



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ»
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ «ΧΗΜΕΙΑ, ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ»**

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Προσδιορισμός Ιχνοστοιχείων σε Ιστούς Σαλαχιών
από τον Σαρωνικό Κόλπο**

**ΒΑΣΙΛΙΚΗ ΠΑΥΛΑΚΗ
ΧΗΜΙΚΟΣ**

ΑΘΗΝΑ

ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2020

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Προσδιορισμός ιχνοστοιχείων σε ιστούς σαλαχιών από το Σαρωνικό κόλπο

ΒΑΣΙΛΙΚΗ ΠΑΥΛΑΚΗ

A.M.: 91706

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Ευάγγελος Μπακέας, Αν. Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Καθ. Ευάγγελος Μπακέας

Καθ. Εμμανουήλ Δασενάκης

Καθ. Περσεφόνη Μεγαλοφώνου

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 24/02/2020

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη των επιπέδων ιχνοστοιχείων σε διαφορετικούς ιστούς σαλαχιών από τον Σαρωνικό κόλπο. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε σε σαλάχια των ειδών *Raja clavata*, *Raja asterias* και *Raja polystigma* για τα οποία η σχετική διαθέσιμη βιβλιογραφία είναι ιδιαίτερα περιορισμένη. Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων προσδιορίστηκαν με ICP-MS, κατόπιν υγρής χώνευσης των δειγμάτων. Τα ιχνοστοιχεία που μετρήθηκαν ήταν τα Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, V, Zn και τα σαλάχια ήταν μήκους 37-68 cm. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης ανέδειξαν υψηλές συγκεντρώσεις As, Zn και Fe σε όλους τους ιστούς. Τα είδη «*R. polystigma*»-«*R. asterias*» εμφάνισαν υψηλότερες συγκεντρώσεις στα βράγχια στα ιχνοστοιχεία As, Co, Mn, Ni, Pb, Sr, V, Cd και Fe, στους μυς στα ιχνοστοιχεία Al, Ba, Cr, Mn, Pb, Sr, V, Cd, Co, Cu και Ni στις γονάδες στα ιχνοστοιχεία Al, Ba, Cr, Pb, As, Cd, Co, Cs, Cu, Fe, Mn, Ni και Sr και στο ήπαρ, το είδος *R. asterias* συγκεκριμένα, εμφάνισε υψηλότερες συγκεντρώσεις σε όλα τα ιχνοστοιχεία πλην του Pb. Για το *R. clavata* συγκεκριμένα, στα βράγχια μεγαλύτερες συγκεντρώσεις εμφάνισαν τα ιχνοστοιχεία Ba, Mn και Sr, στον μυϊκό ιστό τα ιχνοστοιχεία As Co και V, στον ιστό των γονάδων ο Zn και στον ιστό του ήπατος τα ιχνοστοιχεία Cd, Cs και Cu. Ακόμη σαλάχια μεγάλου μήκους παρουσίασαν χαμηλή συγκέντρωση As στα βράγχια και Mn και Cd στον μυϊκό ιστό. Τέλος στις γονάδες των αρσενικών, υψηλότερη συγκέντρωση παρατηρήθηκε στα ιχνοστοιχεία Cd, Fe και Zn.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Βιοσυσσώρευση ιχνοστοιχείων σε σαλάχια

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Ιχνοστοιχεία, σαλάχια, Σαρωνικός κόλπος, *Raja clavata*, *Raja asterias*, *Raja polystigma*

ABSTRACT

The purpose of the present thesis is to study trace element levels in different tissues of rays originating from Saronicos gulf. The study was carried out in *Raja clavata*, *Raja asterias* and *Raja polystigma* rays, for which pertinent available literature is particularly limited. Trace elements concentrations were determined by ICP-MS following wet digestion of the samples. Trace elements measured were Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, V, Zn and the rays were 37-68 cm long. The results of the analysis showed high concentrations of As, Zn and Fe in all tissues. "*R. polystigma*" - "*R. asterias*" species showed higher concentrations in gills for the trace elements As, Co, Mn, Ni, Pb, Sr, V, Cd and Fe, in the tissue of muscles for the trace elements Al, Ba, Cr, Mn, Pb, Sr, V, Cd, Co, Cu and Ni, in the tissue of gonads for the trace elements Al, Ba, Cr, Pb, As, Cd, Co, Cs, Cu, Fe, Mn, Ni and Sr and in the liver, the species *R. asterias* in particular, showed higher concentrations in all trace elements except for Pb. For *R. clavata* in particular, in the tissue of gills, higher concentrations were observed for the trace elements of Ba, Mn and Sr, in the tissue of muscle, higher concentrations were observed for As, Co and V, whereas Zn had the highest concentration in the gonads, and in the liver tissue higher concentrations of Cd, Cs and Cu trace elements were observed. In addition, longer skates showed lower As concentration in the gills and Mn and Cd also showed lower concentrations in the muscle tissue. Finally, in the male gonads, the highest concentration was observed for Cd, Fe and Zn trace elements.

SUBJECT AREA: Bioaccumulation in rays

KEYWORDS: Trace elements, rays, Saronicos Gulf, *Raja clavata*, *Raja asterias*, *Raja polystigma*

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Για τη διεκπεραίωση της παρούσας ερευνητικής εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω βαθύτατα τον κο Εμμανουήλ Δασενάκη που μου έδωσε τη δυνατότητα να ασχοληθώ με ένα τέτοιο θέμα αλλά και για τις συμβουλές του. Ευχαριστώ θερμά τον κο Ευάγγελο Μπακέα για την επίβλεψη του θέματος, καθώς και την κα Πέρσα Μεγαλοφώνου που επιμελήθηκε την διάθεση των σαλαχιών σε εμάς, στον πολύ ευχάριστο, φιλικό και εύκολα προσβάσιμο χώρο του Τμήματος Βιολογίας. Ευχαριστώ την κα Κατερίνα Σακελλάρη για την καθοδήγηση της σε όλο το πέρασ της εργασίας από το πρακτικό κομμάτι των εργαστηρίων μέχρι και την συγγραφή της, καθώς και τον κο Σωτήρη Καραβόλτσο για την βοήθειά του κατά την ανάλυση των δειγμάτων. Έπειτα θα ήθελα να ευχαριστήσω πολύ τις συναδέλφους Παναγιώτα Ζαμπάρα και Μαριάννα Γραμπά για τη συνεργασία τους. Θα ήθελα τέλος να ευχαριστήσω κάποια κοντινά μου πρόσωπα όπως τον πατέρα μου, την Νάντια, τον αγαπημένο μου Λευτέρη για την πολύτιμη υποστήριξή τους καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1.ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.....	19
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	19
2.ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....	21
ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΣ	21
3.ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.....	22
ΟΙΚΟΤΟΞΙΚΟΛΟΓΙΑ	22
3.1 Αρχές οικοτοξικολογίας.....	22
3.2. Οικοτοξικολογικές μελέτες- εκτίμηση οικολογικού κινδύνου.....	23
3.3. Συντελεστές βιοσυγκέντρωσης - βιοσυσσώρευσης	25
3.3.1. Έννοιες - Ορισμοί.....	25
3.3.2. Συντελεστές βιοσυγκέντρωσης-βιοσυσσώρευσης	26
4.ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....	31
ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ.....	31
4.1. Τα μέταλλα στο θαλάσσιο περιβάλλον.....	31
4.2 Βιογεωχημική συμπεριφορά βαρέων μετάλλων στο υδάτινο περιβάλλον	33
4.3. Τα ιχνοστοιχεία στους υδρόβιους οργανισμούς	36
4.4. Βιοδιαθεσιμότητα μετάλλων σε ένα υδάτινο οικοσύστημα	38
4.5. Πρόσληψη ιχνοστοιχείων από το περιβάλλον.....	40
4.6. Ρύθμιση συγκεντρώσεων ιχνοστοιχείων στους οργανισμούς	42
5.ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.....	45
ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΟΥ ΜΕΛΕΤΗΘΗΚΑΝ	45
5.1. Al	45
5.2. As	45
5.3. V	47
5.4. Ba	47
5.5. Cd.....	47
5.6. Cs	48
5.7. Co	48
5.8. Mn.....	49

5.9. Pb	49
5.10. Ni	51
5.11. Fe	51
5.12. Sr	52
5.13. Cu	53
5.14. Cr	54
5.15. Zn	55
6.ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6.....	56
RAJA CLAVATA.....	56
6.1 Ταξινόμηση	56
6.2 Γεωγραφική περιοχή.....	56
6.3. Βιότοπος.....	58
6.4. Μορφολογία	58
6.5. Ανάπτυξη	60
6.6. Αναπαραγωγή	61
6.7. Συμπεριφορά/Κίνηση	62
6.8. Επικοινωνία	63
6.9. Διατροφικές Συνήθειες	64
6.10. Ο ρόλος τους στο οικοσύστημα	64
7.ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7.....	65
ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ.....	65
7.1. Δείγματα	65
7.2. Ανατολική Μεσόγειος-Ελλάδα.....	65
7.3. Σαρωνικός κόλπος.....	66
7.3.1. Γενικά χαρακτηριστικά	66
7.3.2. Βιολογικά χαρακτηριστικά.....	67
7.3.3. Κυκλοφορία των υδάτων στον Σαρωνικό κόλπο	68
7.3.4. Ρύπανση Σαρωνικού Κόλπου / Κόλπου Ελευσίνας.....	69
7.4. Αλιευτικός Εξοπλισμός	70
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8.....	73
ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	73
8.1. Παραλαβή και προκατεργασία δειγμάτων.....	73
8.2. Χώνευση των λυοφιλωμένων δειγμάτων	74

8.3. Προσδιορισμός ιχνοστοιχείων με ICP-MS	76
6.9. Διασφάλιση ποιότητας μετρήσεων	76
6.10. Στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων	77
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9.....	78
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ–ΣΥΖΗΤΗΣΗ	78
9.1. Βράγχια	78
9.2. Μυϊκός ιστός	85
9.3. Γονάδες	90
9.4. Ήπαρ	94
9.5. Μελέτη ιχνοστοιχείων στα επιμέρους είδη των σαλαχιών που εξετάστηκαν	99
9.5.1. Βράγχια	99
9.5.2. Μυϊκός ιστός	105
9.5.3. Γονάδες	110
9.5.4. Ήπαρ	116
9.6. Μελέτη ιχνοστοιχείων στους επιμέρους ιστούς του είδους <i>R.clavata</i>	122
9.6.1 Αργίλιο (Al)	122
9.6.2 Αρσενικό (As)	124
9.6.3 Βάριο (Ba)	126
9.6.4 Κάδμιο (Cd)	128
9.6.5 Κοβάλτιο (Co)	130
9.6.6 Χρώμιο (Cr)	132
9.6.7 Καίσιο (Cs)	134
9.6.8 Χαλκός (Cu)	136
9.6.9 Σίδηρος (Fe)	138
9.6.10 Μαγγάνιο (Mn)	140
9.6.11 Νικέλιο (Ni)	142
9.6.12 Μόλυβδος (Pb)	144
9.6.13 Στρόντιο (Sr)	146
9.6.14 Βανάδιο (V)	148
9.6.15 Ψευδάργυρος (Zn)	150
9.7. Διερεύνηση της παρουσίας πιθανής συσχέτισης ιχνοστοιχείων-ολικού μήκους για το είδος <i>R.clavata</i>	152
9.8. Σύγκριση των επιπέδων ιχνοστοιχείων των διαφορετικών ιστών μεταξύ σαλαχιών διαφορετικού φύλου για το είδος <i>R.clavata</i>	154

9.9 Σύγκριση των αποτελεσμάτων με τη βιβλιογραφία	154
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10.....	160
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	160
ΑΝΑΦΟΡΕΣ	162

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Σχέση δόσης - αποτελέσματος για χρήσιμα και μη χρήσιμα μοντέλα ⁴³	37
Σχήμα 2: Κατανομή συγκεντρώσεων As και Fe στα βράγχια των σαλαχιών .	82
Σχήμα 3: Κατανομή συγκεντρώσεων Al, Mn, Sr και Zn στα βράγχια των σαλαχιών	83
Σχήμα 4 : Κατανομή συγκεντρώσεων Ba, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ni, Pb και V στα βράγχια των σαλαχιών.....	84
Σχήμα 5: Κατανομή συγκεντρώσεων As στον μυϊκό ιστό των σαλαχιών	88
Σχήμα 6: Κατανομή συγκεντρώσεων Al, Fe, Sr και Zn στον μυϊκό ιστό των σαλαχιών	89
Σχήμα 7: Κατανομή συγκεντρώσεων Ba, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Mn, Ni, Pb και V στον μυϊκό ιστό των σαλαχιών	89
Σχήμα 8: Κατανομή συγκεντρώσεων As, Fe και Zn στις γονάδες των σαλαχιών	92
Σχήμα 9: Κατανομή συγκεντρώσεων Al και Sr στις γονάδες των σαλαχιών ..	93
Σχήμα 10: Κατανομή συγκεντρώσεων Ba, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Mn, Ni, Pb και V στις γονάδες των σαλαχιών	93
Σχήμα 11: Κατανομή συγκεντρώσεων As και Fe στο ήπαρ των σαλαχιών....	97
Σχήμα 12: Κατανομή συγκεντρώσεων Al, Cu και Zn στο ήπαρ των σαλαχιών	98
Σχήμα 13: Κατανομή συγκεντρώσεων Ba, Cd, Co, Cr, Cs, Mn, Ni, Pb, Sr και V στο ήπαρ των σαλαχιών	98
Σχήμα 14. Διαφορές Al στα βράγχια ως προς το είδος	101
Σχήμα 15. Διαφορές As στα βράγχια ως προς το είδος	101
Σχήμα 16. Διαφορές Ba στα βράγχια ως προς το είδος	102
Σχήμα 17. Διαφορές Cd στα βράγχια ως προς το είδος.....	102
Σχήμα 18. Διαφορές Co στα βράγχια ως προς το είδος.....	102
Σχήμα 19. Διαφορές Fe στα βράγχια ως προς το είδος	103
Σχήμα 20. Διαφορές Mn στα βράγχια ως προς το είδος	103
Σχήμα 21. Διαφορές Ni στα βράγχια ως προς το είδος.....	103
Σχήμα 22. Διαφορές Pb στα βράγχια ως προς το είδος.....	104

