά επίπεδα μόνο στην περίπτωση που ο Χονδριχθύς βρεθεί σε υψηλά επίπεδα έκθεσης. Παρατηρήθηκε υψηλή συγκέντρωση του Pb σε ένα άτομο *P. glauca* και ένα άτομο *H. griseus*, στον μυϊκό ιστό. Γενικά δεν παρατηρήθηκε κάποια διαφοροποίηση στο Pb σε κανένα είδος και ιστό.

Η υψηλή συγκέντρωση Ni σε ιονορρυθμιστικά όργανα όπως τα βράγχια δεν θέτει σε κίνδυνο την λειτουργία τους. Η εμφάνιση των υψηλότερων συγκεντρώσεων Ni στα βράγχια δείχνει πως το Ni απορροφήθηκε από τον Χονδριχθύ. Σε ένα άτομο *O. ferox* (377cm) παρατηρήθηκε η υψηλότερη τιμή στα βράγχια. Το Ni μπορεί να προκαλέσει ενοχλήσεις στην ωσμορύθμιση, με αυξήσεις στο plasma K και την ουρία (De Boeck et al., 2010).

Το Mn είναι ένα βασικό μικροστοιχείο το οποίο είναι σημαντικός παράγοντας για πολλά ένζυμα και συμμετέχει σε μεταβολικές δραστηριότητες, στην παραγωγή πρωτεϊνών, σε κυτταρικές λειτουργίες και δραστηριοποιεί τις αναπαραγωγικές ορμόνες. Η διατροφή αποτελεί την πρωταρχική οδό προσρόφησης του στοιχείου αυτού. Ο Pentreath, (1973) συμπέρανε πως η προσρόφηση των ραδιοϊσότοπων του Mn αποκλειστικά από την υδάτινη στήλη, ήταν ανεπαρκής στην εξήγηση της ύπαρξης των συγκεντρώσεων του ραδιονουκλιδίου στους εσωτερικούς ιστούς. Η συνεισφορά της διατροφής σε συνδυασμό με την προσρόφηση από το περιβάλλον, μπορεί όμως να εξηγήσει τις αυξημένες τιμές (Smith et al., 2013).

Ο Zn είναι βασικό στοιχείο για ποικίλες φυσιολογικές διεργασίες, συμπεριλαμβάνοντας την ανάπτυξη, την νευροδιαβίβαση και την ενδοκυτταρική συνεννόηση. Παίζει σημαντικό ρόλο στην παραγωγή πρωτεΐνης στη δομή και διατήρηση. Παρόλο που η προσρόφηση του από τα βράγχια δεν είναι ασήμαντη, η διατροφή είναι η πρωταρχική πηγή (Mathews and Fisher, 2009).

Το Cr φαίνεται πως διαφοροποιείται ανάμεσα στους ιστούς του *H. perlo*, δεν φέρει σε κανένα άλλο είδος και ιστό διαφοροποίηση, βρίσκεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις και φέρει την υψηλότερη τιμή στο ήπαρ. Ο Mehrim (2014) υποθέτει πως το Cr έχει θετικές επιπτώσεις στην υγεία των ιχθύων, διότι αναστέλει τον πολλαπλασιασμό των παρασίτων.

Το Cs λαμβάνεται από τους οστεϊχθύες μέσα από την υδάτινη φάση και μεταφέρεται στα ανώτερα στρώματα του τροφικού δικτύου. Υπάρχουν κάποιες ενδείξεις βιομεγέθυνσης στο θαλάσσιο τροφικό δίκτυο (Mathews and Fisher, 2009).

Το Cs, δεν έχει κάποια γνωστή βιολογική λειτουργία, αλλά έχει την ικανότητα να ενεργεί ως αναλογικό για το K^+ (Mathews et al., 2008). Εμφανίζεται με μεγάλη διαφοροποίηση στους ιστούς και στα είδη.

4.1.3. Σύγκριση συγκεντρώσεων των μετάλλων μεταξύ φύλων

Εξαιτίας του μικρού αριθμού δειγμάτων, η στατιστική ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο *P.glauca* και προέκυψε πως υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση στις συγκεντρώσεις των μετάλλων Hg, As, Cs στον μυϊκό ιστό.

Οι βιολογικοί παράγοντες που επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις μεταξύ των φύλων μπορεί να προκαλούνται από διαφορετικές ενεργειακές απαιτήσεις, κατάσταση εγκυμοσύνης και μεταφορά στα έμβρυα ειδικά σε ζωτόκα είδη όπως ο *P.glauca*. Τα θηλυκά έχουν μεγαλύτερο βαθμό ανάπτυξης και είναι πιο μεγάλα (έως και 40% μερικές φορές) από τα αρσενικά, επιδεικνύοντας φυλετικό διμορφισμό, ο οποίος μπορεί να αντικατοπτρίζει ένα υψηλότερο βαθμό βιοσυσώρευσης ρύπων (Torres et al., 2017).

Η διαφορετικότητα των φύλων βιολογικά, αλλά και των σταδίων ωριμότητας επηρεάζει την κατανάλωση διαφορετικής τροφής και επαγωγικά τις συγκεντρώσεις των μετάλλων. Η διατροφή τους αλλάζει και από την γεωγραφική κατανομή τους, διότι δεν είναι πάντα εύκολη η εύρεση των στοχευμένων διατροφικών συνηθειών τους (Lopez et al., 2013).

Σύμφωνα με Penedo de Pinho et al. (2002), η διαφοροποίηση της συγκέντρωσης των μετάλλων σε κάποιους Χονδριχθύες, λόγω φύλου, μπορεί να αποδοθεί στην προτίμηση τροφής, εποχικές αλλαγές διατροφής (Torres et al., 2015) ή επίπεδο ωριμότητας, κυρίως σε περιπτώσεις ώριμων ή εγκυμονούντων θηλυκών (Torres et al., 2014). Κάποια είδη Χονδριχθύνων, μπορεί να μεταφέρουν μέταλλα κατά την ωοτοκία ή να τα αποδίδουν απευθείας στο έμβρυο (Lyons and Lowe, 2013).

Τα θηλυκά φαίνεται να δείχνουν περισσότερο προτίμηση στην κατανάλωση ασπόνδυλων, καθώς τα ενήλικα αρσενικά καταναλώνουν περισσότερο οστεϊχθύες. Οι συγκεντρώσεις Hg στον μυϊκό ιστό των μεγαλύτερων σε μέγεθος καρχαριών είναι υψηλότερες από το επιτρεπτό όριο της κατανάλωσης από ανθρώπους. Η ηλικία και το μέγεθος μπορεί να είναι σημαντικοί παράγοντες στην εκτίμηση της συγκέντρωσης B.M. στους ιστούς των καρχαριών (Barrera-Garcia et al., 2013; 2012).

4.1.4. Σχέση μεταξύ μεγέθους (ολικό μήκος) και συγκέντρωσης μετάλλου

Η παρουσίαση της μεταβολής της συγκέντρωσης συγκριτικά με το μέγεθος του οργανισμού, είναι πολύ σημαντική για την αξιολόγηση του βαθμού των φυσιολογικών διεργασιών που λαμβάνουν μέρος και επηρεάζουν την προσρόφηση, διανομή και εξάλειψη των μετάλλων (Canli and Atli, 2003).

Παρόλο που τα βασικά μέταλλα ρυθμίζονται από τον οργανισμό, κάποια δεν συσχετίζονται ποτέ με το μήκος του σώματος. Στο είδος *P.glauca*, θετική συσχέτιση συγκριτικά με το ολικό μήκος του, εμφάνισαν οι τιμές των συγκεντρώσεων των μετάλλων Hg, As και Cs στον μυϊκό ιστό και As στον ιστό των βραγχίων, υποδεικνύοντας μια μετρίως ισχυρή σχέση μεταξύ των μεταβλητών. Το ολικό μήκος του, φαίνεται πως αυξάνει την συγκέντρωση του As στον μυϊκό ιστό, αλλά δεν παρουσιάζει κάποια διαφοροποίηση στους υπόλοιπους ιστούς σύμφωνα με τα αποτελέσματα. Βιβλιογραφικά δεν υπάρχουν πολλές πληροφορίες συγκριτικά με το μέγεθος και την συγκέντρωση του As στον μυϊκό ιστό.

Η θετική συσχέτιση μεταξύ του μυϊκού ιστού και του μεγέθους (ολικό μήκος) φανερώνει βιοσυσσώρευση ρύπου (Taylor et al., 2014), ενώ η αρνητική συσχέτιση φανερώνει μικρή αντιπροσώπευση όλου του εύρους των τιμών του μήκους (De Pinho et al., 2002).

Η συνεχιζόμενη βιοσυσσώρευση του Hg, σχετίζεται με την αύξηση του οργανικού Hg με την ηλικία, αποτελεί το κύριο κλάσμα του Hg στους μυς και δεσμεύεται έντονα με θειολικές ομάδες πρωτεϊνών (Branco et al., 2007).

4.2. Σύγκριση των μελετούμενων Χονδριχθύνων, με διεθνή βιβλιογραφία

Σύμφωνα με Yorak et al. (2007), οι μεγαλόσωμοι καρχαρίες έχουν περιοριστεί σε αριθμό συγκριτικά με παλαιότερους αιώνες και όσοι αιχμαλωτίζονται είναι λίγοι αριθμητικά. Η μακροβιότητα και η αργή ανάπτυξη των βενθοπελαγικών Χονδριχθύνων, μαζί με τον κύκλο ζωής τους, ως κορυφαίοι θηρευτές συνεισφέρουν στις υψηλές συγκεντρώσεις B.M. στους ιστούς τους.

Ο Πίν. 4.3, περιέχει την διαθέσιμη βιβλιογραφία μέχρι σήμερα, που να αφορά τα μελετούμενα είδη και τους μελετούμενους ιστούς. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφική διαθεσιμότητα και τη χρονική στιγμή της εκπόνησης της εργασίας αυτής, σχετικά με τις συγκεντρώσεις μετάλλων δεν υπάρχουν πολλές μελέτες (Πίν.4.3), σε ιστούς των εξεταζόμενων ειδών, με μόλις 12 να αφορούν τον *I. oxyrinchus*, 8 την *S. zygaena*, 2 τον *A. superciliosus*, 2 τον *H. griseus*, 5 τον *H. perlo* και 16 τον *P. glauca*, εκ των οποίων οι 6 αναφέρονται στη Μεσόγειο και οι 8 για μέταλλα εκτός του υδραργύρου. Καμία μελέτη δεν συμπεριέλαβε τα επίπεδα συγκεντρώσεων των V, Co, Cs σε αυτά τα είδη, όπως επίσης και επίπεδα μετάλλων στα είδη *O. centrina*, *H. nakamurai*, *O. ferox*, *M. mobular*. Οι ιστοί ήταν κυρίως μυϊκός και ήπαρ, μια μελέτη αφορούσε και βράγχια, άλλη μια και βράγχια και γονάδες, ενώ καμία δεν είχε ιστό από καρδιά.

Γενικά, οι συγκεντρώσεις ποικίλλουν όχι μόνο μεταξύ των ειδών αλλά και μεταξύ ατόμων του ίδιου είδους ακόμα και στην ίδια γεωγραφική περιοχή. Παρόλα αυτά, γενικά, οι συγκεντρώσεις μετάλλων του μυϊκού ιστού σε αυτή τη μελέτη βρίσκονται εντός των ορίων που περιγράφηκαν για τα είδη αυτά παγκοσμίως, εκτός των Hg, As (Πίνακας 4.3).

Τα επίπεδα υδραργύρου της Μεσογείου στους θαλάσσιους οργανισμούς φαίνεται να είναι υψηλότερα συγκριτικά με τα ίδια είδη στον Ατλαντικό (Monperrus et al., 2007). Σύμφωνα με τους Hornung et al. (1993) τα επίπεδα της συγκέντρωσης του Hg σε Χονδριχθύνες της ανατολικής Μεσογείου ήταν υψηλότερα από εκείνων της δυτικής ακτής της Ιταλίας. Επίσης τα επίπεδα της συγκέντρωσης του υδραργύρου στους Χονδριχθύνες της Αυστραλίας και του ανατολικού Ατλαντικού ήταν παρόμοια, ενώ είχαν διαφορά με της Μεσογείου (Pethbridge et al., 2010). Επίσης το αρσενικό για όλα τα είδη ήταν αυξημένο συγκριτικά με άλλες περιοχές (Alvez et al., 2016; Barrera-García et al, 2012; Asante et al., 2008; LeBlanc, and Jackson, 1973), ακόμα και μεταξύ της Μεσογείου (Olmedo et al, 2013a; Storelli and Marcotrigiano, 2004; Storelli et al., 2003a).

Οι Χονδριχθύνες της Μεσογείου είναι εκτεθειμένοι σε υψηλότερα επίπεδα συγκεντρώσεων Hg συγκριτικά με την πανίδα των ωκεανών. Οι παράγοντες που επηρεάζουν αυτές τις υψηλές τιμές μπορεί να προέρχονται από ένα συνδυασμό παραγόντων

συμπεριλαμβανομένων των φυσικών γεωχημικών διεργασιών καθώς και των ανθρωπογενών πηγών (Storelli et al., 2011). Η ποικιλία στις συγκεντρώσεις Hg, ανάμεσα στα είδη, είναι πιθανόν συνυφασμένη με το τροφικό επίπεδο που χρησιμοποιούν στην διατροφή τους και τις φυσιολογικές διαφορές στην αφομοίωση των μετάλλων και στη μεταβολική ικανότητα επεξεργασίας MMHg. Οι διαφορές στις συγκεντρώσεις Hg στους χονδριχθύες ανάλογα με την προέλευσή τους, είναι εμφανείς (Πίν.4.3), το οποίο δίνει έμφαση στην σημαντική θέση του περιβάλλοντος και της οικολογίας στην βιομεγέθυνση του υδραργύρου (Pethridge et al., 2010).

Ο υδράργυρος, είναι το πιο μελετημένο μέταλλο στο θαλάσσιο περιβάλλον. Είναι γενικά αποδεκτό, πως οι συγκεντρώσεις του αυξάνουν με την ηλικία των θαλάσσιων οργανισμών, όπως και με το μέγεθος (εφόσον το μέγεθος συμβαδίζει με την ηλικία), οπότε οργανισμοί με μεγάλη διάρκεια ζωής όπως οι Χονδριχθύες, θα έχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις συγκριτικά με τους υπόλοιπους (Hornung et al., 1993).

Η υπεραλίευση έχει επηρεάζει τις στρατηγικές διαβίωσης των ιχθύων με αποτέλεσμα για να μπορούν να ανταπεξέλθουν, να μπαίνουν στην αναπαραγωγική ηλικία νωρίτερα, ενώ μειώνεται το μέγιστο μέγεθος (Stergiou, 2002). Οι Ferretti et al.(2008) υποστηρίζουν πως υπάρχει μια σταδιακή μείωση του μέσου μεγέθους των Χονδριχθύων με την πάροδο του χρόνου. Το μέσο μέγεθος των καρχαριών της πελαγικής αλιείας στη Μεσόγειο είναι το μικρότερο συγκριτικά με άλλες περιοχές παγκοσμίως. Συνεπώς ένα άτομο της Μεσογείου, παρόλο που θα είναι στο ίδιο μέγεθος με ένα άτομο του ίδιου είδους μιας άλλης περιοχής θα έχει υψηλότερα επίπεδα μετάλλων.