Σχήμα 23. Διαφορές Sr στα βράγχια ως προς το είδος.....	104
Σχήμα 24. Διαφορές V στα βράγχια ως προς το είδος.....	104
Σχήμα 25. Διαφορές Al στον μυικό ιστό ως προς το είδος.....	106
Σχήμα 26. Διαφορές Ba στον μυικό ιστό ως προς το είδος.....	107
Σχήμα 27. Διαφορές Cd στον μυικό ιστό ως προς το είδος.....	107
Σχήμα 28. Διαφορές Co στον μυικό ιστό ως προς το είδος.....	107
Σχήμα 29. Διαφορές Cr στον μυικό ιστό ως προς το είδος.....	108
Σχήμα 30. Διαφορές Cu στον μυικό ιστό ως προς το είδος.....	108
Σχήμα 31. Διαφορές Mn στον μυικό ιστό ως προς το είδος.....	108
Σχήμα 32. Διαφορές Ni στον μυικό ιστό ως προς το είδος.....	109
Σχήμα 33. Διαφορές Pb στον μυικό ιστό ως προς το είδος.....	109
Σχήμα 34. Διαφορές Sr στον μυικό ιστό ως προς το είδος.....	109
Σχήμα 35. Διαφορές V στον μυικό ιστό ως προς το είδος.....	110
Σχήμα 36. Διαφορές Al στις γονάδες ως προς το είδος.....	111
Σχήμα 37. Διαφορές As στις γονάδες ως προς το είδος.....	112
Σχήμα 38. Διαφορές Ba στις γονάδες ως προς το είδος.....	112
Σχήμα 39. Διαφορές Cd στις γονάδες ως προς το είδος.....	112
Σχήμα 40. Διαφορές Cd στις γονάδες ως προς το είδος.....	113
Σχήμα 41. Διαφορές Cr στις γονάδες ως προς το είδος.....	113
Σχήμα 42. Διαφορές Cs στις γονάδες ως προς το είδος.....	113
Σχήμα 43. Διαφορές Cu στις γονάδες ως προς το είδος.....	114
Σχήμα 44. Διαφορές Fe στις γονάδες ως προς το είδος.....	114
Σχήμα 45. Διαφορές Mn στις γονάδες ως προς το είδος.....	114
Σχήμα 46. Διαφορές Ni στις γονάδες ως προς το είδος.....	115
Σχήμα 47. Διαφορές Pb στις γονάδες ως προς το είδος.....	115
Σχήμα 48. Διαφορές Sr στις γονάδες ως προς το είδος.....	115
Σχήμα 49. Διαφορές Al στο ήπαρ ως προς το είδος.....	117
Σχήμα 50. Διαφορές As στο ήπαρ ως προς το είδος.....	117
Σχήμα 51. Διαφορές Ba στο ήπαρ ως προς το είδος.....	118
Σχήμα 52. Διαφορές Cd στο ήπαρ ως προς το είδος.....	118
Σχήμα 53. Διαφορές Co στο ήπαρ ως προς το είδος.....	118
Σχήμα 54. Διαφορές Cr στο ήπαρ ως προς το είδος.....	119
Σχήμα 55. Διαφορές Cs στο ήπαρ ως προς το είδος.....	119
Σχήμα 56. Διαφορές Cu στο ήπαρ ως προς το είδος.....	119

Σχήμα 57. Διαφορές Fe στο ήπαρ ως προς το είδος	120
Σχήμα 58. Διαφορές Mn στο ήπαρ ως προς το είδος	120
Σχήμα 59. Διαφορές Ni στο ήπαρ ως προς το είδος	120
Σχήμα 60. Διαφορές Sr στο ήπαρ ως προς το είδος	121
Σχήμα 61. Διαφορές V στο ήπαρ ως προς το είδος	121
Σχήμα 62. Διαφορές Zn στο ήπαρ ως προς το είδος	121
Σχήμα 63. Διάγραμμα κατανομής των συγκεντρώσεων Al σε όλους τους ιστούς των σαλαχιών.	123
Σχήμα 64. Διάγραμμα κατανομής των συγκεντρώσεων As σε όλους τους ιστούς των σαλαχιών.	125
Σχήμα 65. Διάγραμμα κατανομής των συγκεντρώσεων Ba σε όλους τους ιστούς των σαλαχιών.	127
Σχήμα 66. Διάγραμμα κατανομής των συγκεντρώσεων Cd σε όλους τους ιστούς των σαλαχιών.	129
Σχήμα 67. Διάγραμμα κατανομής των συγκεντρώσεων Co σε όλους τους ιστούς των σαλαχιών.	131
Σχήμα 68. Διάγραμμα κατανομής των συγκεντρώσεων Cr σε όλους τους ιστούς των σαλαχιών.	133
Σχήμα 69. Διάγραμμα κατανομής των συγκεντρώσεων Cs σε όλους τους ιστούς των σαλαχιών.	135
Σχήμα 70. Διάγραμμα κατανομής των συγκεντρώσεων Cu σε όλους τους ιστούς των σαλαχιών.	137
Σχήμα 71. Διάγραμμα κατανομής των συγκεντρώσεων Fe σε όλους τους ιστούς των σαλαχιών.	139
Σχήμα 72. Διάγραμμα κατανομής των συγκεντρώσεων Mn σε όλους τους ιστούς των σαλαχιών.	141
Σχήμα 73. Διάγραμμα κατανομής των συγκεντρώσεων Ni σε όλους τους ιστούς των σαλαχιών.	143
Σχήμα 74. Διάγραμμα κατανομής των συγκεντρώσεων Pb σε όλους τους ιστούς των σαλαχιών.	145
Σχήμα 75. Διάγραμμα κατανομής των συγκεντρώσεων Sr σε όλους τους ιστούς των σαλαχιών.	147
Σχήμα 76. Διάγραμμα κατανομής των συγκεντρώσεων V σε όλους τους ιστούς των σαλαχιών.	149

Σχήμα 77. Διάγραμμα κατανομής των συγκεντρώσεων Zn σε όλους τους ιστούς των σαλαχιών.	151
Σχήμα 78: Γραμμική συσχέτιση μεταξύ του ολικού μήκους των ατόμων του Raja clavata και της συγκεντρώσης του As στα βράγχια	152
Σχήμα 79. Γραμμική συσχέτιση μεταξύ του ολικού μήκους των ατόμων του Raja clavata και της συγκεντρώσης του Mn στον μυϊκό ιστό	153
Σχήμα 80. Γραμμική συσχέτιση μεταξύ του ολικού μήκους των ατόμων του Raja clavata και της συγκεντρώσης του Cd στον μυϊκό ιστό	153

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Τροφικό πλέγμα ωκεάνιου οικοσυστήματος ²⁴	24
Εικόνα 2: Γεωχημική συμπεριφορά μετάλλων στο υδάτινο περιβάλλον	36
Εικόνα 3: Οικοτοξικολογική προσέγγιση της βιοδιαθεσιμότητας και της μεταφοράς μετάλλων στο επίπεδο του οικοσυστήματος. Αλληλεπίδραση ρύπων με αβιοτικούς και βιοτικούς παράγοντες ⁴⁷	39
Εικόνα 4: Τρόποι εισαγωγής των ιχνοστοιχείων στα κύτταρα ⁴²	41
Εικόνα 5: Παγκόσμια κατανομή των ατόμων <i>Raja clavata</i> , σύμφωνα με το Ocean Biogeographic Information System (OBIS).....	57
Εικόνα 6: Η εξωτερική μορφολογία ενός θηλυκού ατόμου <i>Raja clavata</i>	59
Εικόνα 7: Μικροτομογραφία ακτινών Χ ενός ατόμου <i>Raja clavata</i>	60
Εικόνα 8: Κάψουλα/θήκη μέσα στην οποία εμπεριέχονται τα αυγά του <i>Raja clavata</i>	62
Εικόνα 9: Το οσφρητικό σύστημα του <i>Raja clavata</i>	64
Εικόνα 10: Ο Σαρωνικός κόλπος: Υποπεριοχές και βαθυμετρία.....	66
Εικόνα 11: Θαλάσσια κυκλοφορία στον Σαρωνικό κόλπο.....	69
Εικόνα 12: Μηχανότρατα.	71
Εικόνα 13: Είδη μηχανότρατας: πελαγική τράτα και βυθότρατα.....	72
Εικόνα 14: Διαδικασία λήψης τμημάτων ιστών.	73
Εικόνα 15: Ομογενοποίηση λυοφιλιωμένου δείγματος.....	74
Εικόνα 16: Στάδια αποχρωματισμού της οργανικής ύλης κατά τη διαδικασία της χώνευσης στα Teflon επί της θερμαντικής πλάκας.	75
Εικόνα 17: Thermo Scientific ICAP Qc (Waltham, MA, USA).	76

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Σημαντικότερες πηγές βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον, το περιβαλλοντικό διαμέρισμα στο οποίο εισέρχεται και ο τρόπος με τον οποίο καταλήγουν σε αυτό. ³⁵	33
Πίνακας 2: Τα βασικά χαρακτηριστικά του <i>Raja clavata</i>	56
Πίνακας 3: Πιστοποιημένες και ευρεθείσες τιμές (μg/g) για το Certified Reference Material DORM-4.	77
Πίνακας 4: Φθίνουσα σειρά μέσων συγκεντρώσεων ιχνοστοιχείων στους ιστούς του <i>Raja clavata</i>	78
Πίνακας 5: Συγκεντρώσεις των μελετούμενων ιχνοστοιχείων στα βράγχια των σαλαχιών (μg/g).....	80
Πίνακας 6: Συγκεντρώσεις των μελετούμενων ιχνοστοιχείων στον μυϊκό ιστό (μg/g)	86
Πίνακας 7: Συγκεντρώσεις των μελετούμενων ιχνοστοιχείων στις γονάδες (μg / g).....	91
Πίνακας 8: Συγκεντρώσεις των μελετούμενων ιχνοστοιχείων στο ήπαρ (μg / g).....	95
Πίνακας 9. Τιμές των ιχνοστοιχείων στα βράγχια για κάθε είδος (μg / g)	100
Πίνακας 10. Τιμές των ιχνοστοιχείων στον μυϊκό ιστό για κάθε είδος (μg / g)	106
Πίνακας 11. Τιμές των ιχνοστοιχείων στις γονάδες για κάθε είδος (μg / g) .	111
Πίνακας 12. Τιμές των ιχνοστοιχείων στο ήπαρ για κάθε είδος (μg / g)	117
Πίνακας 13. Συγκεντρώσεις Al στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών.	122
Πίνακας 14. Συγκεντρώσεις As στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών	124
Πίνακας 15. Συγκεντρώσεις Ba στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών	126
Πίνακας 16. Συγκεντρώσεις Cd στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών	128
Πίνακας 17. Συγκεντρώσεις Co στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών	130
Πίνακας 18. Συγκεντρώσεις Cr στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών	132
Πίνακας 19. Συγκεντρώσεις Cs στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών	134
Πίνακας 20. Συγκεντρώσεις Cu στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών	136
Πίνακας 21. Συγκεντρώσεις Fe στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών	138
Πίνακας 22. Συγκεντρώσεις Mn στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών.....	140

Πίνακας 23. Συγκεντρώσεις Ni στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών	142
Πίνακας 24. Συγκεντρώσεις Pb στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών	144
Πίνακας 25. Συγκεντρώσεις Sr στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών	146
Πίνακας 26. Συγκεντρώσεις V στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών	148
Πίνακας 27. Συγκεντρώσεις Zn στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών	150
Πίνακας 28: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας μελέτης με δεδομένα της διαθέσιμης βιβλιογραφίας (mean±SD).....	155

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ρύπανση του θαλάσσιου περιβάλλοντος από μέταλλα αποτελεί ζήτημα αιχμής καθώς οι ρύποι αυτοί παραμένουν για μεγάλα διαστήματα και είναι επιβλαβείς για τους ζώντες οργανισμούς.¹

Τα μεταλλικά ιχνοστοιχεία προέρχονται κυρίως από βιομηχανικές και αστικές δραστηριότητες και ο τελικός τους προορισμός είναι το θαλάσσιο περιβάλλον, με κυριότερο αποδέκτη τα παράκτια οικοσυστήματα. Κατά την παρουσία τους στο θαλάσσιο περιβάλλον, τα ιχνοστοιχεία συσσωρεύονται στους ιστούς των θαλάσσιων οργανισμών, οδηγούνται στην τροφική αλυσίδα και τελικά στο ανθρώπινο σώμα μέσω της κατανάλωσης τροφής.^{2,3,4} Δεδομένου του υψηλού τροφικού τους επιπέδου, της μακροζωίας και της βραδείας ανάπτυξής τους, τα ελασμοβράγχια είναι ιδιαίτερα επιρρεπή στη συσσώρευση υψηλών επιπέδων ρυπαντών στους ιστούς τους, η οποία αποτελεί σημαντικό δείκτη.^{5,6,7,8,9,10}

Η βιοπαρακολούθηση και η εκτίμηση κινδύνου σε επίπεδο οικοσυστήματος είναι ένα δύσκολο, χρονοβόρο και πολύ δαπανηρό έργο που απαιτεί γνώση των παραγόντων που ελέγχουν τη βιοσυσσώρευση.¹¹

Οι θαλάσσιοι οργανισμοί, μεταξύ των οποίων και τα ελασμοβράγχια, τείνουν να συσσωρεύουν αυτούς τους ρύπους.

Τα ελασμοβράγχια, τα οποία αποτελούν υποκατηγορία των χονδροϊχθύων που περιλαμβάνουν καρχαρίες, σαλάχια, βάτη, χίμαιρες και ψάρια ελέφαντα,^{12,13} μπορούν να χωριστούν σε δύο διαφορετικές ομάδες, οι οποίες είναι οι *Selachii* και *Batoidea*. Τα *Selachii* περιλαμβάνουν καρχαρίες και τα *Batoidea* περιλαμβάνουν σαλάχια. Τα ελασμοβράγχια που είναι ο κορυφαίος θηρευτής στο θαλάσσιο περιβάλλον, καταναλώνονται από τον άνθρωπο για το πτερύγιο και το κρέας τους.^{14,15}

Η κατανάλωση ελασμοβραγχίων αυξάνεται από τα μέσα της δεκαετίας του '80. Τα πτερύγια των ελασμοβραγχίων, ιδιαίτερα των καρχαριών, έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για την παραγωγή σούπας πτερυγίων καρχαρία. Πρόκειται για μια πολυτελή ασιατική λιχουδιά που σερβίρεται ως

ορεκτικό.^{16,17} Από την άλλη πλευρά, το κρέας καρχαρία καταναλώνεται σχεδόν σε όλο τον κόσμο, ειδικά στις αναπτυσσόμενες χώρες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το κρέας καρχαρία αποτελεί πηγή πρωτεϊνών για τους πληθυσμούς τους.¹⁸

Λόγω του ότι βρίσκονται στο υψηλότερο τροφικό επίπεδο στο θαλάσσιο περιβάλλον, τα ελασμοβράγχια έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής και παρουσιάζουν επιθετική συμπεριφορά. Μάλιστα, λόγω της συσσώρευσης αυξημένων συγκεντρώσεων μετάλλων στο σώμα τους και συγκεκριμένα υψηλότερων σε σύγκριση με άλλους θαλάσσιους οργανισμούς, η κατανάλωσή τους μπορεί να επιφέρει σοβαρούς κινδύνους στην ανθρώπινη υγεία.^{19,20} Εν τούτοις, η σχετική διαθέσιμη βιβλιογραφία σχετικά με τα επίπεδα μεταλλικών ιχνοστοιχείων στα ελασμοβράγχια είναι ιδιαίτερα περιορισμένη όσον αφορά τη θαλάσσια περιοχή της Μεσογείου, ενώ δεν υπάρχουν σχετικές αναφορές για τα ελληνικά ύδατα. Ως εκ τούτου η παρούσα μελέτη στοχεύει στη διερεύνηση των επιπέδων ιχνημετάλλων σε σαλάχια από την περιοχή του Σαρωνικού κόλπου και ως σκοπό έχει να συνεισφέρει στην κάλυψη του υπάρχοντος βιβλιογραφικού κενού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΣ

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη της βιοσυσώρευσης ιχνοστοιχείων σε διάφορα είδη χονδριχθύων των ελληνικών θαλασσών, για τα οποία τα διαθέσιμα βιβλιογραφικά στοιχεία είναι ιδιαίτερα περιορισμένα. Ως εκ τούτου, σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν να εμπλουτίσει τη διεθνή βιβλιογραφία σχετικά με τη βιοσυσώρευση ιχνοστοιχείων σε ένα είδος βενθικών χονδριχθύων από τις ελληνικές θάλασσες, το οποίο είναι ελάχιστα μελετημένο, με λιγοστές βιβλιογραφικές αναφορές και περιορισμένα δεδομένα.

Η παρούσα έρευνα έχει σκοπό να μελετήσει δείγματα σαλαχιών με εστίαση στις μετρήσεις των ιχνοστοιχείων Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, V και Zn στα βράγχια, στον μυϊκό ιστό, στις γονάδες και στο ήπαρ. Μελετήθηκαν 3 είδη σαλαχιών και συγκεκριμένα τα *R.clavata*, *R.polystigma* και *R.asterias* τα οποία αλιεύτηκαν στην ανατολική Μεσόγειο (Ελλάδα) και πιο συγκεκριμένα στη θαλάσσια περιοχή του Σαρωνικού Κόλπου. Στους στόχους της παρούσας εργασίας συγκαταλέγονται η μελέτη των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων μεταξύ των τεσσάρων διαφορετικών ιστών που εξετάστηκαν και, παράλληλα η διερεύνηση πιθανού συσχετισμού τους με βιολογικούς παράγοντες όπως το μήκος και το φύλο. Επίσης, να διερευνηθούν οι διαφορές των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων ως προς το είδος.

Με βάση τους ερευνητικούς σκοπούς της μελέτης, διατυπώνονται παρακάτω τα ερευνητικά ερωτήματα:

- Διαφοροποιούνται οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων ως προς το είδος σε κάθε ιστό;
- Υπάρχουν διαφορές στις συγκεντρώσεις του ίδιου ιχνοστοιχείου ως προς τον ιστό;
- Το ολικό μήκος λειτουργεί προβλεπτικά στις συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων σε κάθε ιστό;
- Υπάρχουν διαφορές στις συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων ως προς το φύλο σε κάθε ιστό;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΟΙΚΟΤΟΞΙΚΟΛΟΓΙΑ

3.1 Αρχές οικοτοξικολογίας

Η οικοτοξικολογία είναι η επιστήμη που ασχολείται με τις τοξικές επιπτώσεις διαφόρων φυσικών και χημικών παραγόντων στους οργανισμούς μακροπρόθεσμα ή βραχυπρόθεσμα. Σε αντίθεση με την κλασική τοξικολογία, η οικοτοξικολογία δεν μελετά μόνο τις επιπτώσεις ενός ρύπου σε ένα μόνο οργανισμό αλλά σε ολόκληρους πληθυσμούς, δηλαδή σε ομάδες οργανισμών του ίδιου είδους που κατοικούν σε ένα συγκεκριμένο οικοσύστημα. Η επιστήμη της οικοτοξικολογίας βασίζεται στη μελέτη της αλληλεπίδρασης των οργανισμών με το περιβάλλον τους, είτε με βιοτικούς είτε με αβιοτικούς παράγοντες, λαμβάνει δηλαδή υπόψη και τις περιβαλλοντικές συνθήκες, οι οποίες συνήθως επηρεάζουν την τοξική δράση των ρύπων. Οι επιπτώσεις ενός ρύπου διαφέρουν ανάλογα με το περιβάλλον στο οποίο βρίσκονται, έτσι παρατηρούνται συχνά διαφορές στα αποτελέσματα που έχουν στους οργανισμούς ακόμα και του ίδιου είδους. Ως «ρύπος» χαρακτηρίζεται κάποια χημική ουσία η οποία καταλήγει στο περιβάλλον συνήθως λόγω ανθρωπογενούς δραστηριότητας. Παρόλα αυτά και οι φυσικές διεργασίες εμπλουτίζουν το περιβάλλον με χημικούς παράγοντες. Οι ρύποι δρουν συνήθως αρνητικά στους ζωντανούς οργανισμούς. Υπάρχουν ωστόσο και περιπτώσεις στις οποίες δεν δημιουργούν προβλήματα. Επίσης, κάποιοι ρύποι δεν επιδρούν άμεσα στους οργανισμούς, αλλά μεταβάλλουν τις φυσικοχημικές ιδιότητες του περιβάλλοντος με αποτέλεσμα να γίνεται δύσκολη η επιβίωση των ζωντανών οργανισμών.

Για να μελετηθούν οι επιπτώσεις ενός ρύπου στους ζωντανούς οργανισμούς πρέπει να μελετηθεί η χημική του μορφή, ο τρόπος με τον οποίο εισέρχεται στον κάθε οργανισμό, πώς και πού κατανέμεται στον οργανισμό, πώς μεταβολίζεται και πώς απεκκρίνεται. Αυτά είναι ουσιαστικά τα στάδια από τα οποία περνά ένας ρύπος όταν εισέρχεται σε κάποιον οργανισμό.

Ένας ενδιαφέρων τομέας της οικοτοξικολογίας είναι η μελέτη των επιπτώσεων όχι σε ένα μόνο πληθυσμό, αλλά σε μια βιοκοινότητα, δηλαδή σε ένα σύνολο

πληθυσμών διαφορετικών ειδών που κατοικούν σε ένα οικοσύστημα. Η μελέτη αυτή καθίσταται δύσκολη λόγω της πολυπλοκότητας των οικοσυστημάτων, διότι στις περιπτώσεις αυτές εμπλέκεται και το τροφικό πλέγμα. Το τροφικό πλέγμα είναι ένα εκτεταμένο δίκτυο τροφής των οργανισμών, στο οποίο οι περισσότεροι εξ αυτών δεν εξαρτώνται από μία μόνο πηγή τροφής. Πολύ λίγες οικοτοξικολογικές μελέτες έχουν φτάσει σε συμπεράσματα που αφορούν ολόκληρη τη βιοκοινότητα.²¹

Υπάρχει πληθώρα ρύπων, οι οποίοι καταλήγουν στο περιβάλλον, σε όλα τα περιβαλλοντικά διαμερίσματα (νερό, ατμόσφαιρα, έδαφος), ως αποτέλεσμα της ανθρώπινης δραστηριότητας ή των φυσικών διεργασιών. Τέτοιοι είναι τα μέταλλα, οι οργανικοί διαλύτες, τα ραδιονουκλεοτίδια, τα πετρελαιοειδή, τα εντομοκτόνα, τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια κλπ., οι οποίοι επιδρούν στην υγεία των ζωντανών οργανισμών.²²

3.2. Οικοτοξικολογικές μελέτες- εκτίμηση οικολογικού κινδύνου

Υπάρχουν 3 πλευρές ενός οικοσυστήματος που πρέπει να ληφθούν υπόψη σε μια οικοτοξικολογική μελέτη και προκειμένου να προβλεφθεί η τοξική δράση ενός χημικού παράγοντα:

- Το μέγεθός του, δηλαδή η βιομάζα και η παραγωγικότητα
- Η ποιότητά του που εκφράζεται με τη σύνθεση των ειδών του
- Η σταθερότητά του, δηλαδή η ικανότητά του να διατηρείται σταθερό μέσα στο χρόνο, η ανθεκτικότητα και η αντίστασή του ενάντια σε αλλαγές

Η οικοτοξικολογική μελέτη ενός οικοσυστήματος παρέχει αριθμητικά δεδομένα που αφορούν το μέγεθος του οικοσυστήματος και τις συγκεντρώσεις χημικών παραγόντων του (ποσοτικά δεδομένα). Η σταθερότητα και η ποιότητα ενός οικοσυστήματος είναι δύσκολο να εκτιμηθούν. Σκοπός της οικοτοξικολογικής μελέτης είναι να εκτιμηθούν οι επιπτώσεις ενός ρύπου σε ολόκληρο το οικοσύστημα από μελέτες που έχουν διεξαχθεί σε συγκεκριμένα μόνο είδη. Η συσχέτιση δεν είναι πάντα εύκολη, διότι πολλές φορές δεν είναι γνωστές όλες οι λειτουργίες του οικοσυστήματος, όπως η αλληλεπίδραση των οργανισμών (Εικόνα 1).²³



Εικόνα 1: Τροφικό πλέγμα ωκεάνιου οικοσυστήματος²⁴

Στα πλαίσια μιας οικοτοξικολογικής μελέτης συχνά γίνεται «Εκτίμηση Οικολογικού Κινδύνου», δηλαδή εκτίμηση της πιθανότητας να παρουσιαστούν δυσμενείς οικολογικές επιπτώσεις σε κάποιο οικοσύστημα και στους οργανισμούς που κατοικούν σε αυτό λόγω της ανθρώπινης δραστηριότητας. Οι δραστηριότητες αυτές περιλαμβάνουν τη σκόπιμη ή μη απόρριψη χημικών στο περιβάλλον αλλά και φυσικές διαταραχές, όπως για παράδειγμα την αλλαγή των εδαφών για αγροτικές εργασίες. Επίσης στην εκτίμηση οικολογικού κινδύνου συνυπολογίζονται αλλαγές στους φυσικοχημικούς

παράγοντες του οικοσυστήματος όπως η θερμοκρασία, το pH, η αλατότητα κλπ και το πώς αυτοί μπορούν να επιδράσουν στην κατάστασή του.