Η μελέτη της συσχέτισης των ανθρωπογενών ρύπων στους χονδριχθύες είναι σημαντική για αρκετούς λόγους. Ως θηρευτές με διατροφή συχνά στα ανώτερα τροφικά επίπεδα, είναι δεκτικοί στην βιοσυσσώρευση των ρύπων (Bendall et al., 2014) και δείκτες περιβαλλοντικής κατάστασης (Vas, 1991). Η ανθρώπινη κατανάλωση καρχαριών και προϊόντων προερχόμενων από αυτούς, απαιτεί πληροφορίες για την ασφάλεια τροφίμων ειδικά για ρύπους δυνητικά επικίνδυνους για την δημόσια υγεία (Adams and McMichael, 1999). Επιπλέον, εγύρεται ανησυχία για πιθανές παθολογικές επιπτώσεις στους καρχαρίες και την πιθανή μεταφορά της τοξικότητας στα αναπτυσσόμενα έμβρυα (Rumbold et al., 2014). Αν οι ανησυχίες αυτές επιβεβαιωθούν, η ρύπανση θα έχει την δυνατότητα να επηρεάσει κάποιους πληθυσμούς καρχαριών και ειδικά εκείνων με περιορισμένες παράλιες κατανομές (Moore et al., 2015).

Πίν.4.3: Βιβλιογραφικές αναφορές μετρήσεων των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στα είδη *I.oxyrinchus*, *A.superciliosus*, *H.griseus*, *H.perlo*, *P.glauca*, *S.zygæna* παγκοσμίως

Περιοχή	Ιστός	Είδος	Συγκεντρώσεις Μετάλλων														Αναφορές
			Hg	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Cs	Pb	
Atlantic (Santa Catarina-Brasil)	M	<i>I.oxyrinchus</i>	0,384±0,246 0,120-0,691														Mársico et al., 2007
New Zealand	M	<i>I.oxyrinchus</i>	1,58				0,05	12,00			0,35	4,00	4,43				Vlieg et al., 1993
Pacific (Hawaii)	M	<i>I.oxyrinchus</i>	1,81±0,40														Kaneko and Ralston, 2007
SE Pacific	M	<i>I.oxyrinchus</i>	0,006 ± 0,001													0,848 ± 0,47	Lopez et al., 2013
	L		0,108 ± 0,02													1,67 ± 0,28	
Pacific (California)	M	<i>I.oxyrinchus</i>	1,05±0,82														Maz-Courrau et al., 2012
Australia	M	<i>I.oxyrinchus</i>	2,36–22,32														Watling et al., 1981
Pacific California	M	<i>I.oxyrinchus</i>	1,13±0,89 0,15-2,90														Suk et al., 2009
Pacific Hawaii	M	<i>I.oxyrinchus</i>	1,32±0,68 0,40-3,10														Suk et al., 2009
Pacific Hawaii	M	<i>I.oxyrinchus</i>	1.81±0.13														Burger and Gochfeld, 2011
Indian S.Africa	M	<i>I.oxyrinchus</i>	3.22±0.28														Mc Kinney et al., 2016
Pacific USA	M	<i>I.oxyrinchus</i>	0.68±0.08														Lyons et al., 2013
Pacific Mexico	M	<i>I.oxyrinchus</i>	0.39 0.09-0.49														Veléz-Alavez et al. ,2013
SW Indian	M	<i>I.oxyrinchus</i>	5,96±2,78														Kizsca et al.,2015
Pacific	M	<i>I.oxyrinchus</i>	2,5-5														Kim et al., 2016
Mid Atlantic-Azores	M	<i>I.oxyrinchus</i>	0,84±0,25 0.35-1,53			1,06±0,17					0,38±0,11	4,48±0,43	1,71±0,43				Torres et al., 2017
Pacific Mexico	M	<i>I.oxyrinchus</i>	0,4												0,06	0,29	Velez, 2009
New England	M	<i>I.oxyrinchus</i>	2,65±1,16														Teffer et al., 2014

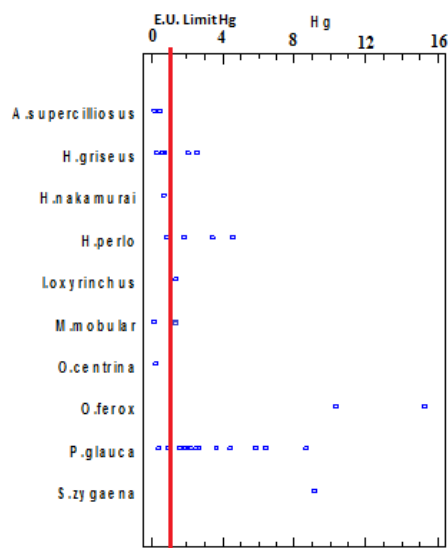
(συνέχεια Πίν.4.3)																	
Περιοχή	Ιστός	Είδος	Συγκεντρώσεις Μετάλλων														Αναφορές
			Hg	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Cs	Pb	
SE Australia	M	<i>I.oxyrinchus</i>	3.20														Walker, 1988
SE Australia	M	<i>S.zygaena</i>	0.89														Walker, 1988
Ionian Sea	M	<i>S.zygaena</i>	12,15±4,60 8,55-21,07			0,18±0,04 0,14–0,20					1,45±0,41 1,01–1,82	6,97±0,17 6,79–7,13	18,00±8,57 15,65–20,21	0,03±0,005 0,02-0,03		0,02±0,01 0,02-0,04	Storelli et al., 2003a
Ionian Sea	L		35,89±3,58 32,31-39,48			0,53±0,03 0,51–0,56					6,06±1,20 4,96–7,34	26,66±1,85 24,98–28,65	44,22±2,22 42,00–46,43	19,77±1,29 18,43-21,00		0,17±0,03 0,14-0,19	
Ionian Sea	M	<i>S.zygaena</i>	18,29±0,03														Storelli et al., 2002
Atlantic (Santa Catarina-Brasil)	M	<i>S.zygaena</i>	0,443±0,299 0,015-0,704														Mársico et al., 2007
Pacific California	M	<i>S.zygaena</i>	0,98±0,92														Maz-Courrau et al., 2012
Indian S.Africa	M	<i>S.zygaena</i>	0.54±0.04														McKinney et al., 2013
Pacific Mexico	M	<i>S.zygaena</i>	8,25														García-Hernández et al., 2017
Pacific Mexico	M	<i>S.zygaena</i>	0.16 0.01-1.93														Escobar-Sanchez et al., 2010
Pacific California	M	<i>A.superciliosus</i>	0,46 –0,47														Suk et al., 2009
Indian Ocean Bengal	M	<i>A.superciliosus</i>	0,444±0,144														Sompongchaiyakul et al., 1950
Israel	M	<i>H.griseus</i>	0,41-4,55				0,18	4,10			0,58	4,28					Hornung et al.,1993
	L		0,42-13,3				1,21	79,3			2,58	15,0					LeBlanc, and Jackson, 1973
Canada	M	<i>H.griseus</i>											4,6 2,2-37,8				
Ionian Sea	M	<i>H.perlo</i>											10,88 ± 2,52 7,23–13,25				Storelli, and Marcotrigiano, 2004
Ionian Sea	L	<i>H.perlo</i>											6,22 ± 1,73 4,23–7,40				
Ionian Sea	M	<i>H.perlo</i>	1,27±1,70 1,13-1,41														Storelli et al., 2002

(συνέχεια Πίν.4.3)																	
Περιοχή	Ιστός	Είδος	Συγκεντρώσεις Μετάλλων													Αναφορές	
			Hg	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Cs	Pb	
SE Australia	M	<i>H.perlo</i>	1,33±0,38 0,04-2,0														Walker, 1988
East China Sea	M	<i>H.perlo</i>	0,30		0,057	1,2	2,85		0,06		6,16	32,6	44	5,52	0,03	0,152	Asante et al., 2008
Atlantic (Santa Catarina-Brasil)	M	<i>P.glauca</i>	0,398±0,290 0,012-1,150														Mársico et al., 2007
English channel	M	<i>P.glauca</i>					1,55	6,34		2,58	0,24			0,45		<0,02	Vas, 1991
(Between Atlantic and North Sea)	L						0,65	4,02		3,23	0,65			0,25		1,14	
	B						0,55	21,71		1,91	0,55			0,99		0,36	
Ionian Sea	M	<i>P.glauca</i>											7,20 ± 3,05 3,27–11,25				Storelli and Marcotrigiano, 2004
	L	<i>P.glauca</i>											5,95 ± 2,67 3,00–11,03				
Pacific Mexico	M	<i>P.glauca</i>	1,03±0,08					27,39±3,57			1,64±0,13	6,10±0,37	6,66±0,55	0,2±0,12			Barrera-García et al,2012
Pacific	M	<i>P.glauca</i>	0,55-7,0														Kim et al, 2016
South Adriatic	M	<i>P.glauca</i>	0,38														Storelli et al., 2001
Atlantic (Azores and Equator)	M	<i>P.glauca</i>	0,22-1,3														Branco et al., 2007
	L		0,032-0,96														
Atlantic (Equator)	M	<i>P.glauca</i>	0,68-2,5														Branco et al., 2007
	L		0,15-2,2														
Pacific Mexico	M	<i>P.glauca</i>	0,27														García-Hernández et al., 2017
Pacific Mexico	M	<i>P.glauca</i>	1,39±1,58 0,22–7,63														Escobar-Sánchez et al., 2011
SE Pacific	M	<i>P.glauca</i>	0,014± 0,09													2,244 ± 0,81	Lopez et al., 2013
	L		0,104 ± 0,03													1,602 ±0,298	

(συνέχεια Πίν.4.3)																	
Περιοχή	Ιστός	Είδος	Συγκεντρώσεις Μετάλλων														Αναφορές
			Hg	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Cs	Pb	
SW Indian	M	<i>P.glauca</i>															Kizsca et al.,2015
SE Australia	M	<i>P.glauca</i>	0,41														Walker, 1988
Mid Atlantic-Azores	M	<i>P.glauca</i>	0,33±0,02 0,14-0,50			0,50±0,03					0,70±0,21	3,95±0,15	10,02±0,69				Torres et al., 2017
Pacific California	M	<i>P.glauca</i>	1,96±1,48														Maz-Courrau et al., 2012
NE Atlantic	M	<i>P.glauca</i>	0,60–4,04														Branco et al., 2004
N.E Atlantic	M	<i>P.glauca</i>									4,4	35		<0,05		<0,2	Stevens and Brown, 1974
	L										5,7	35		<0,05		<0,2	
	G										5.6	88		<0,05		<0,2	
Basque Spain	M	<i>P.glauca</i>					0,033				0,142	1,952					Olmedo et al, 2013a
Basque Spain	M	<i>P.glauca</i>	0,350										0,144	0,003		0,004	
Brazil	M	<i>P.glauca</i>	0,46-2,40														De Carvalho et al.,2014
Atlantic	M	<i>P.glauca</i>	1.362±0.827	23.769±47.014		2.579±3.267	0.633±0,579	28.214±26.175		0.341±0.573	1.153±0.552	24.61±15.51	78.19±21.98	0.0063±0.0284		0.1249±0.1092	Alvez et al., 2016
			0.335-3.049	<0.500-191.037		0.70-14.682	0.221-2.919	<5.00-87.635		<0.50-2.198	<1.00-1.836	14.81-86.83	38.73-144.11	<0.1-0.3763		<0.10-0.3763	
	L		0.285±0.348	24.423±40.104		1.614±0.122	2.460±1.138	99.854±55.814		0.041±0.152	6.814±3.888	43.99±39.65	39.98±27.76	4.5215±3.6032		1.3026±4.3471	
			<0.08-1.438	5.364-160.600		1.382-1.778	1.392-1.778	17.185-266.40		<0.50-0.57	2.937-15.21	21.43-167.95	19.04-109.35	0.651-14.66		<0.10-16.40	

4.3. Κατανάλωση και όρια επικινδυνότητας

Σύμφωνα με την Ε.Ε. (European Union) και άλλους διεθνείς οργανισμούς, το όριο της μέγιστης ποσότητας κατανάλωσης μεγάλων ιχθύων αλλά και Χονδριχθύων για τον Hg είναι $1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ w.w. (Διαγ. 7.1), ενώ για Cd, Pb είναι 0,05 και 0,3 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ w.w. αντιστοίχως (Official Journal of the European Communities, 2006).



Διαγ.7.1: Απεικόνιση των συγκεντρώσεων του υδραργύρου για κάθε είδος στο μυϊκό ιστό σε σχέση με το όριο κατανάλωσης που όρισε η Ε.Υ. ($1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ w.w)

Για το As, η μέγιστη ποσότητα κατανάλωσης δεν αναφέρεται από την Ε.Ε., αλλά σημειώνει πως σύμφωνα με WHO δεν αναφέρθηκαν αρνητικές επιπτώσεις για κατανάλωση $0,050 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ w.w. (European Commission, 2004). Όσον αφορά τον Cu και τον Zn, σύμφωνα με WHO (www.fao.org), τα όρια είναι αντίστοιχα 30 και $1000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ w.w., για Cr $<10 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ w.w. , για Mn $0,1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ w.w. (www.who.int).

Τα όρια κατανάλωσης και οι παράγοντες επικινδυνότητας υπολογίστηκαν με την υπόθεση πως η μερίδα κατανάλωσης για τους ενήλικες είναι 227gr για βάρος σώματος 70Kg (US-EPA, 2000) και για τα παιδιά 6 χρόνων είναι 114gr με βάρος σώματος 16Kg (Mansilla-Rivera and Rodriguez-Sierra, 2011).

Οι υπολογισμοί ορίων κατανάλωσης ισχύουν για όλα τα μέταλλα. Επειδή οι ιχθύες και οι χονδριχθύες έχουν παρόμοιες συγκεντρώσεις, εκτός του As που εμφανίζεται σε υψηλότερα επίπεδα στους χονδριχθύες (Windom et al., 1973), οι υπολογισμοί ορίων κατανάλωσης έγιναν με παράδειγμα το As, έγιναν με την υπόθεση πως το ανόργανο As ήταν 3% του ολικού (FSA, 2004). Η υπολογισμένη συνιστώμενη ημερήσια κατανάλωση προέκυψε από την εξίσωση :

$$EDIm = (MS \times C) / BW, \text{ όπου}$$

MS είναι το μέγεθος της μερίδας, C η συγκέντρωση μετάλλων ($\text{mg} \cdot \text{Kg}^{-1}$ w.w. ή $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ w.w.) και BW είναι το βάρος σώματος καταναλωτή (Copat et al., 2012c). Οι παράγοντες επικινδυνότητας έχουν υπολογιστεί σύμφωνα με τις Οδηγίες US-EPA (United State Environmental Protection Agency) (1989,2000), έγινε η υπόθεση πως η δόση κατανάλωσης

είναι ίση με την απορρόφηση του ρύπου και πως η θερμική επεξεργασία δεν επηρεάζει τους ρύπους (Chien et al., 2002).

Το πηλίκο του στοχευμένου κινδύνου (Target hazard quotient- THQ) υποδεικνύει την αναλογία έκθεσης και αναφοράς δόσης, όπου όταν είναι μεγαλύτερο του 1, συστηματικές επιδράσεις μπορεί να συμβούν και το THQ είναι μεγαλύτερο από τη δόση αναφοράς.

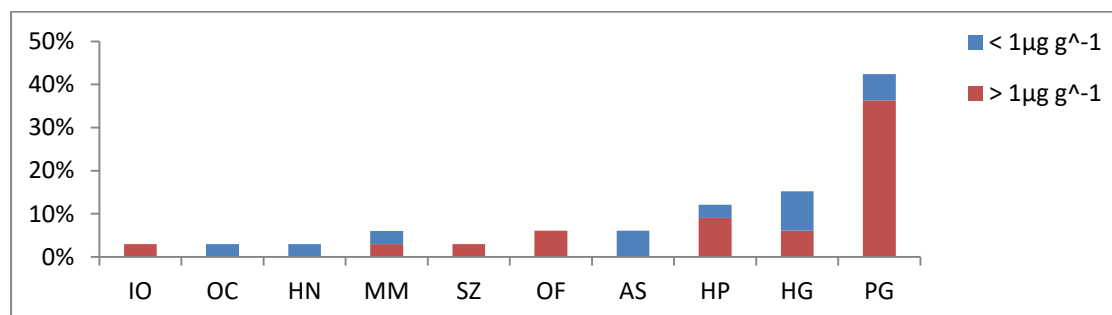
Δίνεται από την εξίσωση: $THQ = (EF \times ED \times MS \times C) / (RfDo \times BW \times AT)$

Σε περίπτωση As με επικινδυνότητα εμφάνισης καρκίνου (Lifetime cancer risk-CR) είναι μεγαλύτερη του 10^{-5} , υποδεικνύει πιθανότητα εμφάνισης μεγαλύτερη του 1/100.000. Εκφράζεται μέσα από την εξίσωση: $CR = (EF \times ED \times MS \times C \times CSF) / (BW \times AT)$ όπου,

EF είναι η συχνότητα έκθεσης, ή ο αριθμός των γεγονότων έκθεσης ανά έτος έκθεσης (από 365 ημέρες/έτος για άτομα που καταναλώνουν 7 φορές /εβδομάδα σε 52 ημέρες/ έτος για άτομα που καταναλώνουν 1 φορά /εβδομάδα. ED είναι η διάρκεια έκθεσης (ενήλικες 70 έτη, παιδιά 6 έτη), MS είναι το μέγεθος μερίδας (ενήλικες 0,227 Kg/d, παιδιά 0,114 Kg/d), C συγκέντρωση μετάλλου στους ιχθύες (μg/g w.w.), RfDo είναι η στοματική δόση αναφοράς (μg/g/d), BW είναι το βάρος του καταναλωτή (ενήλικες 70 Kg, παιδιά 16Kg), AT είναι ο μέσος χρόνος (ίσος με EFxED), CSF είναι ο συντελεστής κλίσης καρκίνου (μg/g/d) για ανόργανο As (Copat et al., 2013).

Σύμφωνα με τους Calogieropoulos et al. (2012), οι συγκεντρώσεις των μετάλλων σε ιχθύες και οστρακοειδή που έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία (μαγείρεμα) ήταν όλες υψηλότερες των ωμών δειγμάτων ακολουθώντας την διαδοχή τηγάνισμα>ψήσιμο>νωπό. Επιπλέον αναφέρουν, πως στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχουν περιπτώσεις μείωσης των συγκεντρώσεων κάποιων μετάλλων και ταυτόχρονης αύξησης των συγκεντρώσεων κάποιων άλλων μετάλλων, σε μυϊκό ιστό μεγάλων ιχθύων, το οποίο μπορεί να συνδέεται με το μεγάλο μέγεθος του ιχθύ.

Το 67% των νωπών δειγμάτων του μυϊκού ιστού των Χονδριχθύων που συμμετείχαν στις αναλύσεις ήταν πάνω από το όριο κατανάλωσης για τον υδράργυρο, το 33% ήταν πάνω από το όριο για το μαγγάνιο, το 12% για το μόλυβδο, μόλις το 6% για το κάδμιο και όλα τα είδη ήταν πάνω από το όριο για το αρσενικό (Διάγ.7.2). Συνεπώς αν τα μεγαλόσωμα άτομα των Χονδριχθύων προορίζονται για κατανάλωση από τον άνθρωπο, χρειάζεται προσοχή η καθημερινή πρόσληψή τους.



Διάγ.7.2: Ιστογράφημα του ποσοστού σε κάθε είδος που ήταν πάνω από την τιμή του ορίου κατανάλωσης από την ΕΕ. AS=A.superciliosus, HG=H.griseus, HN=H.nakamurai, HP=H.perlo, IO=I.oxyrinchus, MM=M.mobular, OC=O.centrina, OF=O.ferox, PG=P.glauca, SZ=S.zygaena.

5.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- ❖ Οι Χονδριχθύες ως ανώτεροι θηρευτές των ωκεανών, κατέχουν έναν πολύ σημαντικό ρόλο στη δομή των οικοσυστημάτων που διαβιούν. Η υπεραλίευση των ειδών, οδήγησε στην μείωση της αφθονίας πληθυσμών, του μέσου επιπέδου της τροφικής αλυσίδας. Αυτό είχε ως επακόλουθο, να αναγκάσει τους Χονδριχθύες για αναζήτηση τροφής σε υψηλότερα τροφικά επίπεδα και να εμφανίζεται βιομεγέθυνση των μετάλλων στους ιστούς τους, συγκριτικά με άλλα θαλάσσια είδη.
- ❖ Τα δείγματα αποτελούνταν από 10 είδη και 5 είδη ιστών (όχι ανάλογα για κάθε είδος). Εξαιτίας της δυσκολίας εύρεσης δειγμάτων μεγάλωσμων Χονδριχθύων, τα άτομα περιορίστηκαν στα 33, από όπου τα μισά περίπου είδη, έχουν χαρακτηριστεί ως σπάνια ή μη συχνών εμφανίσεων. Η εμφάνιση των *H.griseus*, *H.perlo*, *S.zygaena*, *A.superciliosus* δεν είναι τόσο συχνή, ενώ *O.ferox*, *H.nakamurai*, *O.centrina*, *M.mobular* είναι πιο σπάνιας εμφάνισης. Ο *P.glaucia* και ο *I.oxyrinchus*, θεωρούνται συχνής εμφάνισης.
Εξαιτίας του μικρού αριθμού δειγμάτων, οι στατιστικές αναλύσεις με μεταβλητή τους ιστούς πραγματοποιήθηκε μόνο για τα είδη *P.glaucia*, *H.griseus*, *H.perlo*, ενώ οι αναλύσεις με μεταβλητή το μέγεθος και το φύλο μόνο για το *P.glaucia*. Οι αναλύσεις με μεταβλητή το είδος, πραγματοποιήθηκε για όλα τα είδη.
- ❖ Όλα τα μέταλλα που αναζητήσαμε (απαραίτητα και μη) ήταν παρόντα στα δείγματα των Χονδριχθύων. Η γενική κατανομή των μετάλλων ανάλογα με τον λογαριθμημένο γεωμετρικό μέσο των συγκεντρώσεών τους σε όλα τα είδη και τους ιστούς, ακολουθούσε την τάση $Fe > As > Zn > Hg > Al > Cu > Mn > Cr > Pb > Cd > Cs > Ni > Co > V$.
- ❖ Ανά είδος, ιστό και υψηλότερη τιμή, ο *O.ferox* εμφάνισε τις υψηλότερες τιμές στο Al, ο *P.glaucia* στον Pb, στον ιστό των βραγχίων, ο *H.griseus* είχε τις υψηλότερες τιμές σε Hg και ο *H.perlo* στα Co, Ni, Cd στο ήπαρ, ενώ στον μυϊκό ιστό ο *P.glaucia* εμφάνισε τις υψηλότερες τιμές Cr, Cu και το διαβολόψαρο σε V, Mn, Fe, Zn, As, Cs.
- ❖ Τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης, παρείχαν πληροφορίες για την κατανομή των συγκεντρώσεων των μετάλλων στους ιστούς των ειδών των Χονδριχθύων της ανατολικής Μεσογείου και τις διαφοροποιήσεις στις συγκεντρώσεις των μετάλλων συγκριτικά με ιστούς, είδος και μέγεθος.
- Ανάλογα με το είδος οι τιμές των συγκεντρώσεων των μετάλλων παρουσίασαν στατιστικά σημαντικές διαφορές, όπου:
 - Στον μυϊκό ιστό οι τιμές των συγκεντρώσεων των μετάλλων που εμφάνισαν διαφοροποίηση ανάλογα με το είδος ήταν των Hg, V, Mn, Fe, Co, Cd, Cs
 - Στα βράγχια, ήταν των Hg, Mn, Fe, Cu, Cs
 - Στην καρδιά, ήταν των Fe, Co, Cu, Zn
 - Στο ήπαρ, ήταν των Co, Zn, As
 - Στις γονάδες, ήταν το Cs.
- Ανάλογα με τον ιστό, οι τιμές των συγκεντρώσεων των μετάλλων παρουσίασαν στατιστικά σημαντικές διαφορές, όπου:

- Στο *P.glauca*, οι τιμές των συγκεντρώσεων των μετάλλων που εμφάνισαν διαφοροποίηση ήταν των V, Mn, Fe, As, Co, Cd, Cs
- Στο *H.griseus*, ήταν των V, Fe, Cu, Zn, As, Cd, Cs
- Στο *H.perlo*, ήταν των Al, Cr, V, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Cs, Pb.
- Ανάλογα με το φύλο, στο είδος *P.glauca*, οι τιμές των συγκεντρώσεων των μετάλλων παρουσίασαν στατιστικά σημαντικές διαφοροποιήσεις στις συγκεντρώσεις των μετάλλων Hg, As, Cs στον μυϊκό ιστό.
- Το μέγεθος (ολικό μήκος) στο είδος *P.glauca*, και οι τιμές των συγκεντρώσεων των μετάλλων σχετίζονται θετικά
- Στον μυϊκό ιστό, των μετάλλων Hg, As, Cs
- Στα βράγχια, του μετάλλου As

- ❖ Ο Hg αποτελεί το πιο μελετημένο μέταλλο στο θαλάσσιο οικοσύστημα, εξαιτίας της κατανάλωσης του μυϊκού ιστού θαλάσσιων οργανισμών από τον άνθρωπο και της επίπτωσης που μπορεί να έχει η συνεχής και αυξημένη δόση των συγκεντρώσεων αυτού του μετάλλου.

Ο Hg που συγκεντρώνεται στον μυϊκό ιστό, είναι ένα μεγάλο πρόβλημα που χρειάζεται τη μέγιστη προσοχή εξαιτίας της αυξανόμενης ζήτησης για κατανάλωση χονδριχθύν. Οι τιμές των συγκεντρώσεων είναι ανησυχητικές συγκριτικά με το όριο ημερήσιας κατανάλωσης ($1\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) το οποίο εγκαθιδρύθηκε από τον οργανισμό WHO και την E.U. Το 67% (22 άτομα) των δειγμάτων, ήταν πάνω από το όριο κατανάλωσης. Όλα τα άτομα ήταν πάνω από το όριο ημερήσιας κατανάλωσης για το αρσενικό.

- ❖ Οι συγκεντρώσεις του Hg στους χονδριχθύνες της Μεσογείου είναι αρκετά υψηλότερες συγκριτικά με άλλους ωκεανούς, πιθανόν εξαιτίας των φυσικογεωχημικών διεργασιών ή/και των ανθρωπογενών πηγών.
- ❖ Οι διαφορετικές τιμές των συγκεντρώσεων του Hg ανάμεσα στα είδη, ακόμα και στο ίδιο γένος, οφείλονται στους διαφορετικούς ρυθμιστικούς μηχανισμούς του Hg των ειδών.
- ❖ Απότομη αύξηση συγκέντρωσης Hg κατά την φάση ωρίμανσης, μπορεί να αποδοθεί στις αλλαγές που υφίσταται ο μεταβολισμός, καθώς και στη βιοσυσσώρευση του Hg λόγω αυξανόμενης ηλικίας.
- ❖ Η διαφοροποίηση των συγκεντρώσεων του Hg ανάμεσα στα φύλα, πιθανόν να οφείλεται και εκείνη στις διαφορετικές μεταβολικές διεργασίες των φύλων καθώς και στις διαφορετικές προτιμήσεις στην διατροφή.

Υψηλές τιμές των συγκεντρώσεων του Hg αυξάνουν με την προτίμηση βενθικής διατροφής, έναντι της πελαγικής. Ο Hg μέσω της διατροφικής οδού είναι συνυφασμένος μ' ένα τρόπο, ώστε να εξαρτάται από τη δόση.

Διαφορές στις συγκεντρώσεις του Hg στα φύλλα και στα στάδια ωριμότητας του *P.glauca*, πιθανόν να αντικατοπτρίζουν διαφορετικές διατροφικές προτιμήσεις μεταξύ των φύλων και μετανάστευση.

- ❖ Υψηλά επίπεδα ηπατικού Hg σε πελαγικούς και βενθικούς Χονδριχθούς, μπορούν να αποδοθούν σε πρόσφατη έκθεση του Χονδριχθού σε Hg ακολουθούμενη από συσσώρευση στο ήπαρ, είτε σε δέσμευση Hg από MT.
- ❖ Χαμηλό ηπατικό Hg μπορεί να αποδοθεί είτε σε πιθανή έκθεση σε HABs και κάποιες φορές μπορεί να συνδέεται με βράγχια ή απεκκριτικά όργανα.
- ❖ Για τα υπόλοιπα μέταλλα V, Cr, Cs, Al, Fe, Co, Zn, Mn, Ni οι βιβλιογραφικές πληροφορίες είναι ελάχιστες ή δεν υπάρχουν καθόλου.
- ❖ Οι υψηλότερες τιμές των συγκεντρώσεων των βρέθηκαν στα Al, V, Mn, Pb βράγχια, των Fe, Cu, Zn, As, Cs στον μυϊκό ιστό και στο Hg, Cr, Co, Ni, Cd ήπαρ.

Οι γονάδες εμφάνισαν υψηλές συγκεντρώσεις σε όλα σχεδόν τα μέταλλα. Η καρδιά εμφάνισε υψηλές συγκεντρώσεις σε Fe, Zn, As.

- ❖ Το As φαίνεται πως συνδέεται με τη διατροφή φυκών και καρκινοειδών και το διαβολόψαρο έχει την υψηλότερη συγκέντρωση. Συγκεκριμένα για ένα τοξικό μέταλλο όπως το αρσενικό, ισχύουν είτε ταυτόχρονα πολλοί παράγοντες, είτε υπάρχει μια αυξανόμενη τάση συγκέντρωσης As ανάλογα με το μέγεθος του Χονδριχθού, είτε εξαρτάται ανάλογα με το είδος, είτε πως ο As ρυθμίζεται στους ιστούς των Χονδριχθών και πως μια δραστική απέκκριση συμβαίνει.

Χαμηλές ηπατικές συγκεντρώσεις As, μπορεί να ωφείλονται σε χαμηλή ηπατική μεταβολική δραστηριότητα.

Το σκουαλένιο που βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες στο ήπαρ Χονδριχθών που διαβιούν σε μεγάλα βάθη, μειώνει τις γενotoξικές επιδράσεις του As ή μειώνει την ενδοκυτταρική συσσώρευσή του.

- ❖ Το Cu ξεκινά την επαγωγή MT στο ήπαρ και οι συγκεντρώσεις του μετάλλου στο ήπαρ είναι οι πιο υψηλές συγκριτικά με τους υπόλοιπους ιστούς.

Η συγκέντρωση του Cu αυξάνεται στους ιστούς όπου το αίμα συγκεντρώνεται πιο πολύ, εξαιτίας της ύπαρξης Cu στην αιμοκυανίνη.

- ❖ Η υψηλότερη συγκέντρωση του Cd ήταν στο ήπαρ, το οποίο σχετίζεται με τη διατροφή του σε κεφαλόποδα. Το όργανο στόχος του Cd είναι το ήπαρ.