Η καλή κατάσταση του περιβάλλοντος δεν ωφελεί μόνο τους οργανισμούς που κατοικούν σε αυτό· ένα υγιές περιβάλλον ωφελεί και τον άνθρωπο, διότι αυτός συνδέεται άμεσα με αυτό είτε μέσω των τροφικών σχέσεων είτε μέσω των δραστηριοτήτων του. Υπάρχει πληθώρα περιστατικών κατά τα οποία τέθηκε σε κίνδυνο η δημόσια υγεία λόγω ρύπανσης του περιβάλλοντος (πχ υπόθεση Μιναμάτα).

Η εκτίμηση οικολογικού κινδύνου στηρίζεται πρωτίστως σε πραγματικά δεδομένα (μετρήσεις, παρατηρήσεις) και ύστερα σε υποθέσεις, οι οποίες σαφώς δύσκολα επιβεβαιώνονται.

Τα βασικά στάδια κατά την εκτίμηση οικολογικού κινδύνου είναι:

- I. Αναγνώριση του προβλήματος
- II. Συλλογή απαραίτητων δεδομένων I
- III. Εκτίμηση πιθανού κινδύνου και οδών έκθεσης
- IV. Τελικά αποτελέσματα - χαρακτηρισμός κινδύνου

Στην παρουσίαση των αποτελεσμάτων πρέπει να φαίνονται οι τοξικές συγκεντρώσεις των υπό μελέτη ρύπων καθώς και η αβεβαιότητα των μετρήσεων. Τελικός σκοπός των εκτιμήσεων αυτών είναι η λήψη αποφάσεων και η θέσπιση κανόνων για την προστασία του περιβάλλοντος.²⁵

3.3. Συντελεστές βιοσυγκέντρωσης - βιοσυσσώρευσης

3.3.1. Έννοιες - Ορισμοί

«Βιοσυγκέντρωση»: το φαινόμενο κατά το οποίο οι χημικές ουσίες δεν αποβάλλονται από τον οργανισμό σε ποσοστό ανάλογο με την κατανάλωση ενέργειας κατά την εξέλιξή του ή το πέρασμα από ένα τροφικό επίπεδο στο επόμενο, αλλά συσσωρεύονται εκλεκτικά και με διαφορετικό τρόπο στους διαφορετικούς ιστούς ποικίλων οργανισμών.

«Βιοσυσσώρευση»: το φαινόμενο της διαρκούς απόθεσης ενός στοιχείου ή χημικής ένωσης και της αύξησης της συγκέντρωσής του στους ιστούς ενός και του αυτού οργανισμού. Η διεργασία αυτή διαφοροποιείται με την ηλικία. Ο ρυθμός βιοσυσσώρευσης αυξάνεται στις μικρές ηλικίες, σταδιακά μειώνεται και κάποτε σταθεροποιείται. Επίσης εξαρτάται από το είδος του ιστού.

«Βιομεγένθυση»: το φαινόμενο αύξησης της συγκέντρωσης μιας χημικής ουσίας στον τελικό καταναλωτή μέσω της τροφικής αλυσίδας.²⁶

3.3.2. Συντελεστές βιοσυγκέντρωσης-βιοσυσσώρευσης

Γενικά, για τον υπολογισμό των συντελεστών θεωρούμε ότι η βιοσυσσώρευση ορίζεται ως η καθαρή συσσώρευση μιας χημικής ουσίας από έναν υδρόβιο οργανισμό ως αποτέλεσμα πρόσληψης από όλες τις περιβαλλοντικές πηγές ενώ η βιοσυγκέντρωση ορίζεται ως η καθαρή συσσώρευση μιας ουσίας από έναν υδρόβιο οργανισμό ως αποτέλεσμα άμεσης πρόσληψης από το περιβάλλον νερό, μέσω των βραγχίων ή άλλων εξωτερικών επιφανειών του σώματος του οργανισμού.

3.3.2.1 Συντελεστής βιοσυσσώρευσης (BAF, bioaccumulation factor)

Ο συντελεστής βιοσυσσώρευσης BAF είναι ο λόγος της συγκέντρωσης μιας χημικής ουσίας στον ιστό ενός υδρόβιου οργανισμού προς τη συγκέντρωσή της στο νερό, στις περιπτώσεις στις οποίες ο οργανισμός και η τροφή του εκτίθενται σε αυτή τη χημική ουσία και όταν δεν μεταβάλλεται ουσιαστικά με την πάροδο του χρόνου. Ο συντελεστής βιοσυσσώρευσης υπολογίζεται ως εξής:

$$\mathbf{BAF} = \frac{C_t}{C_w}, (1)$$

Όπου,

C_t = η συγκέντρωση της χημικής ουσίας στον ιστό,

C_w = η συγκέντρωση της χημικής ουσίας στο νερό.

Το αποτέλεσμα εκφράζεται σε λίτρα ανά κιλό ιστού (L/kg).

Ωστόσο, η συγκέντρωση ενός χημικού παράγοντα μπορεί να υποστεί χημικό διαχωρισμό σε διαφορετικές χημικές και βιολογικές φάσεις (πχ. ολική συγκέντρωση στο νερό ή στον ιστό, συγκέντρωση στα λιπίδια ενός οργανισμού, συγκέντρωση στη διαλυτή φάση). Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιείται ο συνολικός παράγοντας βιοσυσσώρευσης (BAF_t^T , Total bioaccumulation factor) ως βελτίωση του BAF.

3.3.2.2 Συνολικός συντελεστής βιοσυσσώρευσης (BAF_t^T , Total bioaccumulation factor)

Βασίζεται στην ολική συγκέντρωση της χημικής ουσίας στον οργανισμό και στο νερό. Η συνολική συγκέντρωση της χημικής ουσίας σε ιστό περιλαμβάνει είτε συγκεκριμένους ιστούς είτε τη συγκέντρωση σε ολόκληρο τον οργανισμό. Η συνολική συγκέντρωση μιας χημικής ουσίας στο νερό περιλαμβάνει τη συγκέντρωση της ουσίας σε αιωρούμενο οργανικό άνθρακα, σε διαλυτό οργανικό άνθρακα και τη συγκέντρωση στη διαλυτή φάση. Ο BAF_t^T αναφέρεται συχνά ως "field-measured" BAF, δηλαδή BAF μετρούμενος στο πεδίο, διότι προέρχεται από την ανάλυση ιστών και νερού που συλλέγονται στο πεδίο δειγματοληψίας. Ο BAF_t^T υπολογίζεται ως εξής:

$$BAF_t^T = \frac{C_t}{C_w}, \quad (2)$$

Όπου,

C_t = η συνολική συγκέντρωση της χημικής ουσίας στον ιστό,

C_w = η συνολική συγκέντρωση της χημικής ουσίας στο νερό.

Το αποτέλεσμα εκφράζεται σε λίτρα ανά κιλό ιστού (L/kg).

3.3.2.3 Baseline bioaccumulation factor (Baseline BAF_L^{fd} ή BAF)

Για μη ιοντικές οργανικές ουσίες και για κάποιες ιοντικές οργανικές ουσίες που κατανέμονται σε λιπίδια, υπολογίζεται ο συντελεστής βιοσυσσώρευσης BAF_{fd} , ο οποίος βασίζεται στη συγκέντρωση της χημικής ουσίας διαλυμένης στο νερό και στη συγκέντρωσή της στα λιπίδια ενός ιστού. Ο BAF_L^{fd} υπολογίζεται ως εξής:

$$BAF_L^{fd} = \left[\frac{BAF_t^T}{f_{fd}} - 1 \right] * \frac{1}{f}, \quad (3)$$

Όπου,

BAF_t^T = Συνολικός παράγοντας βιοσυσσώρευσης

f_{fd} = το κλάσμα της συνολικής συγκέντρωσης της χημικής ουσίας που είναι διαλυμένο στο νερό

f = το κλάσμα λιπιδίων του ιστού.

Ο συντελεστής BAF_L^{fd} εκφράζεται σε λίτρα ανά κιλό λιπιδίων.

Με βάση αυτό ορίζεται και ο συντελεστής BAF_o^{fd} στον οποίο έχει γίνει κανονικοποίηση της συγκέντρωσης της χημικής ουσίας στο λιπαρό μέρος των ιστών. Ο BAF_o^{fd} υπολογίζεται ως εξής:

$$BAF_o^{fd} = \frac{C_o}{C_w^{fd}}, \quad (4)$$

Όπου,

C_o = η κανονικοποιημένη συγκέντρωση της χημικής ουσίας στα λιπίδια στους ιστούς

C_w^{fd} = η συγκέντρωση της χημικής ουσίας διαλυμένης στο νερό.

Ο BAF_L^{fd} (Baseline BAF) μπορεί να υπολογιστεί τώρα και μέσω του BAF_o^{fd}

$$BAF_L^{fd} = BAF_o^{fd} - \frac{1}{f_o}, \quad (5)$$

Όπου,

BAF_o^{fd} = ο συντελεστής βιοσυσσώρευσης με κανονικοποιημένη συγκέντρωση της χημικής ουσίας στα λιπίδια

f_o = το κλάσμα λιπιδίων στον ιστό.

3.3.2.4 Συντελεστής βιομεγένθυσης (BMF - Biomagnification Factor)

Ορίζεται ως ο λόγος της συγκέντρωσης μια χημικής ουσίας στους ιστούς ενός οργανισμού θηρευτή σε κάποιο τροφικό επίπεδο προς τη συγκέντρωση της χημικής ουσίας στους ιστούς του οργανισμού-θηράματος στο αμέσως προηγούμενο τροφικό επίπεδο.

$$BMF_{TL,n} = \frac{C_{t(TL,n)}}{C_{t(TL,n-1)}}, \quad (6)$$

Όπου,

$BAF_{TL,n}$ = ο συντελεστής βιομεγένθυσης σε κάποιο τροφικό επίπεδο n (TL - Trophic Level)

$C_{t(TL,n)}$ = η κανονικοποιημένη ως προς τα λιπίδια συγκέντρωση της χημικής ουσίας στους ιστούς ενός οργανισμού θηρευτή σε κάποιο τροφικό επίπεδο n

$C_{t(TL,n-1)}$ = ως προς τα λιπίδια συγκέντρωση της χημικής ουσίας στους ιστούς οργανισμού-θηράματος στο αμέσως προηγούμενο τροφικό επίπεδο $n-1$.

3.3.2.5 Συντελεστής βιοσυσσώρευσης οργανισμού-ιζήματος (BSAF - Biota Sediment Accumulation Factor)

Για μη ιοντικές οργανικές ενώσεις και για κάποιες οργανικές ενώσεις που κατανέμονται όμοια, ο συντελεστής βιοσυσσώρευσης οργανισμού-ιζήματος (BSAF - Biota Sediment Accumulation Factor) ορίζεται ως η συγκέντρωση της χημικής ένωσης στον ιστό κανονικοποιημένη για τα λιπίδια προς τη συγκέντρωσή της στην επιφάνεια του ιζήματος, όταν η συγκέντρωση της χημικής ουσίας δεν μεταβάλλεται σημαντικά με τον χρόνο και ο οργανισμός και η τροφή του είναι εκτεθειμένα σε αυτή. Επίσης, θεωρείται ότι η επιφάνεια του ιζήματος είναι αντιπροσωπευτική όλης της περιοχής στην οποία βρίσκεται ο οργανισμός. Ο (BSAF - Biota Sediment Accumulation Factor) υπολογίζεται ως εξής:

$$BSAF = \frac{C_f}{C_{SDC}}, \quad (7)$$

Όπου,

C_i = η συγκέντρωση της χημικής ουσίας στον ιστό κανονικοποιημένη για τα λιπίδια.