- ❖ Εμφάνιση υψηλών συγκεντρώσεων και συσσώρευση Pb εμφανίζεται, όταν ο Χονδριχθός εκτεθεί σε υψηλά επίπεδα ρύπων. Υπερβολικά υψηλή συγκέντρωση εμφάνισε ο *P.glauca* στα βράγχια.
- ❖ Η υψηλή συγκέντρωση Ni στα βράγχια, δηλώνει απορρόφηση από τον Χονδριχθό, όπου δεν υπήρξε κάτι ανάλογο στα αποτελέσματα, καθώς το ήπαρ έφερε τις υψηλότερες συγκεντρώσεις Ni.
- ❖ Το Mn και το Zn συνδέονται με μεταβολικές διεργασίες και διατροφή. Η υψηλή συγκέντρωση συνδέεται με διατροφή και απορρόφηση από το περιβάλλον. Το Mn είχε τις μεγαλύτερες μέσες συγκεντρώσεις στα βράγχια, ενώ ο Zn στην καρδιά.
- ❖ Την υψηλή συγκέντρωση του Co, πιθανόν να την καθορίζουν οι διαφορετικές απαιτήσεις μεταξύ των ειδών ή το περιβάλλον. Οι συγκεντρώσεις ήταν πολύ χαμηλές και συσσωρευμένες στο ήπαρ του *H perlo*, ενώ στο *P.glauca* διαφοροποιούνταν σε όλους τους ιστούς εκτός του ήπατος.
- ❖ Το V συνδέθηκε με συσσώρευση στο ήπαρ, δεν έχει κάποιο γνωστό οικολογικό ή βιολογικό ρόλο και είχε τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε όλα τα είδη και ιστούς.
- ❖ Το Cr δεν εμφάνισε διαφοροποίηση συγκεντρώσεων και μπορεί να έχει κάποιο ρόλο στο ανοσοποιητικό σύστημα.
- ❖ Το Cs εξίσου είχε από τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις και σχετίζεται γενικά με την μεταφορά μέσω διατροφής. Οι διαφοροποιήσεις των συγκεντρώσεων εμφανίστηκαν μεταξύ των ιστών, των ειδών και των φύλων.
- ❖ Το Al σε όξινο περιβάλλον είναι πιο τοξικό και μπορεί να προκαλέσει τοξικότητα στα βράγχια των ενηλίκων, τα οποία μπορούν να προσαρμοστούν με μεταβολικό κόστος. Υπάρχει σε μεγάλη αφθονία στο φλοιό της γης και ίσως είναι ένας λόγος όπου το Al εμφάνισε υψηλές συγκεντρώσεις.
- ❖ Ο Fe υπάρχει στην αιμογλοβίνη του αίματος των Χονδριχθών και η αυξημένη συγκέντρωσή του συνδέεται με τη διατροφή. Βιβλιογραφικές αναφορές δίνουν αυξημένες συγκεντρώσεις σε Fe. Οι αναλύσεις των δεδομένων της εργασίας, έδωσαν πιο υψηλές συγκεντρώσεις, οι οποίες σχετίζονται με υψηλές συγκεντρώσεις σε όλους τους ιστούς αλλά κυρίως στο ήπαρ.
- ❖ Οι Χονδριχθές της Μεσογείου έχουν μικρότερο μέγεθος συγκριτικά με άλλες περιοχές. Αυτό σημαίνει πως το ίδιο μέγεθος, στη Μεσόγειο θα έχει αυξημένα επίπεδα μετάλλων, διότι η ηλικία του θα είναι μεγαλύτερη.
- ❖ Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής δείχνουν πως η διαφορετικότητα και η ποικιλομορφία των τιμών των συγκεντρώσεων εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, βιοτικούς και αβιοτικούς. Παρατηρείται πως ανάλογα με τον ιστό,

διαφοροποιούνται οι συγκεντρώσεις εμφανίζοντας διαφορετικές προτιμήσεις σε όργανα και ιστούς. Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων ακολουθούν την ίδια διαδοχή, αλλά ανάλογα με το είδος διαφοροποιούνται. Αυτό που διαφέρει εκτός από τις διατροφικές συνήθειες, είναι και οι μηχανισμοί ρυθμισμού.

Τα περισσότερα μέταλλα λαμβάνονται μέσω της τροφικής αλυσίδας και βιοσυσσωρεύονται ή βιομεγενθύνονται ανάλογα με το αν επηρεάζει η διαλυτή φάση των μετάλλων την συγκέντρωση στα όργανα.

Έτσι η διατροφή μπορεί να επηρεάσει το μέγεθος ή ακόμα μπορεί να αναγκάσει ένα Χονδριχθύ να μετακινηθεί. Το φύλο, το είδος, το μέγεθος μπορεί να έχει διαφορές στις διατροφικές συνήθειες και να μετακινείται ανάλογα με αυτές ή ακόμα να προσαρμόσει την διατροφή του ανάλογα με το χώρο που βρίσκεται. Όλα αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και δεν υπάρχει συγκεκριμένη σωστή ερμηνεία κάποιου παράγοντα.

Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων είναι υψηλότερες στο ήπαρ από το μυϊκό ιστό. Εξαιτίας του μεγάλου μεγέθους του ήπατος, μπορεί εμφανίζεται μια αποτελεσματική ηπατική μεταβολική δραστηριότητα όπου να δίνει την ικανότητα σε αυτούς τους οργανισμούς να περιορίζουν και να εξαφανίσουν τοξικές ουσίες συγκριτικά με τους υπόλοιπους ιχθύες.

- ❖ Ελάχιστα δεδομένα υπάρχουν για τους Χονδριχθύες και ειδικά για το σύστημα αποτοξικοποίησης των τοξικών ουσιών και εξαιτίας αυτού, εγείρεται η ανάγκη κατανόησης της αφομοίωσης, κατανομής και απέκκρισης των απαραίτητων και μη μετάλλων. Αυτό μπορεί να συμβάλει στην εξήγηση των μηχανισμών της ρύπανσης του θαλάσσιου περιβάλλοντος και με ποιο τρόπο μπορεί να επηρεαστούν τα είδη που διαβιούν σε αυτό και κατά συνέπεια ο άνθρωπος.

Η παρούσα μελέτη αποτελεί μια συνεισφορά στη βάση δεδομένων των συγκεντρώσεων μετάλλων σε κάποια είδη Χονδριχθύων, όπου οι πληροφορίες είναι περιορισμένες ή δεν υπάρχουν καθόλου.

Η συγκέντρωση αυτών των δεδομένων είναι σημαντική, για να μπορέσουμε να κατανοήσουμε την οικολογική και βιολογική συνεισφορά ενός είδους του οποίου η εξέλιξη κατάφερε να το διατηρήσει 400.000.000 έτη, ξεπερνώντας ακόμα και τα εμπόδια των γεγονότων εξαφάνισης.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

A

Abudaya M., Ulman A., Salah J., Fernando D., Wor C., di Sciara G.N. (2017). Speak of the devil ray (*Mobula mobular*) fishery in Gaza. *Reviews in Fish Biology and Fisheries*, 1-11.

Adams D.H., McMichael R.H. (1999). Mercury levels of four species of sharks from the Atlantic coast of Florida. *Fish. Bull.* 97, 372–379.

Adriano D.C. (1986). Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer, New York.

Al-Hassan L.A.J.(1985). A study on phosphoglucose isomerase enzyme in some elasmobranch fishes collected from Khor Al-Zubair, north west of the Arabian Gulf, Iraq. *Comparative Biochemistry and Physiology Part B: Comparative Biochemistry*, 82(2), 371-374.

Alves L.M., Nunes M., Marchand P., Le Bizet B., Mendes S., Correia J.P., Lemos M.F.L., Novais, S.C. (2016). Blue sharks (*Prionace glauca*) as bioindicators of pollution and health in the Atlantic Ocean: Contamination levels and biochemical stress responses. *Science of the Total Environment*, 563, 282-292.

Amorim A., Baum J., Cailliet G.M., Clò S., Clarke S.C., Fergusson I., Gonzalez M., Macias D., Mancini P., Mancusi C., Myers R., Reardon M., Trejo T., Vacchi M., Valenti S.V. (2009). *Alopias superciliosus*. The IUCN Red List of Threatened Species 2009: e.T161696A5482468. (<http://dx.doi.org/10.2305/IUCN.UK.2009-2.RLTS.T161696A5482468.en>.) Downloaded on **04 February 2017**.

Anderson P.M. (2001). Urea and glutamine synthesis: environmental influences on nitrogen excretion. *Fish physiology*, 20, 239-277.

Anderson P.M. (1991). Glutamine-dependent urea synthesis in elasmobranch fishes. *Biochemistry and cell biology*, 69(5-6), 317-319.

Appenroth K.-J. (2010). Chapter 2: Definition of “Heavy metals” and their role in Biological Systems: Sherameti and A. Varma (eds.). Soil Heavy Metals, Soil Biology, Vol 19. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Asante K.A., Agusa T., Mochizuki H., Ramu K., Inoue S., Kubodera T., Takahashi S., Subramanian A., Tanabe S. (2008). Trace elements and stable isotopes ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) in shallow and deep-water organisms from the East China Sea. *Environmental pollution*, 156(3), 862-873.

Athar M., Vohora S. B. (1995). *Heavy metals and environment*. New Age International.

Atli G., Canli M. (2008). Responses of metallothionein and reduced glutathione in a freshwater fish *Oreochromis niloticus* following metal exposures. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 25(1), 33-38.

B

Βλαχογιάννη Θ., Βαλαβανίδης Α. (2010). Δοκιμασίες τοξικότητας και οικοτοξικότητας σε υδρόβιους οργανισμούς: Βασικές αρχές, πειραματική πορεία, επεξεργασία αποτελεσμάτων, πρότυπες πειραματικές μεθοδολογίες. Εργαστήριο Περιβάλλοντος, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών.

Ballantyne J.S. (2015). 7-Metabolism of Elasmobranchs (Jaws II). *Fish Physiology*, 34(B): 395-456

Ballantyne J.S. (2013). 3 Membranes and Metabolism. *The Physiology of Fishes*, 81.

Ballantyne J.S., Fraser D. I. (2013). Euryhaline elasmobranchs. *Fish Physiology*, 32, 125-198.

Ballantyne, J.S. (1997). Jaws: the inside story. The metabolism of elasmobranch fishes. *Comparative Biochemistry and Physiology Part B: Biochemistry and Molecular Biology*, 118(4), 703-742.

Ballantyne J.S., Chamberlin M.E. (1988). Adaptation and evolution of mitochondria: osmotic and ionic considerations. *Canadian journal of zoology*, 66(5), 1028-1035.

Ballantyne J.S., Moyes C., Moon T.W. (1986). Osmolarity affects oxidation of sarcosine by isolated hepatocytes and mitochondria from a euryhaline elasmobranch. *Journal of Experimental Zoology*, 238(2), 267-271.

Ballatori N., Boyer J.L. (1986). Slow biliary elimination of methyl mercury in the marine elasmobranchs, *Raja erinacea* and *Squalus acanthias*. *Toxicology and applied pharmacology*, 85(3), 407-415.

Banfalvi G.(2011). Cellular Effects of Heavy Metals. Springer Dordrecht Heidelberg London New York.

Barrera-García A., O'Hara T., Galván-Magaña F., Méndez-Rodríguez L. C., Castellini J. M., Zenteno-Savín T. (2013). Trace elements and oxidative stress indicators in the liver and kidney of the blue shark (*Prionace glauca*). *Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Molecular & Integrative Physiology*, 165(4), 483-490.

Barrera-García A., O'Hara T., Galván-Magaña F., Méndez-Rodríguez L. C., Castellini J. M., Zenteno-Savín T. (2012). Oxidative stress indicators and trace elements in the blue shark (*Prionace glauca*) off the east coast of the Mexican Pacific Ocean. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 156(2), 59-66.

Barnett A., Braccini J. M., Awruch C.A., Ebert D.A. (2012). An overview on the role of Hexanchiformes in marine ecosystems: biology, ecology and conservation status of a primitive order of modern sharks. *Journal of fish biology*, 80(5), 966-990.

Bendall V.A., Barber J.L., Papachlimitzou A., Bolam T., Warford L., Hetherington S.J., Silva J.F., McCully S.R., Losada S., Maes T., Ellis J.R., Law R.J. (2014). Organohalogen

contaminants and trace metals in North-East Atlantic porbeagle shark (*Lamna nasus*). *Mar. Pollut. Bull.* 85, 280–286.

Bernal D., Carlson J.K., Goldman K.J., Lowe C.G. (2012). Energetics, metabolism, and endothermy in sharks and rays. *Biology of sharks and their relatives, 2nd edn. CRC Press, Boca Raton*, 211-237.

Bjerregaard P., Andersen C.B., Andersen O. (2014). Ecotoxicology of Metals-Sources, Transport, and Effects on the Ecosystem. In *Handbook on the Toxicology of Metals Fourth Edition*. Elsevier Science.

Boening D.W. (2000). Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review. *Chemosphere*, 40(12), 1335-1351.

Bone Q., Moore R. (2008). Biology of fishes. Taylor & Francis.

Bone Q., Marshall N.B., Blaxter J.H.S. (1995). Biology of fishes. Blackie Academic & Professional, London.

Bonfil R. (2016). Identification guide to common sharks and rays of the Caribbean. FAO. Rome, Italy.

Bonfil R. (1994). Overview of World Elasmobranch Fisheries . FAO Fisheries Technical Paper No 341.

Boudou A., Ribeyre F. (1997). Mercury in the food web: accumulation and transfer mechanisms. *Metal ions in biological systems*, 34, 289.

Boush G.M., Thieleke J. R. (1983). Mercury content in sharks. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 30(1), 284-290.

Boyd T.A., Cha C.J., Forster R.P., Goldstein L. (1977). Free amino acids in tissues of the skate *Raja erinacea* and the stingray *Dasyatis sabina*: effects of environmental dilution. *Journal of Experimental Zoology*, 199(3), 435-442.

Braccini J.M. (2008). Feeding ecology of two high-order predators from south-eastern Australia: the coastal broadnose and the deepwater sharpnose sevengill sharks. *Marine Ecology Progress Series*, 371, 273-284.

Bradai M. N., Said, B., Enajjar S. (2012). Elasmobranchs of the Mediterranean and Black Sea: Status, Ecology and Biology: A Bibliographic Analysis. Food and Agriculture Organisation of the United Nations

Bradaï M.N., Serena F., Bianchi I., Ebert D.A. . (2007). *Oxynotus centrina*. The IUCN Red List of Threatened Species 2007: e.T63141A12622296. (<http://dx.doi.org/10.2305/IUCN.UK.2007.RLTS.T63141A12622296.en>.) Downloaded on **04 February 2017**.

Branco V., Vale C., Canário J., dos Santos M. N. (2007). Mercury and selenium in blue shark (*Prionace glauca*, L. 1758) and swordfish (*Xiphias gladius*, L. 1758) from two areas of the Atlantic Ocean. *Environmental Pollution*, 150(3), 373-380.

Branco V., Canario J., Vale C., Raimundo J., Reis, C. (2004). Total and organic mercury concentrations in muscle tissue of the blue shark (*Prionace glauca* L. 1758) from the Northeast Atlantic. *Marine pollution bulletin*, 49(9), 871-874.

Burger J., Gochfeld M. (2011). Mercury and selenium levels in 19 species of saltwater fish from New Jersey as a function of species, size, and season. *Science of the Total Environment*, 409(8), 1418-1429.

Bushnell P.G., Lutz P L., Steffensen J.F., Oikari A., Gruber S.H. (1982). Increases in arterial blood oxygen during exercise in the lemon shark (*Negaprion brevirostris*). *Journal of comparative physiology*, 147(1), 41-47.

Bustamante P., Cosson R. P., Gallien I., Caurant F., Miramand P. (2002). Cadmium detoxification processes in the digestive gland of cephalopods in relation to accumulated cadmium concentrations. *Marine environmental research*, 53(3), 227-241.

Bustamante P., Caurant F., Fowler S.W., Miramand P. (1998). Cephalopods as a vector for the transfer of cadmium to top marine predators in the north-east Atlantic Ocean. *Science of the Total Environment*, 220(1), 71-80.

C

Cailliet G.M., Cavanagh R.D., Kulka D.W., Stevens J.D., Soldo A., Clo S., Macias D., Baum J., Kohin S., Duarte A., Holtzhausen J.A., Acuña E., Amorim A., Domingo A. (2009). *Isurus oxyrinchus*. The IUCN Red List of Threatened Species 2009: e.T39341A10207466. (<http://dx.doi.org/10.2305/IUCN.UK.2009-2.RLTS.T39341A10207466.en>).Downloaded on **04 February 2017**.