C_{SDC} = η συγκέντρωση της χημικής ουσίας στο ξηρό ίζημα, κανονικοποιημένη για τον οργανικό άνθρακα του ιζήματος.²⁷

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ

4.1. Τα μέταλλα στο θαλάσσιο περιβάλλον

Τις τελευταίες δεκαετίες το θαλάσσιο περιβάλλον έχει ρυπανθεί από παραμένοντες ρύπους γεωργικής και βιομηχανικής προέλευσης, λόγω απορρίψεων βιομηχανικών αποβλήτων, γεωργικών και αστικών λυμάτων. Τα μέταλλα μπορούν να συσσωρευτούν στους θαλάσσιους οργανισμούς μέσω μιας ποικιλίας οδών, συμπεριλαμβανομένης της αναπνοής, της προσρόφησης και της κατάποσης.²⁸

Μέταλλα, όπως ο Fe, ο Cu, ο Zn και το Mn αποτελούν απαραίτητα στοιχεία επειδή διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στα βιολογικά συστήματα, ενώ ο υδράργυρος, ο Pb και το Cd είναι μη απαραίτητα στοιχεία, καθώς είναι τοξικά ακόμη και σε ίχνη. Εν τούτοις τα απαραίτητα μέταλλα μπορούν επίσης να προκαλέσουν τοξικές επιδράσεις σε περιπτώσεις μεγάλης πρόσληψης.²⁹

Πηγές πρόσληψης βαρέων μετάλλων από τους οργανισμούς αποτελούν κυρίως το νερό, τα τρόφιμα και τα ιζήματα. Ωστόσο, η αποτελεσματικότητα της απορρόφησης μετάλλων από τις πηγές αυτές μπορεί να διαφέρει σε σχέση με τις οικολογικές ανάγκες και το μεταβολισμό των ζώων, καθώς και τα επίπεδα ρύπανσης του ύδατος, των τροφίμων και των ιζημάτων καθώς και μερικούς άλλους παράγοντες όπως η αλατότητα ή η θερμοκρασία.³⁰

Τα μέταλλα εισέρχονται στο υδάτινο περιβάλλον τόσο από φυσικές όσο και από ανθρωπογενείς διεργασίες. Στις φυσικές διεργασίες εμπλουτισμού των υδάτων σε μέταλλα εντάσσεται η διάβρωση των πετρωμάτων και των εδαφών από το νερό. Τα μέταλλα μπορούν επίσης να προέλθουν από επαναιώρηση ή διαλυτοποίηση μέρους των ιζημάτων λόγω αλλαγής στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, για παράδειγμα αλλαγές στο pH και στις οξειδοαναγωγικές συνθήκες. Στον ωκεανό καταλήγουν επίσης ποσότητες μετάλλων από την ατμόσφαιρα, που έχουν προέλθει από εκρήξεις ηφαιστείων, θερμοπηγές, πυρκαγιές δασών και από μετατροπή των πτητικών μετάλλων από τη στερεή φάση ορυκτών στην αέρια. (πχ Hg, Se)³¹

Οι ανθρωπογενείς πηγές σχετίζονται συνήθως με τη βιομηχανία. Τα μέταλλα καταλήγουν στο υδάτινο περιβάλλον είτε από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα

είτε από τα αερολύματα μέσω των ατμοσφαιρικών κατακρημνίσεων. Στον εμπλουτισμό των αερολυμάτων με βαρέα μέταλλα συνεισφέρουν επίσης τα εργοστάσια παραγωγής ενέργειας, οι εγκαταστάσεις οικιακής θέρμανσης καθώς και οι εγκαταστάσεις καύσης απορριμμάτων.³¹

Σε μεγάλο βαθμό συνεισφέρουν και οι διεργασίες εξόρυξης και επεξεργασίας των ορυκτών για την παραλαβή των μετάλλων. Οι περιοχές γύρω από ορυχεία είναι συνήθως εμπλουτισμένες σε μέταλλα ενώ οι ατμοσφαιρικές εκπομπές κοντά στις μονάδες επεξεργασίας μετάλλων περιέχουν εξίσου υψηλές συγκεντρώσεις. Επίσης, παρά την απαγόρευση της χρήσης του Pb στην βενζίνη, ακόμη εξακολουθούν να ανιχνεύονται ίχνη του συγκεκριμένου μετάλλου σε περιβαλλοντικά δείγματα.

Η γεωργική δραστηριότητα σε συνδυασμό με τα αστικά λύματα συμβάλλουν σε μεγάλο βαθμό στη ρύπανση από μέταλλα, μέσω της απόπλυσης των εδαφών, της μεταφοράς σωματιδίων με το ατμοσφαιρικό αερόλυμα και μέσω των υπογείων υδάτων. Επιπλέον, πληθώρα γεωργικών φαρμάκων και φυτοπροστατευτικών προϊόντων περιέχει μέταλλα, ενώ υπάρχουν και λιπάσματα που περιέχουν Cd, Cr, Mo, Pb κ.α.^{32,33}

Τέλος, σημαντική πηγή βαρέων μετάλλων στη θάλασσα αποτελούν τα υφαλοχρώματα που χρησιμοποιούνται για την προστασία των πλοίων από τον βιολογικό εποικισμό. Τα υφαλοχρώματα περιέχουν μέταλλα, τα οποία λόγω διάβρωσης του υλικού με την πάροδο του χρόνου καταλήγουν στη θάλασσα.³⁴ Οι σημαντικότερες πηγές μετάλλων στο περιβάλλον, στο περιβαλλοντικό διαμέρισμα στο οποίο εισέρχονται καθώς και ο τρόπος με τον οποίο καταλήγουν σε αυτό φαίνονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1: Σημαντικότερες πηγές βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον, το περιβαλλοντικό διαμέρισμα στο οποίο εισέρχεται και ο τρόπος με τον οποίο καταλήγουν σε αυτό.³⁵

Δραστηριότητα	Περιβαλλοντικό διαμέρισμα	Τρόπος εμπλουτισμού
Εξόρυξη	Ατμόσφαιρα Νερό	Καπνοί, σκόνη μεταλλευμάτων Λύματα, απορρίμματα
Γεωργία	Ατμόσφαιρα Νερό Έδαφος	Σταγονίδια εντομοκτόνων Απόπλυση εδαφών, διαρροές Λιπάσματα, Κοπριάς, Απόβλητα
Καύση ορυκτών καυσίμων	Ατμόσφαιρα Νερό Έδαφος	Ιπτάμενη τέφρα, σωματίδια καύσεων Εκχύλιση ρύπων-τέφρας Διάθεση τέφρας, Απόθεση σωματιδίων
Μεταλλουργικές βιομηχανίες	Ατμόσφαιρα Νερό Έδαφος	Αιωρούμενα σωματίδια, σκόνες Απόβλητα, έκπλυση σωματιδίων Απόθεση σωματιδίων, απόβλητα, λύματα
Ηλεκτρονικά	Ατμόσφαιρα Νερό Έδαφος	Σωματίδια από διαδικασία παραγωγής Απόβλητα βιομ., διάβρωση ηλεκτρονικών αποβλήτων Απόβλητα βιομ., διάβρωση ηλεκτρονικών αποβλήτων
Χημικές βιομηχανίες	Ατμόσφαιρα Νερό Έδαφος	Καταλύτες, εκρήξεις Απόβλητα, διαρροές Απόβλητα
Διάθεση αποβλήτων	Ατμόσφαιρα Νερό Έδαφος	Τέφρα και σωματίδια από την καύση υλικών που περιέχουν μέταλλα Στραγγίσματα από ΧΥΤΑ, διάβρωση μεταλλικών υλικών, αποπλύσεις Απευθείας διάθεση αποβλήτων (πχ αστικά λύματα και κόμποστ)
Χρώματα	Νερό	Απόβλητα, διάβρωση χρωμάτων κατά της βιολογικής επικάλυψης

Γενικά, οι συγκεντρώσεις των μετάλλων είναι υψηλότερες στα ποτάμια από ό,τι στις θάλασσες. Αυτό συμβαίνει διότι στα ποτάμια καταλήγουν συνήθως απόβλητα, ενώ οι συγκεντρώσεις τους μπορεί να επηρεάζονται και από εποχιακές διαφορές. Στη ρύπανση των ωκεανών από μέταλλα συμβάλλει περισσότερο η ατμοσφαιρική μεταφορά τους. Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα ιζήματα διαφέρουν ανάλογα με τη γεωγραφική θέση, με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις να παρουσιάζονται στα παράκτια ιζήματα επειδή αυτά βρίσκονται πιο κοντά στις πηγές ρύπανσης.³⁶

4.2 Βιογεωχημική συμπεριφορά βαρέων μετάλλων στο υδάτινο περιβάλλον

Τα μέταλλα καταλήγουν μέσω ποικίλων οδών στο υδάτινο σύστημα. Εκεί υφίστανται φυσικές ή χημικές αλλαγές και εμφανίζονται σε διάφορες μορφές. Στο νερό είναι διαλυμένα ως κατιόντα, ανιόντα ή ως μη ιονικές ενώσεις,

ενσωματώνονται στην ανόργανη και οργανική σωματιδιακή ύλη ενώ άλλες φορές προσλαμβάνονται από τους οργανισμούς. Από τα παραπάνω φαίνεται ότι τα μέταλλα δεν παραμένουν αποκλειστικά σε ένα περιβαλλοντικό μέσο αλλά συμμετέχουν σε βιογεωχημικούς κύκλους του συστήματος ατμόσφαιρας-νερού-ιζημάτων-οργανισμών.³⁷ Με τη βοήθεια των θαλάσσιων ρευμάτων και της διάχυσης, τα μέταλλα, σωματιδιακά και διαλυτά, μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις και απομακρύνονται από το σημείο εισόδου τους.

Παράγοντες που επηρεάζουν τη μορφή των μετάλλων στο υδάτινο περιβάλλον είναι το pH, το δυναμικό οξειδοαναγωγής και η θερμοκρασία. Πολλές φορές η επίδραση μικροοργανισμών συμβάλλει στη μετατροπή των μετάλλων από μια μορφή σε άλλη. Έτσι ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν τα μέταλλα βρίσκονται υπό τη μορφή ιόντων (Cu^{2+} , Zn^{2+}) ή ιονικών ενώσεων (HgCl_4^{2-} , $\text{H}_2\text{AsO}_4^{4-}$) ενώ συχνά ενσωματώνονται σε ανόργανα σωματίδια ή στην οργανική ύλη και καταβυθίζονται με αυτά. Κάποια μεταλλικά ιόντα απορροφώνται και συγκαταβυθίζονται με ένυδρα οξείδια του Fe, Mn και Al. Για παράδειγμα οξείδια του Fe συγκαταβυθίζονται με V, Mn, Ni, Cu, Mo, Zn ενώ οξείδια του Mn συγκαταβυθίζονται με Fe, Co, Ni, Zn και Pb.³⁵

Σε ουδέτερο pH η διαλυτότητα των στοιχείων εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Όσο αυτή αυξάνεται τόσο αυξάνεται και η διαλυτότητα. Το κάθε στοιχείο παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά στις διάφορες τιμές pH. Για παράδειγμα ο Cu και ο Zn είναι αδρανή σε ουδέτερο pH σε αντίθεση με το Mo. Μείωση του pH αυξάνει την κινητικότητα του Zn.³⁸

Στα αστικά και στα βιομηχανικά απόβλητα τα μέταλλα βρίσκονται υπό τη μορφή αδιάλυτων θειούχων αλάτων ή προσροφημένα σε οργανικά ή ανόργανα στερεά σωματίδια. Σπάνια βρίσκονται σε διαλυτή μορφή. Όταν τα απόβλητα βρεθούν στο υδάτινο περιβάλλον, μικρό μέρος των μετάλλων διαλυτοποιείται, ενώ το μεγαλύτερο καθιζάνει με τα οργανικά και τα ανόργανα σωματίδια και εναποτίθεται στα ιζήματα.³⁵

Τέλος, ορισμένα μέταλλα (As, Hg, Co, Se, Te, Pb και Tl) μπορούν να υποστούν μεθυλίωση όταν βρεθούν στο θαλάσσιο περιβάλλον. Η μεθυλίωση πραγματοποιείται είτε λόγω της δράσης ενζύμων από μικροοργανισμούς (βιομεθυλίωση) είτε λόγω αβιοτικών παραγόντων του περιβάλλοντος μέσω

χημικών αντιδράσεων. Υπάρχει το ενδεχόμενο και τα Cd, In, Sb και Bi να μεθυλιώνονται. Η μεθυλίωση αλλάζει εκτός από τη συμπεριφορά του στοιχείου στο περιβάλλον, τη βιοδιαθεσιμότητα και την τοξικότητά του.^{39,40}

Τα ιζήματα συμβάλλουν στον εμπλουτισμό του νερού σε μέταλλα. Η κίνηση του νερού έχει ως αποτέλεσμα τη διάβρωση των ιζημάτων με αποτέλεσμα την απελευθέρωση μετάλλων από αυτά. Κάποια ορυκτά όπως ο κασσιτερίτης (SnO_2) και ο χρωμίτης (FeCr_2O_4) είναι ανθεκτικά και δεν διαβρώνονται εύκολα. Αντίθετα υπάρχουν ορυκτά όπως ο χαλκοπυρίτης (CuFeS_2) και ο πυρίτης (FeS_2) που αποσυντίθενται εύκολα κάτω από οξειδωτικές συνθήκες. Σε κάθε περίπτωση οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που προέρχονται από ιζήματα, είναι υψηλότερες στις παράκτιες περιοχές. Τα μέταλλα μπορούν έπειτα να καταλήξουν στο ίζημα με καθίζηση.³⁷

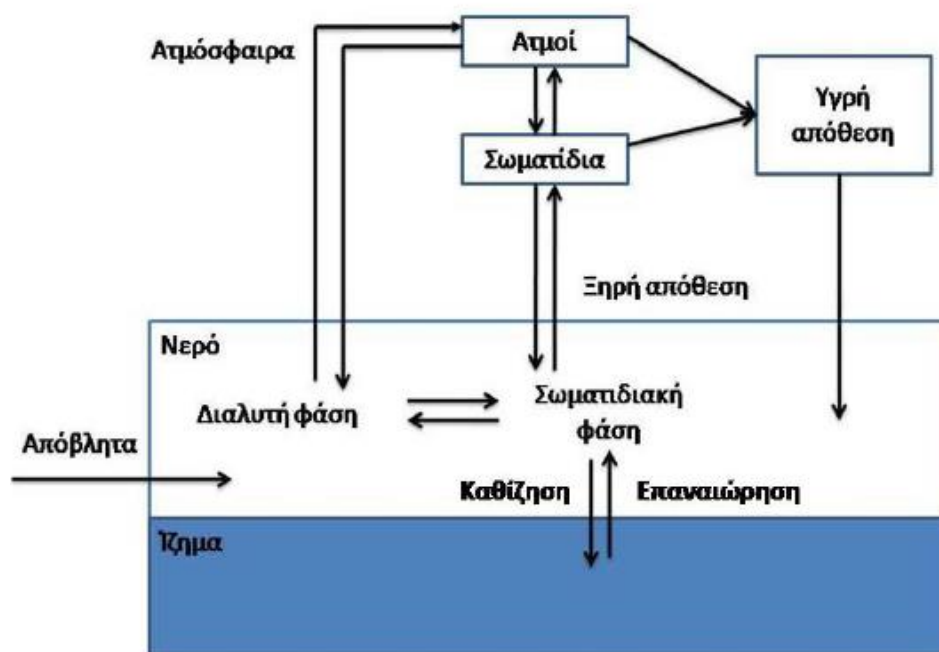
Ωστόσο, τα μέταλλα στα ιζήματα δεν προέρχονται πάντοτε από τα ορυκτά που συνθέτουν το ίζημα. Γενικά τα ιζήματα αποτελούν ένα σημαντικό δείκτη ρύπανσης μιας θαλάσσιας περιοχής, διότι λειτουργούν ως τελικά αποδέκτες των ρύπων. Μέταλλα που φτάνουν στο υδάτινο περιβάλλον λόγω ρύπανσης έχουν πιθανότητα να καταβυθιστούν και καταλήξουν στο ίζημα. Επίσης υπάρχει πιθανότητα να υποστούν επαναιώρηση από τα ρεύματα αλλά και από τους βενθικούς οργανισμούς. Μετά την επαναιώρηση μπορεί να υπάρξει διάλυσή τους ή επανακαθίζηση λόγω αλλαγής των φυσικοχημικών συνθηκών που επικρατούν στο περιβάλλον όπου βρίσκονται.⁴¹

Οι χημικές μορφές στις οποίες βρίσκονται τα βαρέα μέταλλα στα ιζήματα είναι:

- Προσορημένα στην επιφάνεια σωματιδίων
- Ενωμένα με οξειδία-υδροξειδία του Fe και του Mn (συγκαταβύθιση)
- Ενωμένα με οργανική ύλη και θειούχες ενώσεις (συμπλοκοποίηση και εγκλωβισμός)
- Ενωμένα με το κρυσταλλικό πλέγμα των ορυκτών που αποτελούν τον πυρήνα των σωματιδίων και προέρχονται από την αποσάθρωση εδαφών.⁴¹

Ο ρόλος των οργανισμών στη διακίνηση των μετάλλων στο υδάτινο περιβάλλον είναι σημαντικός, καθώς τα μέταλλα προσλαμβάνονται από τους

οργανισμούς από το νερό ή από το ίζημα και κινούνται κατά μήκος της τροφικής αλυσίδας. Σε ορισμένα μέταλλα υπάρχει πιθανότητα αύξησης της συγκέντρωσής τους στους ιστούς των οργανισμών κατά τη διακίνησή τους από χαμηλά τροφικά επίπεδα σε υψηλότερα (βιομεγέθυνση). Με το θάνατο των οργανισμών τα μέταλλα καταλήγουν ξανά στο περιβάλλον όπου υφίστανται όλες τις προαναφερθείσες διεργασίες. Έτσι γίνεται ανακύκλωση των στοιχείων (Εικόνα 2).³⁷



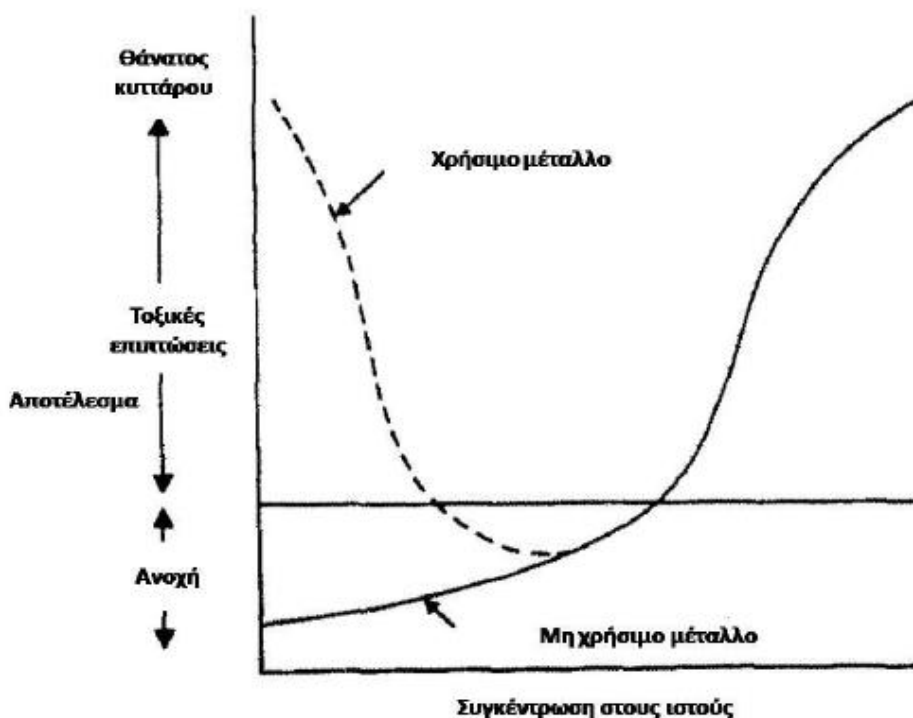
Εικόνα 2: Γεωχημική συμπεριφορά μετάλλων στο υδάτινο περιβάλλον

4.3. Τα ιχνοστοιχεία στους υδρόβιους οργανισμούς

Τα μέταλλα δεν είναι πάντοτε τοξικά για τους οργανισμούς. Σε υδάτινο οικοσύστημα τα ιχνοστοιχεία είναι απαραίτητα συστατικά για την ανάπτυξη των οργανισμών. Ανάλογα με τη βιολογική σημασία τους για τους οργανισμούς διακρίνονται σε απαραίτητα και σε μη απαραίτητα.

Τα απαραίτητα μέταλλα (μικροθρεπτικά) συμμετέχουν σε πληθώρα βιοχημικών διεργασιών ως καταλύτες καθώς και ως συστατικά πολλών βιομορίων. Η έλλειψή τους δημιουργεί συνήθως προβλήματα στην ανάπτυξη του οργανισμού. Παρόλα αυτά, αν βρεθούν στον οργανισμό σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από αυτές που είναι απαραίτητες για την ανάπτυξή του, μπορεί να δράσουν τοξικά.⁴²

Τα μη απαραίτητα μέταλλα δεν συμμετέχουν σε βιοχημικές διεργασίες και είναι τοξικά για τους οργανισμούς ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Τέτοια μέταλλα είναι ο υδράργυρος, ο Pb, το Cd. Δεν είναι γνωστός ο βιολογικός τους ρόλος και αν συσσωρευτούν στον οργανισμό εμφανίζουν τοξικές επιπτώσεις (Σχήμα 1).



Σχήμα 1: Σχέση δόσης - αποτελέσματος για χρήσιμα και μη χρήσιμα μοντέλα⁴³

Η σχέση δόσης-αποτελέσματος καθορίζει τη σωστή λειτουργία και ανάπτυξη ενός οργανισμού. Αφ'ενός είναι απαραίτητος ο εφοδιασμός του οργανισμού σε επαρκή ποσότητα ιχνοστοιχείων για την κάλυψη των μεταβολικών του αναγκών, αφ'ετέρου αν τα ιχνοστοιχεία, που είναι απαραίτητα υπό κανονικές συνθήκες, βρεθούν σε μεγαλύτερες δόσεις στον οργανισμό, έχουν επιζήμιες επιπτώσεις σε αυτόν. Για τα μη απαραίτητα μέταλλα παρουσιάζεται ανοχή μέχρι μια συγκεκριμένη συγκέντρωση. Όταν η συγκέντρωση αυτή ξεπεραστεί, αρχίζει να εκδηλώνεται τοξικότητα ως το τελικό στάδιο, που είναι ο θάνατος του κυττάρου.⁴³

Η τοξική δράση των μετάλλων οφείλεται στη δηλητηρίαση ενζυμικών συστημάτων κατά τον σχηματισμό χηλικών ενώσεων με τις ενεργές ομάδες

των οργανικών μορίων των ενζύμων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα της δράσης τους είναι:

- Ανταγωνισμός με τα χρήσιμα μέταλλα για τη θέση σύνδεσης σε βιομόρια / ένζυμα
- Αντιδράσεις με τις ομάδες –SH των βιομορίων
- Αντιδράσεις με τις φωσφορικές ομάδες των ATP και ADP
- Καταστροφή των κυτταρικών μεμβρανών.³⁵

Επειδή ο αριθμός των ενζύμων είναι πολύ μεγάλος σε κάθε οργανισμό, μεγάλο είναι επίσης και το εύρος της τοξικής τους δράσης. Με τις αντιδράσεις αυτές των μετάλλων, η λειτουργία των ενζύμων τροποποιείται, παρεμποδίζεται ή αναστέλλεται.⁴¹

Επίσης αξίζει να αναφερθεί ότι η τοξική δράση των οργανομεταλλικών ενώσεων είναι διαφορετική από αυτή των αντίστοιχων ανόργανων μεταλλικών ιόντων. Η οργανομεταλλική ένωση μπορεί να είναι περισσότερο ή λιγότερο τοξική από το μεταλλικό ιόν. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων ενώσεων είναι οι οργανοκασσιτερικές ενώσεις και ο μεθυλοϋδράγυρος. Ο κασσίτερος δεν είναι ιδιαίτερα τοξικός για τους οργανισμούς, σε αντίθεση με τις οργανοκασσιτερικές ενώσεις που θεωρούνται ενδοκρινικοί διαταράκτες και προκαλούν προβλήματα στους θαλάσσιους οργανισμούς. Αντίστοιχα, ο μέθυλο υδράγυρος είναι πολύ πιο τοξικός από τον στοιχειακό Hg, προκαλώντας ακόμα και θάνατο.^{40,44}

4.4. Βιοδιαθεσιμότητα μετάλλων σε ένα υδάτινο οικοσύστημα

Ως «βιοδιαθεσιμότητα» ορίζεται το κλάσμα της συνολικής συγκέντρωσης ενός χημικού ρύπου που προσλαμβάνεται από τους οργανισμούς.⁴⁵ Η βιοδιαθεσιμότητα και η τοξικότητα των μετάλλων εξαρτώνται κυρίως από τη μορφή στην οποία βρίσκονται στο περιβάλλον.