Camhi M. D., Valenti S. V., Fordham S. V., Fowler S. L., Gibson C. (2009). The conservation status of pelagic sharks and rays: report of the IUCN shark specialist group pelagic shark red list workshop. *IUCN Species Survival Commission Shark Specialist Group*. Newbury, UK. x+78p.

Canese S., Cardinali A., Romeo T., Giusti M., Salvati E., Angiolillo M., Greco S. (2011). Diving behavior of the giant devil ray in the Mediterranean Sea. *Endangered species research*, 14(2), 171-176.

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.

Carlson J.K., Goldman K.J., Lowe C.G. (2004). Metabolism, energetic demand, and endothermy. *Biology of sharks and their relatives*, 10, 269-286.

- Carlson J.K., Baremore I.E. (2003).** Changes in biological parameters of Atlantic sharpnose shark *Rhizoprionodon terraenovae* in the Gulf of Mexico: evidence for density-dependent growth and maturity?. *Marine and Freshwater Research*, 54(3), 227-234.
- Carpenter K E., Niem V.H. (1999).** The living marine resources of the Western Central Pacific. Volume 3. *Batoid* fishes, chimaeras and bony fishes part 1 (*Elopidae* to *Linophrynidae*). FAO species identification guide for fishery purposes. Rome, FAO, 1397-2068.
- Casper B.M., Domingo A., Gaibor N., Heupel M.R., Kotas E., Lamónaca A.F., Pérez-Jimenez J.C., Simpfendorfer C., Smith W.D., Stevens J.D., Soldo A., Vooren C.M. (2005).** *Sphyrna zygaena*. The IUCN Red List of Threatened Species 2005: e.T39388A10193797. <http://dx.doi.org/10.2305/IUCN.UK.2005.RLTS.T39388A10193797.en>.) Downloaded on **04 February 2017**.
- Chamberlin M.E., Ballantyne J. S. (1992).** Glutamine metabolism in elasmobranch and agnathan muscle. *Journal of Experimental Zoology*, 264(3), 267-272.
- Chien L.C., Hung T.C., Choang K.Y., Yeh C.Y., Meng P.J., Shieh M.J., Ha B.C. (2002).** Daily intake of TBT, Cu, Zn, Cd and As for fishermen in Taiwan. *Sci. Total Environ.* 285, 177–185.
- Coll M., Piroddi C., Steenbeek J., Kaschner K., Lasram F. B. R., Aguzzi J., Danovaro R. (2010).** The biodiversity of the Mediterranean Sea: estimates, patterns, and threats. *PLoS one*, 5(8), e11842.
- Compagno L.J.V., Camhi M.D., Pikitch E.K., Babcock E.A. (2008).** Pelagic elasmobranch diversity. *Sharks of the open ocean: Biology, fisheries and conservation*. pp 14-13. Blackwell Publishing Ltd. Australia.
- Compagno L.J.V. (2002).** *Sharks of the World. An annotated and illustrated catalogue of the shark species known to date. Volume 2. Bullhead, mackerel and carpet sharks (Heterodontiformes, Lamniformes and Orectolobiformes).* FAO Species Catalogue for Fisheries Purposes No. 1, Vol.2. FAO, Rome.
- Compagno L.J.V. (1999).** Checklist of Living Elasmobranchs. In W.C. Hamlett. Baltimore, ed. *Sharks, Skates and Rays, the Biology of Elasmobranch Fishes*. John Hopkins University Press., pp. 470–498.
- Compagno L.J.V. (1990).** Alternative life-history styles of cartilaginous fishes in time and space. *Environmental Biology of Fishes*. 28:33-75
- Compagno L.J.V. (1984).** FAO species catalogue. Vol.4. *Sharks of the world. An annotated and illustrated catalogue of shark species known to date. Parts 1 and 2.* FAO Fish. Synop. (125) Vol.4: 1-655.
- Compagno L.J.V. (1977).** Phyletic relationships of living sharks and rays. *Am. Zool.*, 17(2): 302-22.

Cook S.F., Compagno L.J.V. (2005.) *Hexanchus griseus*. The IUCN Red List of Threatened Species 2005:e.T10030A3155348. (<http://dx.doi.org/10.2305/IUCN.UK.2005.RLTS.T10030A3155348.en>.) Downloaded on **04 February 2017**.

Copat C., Arena G., Fiore M., Ledda C., Fallico R., Sciacca S., Ferrante M. (2013). Heavy metals concentrations in fish and shellfish from eastern Mediterranean Sea: consumption advisories. *Food and Chemical Toxicology*, 53, 33-37.

Copat C., Bella F., Castaing M., Fallico R., Sciacca S., Ferrante M. (2012c). Heavy metals concentrations in fish from Sicily (Mediterranean Sea) and evaluation of possible health risks to consumers. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 88, 78–83.

Cortés E. (1999). Standardized diet compositions and trophic levels of sharks. *ICES Journal of Marine Science: Journal du Conseil*, 56(5), 707-717.

Couriel B. (1980). Freeze drying: past, present and future, *Journal of the Parenteral Drug Association* ;34(5), 352-357.

D

Daikoku T. (2001). Effects of Dietary Choline on the Accumulation of Trimethylamine Oxide in the Guppy, *Poecilia reticulata* in Relation to Seawater Environment. *The Sanyo review* 8, 1-10.

Damalas D., Megalofonou P. (2012). Occurrences of large sharks in the open waters of the southeastern Mediterranean Sea. *Journal of natural history*, 46(43-44), 2701-2723.

Danovaro R., Dinet A., Duineveld G., Tselepides A. (1999). Benthic response to particulate fluxes in different trophic environments: A comparison between the Gulf of Lions–Catalan Sea (western-Mediterranean) and the Cretan Sea (eastern-Mediterranean). *Progress in Oceanography* 44: 287–312.

Davidson P.W., Myers G.J., Weiss B. (2004). Mercury Exposure and Child Development Outcomes, *Pediatrics*, vol. 113, no. 4, pp. 1023–9.

de Bellard, M.E. (2016). Myelin in cartilaginous fish. *Brain research. Evolution of Myelin*, 1641(A):34-42.

De Boeck G., Eyckmans M., Lardon I., Bobbaers R., Sinha A.K., Blust R. (2010). Metal accumulation and metallothionein induction in the spotted dogfish *Scyliorhinus canicula*. *Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Molecular & Integrative Physiology*, 155(4), 503-508.

de Carvalho G.G.A., Degaspari I.A.M., Branco V., Canário J., de Amorim A. F., Kennedy V. H., Ferreira J.R. (2014). Assessment of total and organic mercury levels in blue sharks (*Prionace glauca*) from the south and southeastern Brazilian coast. *Biological trace element research*, 159(1-3), 128-134.

Del Raye G., Jorgensen S. J., Krumhansl K., Ezcurra J. M., Block B. A. (2013). Travelling light: white sharks (*Carcharodon carcharias*) rely on body lipid stores to power ocean-basin scale migration. In *Proc. R. Soc. B* (Vol. 280, No. 1766, p. 20130836). The Royal Society.

de Macêdo G.R., Tarantino T.B., Barbosa I.S., Pires T.T., Rostan G., Goldberg D.W., Pinto L.F.B., Korn M.G.A., Franke C.R. (2015). Trace elements distribution in hawksbill turtle (*Eretmochelys imbricata*) and green turtle (*Chelonia mydas*) tissues on the northern coast of Bahia, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*; 94, 284-289.

De Paiva Magalhaes D., Da Costa Marques M.R., Baptista D.F., Buss D.F. (2015). Metal bioavailability and toxicity in freshwaters. *Environ. Chem. Lett.* 13:69–87.

de Pinho A. P., Guimarães J. R. D., Martins A. S., Costa P. A. S., Olavo G., Valentin J. (2002). Total mercury in muscle tissue of five shark species from Brazilian offshore waters: effects of feeding habit, sex, and length. *Environmental Research*, 89(3), 250-258.

Demski L.S. (1990). Neural substrates for photic control of elasmobranch sexual development and behavior. *Journal of Experimental Zoology*, 256, 121–129.

D'Itri F.M. (1990). The biomethylation and cycling of selected metals and metalloids in aquatic sediments. In: *Sediments: Chemistry and Toxicity of In-Place Pollutants* (Baudo R., Giesy J., Muntau H., eds), 163-214.

Duffus J.H. (2002). IUPAC Technical Report : “Heavy Metals” - A meaningless term? *Pure Appl. Chem.*, V:74, N:5, pp:793-807.

Dulvy N.K., Baum J.K., Clarke S., Compagno L. J., Cortés E., Domingo A., Martínez, J. (2008). You can swim but you can't hide: the global status and conservation of oceanic pelagic sharks and rays. *Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems*, 18(5), 459-482.

E

Ebert D. A., Bigman J. S., Lawson J. M. (2017). Biodiversity, Life History, and Conservation of Northeastern Pacific Chondrichthyans. *Advances in Marine Biology*.

Ebert D.A., Fowler S.,L. Compagno L.J.V. (2013) SHARKS OF THE WORLD: A FULLY ILLUSTRATED GUIDE. Wild Nature Press, Plymouth, U.K.

Ebert D.A., Winton M.V. (2010). Chondrichthyans of high latitude seas. *The biology of sharks and their relatives*, 2, 115-158.

Ebert D.A., Serena F., Mancusi, C. (2009). *Hexanchus nakamurai*. The IUCN Red List of Threatened Species 2009: e.T161352A5404404. (<http://dx.doi.org/10.2305/IUCN.UK.2009-2.RLTS.T161352A5404404.en>.) Downloaded on **04 February 2017**.

Ebert D.A. (1991). Observations on the predatory behaviour of the sevengill shark *Notorynchus cepedianus*. *South African Journal of Marine Science*, 11(1), 455-465.

Edmonds J.S., Shibata Y., Lenanton N., Caputi N., Morita M. (1996). Elemental composition of jaw cartilage of gummy shark *Mustelus antarcticus* Günther. *Sci.Total. Environ.* 192: 151-161.

Ellis J.K., Musick J.A. (2007). Ontogenetic changes in the diet of the sandbar shark, *Carcharhinus plumbeus*, in lower Chesapeake Bay and Virginia (USA) coastal waters. *Environmental Biology of Fishes*, 80, 51–67.

Endo T., Hisamichi Y., Kimura O., Ogasawara H., Ohta C., Koga N., Haraguchi K. (2013). Levels of mercury in muscle and liver of star-spotted dogfish (*Mustelus manazo*) from the northern region of Japan: a comparison with spiny dogfish (*Squalus acanthias*). *Archives of environmental contamination and toxicology*, 64(3), 467-474.

Endo T., Hisamichi Y., Haraguchi K., Kato Y., Ohta C., Koga N. (2008). Hg, Zn and Cu levels in the muscle and liver of tiger sharks (*Galeocerdo cuvier*) from the coast of Ishigaki Island, Japan: relationship between metal concentrations and body length. *Marine Pollution Bulletin*, 56(10), 1774-1780.

Engel D.W., Roesijadi G. (1987). Metallothioneins: a monitoring tool. In Pollut. Physiol. Estuar. Organ. (Vernberg, W.B., Calabrese, A., Thurberg, F.P. and Vernberg, F.J. Eds), 17: 421-438. University of South Carolina, Press, Columbia, Belle, W., Baruch Library in Marine Science.

Escobar-Sánchez O., Galván-Magaña F., Rosiles-Martínez R. (2011). Biomagnification of mercury and selenium in blue shark *Prionace glauca* from the Pacific Ocean off Mexico. *Biological trace element research*, 144(1-3), 550-559.

Escobar-Sánchez O., Galvan-Magaña F., Rosiles-Martínez R. (2010). Mercury and selenium bioaccumulation in the smooth hammerhead shark, *Sphyrna zygaena* Linnaeus, from the Mexican Pacific Ocean. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 84(4), 488-491.

European Commission (2004). Report from Task 3.2.11: Assessment of the dietary exposure to arsenic, cadmium, lead and mercury of the population of the EU Member States. European Commission, Directorate-General Health and Consumer Protection. SCOOP report.

F

Fan S.R., Ho I.C., Yeoh L.F., Lin C.J., Lee T.C. (1996). Squalene inhibits sodium arsenite-induced sister chromatid exchanges and micronuclei in Chinese hamster ovary-K1 cells, *Mutation Research* 368, 165–169.

Fänge R., Lundblad, G., Slettengren, K., Lind J. (1980). Glycosidases in lymphomyeloid (hematopoietic) tissues of elasmobranch fish. *Comparative Biochemistry and Physiology Part B: Comparative Biochemistry*, 67(4), 527-532.

Faulkner D.J. (2002). Marine natural products. *J. Nat. Prod. Rep.*, 19, 1–48.

Ferretti F., Myers R. A., Serena F., Lotze H.K. (2008). Loss of large predatory sharks from the Mediterranean Sea. *Conservation Biology*, 22(4), 952-964.

Fish F.E., Shannahan L.D. (2000). The role of the pectoral fins in body trim of sharks. *Journal of Fish Biology*, 56(5), 1062-1073.

Froese R., Thorson J.T., Reyes R.B. (2014). A Bayesian approach for estimating length-weight relationships in fishes. *Journal of Applied Ichthyology*, 30(1), 78-85.

FSA, (2004). 1999 total diet study: total and inorganic arsenic in food. In: Agency, F.s. (Ed.), Food Surveillance Information Sheet.

G

Cailliet G.M., Ebert D.A. (2014). The Diversity and Natural history of Chondrichthyan Fishes. *Immunobiology of the Shark*, 1.(eds. Smith S.L., Sim R.B., Flajnik M.F.).CRC Press, Taylor & Francis Group.USA.

Galil B.S., Zenetos A. (2002). A sea change—exotics in the Eastern Mediterranean Sea. In *Invasive Aquatic Species of Europe. Distribution, Impacts and Management* (pp. 325-336). Springer Netherlands.

García-Hernández J., Cadena-Cárdenas L., Betancourt-Lozano M., García-De-La-Parra L. M., García-Rico L., Márquez-Farías F. (2007). Total mercury content found in edible tissues of top predator fish from the Gulf of California, Mexico. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 89(3), 507-522.

Garibaldi L., Caddy J.F. (1998). Biogeographic characterization of Mediterranean and Black Seas faunal provinces using GIS procedures. *Ocean & Coastal Management*, 39: 211-227.

Garrett R.G. (2000). Natural sources of metals to the environment. *Human and ecological risk assessment*, 6(6), 945-963.

Gesamp. (2001). Protecting the Oceans from Land-Based Activities. - Land-based sources and activities affecting the quality and uses of the marine, coastal and associated freshwater environment. Rep. Stud. GESAMP No.71, 162 pp.

Gesamp. (1976). IMCO/FAO/UNESCO/WMO/WHO/IAEA/UN: Joint Group of experts on the scientific aspects of marine pollution.No 4.

Gensemer R.W., Playle R.C. (1999). The bioavailability and toxicity of aluminum in aquatic environments. *Critical reviews in environmental science and technology*, 29(4), 315-450.

Gilbert J.M., Reichelt-Brushett A.J., Butcher P.A., McGrath S.P., Peddemors V.M., Bowling A.C., Christides L. (2015). Metal and metalloid concentrations in the tissues of dusky *Carcharhinus obscurus*, sandbar *C. plumbeus* and white *Carcharodon carcharias* sharks from south-eastern Australian waters, and the implications for human consumption. *Marine Pollution Bulletin*, 92 (1-2), 186-194.

Goel P.K. (2006). Water Pollution - Causes, Effects and Control. New Delhi: New Age International.

Goldstein L. (1981). Free amino acids and cell volume regulation in the elasmobranch, *Raja erinacea*. *Journal of Experimental Zoology*, 215(3), 371-377.