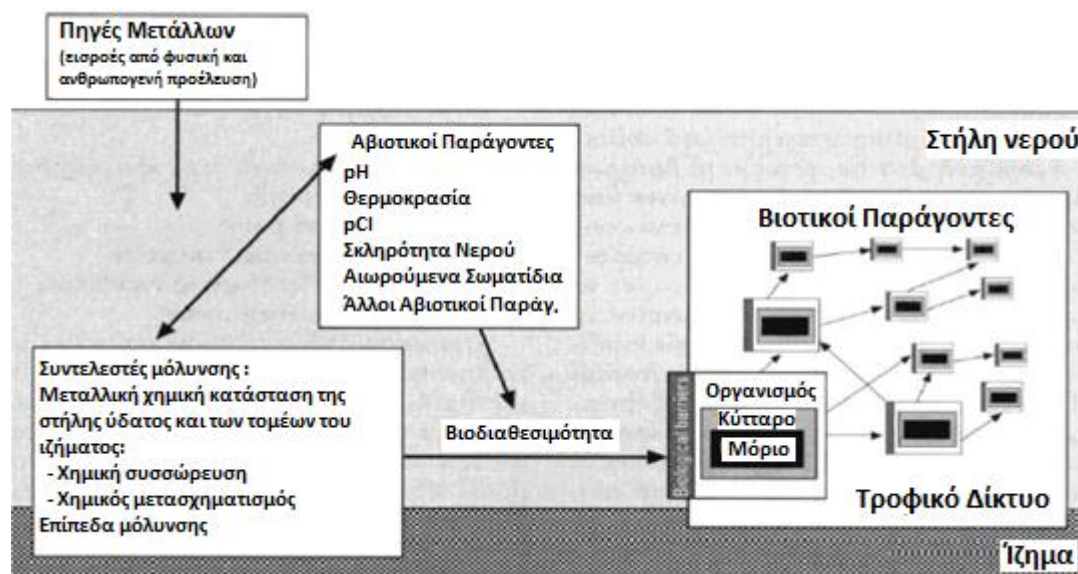
Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τη βιοδιαθεσιμότητα μιας χημικής ένωσης σε ένα υδάτινο οικοσύστημα είναι η θερμοκρασία, η αλατότητα, το διαλυμένο οξυγόνο, η εποχικότητα και το βάθος της υδάτινης στήλης.⁴⁷

Στην πρόσληψη μιας χημικής ένωσης μπορούν να επιδράσουν επίσης βιολογικοί παράγοντες που αφορούν τους οργανισμούς. Τέτοιοι είναι το είδος

του οργανισμού, το φύλο, η ηλικία, το μέγεθος, ο ρυθμός ανάπτυξης, οι διατροφικές συνήθειες, το περιεχόμενο στον οργανισμό λίπος και η φυσική του κατάσταση.⁴⁸

Όσον αφορά τον κασσίτερο και το μόλυβδο, η παρουσία άλλων ιχνοστοιχείων στο περιβάλλον μπορεί να καθορίσει τη βιοδιαθεσιμότητά τους. Για παράδειγμα έχει βρεθεί ότι σε κάποια δίθυρα μαλάκια η αυξημένη συγκέντρωση Fe οδηγεί σε αύξηση της βιοδιαθεσιμότητας του Zn. Αντίθετα, σε άλλη περίπτωση, η αυξημένη συγκέντρωση Fe οδηγεί σε μείωση της βιοδιαθεσιμότητας του Pb και του As.⁴⁶

Η οργανική ύλη μιας περιοχής είναι ένας ακόμη παράγοντας που επιδρά στη βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων. Η μεγάλη ποσότητα οργανικής ύλης οδηγεί σε μείωση της βιοδιαθεσιμότητας των μετάλλων (Εικόνα 3). Για παράδειγμα, η τοξικότητα του Cu μειώνεται σε περιβάλλον με μεγάλη περιεκτικότητα σε χουμικά οξέα.⁴⁹



Εικόνα 3: Οικοτοξικολογική προσέγγιση της βιοδιαθεσιμότητας και της μεταφοράς μετάλλων στο επίπεδο του οικοσυστήματος. Αλληλεπίδραση ρύπων με αβιοτικούς και βιοτικούς παράγοντες⁴⁷

Τα μέταλλα παρουσιάζουν αυξημένη ικανότητα βιοσυσσώρευσης στους οργανισμούς, παρόλα αυτά λίγα είναι εκείνα που εμφανίζουν βιομεγέθυνσης.⁵⁰ Οι οργανομεταλλικές ενώσεις θεωρούνται πιο τοξικές από τις ανόργανες και λόγω του λιποφιλικού χαρακτήρα τους εισέρχονται πιο εύκολα στις κυτταρικές μεμβράνες, έχοντας μεγαλύτερη τάση για βιομεγέθυνση.⁵¹ Οι οργανικές

ενώσεις που έχουν μειωμένη διαλυτότητα στο νερό συσσωρεύονται στους λιπαρούς ιστούς των οργανισμών. Η ποσότητα μιας οργανικής ένωσης που συσσωρεύεται σε κάποιο οργανισμό είναι συνάρτηση του περιεχόμενου λίπους του οργανισμού.⁵²

Όπως προαναφέρθηκε, η βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων επηρεάζεται από τους αβιοτικούς παράγοντες του θαλάσσιου περιβάλλοντος, οι οποίοι καθορίζουν τελικά τη μορφή των μετάλλων στο οικοσύστημα (διαλυτά, ενωμένα σε οργανικές και ανόργανες ενώσεις, σωματιδιακά). Τα βιολογικά «εμπόδια», δηλαδή οι κυτταρικές μεμβράνες και οι επιθυλιακές δομές των βραγχίων διαχωρίζουν τους οργανισμούς από το περιβάλλον τους. Ανάλογα με τη βιοδιαθεσιμότητα, τα μέταλλα διαπερνούν τις μεμβράνες και εισέρχονται στους οργανισμούς.

Άρα η τοξικότητα των μετάλλων εξαρτάται από το είδος του ρύπου, τους αβιοτικούς παράγοντες του περιβάλλοντος και τους βιολογικούς παράγοντες που χαρακτηρίζουν τους οργανισμούς (μεμβράνες, είδη κλπ.).⁴⁷

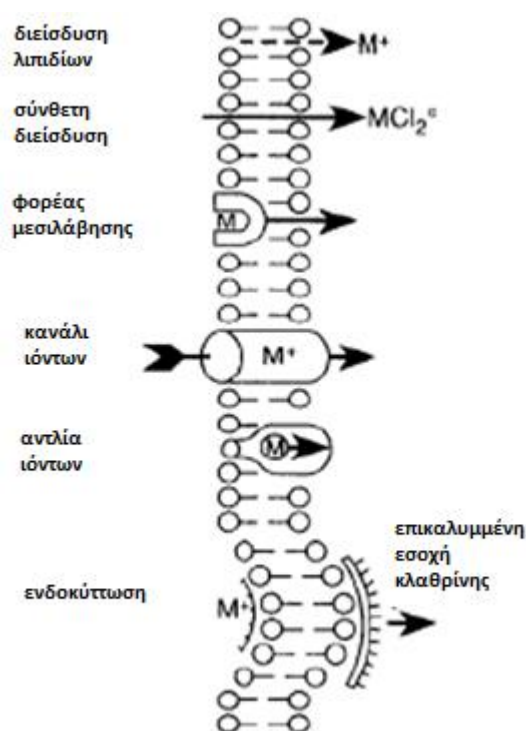
4.5. Πρόσληψη ιχνοστοιχείων από το περιβάλλον

Στα θαλάσσια ασπόνδυλα η πρόσληψη των ιχνοστοιχείων γίνεται με τους εξής τρόπους:

- απευθείας από το νερό, μέσω των διαπερατών επιφανειών του σώματος τους
- από την τροφή
- από το νερό που εισέρχεται στον εντερικό σωλήνα
- από μορφή ενδοκύττωσης, στην οποία στερεά σωματίδια εμπλουτισμένα με μέταλλα εισέρχονται μέσω των βραγχίων ορισμένων μαλακίων ή του φάρυγγα των ασκιδίων

Η πρόσληψη ιχνοστοιχείων από το θαλασσινό νερό επηρεάζεται από παράγοντες όπως η μορφή του μετάλλου, η παρουσία χηλικών παραγόντων, το pH, η θερμοκρασία, η αλατότητα, οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες κλπ. Στην πρόσληψη ιχνοστοιχείων από τον εντερικό σωλήνα παίζουν επίσης ρόλο η αποδοτικότητα του συστήματος χώνευσης και οι φορές που διέρχονται από το έντερο.⁴³

Έχουν διατυπωθεί έξι τρόποι με τους οποίους μπορούν να εισέλθουν τα ιχνοστοιχεία στα κύτταρα ενός οργανισμού (Εικόνα 4). Η πρόσληψη του χημικού παράγοντα γίνεται συνήθως με ελεύθερη διάχυση (παθητική μεταφορά), δηλαδή μεταφορά του ιχνοστοιχείου από την υψηλότερη συγκέντρωση (περιβάλλον) στη χαμηλότερη (ιστός) μέσω των πρωτεϊνών της κυτταρικής μεμβράνης. Αυτό μπορεί να συμβεί ακόμα και σε περιπτώσεις στις οποίες η συγκέντρωση του χημικού παράγοντα στον ιστό ξεπερνά αυτή του περιβάλλοντος, διότι το ιχνοστοιχείο συνήθως συμμετέχει σε διάφορες βιοχημικές διεργασίες. Τα ιχνοστοιχεία μπορούν να περάσουν είτε με τη μορφή ιόντων είτε με τη μορφή κάποιας χημικής ένωσης. Σε κάποιες άλλες περιπτώσεις η μεταφορά γίνεται με τη βοήθεια παραγόντων που δρουν ως «μεταφορείς». Οι παράγοντες αυτά είναι συνήθως πρωτεΐνες.



Εικόνα 4: Τρόποι εισαγωγής των ιχνοστοιχείων στα κύτταρα⁴²

Επίσης η μεταφορά μπορεί να γίνει και μέσω διαύλων από τους οποίους διέρχονται τα ιόντα, καθώς και μέσω αντλιών ιόντων. Στην περίπτωση των αντλιών ιόντων απαιτείται ενέργεια για τη μεταφορά.^{53,54}

Τέλος ένας άλλος μηχανισμός εισαγωγής ιχνοστοιχείων στο κύτταρο είναι η ενδοκύττωση με τη βοήθεια μιας πρωτεΐνης, της κλαθρίνης. Η πρωτεΐνη αυτή βοηθά στον σχηματισμό μιας επικαλυμμένης εσοχής (*coated pit*) στην εσωτερική πλευρά της κυτταρικής μεμβράνης. Στη συνέχεια από την εσοχή αυτή δημιουργείται ένα κυστίδιο, το οποίο αποκολλάται από τη μεμβράνη μεταφέροντας ουσίες από το εξωτερικό περιβάλλον του κυττάρου μέσα στο κύτταρο.⁵⁴

4.6. Ρύθμιση συγκεντρώσεων ιχνοστοιχείων στους οργανισμούς

Οι υδρόβιοι οργανισμοί αντιμετωπίζουν προβλήματα στη ρύθμιση των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων στα κύτταρά τους, κάτι το οποίο δε συμβαίνει με τους χερσαίους, τα κυριότερα εκ των οποίων είναι:

1. Η πρόσληψη της απαραίτητης ποσότητας ιχνοστοιχείων από τις χαμηλές συγκεντρώσεις στο θαλασσινό νερό
2. Η μικρή διαλυτότητα ορισμένων στοιχείων στο νερό (πχ Fe(III))
3. Ο περιορισμός μη επιθυμητών αντιδράσεων των ιχνοστοιχείων, που μπορεί να έχουν τοξική δράση
4. Η προστασία από εισαγωγή ιχνοστοιχείων σε ποσότητες μεγαλύτερες των απαραίτητων για τις βιοχημικές διεργασίες καθώς και από στοιχεία με πιθανή τοξική δράση

Για να αντιμετωπιστούν τα προβλήματα αυτά, οι υδρόβιοι οργανισμοί έχουν αναπτύξει ρυθμιστικά συστήματα, τα οποία περιλαμβάνουν ειδικούς μηχανισμούς πρόσληψης, μεταφοράς, δέσμευσης και απέκκρισης των ιχνοστοιχείων. Παραδείγματα τέτοιων μηχανισμών είναι τα ακόλουθα:

1. Αποκλεισμός της απορρόφησης ιχνοστοιχείων, έτσι ώστε να μειώνεται η βιοσυσσωρευση του στοιχείου.
2. Απέκκριση χηλικών παραγόντων έτσι ώστε να μειώνεται η βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων στο νερό
3. Σύνθεση μεταλλοθειονινών και άλλων πρωτεϊνών για τη δέσμευση των μετάλλων στα κύτταρα εφόσον αυτά εισέλθουν στον οργανισμό

4. Ανάπτυξη μηχανισμών απέκκρισης των μετάλλων σε ρυθμούς παράλληλους με την εισροή τους στον οργανισμό

Οι μηχανισμοί προστασίας που αναφέρθηκαν διαφέρουν ανάλογα με την κατηγορία (συνομοταξία) του οργανισμού, με το είδος του αλλά και με το είδος και τη συγκέντρωση το στοιχείου.