Good J.P., Hazon N. (2009). Osmoregulation in elasmobranchs. *Osmoregulation and Ion Transport: Integrating Physiological, Molecular and Environmental Aspects*, 19-61.

Graham K.J., Pollard D.A., Gordon I., Williams S., Flaherty A.A., Fergusson I., Dicken M. (2016). *Odontaspis ferox*. (errata version published in 2016) The IUCN Red List of Threatened Species 2016: e.T41876A103433002. Downloaded on 04 February 2017.

Gray J.S. (2002). Biomagnification in marine systems: the perspective of an ecologist. *Marine Pollution Bulletin*, 45(1), 46-52.

Guinot G., Adnet S., Cappetta, H. (2012). An analytical approach for estimating fossil record and diversification events in sharks, skates and rays. *PLoS One*, 7(9), e44632.

Guttridge T.L., Myrberg A.A., Porcher I.F., Sims D.W., Krause J. (2009). The role of learning in shark behaviour. *Fish and Fisheries*, 10(4), 450-469.

Guttridge T.L., Gruber S.H., Gledhill K.S., Croft D.P., Sims D.W., Krause J. (2009). Social references of juvenile lemon sharks *Negaprion brevirostris*. *Animal Behaviour*, 78(2): 543-548.

H

Hamer D.H. (1986). Metallothionein. *Ann. Rev. Biochem.* 55, 913-951.

Hamlett W.C., Kormanik G., Storrie M., Stevens B., Walker T.I. (2005). Chondrichthyan parity, lecithotrophy and matrotrophy. *Reproductive Biology and Phylogeny of Chondrichthyes: sharks, batoids and chimaeras*, 395-434.

Hamlett W. C., Koob T. J. (1999). Female reproductive system. *Sharks, skates, and rays: the biology of elasmobranch fishes*, 398-443.

Hammerschlag N. (2006). Osmoregulation in elasmobranchs: a review for fish biologists, behaviourists and ecologists. *Marine and Freshwater Behaviour and Physiology*, 39(3), 209-228.

Hazon N., Wells A., Pillans R. D., Good J. P., Anderson W. G., Franklin C. E. (2003). Urea based osmoregulation and endocrine control in elasmobranch fish with special reference to euryhalinity. *Comparative Biochemistry and Physiology Part B: Biochemistry and Molecular Biology*, 136(4), 685-700.

Hill W.G., Mathai J.C., Gensure R.H., Zeidel J.D., Apodaca G., Saenz J.P., Zeidel M.L. (2004). Permeabilities of teleost and elasmobranch gill apical membranes: evidence that lipid bilayers alone do not account for barrier function. *American Journal of Physiology-Cell Physiology*, 287(1), C235-C242.

Holm D.E., Godette G., Bonaventura C., Bonaventura J., Boatright M.D., Pearce L.L., Peterson J. (1996). A carbon monoxide irreducible form of cytochrome c oxidase and other unusual properties of the “monomeric” shark enzyme. *Comparative Biochemistry and Physiology Part B: Biochemistry and Molecular Biology*, 114(4), 345-352.

Hornung H., Krom M. D., Cohen Y., Bernhard M. (1993). Trace metal content in deep-water sharks from the eastern Mediterranean Sea. *Marine Biology*, 115(2), 331-338.

Horvat M., Kotnik J., Logar M., Fajon V., Zvonarić T., Pirrone N. (2003). Speciation of mercury in surface and deep-sea waters in the Mediterranean Sea. *Atmospheric environment*, 37, 93-108.

Hueter R.E., Heupel M., Heist E.J., Keeney, D.B. (2005) Evidence of philopatry in sharks and implications for the management of shark fisheries. *Journal Northwest Atlantic Fisheries Science* ,35 , 239–247.

Hunter D. (1955). The Diseases of Occupations. *The Diseases of Occupations*.

I

Idera F., Omotola O., Adedayo A., Paul U. J. (2015). Comparison of Acid Mixtures Using Conventional Wet Digestion Methods for Determination of Heavy Metals in Fish Tissues. *Journal of Zcientific Research & Reports*, 8(7):1-9.

Ignatiades L., Psarra S., Zervakis V., Pagou K., Souvermezoglou E., Assimakopoulou G., Gotsis-Skretas O. (2002). Phytoplankton size-based dynamics in the Aegean Sea (Eastern Mediterranean). *J. Mar. Syst.*3:11-28.

Islam S., Ahmed K., Al-Mamun H. (2015). Determination of Heavy Metals in Fish and Vegetables in Bangladesh and Health Implications, *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*; 21, 986-1006.

Ismen A., Cigdem Yigin C., Altinagac U., Ayaz A. (2009). Length–weight relationships for ten shark species from Saros Bay (North Aegean Sea). *Journal of Applied Ichthyology*, 25(s1), 109-112.

Iwasaki M., Harada R. (1984). Cholesterol content of fish gonads and livers. *Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries (Japan)*.

J

Jacobsen I. P., Bennett M. B. (2013). A comparative analysis of feeding and trophic level ecology in stingrays (*Rajiformes; Myliobatoidei*) and electric rays (*Rajiformes: Torpedinoidei*). *PloS one*, 8(8), e71348.

Johnson W.V., Kemp J.R., Anderson P.M.(1990). Purification and properties of mitochondrial phosphoenolpyruvate carboxykinase from liver of *Squalus acanthias*. *Archives of biochemistry and biophysics*, 280(2), 376-382.

K

Khayatzaadeh J., Abbasi E. (2010). The effects of heavy metals on aquatic animals. In *The 1st International Applied Geological Congress, Department of Geology, Islamic Azad University–Mashad Branch, Iran* (Vol. 1, pp. 26-28).

Kojadinovic J., Potier M., Le Corre M., Cosson R.P., Bustamante P. (2007). Bioaccumulation of trace elements in pelagic fish from the Western Indian Ocean. *Environmental Pollution*, 146(2), 548-566.

Kallaniotis A., Vidoris P., Sylaios G. (2004). Fishes species assemblages and geographical sub-areas in the North Aegean Sea, Greece. *Fisheries Research*; 68:171-187.

Kalogeropoulos N., Karavoltsos S., Sakellari A., Avramidou S., Dassenakis M., Scoullas, M. (2012). Heavy metals in raw, fried and grilled Mediterranean finfish and shellfish. *Food and Chemical Toxicology*, 50(10), 3702-3708.

Kaneko J. J., Ralston N. V. (2007). Selenium and mercury in pelagic fish in the central north Pacific near Hawaii. *Biological trace element research*, 119(3), 242-254.

Kim S.J., Lee H. K., Badejo A. C., Lee W. C., Moon H. B. (2016). Species-specific accumulation of methyl and total mercury in sharks from offshore and coastal waters of Korea. *Marine pollution bulletin*, 102(1), 210-215.

Kim G.B., Kang M.R., Kim J.W. (2008). Specific accumulation of heavy metals in squid collected from offshore Korean waters: preliminary results for offshore biomonitoring and food safety assessment. *Fisheries science*, 74(4), 882-888.

Kiszka J.J., Aubail A., Hussey N.E., Heithaus M. R., Caurant F., Bustamante P. (2015). Plasticity of trophic interactions among sharks from the oceanic south-western Indian Ocean revealed by stable isotope and mercury analyses. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 96, 49-58.

L

Lam P.K.S., Gray J.S. (2003). The use of biomarkers in environmental monitoring programmes. *Marine Pollution Bulletin*, 46, 182–186.

Landrum P.F., Harkey G.A., Kukkonen J. (1996). Evaluation of organic contaminant exposure in aquatic organisms: The significance of bioconcentration and bioaccumulation. *Ecotoxicology: A Hierarchical Treatment*, Newman MC, Jagoe CH, (editors), Lewis, Boca Raton, FL, USA, 85.

Leblanc P.J., Ballantyne J.S. (2000). Novel aspects of the activities and subcellular distribution of enzymes of ketone body metabolism in the liver and kidney of the goldfish, *Carassius auratus*. *Journal of Experimental Zoology*, 286(4), 434-439.

LeBlanc P.J., Jackson A. L. (1973). Arsenic in marine fish and invertebrates. *Marine Pollution Bulletin*, 4(6), 88-90.

Lee, R.F. (2002). Bioavailability, biotransformation, and fate of organic contaminants in estuarine animals. *IN: in Coastal and Estuarine Risk Assessment.*

Leech A.R., Goldstein L., Cha C.J., Goldstein J.M. (1979). Alanine biosynthesis during starvation in skeletal muscle of the spiny dogfish, *Squalus acanthias*. *Journal of Experimental Zoology*, 207(1), 73-80.

Lopez S.A., Abarca N.L., Meléndez R.C. (2013). Heavy metal concentrations of two highly migratory sharks (*Prionace glauca* and *Isurus oxyrinchus*) in the southeastern Pacific waters: comments on public health and conservation. *Tropical Conservation Science*, 6(1), 126-137.

López-Cruz R.I., Zenteno-Savín T., Galván-Magaña F. (2010). Superoxide production, oxidative damage and enzymatic antioxidant defenses in shark skeletal muscle. *Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Molecular & Integrative Physiology*, 156(1), 50-56.

Luoma S.N., Rainbow P.S. (2005). Why is metal bioaccumulation so variable? Biodynamics as a unifying concept. *Environmental Science & Technology*, 39(7), 1921-1931.

Lyons K., Lowe C.G. (2013). Mechanisms of maternal transfer of organochlorine contaminants and mercury in the common thresher shark (*Alopias vulpinus*). *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 70(12), 1667-1672.

Lyons K., Carlisle A., Preti A., Mull C., Blasius M., O'Sullivan J., Winkler C., Lowe C. G. (2013). Effects of trophic ecology and habitat use on maternal transfer of contaminants in four species of young of the year lamniform sharks. *Marine environmental research*, 90, 27-38.

M

Magnusson C.D., Haraldsson G.G. (2011). Ether lipids. *Chemistry and Physics of Lipids*, 164(5), 315-340.

Maher W., Butler E. (1988). Arsenic in the marine environment. *Applied Organometallic Chemistry*, 2(3), 191-214.

Malanotte-Rizzoli P., Hecht, A. (1988). Large-scale properties of the eastern mediterranean-A review. *Oceanologica Acta*, 11(4), 323-335.

Manahan, S. E. (2002). Toxicological chemistry and biochemistry. CRC Press.

Mansilla-Rivera I., Rodriguez-Sierra C.J. (2011). Metal levels in fish captured in Puerto Rico and estimation of risk from fish consumption. *Archiv. Environ. Contamin. Toxicol.* 60, 132–144.

Marcovecchio J.E., Moreno V.J., Perez A. (1991). Metal Accumulation in Tissues of Sharks from the Bahía Blanca Estuary, Argentina. *Marine Environmental Research* 31, 263-274.

Mársico E.T., Machado M.E.S., Knoff M., São Clemente S.C. (2007). Total mercury in sharks along the southern Brazilian Coast. *Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia*, 59(6), 1593-1596.

Mathews T., Fisher N.S. (2009). Dominance of dietary intake of metals in marine elasmobranch and teleost fish. *Science of The Total Environment*. 407(18). 5156-5161.

Mathews T., Fisher N.S., Jeffree R.A., Teyssié J.L. (2008). Assimilation and retention of metals in teleost and elasmobranch fishes following dietary exposure. *Marine Ecology Progress Series*, 360, 1-12.

Matthews G. D., Gur N., Koopman W. J., Pines O., Vardimon L. (2010). Weak mitochondrial targeting sequence determines tissue-specific subcellular localization of glutamine synthetase in liver and brain cells. *J Cell Sci*, 123(3), 351-359.

Maz-Courrau A., López-Vera C., Galvan-Magaña F., Escobar-Sánchez O., Rosiles-Martínez R., Sanjuán-Muñoz A. (2012). Bioaccumulation and biomagnification of total mercury in four exploited shark species in the Baja California Peninsula, Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 88(2), 129-134.

McEachran J.D., Dunn K.A., Miyake T. (1996). Interrelationships of the batoid fishes (Chondrichthyes: *Batoidea*). Interrelationships of fishes, 63-84., Academic Press, USA.

McEachran J.D., Séret B. (1990). *Mobulidae*. p. 73-76. In J.C. Quero, J.C. Hureau, C. Karrer, A. Post and L. Saldanha (eds.) Check-list of the fishes of the eastern tropical Atlantic (CLOFETA). JNICT, Lisbon; SEI, Paris; and UNESCO, Paris. Vol. 1.

McMeans B.C., Borgå K., Bechtol W.R., Higginbotham D., Fisk A.T. (2007). Essential and non-essential element concentrations in two sleeper shark species collected in arctic waters. *Environmental Pollution*, 148(1), 281-290.

McMillan P.J., Francis M.P., James G.D., Paul L.J. , Marriott P.J, Mackay E., Wood B.A., Griggs L.H., Sui H., Wei F. (2011). New Zealand fishes. Volume 1: A field guide to common species caught by bottom and midwater fishing. New Zealand Aquatic Environment and Biodiversity Report No. 68. 329 p.

McKinney M.A., Dean K., Hussey N.E., Cliff G., Wintner S.P., Dudley S.F., Zungu M.P., Fisk A.T. (2016). Global versus local causes and health implications of high mercury concentrations in sharks from the east coast of South Africa. *Science of the Total Environment*, 541, 176-183.

Meador J.P., Ernest D.W., Kagley A.N. (2005). A comparison of the non-essential elements cadmium, mercury and lead found in fish and sediment from Alaska and California. *Science of the Total Environment*; 339, 189–205.

Megalofonou P., Damalas D., Yannopoulos C., De Metrio G., Deflorio M., de la Serna J.M., Macias D.(2005). Incidental catch and estimated discards of pelagic sharks from the swordfish and tuna fisheries in the Mediterranean Sea. *Fishery Bulletin*, 103(4), 620-634.

Mehrim A.I. (2014). Physiological, biochemical and histometric responses of Nile tilapia (*Oreochromis niloticus* L.) by dietary organic chromium (chromium picolinate) supplementation. *J. Adv. Res.*, 5 (3) (2014), pp. 303–310.

Metcalf V. J., Gemmell N. J. (2005). Fatty acid transport in cartilaginous fish: absence of albumin and possible utilization of lipoproteins. *Fish Physiology and Biochemistry*, 31(1), 55-64.

Milanov D.R., Krstić P.M., Marković V.R., Jovanović A.D., Baltić M.B., Ivanović S.J., Jovetić M., Baltić Z.M. (2016). Analysis of heavy metals concentration in tissues of three different fish species included in human diet from Danube River, in the Belgrade region, Serbia. *Acta Veterinari-Beograd*; 66(1), 89-102.

Miller M.B., Clough A.M., Batson J.N., Vachet R.W. (2006). Transition metal binding in cod otolith proteins. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 329: 135-143.

Monperrus M., Tessier E., Amouroux D., Leynaert A., Huonnic P., Donard O. F. X. (2007). Mercury methylation, demethylation and reduction rates in coastal and marine surface waters of the Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*, 107(1), 49-63.

Moon T.W., Mommsen T. P. (1987). Enzymes of intermediary metabolism in tissue of the little skate, *Raja erinacea*. *Journal of Experimental Zoology*, 244(1), 9-15.

Moore A.B.M., Bolam T., Lyons B.P., Ellis J.R. (2015). Concentrations of trace elements in a rare and threatened coastal shark from the Arabian Gulf (smoothtooth blacktip *Carcharhinus leiodon*). *Marine Pollution Bulletin*, 100(2), 646-650.

Moyes C.D., Buck L. T., Hochachka P.W. (1990). Mitochondrial and peroxisomal fatty acid oxidation in elasmobranchs. *American Journal of Physiology-Regulatory, Integrative and Comparative Physiology*, 258(3), R756-R762.

Moyes C.D., Moon T.W., Ballantyne J.S. (1986). Oxidation of amino acids, Krebs cycle intermediates, fatty acids and ketone bodies by *Raja erinacea* liver mitochondria. *Journal of Experimental Zoology*, 237(1), 119-128.

Müller U. (2007). Inorganic Structural Chemistry. John Wiley, Chichester.

Musick J. A., Bonfil R. (2005). *Management techniques for elasmobranch fisheries* (No. 474). Food & Agriculture Org.

Muus, B.J., Nielsen J.G (1999). Sea fish. Scandinavian Fishing Year Book, Hedeusene, Denmark. 340 p.

N

Νταϊλιάνης Σ. (2014). Βιολογικές Επιπτώσεις Ρυπογόνων Ουσιών- Οικοτοξικολογία- Προσέγγιση του προβλήματος. Πανεπιστήμιο Πατρών.

Nam D.H., Douglas H.A., Reyier E.A., Basu N. (2011). Mercury and selenium levels in lemon sharks (*Negaprion brevirostris*) in relation to a harmful red tide event. *Environ. Monit. Assess.* 176, 549-559.

Newman M.C., Xu X., Cotton C.F., Tom K.R. (2011). High Mercury Concentrations Reflect Trophic Ecology of Three Deep- Water Chondrichthyans. *Archive of Environmental Contamination and Toxicology*. 60(4), 618-625.

Nikkilä A. (2001). Effects of organic material on the bioavailability, toxicokinetics and toxicity of xenobiotics in freshwater organisms. University of Jyväskylä.

Nieboer E., Richardson D.H.S. (1980). The Replacement of the nondescript term “Heavy Metals” by a biologically and chemically significant classification of metal ions. *Environmental Pollution* (series B)1,3-26.

Notarbartolo-Di-Sciara G. (1987). A revisionary study of the genus *Mobula Rafinesque, 1810* (Chondrichthyes: *Mobulidae*) with the description of a new species. *Zoological Journal of the Linnean Society*, 91(1), 1-91.

Nriagu J.O. (1990b). Global metal pollution. *Environment* 32, 7–33.

Nriagu J. O., Pacyna J. M. (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water, and soils by trace metals. *Nature* 33, 134–139.

Núñez-Nogueira G. (2005). Concentration of essential and non-essential metals in two shark species commonly caught in Mexican (Gulf of Mexico) coastline. Golfo de México Contaminación e impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias. *Universidad Autónoma de Campeche, Universidad Autónoma Campeche, Universidad Nacional Autónoma de México, instituto Nacional de Ecología*, 451-474.

O

Official Journal of the European Communities. (2006). Commission regulation (EC) Number 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. L 364/5.

Oh S.H., Deagen J.T., Whanger P.D., Weswig P.H. (1978). Biological function of metallothionein. V. Its induction in Rats by various stresses. *Am. J. Physiol.* E. 3, 282-285.

Olmedo P., Hernández A. F., Pla A., Femia P., Navas-Acien A., Gil F. (2013a). Determination of essential elements (copper, manganese, selenium and zinc) in fish and shellfish samples. Risk and nutritional assessment and mercury–selenium balance. *Food and chemical toxicology*, 62, 299-307.

Olmedo P., Pla A., Hernández A. F., Barbier F., Ayouni L., Gil F. (2013b). Determination of toxic elements (mercury, cadmium, lead, tin and arsenic) in fish and shellfish samples. Risk assessment for the consumers. *Environment international*, 59, 63-72.

P

Παπανικολάου Δ., Σιδέρης Χ.(2005). Γεωλογία. Η επιστήμη της Γης. Εκδόσεις Πατάκη, Αθήνα.

Papaconstantinou C., Zenetos A., Vassilopoulou V., Tserpes G. (2007). State of Hellenic Fisheries. Hellenic Centre of Marine Research, Institute of Marine Biological Resources.

Paul L., Fowler S. (SSG Australia & Oceania Regional Workshop, March 2003). **(2003).** *Heptranchias perlo*. The IUCN Red List of Threatened Species 2003: e.T41823A10572878. (<http://dx.doi.org/10.2305/IUCN.UK.2003.RLTS.T41823A10572878.en>.) Downloaded on **04 February 2017**.

Pearce J.M. (2007). Burton's Line in Lead Poisoning. *Eur Neurol.* 57 (2): 118–9.

Pelletier E. (1995). Environmental organometallic chemistry of mercury, tin, and lead: present status and perspectives. Metal speciation and bioavailability in aquatic systems. New York, NY: John Wiley & Sons, 103-148.

Pentreath R.J. (1973). The accumulation from seawater of ^{65}Zn , ^{54}Mn , ^{58}Co , and ^{59}Fe by the thornback ray, *Raja clavata* L. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 12: 327-334. doi:10.1016/0022-0981(73)90062-2.

Perlman D.F., Goldstein L. (1988). Nitrogen metabolism. In *Physiology of Elasmobranch Fishes* (pp. 253-275). Springer Berlin Heidelberg.

Pethbridge H., Cossa D., Butler E.C.V. (2010). Mercury in 16 demersal sharks from southeast Australia: Biotic and abiotic sources of variation and consumer health implications. *Marine Environmental Research.* 69, 18-26.

Piermarini P.M., Evans D.H. (2000). Effects of environmental salinity on Na (+)/K (+)-ATPase in the gills and rectal gland of a euryhaline elasmobranch (*Dasyatis sabina*). *Journal of Experimental Biology*, 203(19), 2957-2966.

Pillans R.D., Good J.P., Anderson W G., Hazon N., Franklin C.E. (2005). Freshwater to seawater acclimation of juvenile bull sharks (*Carcharhinus leucas*): plasma osmolytes and Na⁺/K⁺-ATPase activity in gill, rectal gland, kidney and intestine. *Journal of Comparative Physiology B*, 175(1), 37-44.

Pinet P.R. (2006). Invitation to Oceanography, fourth edition. Jones & Bartlett, Sudbury.

Politou C.-Y.K, Avadas S., Mytilineou Ch., Tursi A., Carlucci R., Lembo G. (2003). Fisheries resources in deep waters of the Eastern Mediterranean (Greek Ionian Sea). *Journal of Northwestern Atlantic Fisheries Science*, 31:35-46.

Porter M.E., Beltrán J.L., Koob T.J., Summers A.P. (2006). Material properties and biochemical composition of mineralized vertebral cartilage in seven elasmobranch species (Chondrichthyes). *Journal of Experimental Biology*, 209(15), 2920-2928.

Pratt H.L., Carrier J.C. (2001). A review of elasmobranch reproductive behavior with a case study on the nurse shark, *Ginglymostoma cirratum*. *Environmental Biology of Fishes*, 60, 157–188.

Q-R

Ragonese S., Vitale S., Dimech M., Mazzola S. (2013). Abundances of demersal sharks and chimaera from 1994-2009 scientific surveys in the central Mediterranean Sea. *PloS one*, 8(9), e74865.

Rainbow P.S. (2002). Trace metal concentrations in aquatic invertebrates: why and so what? *Environmental Pollution*, 120, 497-507.

Rainbow P.S. (1995). Biomonitoring of Heavy Metal Availability in the Marine Environment. *Marine Pollution Bulletin*.V:31. Nos 4-12, pp183-192.

Rainbow P.S., Phillips D.J.H. (1993). Cosmopolitan Biomonitors of Trace Metals. *Marine Pollution Bulletin*.V:26. No 11, pp 593-60.

Rainbow P.S. (1991). The biology of heavy metals in the sea. *Water & the Environment*, 3, 415.

Rainbow P.S. (1985). The biology of heavy metals in the sea. *International Journal of Environmental Studies*, 25(3), 195-211.

Richards J. G., Heigenhauser G. J. F., Wood C. M. (2003). Exercise and recovery metabolism in the pacific spiny dogfish (*Squalus acanthias*). *Journal of Comparative Physiology B*, 173(6), 463-474.

Robison B.H. (2004). Deep pelagic biology. *Journal of Experimental Marine biology and Ecology* 1:300,pp.253-272.

Roesijadi G. (1992). Metallothioneins in metal regulation and toxicity in aquatic animals. *Aquatic toxicology*, 22(2), 81-113.

Rumbold D., Wasno R., Hammerschlag N., Volety A. (2014). Mercury accumulation in sharks from the coastal waters of southwest Florida. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 67, 402–412.

Rytkönen K.T., Renshaw G. M., Vainio P. P., Ashton K. J., Williams-Pritchard G., Leder E. H., Nikinmaa M. (2012). Transcriptional responses to hypoxia are enhanced by recurrent hypoxia (hypoxic preconditioning) in the epaulette shark. *Physiological genomics*, 44(22), 1090-1097.

S

Sargent J. R., Williamson I. P., Towse J. B. (1970). Metabolism of mevalonic acid in the liver of the dogfish *Scyliorhinus caniculus*. *Biochemical Journal*, 117(2), 26P.

Sarma N. (2014). A Review on Impact of Heavy Metal Toxicity on Environment, *International Journal of Innovative Research & Studies*, 3 (5): 531-541.

Schlenk D., Li-Schlenk R. (1994). Characterization of liver flavin-containing monooxygenase of the dogfish shark (*Squalus acanthias*) and partial purification of liver flavin-containing

monooxygenase of the silky shark (*Carcharhinus falciformis*). *Comparative Biochemistry and Physiology Part B: Comparative Biochemistry*, 109(4), 655-664.

Schwantes H.O. (1979). Verunreinigung Des Marinen Bereiches Durch Den Menschen und Die Folgen Dieser Verungreinigung. *Sci. Annals., Fac. Phys.& Mathem., Univ. Thessaloniki*, 19, 57.

Serena F. (2005). Field identification guide to the sharks and rays of the Mediterranean and Black Sea. Food & Agriculture Org.

Shimomura O., Inoue S., Johnson F. H., Haneda Y. (1980). Widespread occurrence of coelenterazine in marine bioluminescence. *Comparative Biochemistry and Physiology Part B: Comparative Biochemistry*, 65(2), 435-437.

Sinha S., Bhatt K., Pandey K., Singh S., Saxena R. (2003). Interactive metal accumulation and its toxic effects under repeated exposure in submerged plant *najas indica* cham. *Bull Environ Contam Toxicol* 70:0696–0704.

Siokou-Frangou I., Zervoudaki S., Christou E., Zervakis V., Georgopoulos D. (2009). Variability of mesozooplankton spatial distribution in the North Aegean Sea, as influenced by the Black Sea waters outflow. *J. Mar. Syst.* 78:557-575.

Siripornadulsil S., Traina S., Verma D.P.S., Sayre R.T. (2002). Molecular mechanisms of proline-mediated tolerance to toxic heavy metals in transgenic microalgae. *Plant Cell Online* 14:2837–2847.

Smith W.D., Miller J.A., Heppell S.S. (2013). Elemental markers in elasmobranchs: effects of environmental history and growth on vertebral chemistry. *PloS one*, 8(10), e62423.

Snelson Jr F.F., Roman B.L., Burgess G.H. (2008). The reproductive biology of pelagic elasmobranchs. *Sharks of the Open Ocean: Biology, Fisheries and Conservation*, 24, 53.

Sompongchaiyakul P., Hantow J., Sornkrut S., Sumontha M., Jayasinghe R. P. P. K. (1950). An assessment of mercury concentration in fish tissues caught from three compartments of the Bay of Bengal. *Harper S, O'Meara D, Booth S, Zeller D, Pauly D (eds) Fisheries catches for the Bay of Bengal large marine ecosystem since, 16*, 221-232.

Speers-Roesch B., Treberg J. R. (2010). The unusual energy metabolism of elasmobranch fishes. *Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Molecular & Integrative Physiology*, 155(4), 417-434.

Speers-Roesch B., Ip Y. K., Ballantyne J.S. (2006). Metabolic organization of freshwater, euryhaline, and marine elasmobranchs: implications for the evolution of energy metabolism in sharks and rays. *Journal of experimental biology*, 209(13), 2495-2508.

Springer V.G., Gold J.P. (1989). Sharks in question. Smithsonian Institution Press. Washington, D.C. 187 p.p.

Stergiou K.I.(2002). Overfishing, tropicalization of fish stocks, uncertainty and ecosystem management: resharpening Ockham's razor. *Fish. Res*, 55(1-3), 1-9.

Stevens J.(2009). *Prionace glauca*. The IUCN Red List of Threatened Species 2009:e.T39381A10222811.(<http://dx.doi.org/10.2305/IUCN.UK.20092.RLTS.T39381A10222811.en>.) Downloaded on **04 February 2017**.

Stevens J.D., Bonfil R., Dulvy N.K., Walker P.A. (2000). The effects of fishing on sharks, rays and chimaeras (chondrichthyans), and the implication for marine ecosystems. *ICES Journal of Marine Science*; 57:476-494.

Stevens J.D., Brown B.E. (1974). Occurrence of heavy metals in the blue shark *Prionace glauca* and selected pelagic in the NE Atlantic Ocean. *Marine Biology*, 26(4), 287-293.

Storelli M.M., Cuttone G., Marcotrigiano G.O. (2011). Distribution of trace elements in the tissues of smooth hound *Mustelus mustelus* (Linnaeus, 1758) from the southern–eastern waters of Mediterranean Sea (Italy). *Environmental monitoring and assessment*, 174(1-4), 271-281.

Storelli M.M., Marcotrigiano G.O. (2004). Interspecific variation in total arsenic body concentrations in elasmobranch fish from the Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 48 (11–12): 1145–1167.

Storelli M.M., Ceci E., Storelli A., Marcotrigiano G.O., (2003). Polychlorinated biphenyl, heavy metal and methylmercury residues in hammerhead sharks: contaminant status and assessment. *Marine Pollution Bulletin* 46, 1035–1048.

Storelli M.M., Giacominielli-Stuffler R., Marcotrigiano G.O. (2002). Mercury accumulation and speciation in muscle tissue of different species of sharks from Mediterranean Sea, Italy. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 68(2), 201-210.

Storelli M.M., Giacominielli Stuffler R., Marcotrigiano G.O. (2001). Total mercury and methylmercury in tuna fish and sharks from the south Adriatic Sea. *Italian Journal of Food Science*, 13(1), 101-106.

Suk S.H., Smith S.E., Ramon D.A. (2009). Bioaccumulation of mercury in pelagic sharks from the northeast Pacific Ocean. *CalCOFI Rep*, 50, 172-177.

Suzuki, T., Kisamori, T. (1984). Shark myoglobins—I. Isolation and characterization of myoglobins from the sharks, *Squalus japonicus* and *Proscyllium habereri*. *Comparative Biochemistry and Physiology Part B: Comparative Biochemistry*, 78(1), 163-166.

T

Tagliafico A., Rago N., Rangel M.S. (2014). Length-Weight Relationships of 21 species of *Elasmobranchii* from Margarita Island Venezuela. *Journal of Research in Biology* 4(7): 1458-1464.

Taylor D.L., Kutil N.J., Malek A.J., Collie J.S. (2014). Mercury bioaccumulation in cartilaginous fishes from Southern New England coastal waters: contamination from a trophic ecology and human health perspective. *Marine environmental research*, 99, 20-33.

Taylor S.M., Bennett M.B. (2008). Cephalopod dietary specialization and ontogenetic partitioning of the Australian weasel shark *Hemigaleus australiensis*. White, Last & Compagno. *Journal of Fish Biology*, 72(4), 917-936.

Teffer A.K., Staudinger M.D., Taylor D.L., Juanes F. (2014). Trophic influences on mercury accumulation in top pelagic predators from offshore New England waters of the northwest Atlantic Ocean. *Marine environmental research*, 101, 124-134.

Tillett B.J., Meekan M.G., Parry D., Munksgaard N., Field I.C. et al. (2011). Decoding fingerprints: elemental composition of vertebrae correlates to age-related habitat use in two morphologically similar sharks. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 434: 133-142.

Torres P., da Cunha R. T., dos Santos Rodrigues A. (2017). Mid-Atlantic elasmobranchs: Suitable metal scouts?. *Marine Pollution Bulletin*, 117(1), 203-213.

Torres P., da Cunha R. T., Micaelo C., dos Santos Rodrigues A. (2016). Bioaccumulation of metals and PCBs in *Raja clavata*. *Science of The Total Environment*, 573, 1021-1030.

Torres P., da Cunha R. T., Maia R., dos Santos Rodrigues A. (2014). Trophic ecology and bioindicator potential of the North Atlantic tope shark. *Science of the Total Environment*, 481, 574-581.

Treberg J.R., Crockett E.L., Driedzic W.R. (2006). Activation of Liver Carnitine Palmitoyltransferase-1 and Mitochondrial Acetoacetyl-CoA Thiolase Is Associated with Elevated Ketone Body Levels in the Elasmobranch *Squalus acanthias*. *Physiological and Biochemical Zoology*, 79(5), 899-908.

Türkmen M., Tepe Y., Türkmen A., Sangün M. K., Ateş A., Genç E. (2013). Assessment of heavy metal contamination in various tissues of six ray species from İskenderun Bay, Northeastern Mediterranean Sea. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 90(6), 702-707.

Turoczy N.J., Laurenson L.J.B., Allinson G., Nishikawa M., Lambert D.F., Smith C., Cottier P.E., Irvine S.B., Stagnitti F. (2000). Observations on Metal Concentrations in Three Species of Shark (*Deania calcea*, *Centroscyrnus crepidater* and *Centroscyrnus owstoni*) from Southeastern Australian Waters. *J. Agric. Food Chem.* 48(9), pp 4357-4364.

Tzali M., Sarantis S., Mantziafou A., Skliris N. (2010). Modelling the impact of Black Sea water inflow on the North Aegean hydrodynamics. *Ocean Dynamics*, 60: 585-596.

U

US-EPA (2000). Guidance for Assessing Chemical Contamination Data for Use in Fish Advisories, vol. II. Risk Assessment and Fish Consumption Limits EPA/823-B94-004. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC.

USEPA, US Environmental Protection Agency (1997). Guidelines establishing test procedures for the analysis of pollutants (App. B, Part 136, Definition and procedures for the determination of the method detection limit): US Code of Federal Regulations (pp. 265–267), Title 40, revised July 1.

US-EPA (1989). Risk Assessment Guidance for Superfund, vol. I. Human Health Evaluation Manual (Part A), Interim Final. EPA 540/1–89/002. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC.

V

Vas P. (1991). Trace metal levels in sharks from British and Atlantic waters. *Marine pollution bulletin*, 22(2), 67-72.

Veiga M.M., Baker R.F. (2004). Protocols for Environmental and Health Assessment of Mercury Released by Artisanal and Small-Scale Gold Miners. *Vienna: UNIDO (United Nations Industrial Development Organization) Google Scholar*.

Vélez-Alavez, M., Labrada-Martagón, V., Méndez-Rodríguez, L. C., Galván-Magaña, F., & Zenteno-Savín, T. (2013). Oxidative stress indicators and trace element concentrations in tissues of mako shark (*Isurus oxyrinchus*). *Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Molecular & Integrative Physiology*, 165(4), 508-514.

Velez M., (2009). Indicadores de estrés oxidativo relacionados con la presencia de elementos traza (plomo, cadmio, mercurio y arsénico) en diferentes tejidos del tiburón mako (*Isurus oxyrinchus*). Master's Thesis. CIBNOR, La Paz, B.C.S.

Vlieg P., Murray T., Body D. R. (1993). Nutritional data on six oceanic pelagic fish species from New Zealand waters. *Journal of Food Composition and Analysis*, 6(1), 45-54.

W

Walker, C.H., Sibly, R.M., Hopkin, S.P., Peakall, D.B. (2012). Principles of ecotoxicology. CRC Press.

Walker T.I.(1988). Mercury concentrations in edible tissues of elasmobranchs, teleosts, crustaceans and molluscs from south-eastern Australian waters. *Marine and Freshwater Research*, 39(1), 39-49.

Wang W.X. (2013). Prediction of metal toxicity in aquatic organisms. *Chinese Science Bulletin*, 58(2), 194-202.

Wang Q., Kim D., Dionysiou D.D., Sorial G.A., Timberlake D. (2004). Sources and remediation for mercury contamination in aquatic systems—a literature review. *Environmental pollution*, 131(2), 323-336.

Watling R. J., McClurg T. P., Stanton R. C. (1981). Relation between mercury concentration and size in the mako shark. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 26(1), 352-358.

Wetherbee B.M., Cortés E. (2004). Food consumption and feeding habits. *Biology of Sharks and their Relatives*, 225-246.

Wilga C.D., Motta P.J. , Sanford C.P. (2007) . Evolution and ecology of feeding in elasmobranchs. *Integrative and Comparative Biology*, 47, 55–69.

Wilhelm Filho D., Boveris A. (1993). Antioxidant defences in marine fish—II. Elasmobranchs. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Pharmacology, Toxicology and Endocrinology*, 106(2), 415-418.

Withers P., Hefter G., Pang T.S. (1994). Role of urea and methylamines in buoyancy of elasmobranchs. *Journal of Experimental Biology*, 188(1), 175-189.

Wood C.M., Pärt P.E.T.E.R., Wright P.A. (1995). Ammonia and urea metabolism in relation to gill function and acid-base balance in a marine elasmobranch, the spiny dogfish (*Squalus acanthias*). *Journal of Experimental Biology*, 198(7), 1545-1558.

Wourms, J.P., Lombardi, J.(1992). Reflections on the evolution of piscine viviparity. *American Zoologist*, 32(2), 276-293.

Wright D.A., Welbourn P.(2002). Environmental Toxicology. Cambridge University Press, Cambridge, U.K.

Wright J., Colling A., Park D. (1999). Waves, tides, and shallow-water processes (Vol. 4). Gulf Professional Publishing.

X-Y

Yonezawa S., Hori S.H. (1979). Studies on phosphorylase isozymes in lower vertebrates: evidence for the presence of two isozymes in elasmobranchs. *Archives of biochemistry and biophysics*, 197(1), 149-157.

Yopak K.E., Lisney T.J., Collin S.P., Montgomery J.C. (2007). Variation in brain organization and cerebellar foliation in chondrichthyans: sharks and holocephalans. *Brain, behavior and evolution*, 69(4), 280-300.

Z

Zendzian E.N., Barnard E.A. (1967). Distributions of pancreatic ribonuclease, chymotrypsin, and trypsin in vertebrates. *Archives of biochemistry and biophysics*, 122(3), 699-713.

Zhou Q., Zhang J., Fu J., Shi J., Jiang G. (2008). Biomonitoring: an appealing tool for assessment of metal pollution in the aquatic ecosystem. *Anal Chim Acta* 606:135.

ΔΙΑΔΙΚΤΥΑΚΕΣ ΠΗΓΕΣ

www.iucnredlist.org (Ανακτήθηκε στις 10/05/2017)

www.fishbase.org (Ανακτήθηκε 20/01/2017)

www.nefsc.noaa.gov/nefsc/Narragansett/sharks/len.html (Ανακτήθηκε στις 07/03/2017)

www.fishbase.se (Ανακτήθηκε στις 07/03/2017)

www.fao.org (Ανακτήθηκε στις 07/06/2017)

www.hcg.gr (Ανακτήθηκε στις 15/9/2017)

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Πίν.1: Γεωμετρικοί μέσοι των συγκεντρώσεων των μετάλλων σε λογαριθμημένη μορφή (log10) ανά είδος.

Είδος	Ιστούς	Hg	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Cs	Pb
I.oxyrinchus	M	0,13	0,05	-2,6206	-1,517	-1,106	0,7	-2,121	-1,823	0,03	0,8	0,92	-2,227	-1,313	-1,452
O.centrina	M	-0,62	0,02	-2,6778	-1,098	-1,011	0,5	-2,064	-1,140	-0,50	0,8	0,45	-2,526	-1,764	-1,621
H.nakamurai	M	-0,16	-0,62	-2,8118	-1,418	-1,079	0,4	-2,122	-1,523	-0,47	0,5	0,96	-2,559	-1,782	-1,759
M.mobular	M	-0,47	0,81	-1,8543	-0,531	-0,126	2,1	-1,477	-0,625	0,41	1,4	1,56	-1,718	-0,958	-0,373
S.zygaena	M	0,96	-0,09	-2,5129	-0,630	-1,163	1,0	-2,041	-1,191	-0,28	1,0	0,20	-1,659	-1,353	-1,218
O.ferox	M	1,10	-0,05	-2,5596	-1,049	-0,883	0,8	-2,232	-2,333	-0,81	0,7	1,31	-2,241	-1,430	-1,183
A.supercilliosus	M	-0,53	0,10	-2,5543	-3,449	-1,089	0,7	-2,247	-1,707	-0,71	0,9	0,66	-2,233	-1,196	-1,653
H.perlo	M	0,34	0,26	-2,3931	-1,737	-0,646	0,9	-1,888	-1,922	-0,72	0,8	1,25	-1,560	-1,546	-1,313
H.griseus	M	-0,04	-0,29	-2,5981	-0,784	-1,126	1,0	-2,226	-1,628	-0,53	0,7	1,37	-1,984	-1,361	-0,949
P.glauca	M	0,39	-0,02	-2,6294	-1,051	-1,116	0,7	-1,908	-1,150	-0,27	0,9	1,19	-2,172	-1,732	-1,276
I.oxyrinchus	B	-0,19	0,05	-2,4718	-0,323	-0,464	1,8	-1,835	-0,847	0,13	1,1	0,90	-2,162	-1,225	-1,507
O.centrina	B	-0,79	-0,03	-2,5331	-0,928	0,147	0,7	-1,925	-0,959	-0,18	0,9	0,42	-2,266	-1,742	-1,765
H.nakamurai	B	0,18	-0,12	-2,4689	-1,013	0,208	1,0	-1,640	-1,045	-0,29	1,1	0,60	-2,177	-1,621	-0,984
M.mobular	B	-0,87	-0,39	-2,6955	-1,584	-0,620	1,5	-1,914	-0,474	0,54	0,9	0,83	-2,293	-1,664	-1,641
S.zygaena	B	1,05	-0,34	-2,4370	-3,449	-1,013	2,1	-1,180	-3,449	-0,39	0,9	0,83	-0,762	-1,457	-1,201
A.supercilliosus	B	-1,57	-0,26	-2,5821	-3,449	-0,958	1,7	-2,255	-3,449	-0,61	0,9	0,84	-1,814	-1,495	-1,826
O.ferox	B	0,52	0,71	-1,8295	-2,002	0,564	1,9	-1,205	-1,899	-0,38	0,8	0,95	-1,391	-1,544	-0,372
H.perlo	B	0,29	0,60	-2,1369	-1,858	0,079	1,4	-1,578	-1,804	-0,60	0,9	0,84	-1,252	-1,710	-1,106
H.griseus	B	0,23	-0,73	-2,6541	-1,957	-0,981	0,7	-2,294	-2,272	-1,49	0,2	0,44	-1,450	-1,685	-1,713
P.glauca	B	-0,03	-0,18	-2,5381	-1,028	-0,433	1,5	-1,363	-1,097	-0,24	1,0	0,86	-1,132	-1,802	-1,352
I.oxyrinchus	K	-0,32	-0,12	-2,5799	-0,791	-0,720	1,5	-1,999	-0,468	0,66	1,3	0,88	-2,198	-1,309	-1,384
O.centrina	K	0,29	0,27	-2,3386	-0,482	-0,721	1,5	-1,908	-1,094	-0,30	1,0	0,63	-2,205	-1,606	-1,459
H.nakamurai	K	0,31	-0,31	-2,4257	-0,566	-0,423	1,7	-1,402	-0,899	0,12	1,4	0,64	-2,099	-1,370	-1,610
O.ferox	K	0,16	-0,31	-2,6924	-3,449	-0,898	1,6	-2,152	-3,449	-0,05	1,2	1,15	-1,943	-1,353	-1,337
A.supercilliosus	K	-2,27	-0,92	-3,2715	-2,049	-1,490	0,3	-2,936	-2,499	-0,96	0,1	-0,27	-2,879	-2,153	-2,209
H.perlo	K	0,36	-0,34	-2,5712	-0,739	-0,785	1,5	-1,751	-2,538	0,06	1,1	1,01	-1,146	-1,628	-1,528
H.griseus	K	0,38	0,15	-2,5714	-1,561	-0,824	1,6	-2,230	-2,376	-0,16	1,3	0,93	-0,821	-1,392	-1,548
P.glauca	K	0,07	-0,29	-2,6771	-2,096	-0,737	1,3	-1,889	-1,337	0,21	1,1	0,78	-1,421	-1,781	-2,000
O.centrina	H	-2,27	0,46	-2,0142	-0,080	-0,748	1,3	-1,625	-0,398	-0,32	0,9	0,99	-1,701	-1,355	-1,241
H.nakamurai	H	0,20	-0,66	-2,4364	-1,073	-0,563	1,1	-1,836	-1,566	-0,09	0,7	0,47	-2,069	-1,480	-1,468
S.zygaena	H	1,26	0,09	-2,5570	-2,249	-1,096	1,6	-1,746	-3,449	-0,36	1,1	0,62	-0,558	-1,468	-1,698
O.ferox	H	0,78	0,67	-2,2291	-1,263	-0,712	1,4	-1,905	-1,423	-0,24	0,8	0,93	-0,802	-1,533	-1,062
A.supercilliosus	H	-0,53	0,13	-2,2725	-0,609	-0,209	2,0	-1,783	-1,005	0,59	1,6	1,08	-1,451	-0,817	-1,455
H.perlo	H	1,34	0,28	-1,9712	0,175	-0,300	1,9	-1,015	-0,305	0,63	1,2	1,29	0,173	-1,228	-1,294
H.griseus	H	0,88	0,27	-2,1283	-1,124	-0,866	1,8	-1,774	-2,097	0,24	1,0	0,57	-0,530	-1,218	-1,019
P.glauca	H	0,69	0,45	-2,0479	-0,333	-0,464	2,1	-1,291	-3,449	0,52	0,9	1,69	-0,631	-1,251	-1,703
H.griseus	Γ	0,02	-0,32	-2,6707	-1,919	-0,458	1,2	-1,747	-2,174	-0,07	1,0	1,22	-1,465	-1,641	-1,329
H.perlo	Γ	-0,10	-0,49	-2,8820	-1,100	-0,580	1,1	-1,807	-2,370	-0,39	0,9	1,29	-1,592	-1,451	-1,370

Πίν.2: Γεωμετρικοί μέσοι των συγκεντρώσεων των μετάλλων σε λογαριθμημένη μορφή (log10) στους ιστούς.

	Hg	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Cs	Pb
Μυϊκός Ιστός	0,214885	0,011143	-2,54345	-1,22132	-0,98161	0,8727	-1,98961	-1,42213	-0,38628	0,856738	1,16	-2,0581	-1,53402	-1,22216
Γονάδες	-0,03047	-0,38773	-2,75519	-1,59125	-0,50715	1,156459	-1,7712	-2,25259	-0,19667	0,96209	1,25	-1,51583	-1,56526	-1,34554
Βράγχια	0,033421	-0,10307	-2,44616	-1,5647	-0,38876	1,346708	-1,65094	-1,61356	-0,5113	0,798235	0,76	-1,40155	-1,68814	-1,34014
Καρδιά	0,044515	-0,17511	-2,62964	-1,56281	-0,80421	1,429764	-2,02513	-1,88926	-0,01475	1,125424	0,79	-1,50558	-1,58266	-1,68295
Ήπαρ	0,592141	0,235784	-2,15262	-0,73685	-0,6274	1,717044	-1,56365	-1,58405	0,226676	1,070328	0,92	-0,67789	-1,26599	-1,27565