Οι υδρόβιοι οργανισμοί που διαθέτουν μηχανισμό ρύθμισης και δέσμευσης για κάποιο ιχνοστοιχείο, προσλαμβάνουν μικρές ποσότητες του στοιχείου αυτού διατηρώντας το σε σταθερές συγκεντρώσεις στους ιστούς, οι οποίες ανταποκρίνονται στις μεταβολικές ανάγκες του οργανισμού. Ωστόσο οι μηχανισμοί αυτοί μπορεί να σταματήσουν να λειτουργούν όταν ο ρυθμός απέκκρισης των στοιχείων είναι πολύ μικρότερος από τον ρυθμό πρόσληψής του. Αυτό συμβαίνει όταν αυξάνονται οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στο περιβάλλον των οργανισμών. Ο λόγος πρόσληψης/απέκκρισης ενός στοιχείου διαφέρει μεταξύ των ειδών και επηρεάζεται από παράγοντες όπως η θερμοκρασία και η αλατότητα.

Αντίθετα όταν δεν υπάρχει κάποιος μηχανισμός ρύθμισης, η πρόσληψη των ιχνοστοιχείων αυξάνεται. Τα ασκίδια για παράδειγμα δεν διαθέτουν κάποιο μηχανισμό ρύθμισης για την πρόσληψη V με αποτέλεσμα να το προσλαμβάνουν και να το βιοσυσσωρεύουν ακόμα κι όταν βρίσκεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις στο περιβάλλον τους. Αντίστοιχα συμπεριφέρεται και ο Zn στα δίθυρα. Στα ψάρια όμως υπάρχει αντίστοιχος μηχανισμός, οπότε η πρόσληψη χαλκού, Zn και Mn είναι πιο περιορισμένη.

Σε κάποιους άλλους οργανισμούς, η πρόσληψη μετάλλων είναι ανάλογη της συγκέντρωσής τους στο περιβάλλον (μερική ρύθμιση). Η συσσώρευση των στοιχείων παρατηρείται κυρίως στο ήπαρ, το πάγκρεας και τους νεφρούς μέσω της σύνδεσής τους με μεταλλοθειονίνες. Στα ψάρια και στα καρκινοειδή γίνεται μερική ρύθμιση ακόμα και για τον μόλυβδο και το Cd, στοιχεία μη απαραίτητα σε βιοχημικές διεργασίες.

Η συσσώρευση μιας χημικής ουσίας στους ιστούς κάποιου οργανισμού, δεν εξαρτάται βέβαια μόνο από τις φυσικοχημικές της ιδιότητες αλλά και από τους μηχανισμούς αποτοξίνωσης ή προστασίας συγκεντρώσεων που διαθέτει κάθε οργανισμός. Τοξικότητα παρουσιάζεται όταν αυτοί οι ρυθμιστές

υπερφορτωθούν με υψηλότερες συγκεντρώσεις από εκείνες που μπορούν να υποστηρίξουν. Έτσι τα μέταλλα είναι «ελεύθερα» να συμπλεχθούν με πρωτεΐνες και άλλα βιομόρια τροποποιώντας τη λειτουργία τους.⁴²

Ένας άλλος μηχανισμός προστασίας των οργανισμών από τα μέταλλα είναι η σύνθεση μεταλλοθειονινών (*metallothioneins* — MT). Οι μεταλλοθειονίνες είναι πρωτεΐνες μικρής μοριακής μάζας που περιέχουν ομάδες κυστεΐνης, οι οποίες περιέχουν σουλφιδρυλομάδες (—SH). Τα μέταλλα έχουν την ιδιότητα να αντιδρούν με τις σουλφιδρυλομάδες (—SH), κι έτσι προσδένονται στην μεταλλοθειονίνη.

Ο ρόλος των μεταλλοθειονινών είναι διπλός: αφ'ενός εξασφαλίζουν τη μεταφορά των μικροθρεπτικών μετάλλων στο κύτταρο έτσι ώστε να πραγματοποιηθούν οι βιοχημικές διεργασίες και αφ'ετέρου προστατεύουν το κύτταρο από τα μη απαραίτητα μέταλλα, δεσμεύοντάς τα. Για την παροχή επαρκούς ποσότητας μικροθρεπτικών έχει παρατηρηθεί ότι οι μεταλλοθειονίνες δεσμεύουν τον Cu και τον Zn, που συμμετέχουν σε πολλά βιομόρια. Αντίθετα έχει παρατηρηθεί ότι μέταλλα που δεσμεύονται για την προστασία του οργανισμού είναι τα Hg, Cd, Pb, Bi, Ag, Au και Pt.⁵⁵

Η ύπαρξη μεταλλοθειονινών έχει επιβεβαιωθεί σε πολλά είδη θαλάσσιων οργανισμών ανεξαρτήτως κατηγορίας στην οποία ανήκουν (σπονδυλόζωα, καρκινοειδή, ασπόνδυλα, δίθυρα κλπ.). Παραδείγματα τέτοιων οργανισμών είναι το μεσογειακό μύδι (*Mytilus galloprovincialis*) ο αστερίας (*Asterias rubens*), η γαρίδα (*Palaemon elegans*), διάφορα είδη ψαριών κ.α.⁵⁶

Λόγω του ρόλου τους, οι μεταλλοθειονίνες χρησιμοποιούνται πλέον και ως βιοδείκτες ρύπανσης από μέταλλα.⁵⁷

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΟΥ ΜΕΛΕΤΗΘΗΚΑΝ

5.1. Al

Το είναι το μεταλλικό στοιχείο με τη μεγαλύτερη αφθονία στο φλοιό της γης. Συναντάται με τη μορφή Al^{3+} σε ενώσεις με το οξυγόνο. Τις περισσότερες φορές καταλήγει στο υδάτινο περιβάλλον από διάβρωση των πετρωμάτων από το νερό. Χρησιμοποιείται ευρέως από τον άνθρωπο και μπορεί να καταλήξει στο περιβάλλον και από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες.

Τα υδροξείδια του αργιλίου είναι αδιάλυτα στο νερό σε ουδέτερο pH, ενώ σε αλκαλικό και όξινο pH η διαλυτότητά τους αυξάνεται. Οι συγκεντρώσεις του Al^{3+} στα φυσικά νερά είναι πολύ χαμηλές παρά την αφθονία του στοιχείου στον φλοιό της γης. Στο θαλασσινό νερό η συγκέντρωσή του μειώνεται ελαφρώς όσο αυξάνεται το βάθος.

Το Al δεν είναι απαραίτητο στοιχείο για τους οργανισμούς και θεωρείται μάλιστα τοξικό για αυτούς. Στον άνθρωπο έχει βρεθεί ότι συνδέεται με την ασθένεια Alzheimer.⁵⁸

Στα ψάρια έχει παρατηρηθεί θάνατος σε υψηλές συγκεντρώσεις $Al(OH)_3$.⁶⁰ Σε έρευνες που έχουν γίνει σε διάφορες άλγες έχει αποδειχθεί ότι το Al μπορεί να προκαλέσει μείωση της βιομάζας τους, ελάττωση της νιτροποιητικής τους δραστηριότητας ακόμα και θάνατο.⁶¹

5.2. As

Το As κατατάσσεται 20ο σε αφθονία στον φλοιό της γης, 14ο στο θαλασσινό νερό και 12ο στο ανθρώπινο σώμα.⁷⁶

Από την απομόνωσή του το 1250 μ.Χ από τον *Albertus Magnus*, το στοιχείο αυτό αποτέλεσε κέντρο αντιπαράθεσης στην ανθρώπινη ιστορία. Έχει χρησιμοποιηθεί μεταξύ άλλων στην ιατρική⁷⁷, αλλά και σε διάφορους τομείς, όπως η γεωργία, η κτηνοτροφία, η ηλεκτρονική, η βιομηχανία και η μεταλλουργία⁷⁸.

Είναι πλέον γνωστό ότι η κατανάλωση As, ακόμη και σε χαμηλά επίπεδα, οδηγεί σε καρκινογένεση. Οι πηγές του As στο περιβάλλον είναι φυσικές και ανθρωπογενείς.

Το As βρίσκεται σε χαμηλή συγκέντρωση στα φυσικά ύδατα. Η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση As στο πόσιμο νερό είναι 50 μg/L^{79,79}

Σύνθετες οργανικές ενώσεις As όπως τα άλατα του τετραμεθυλαρσενικά άλατα, η αρσενοχολίνη, η αρσενοβεταΐνη, τα διμεθυλο (ριβοζυλο) αρζινοξειδία και τα λιπίδια που περιέχουν As ταυτοποιούνται στο θαλάσσιο περιβάλλον.⁸¹

Μόνο ένα μικρό κλάσμα του συνολικού As στους ωκεανούς παραμένει σε διάλυμα στο θαλασσινό νερό, καθώς το μεγαλύτερο μέρος του προσροφάται στην αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη.

Το As υφίσταται στο περιβάλλον σε αρκετές καταστάσεις οξειδωσης (-3, 0, +3 και +5) αλλά σε φυσικά νερά βρίσκεται κυρίως σε ανόργανη μορφή ως οξυανιόντα τρισθενούς αρσενίτη [As (III)] ή πεντασθενές As [As(V)]. Οργανικό As μπορεί να παραχθεί μέσω βιολογικής δραστηριότητας, κυρίως σε επιφανειακά ύδατα. Εντούτοις, ενδέχεται να προκύψουν και οργανικές μορφές σε περιοχές υδάτων τα οποία επηρεάζονται σημαντικά από τη βιομηχανική ρύπανση.⁸²

Το As εμφανίζεται ως μείζον συστατικό σε περισσότερα από 200 ορυκτά, συμπεριλαμβανομένων των αρσενιδίων, σουλφιδίων, οξειδίων, αρσενικών και αρσενοδών. Τα περισσότερα εκ των οποίων είναι μεταλλεύματα ορυκτών ή προϊόντων αλλοίωσής τους. Ωστόσο, αυτά τα ορυκτά είναι σχετικά σπάνια στο φυσικό περιβάλλον. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις τους εμφανίζονται σε ορυκτοποιημένες περιοχές και βρίσκονται σε στενή σχέση με τα μεταβατικά μέταλλα καθώς και τα Cd, Pb, Ag, Au, Sb, P, W και Mo. Πιστεύεται γενικά ότι ο αρσενοπυρίτης, μαζί με τα άλλα κυρίαρχα σουλφιδικά ορυκτά του As όπως η σανδαράχη, σχηματίζονται μόνο κάτω από συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας στον φλοιό της γης. Ωστόσο, ο αρσενικοπυρίτης έχει αναφερθεί σε ιζήματα από τους⁸³ και έχει αναφερθεί πρόσφατα ότι η σανδαράχη έχει σχηματιστεί με μικροβιακή καταβύθιση⁸⁴. Αν και συχνά απαντάται σε αποθέσεις μεταλλεύματος, ο αρσενοπυρίτης είναι πολύ λιγότερος από τον πυρίτη που είναι πιθανώς η σημαντικότερη πηγή As στις ζώνες ορυκτών.⁸⁵

5.3. V

Το V είναι στοιχείο με μέτρια αφθονία στον φλοιό της γης και βρίσκεται συνήθως σε σουλφίδια σε οξειδωτική κατάσταση +3,+4 ή +5. Η συγκέντρωση του V στα φυσικά νερά είναι χαμηλή.

Είναι απαραίτητο στοιχείο για πολλά είδη οργανισμών συμπεριλαμβανομένου και του ανθρώπου. Παρόλα αυτά δεν είναι γνωστή η βιολογική του δράση. Ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις V ανιχνεύονται στα ασκίδια.⁵⁸

5.4. Ba

Το Ba εμφανίζει ωκεανογραφικό ενδιαφέρον, καθώς είναι ένα μη συντηρητικό σταθερό ιχνοστοιχείο. Οι διαλυμένες συγκεντρώσεις του στους ωκεανούς χαρτογραφημένες μέσω του προγράμματος GEOSECS κυμαίνονται μεταξύ 40 και 200 nmol kg⁻¹ (5.6-28 mg/L) ενώ τα προφίλ του εμφανίζουν χαμηλότερες συγκεντρώσεις κοντά στην επιφάνεια και εμπλουτισμό σε βάθος.⁸⁶

5.5. Cd

Το Cd είναι στοιχείο τοξικό για τον άνθρωπο, με κυριότερες πηγές πρόσληψής του τη διατροφή και το κάπνισμα.

Ένα ασφαλές όριο πρόσληψης 7 μg Cd / εβδομάδα / kg σωματικού βάρους καθορίστηκε με βάση την κρίσιμη συγκέντρωση νεφρικού Cd μεταξύ 100 και 200 μg / g νωπού βάρους, που αντιστοιχεί σε όριο ουρίας ούρων 5-10 μg / g κρεατινίνης.^{87,88}

Ωστόσο, μελέτες έχουν αποκαλύψει ανεπιθύμητες επιδράσεις των νεφρών στα επίπεδα ουρικού Cd <0,5 μg / g κρεατινίνης.⁸⁹

Επιπλέον, συσσωρευμένα στοιχεία συνδέουν την έκθεση του περιβάλλοντος στο Cd με αυξημένη συχνότητα εμφάνισης καρκίνου.

Τα δίθυρα μαλάκια και τα οστρακόδερμα συσσωρεύουν μέταλλα από το υδάτινο περιβάλλον με αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό τους σε αυτά, ενώ η συχνή και μακροπρόθεσμη κατανάλωσή τους έχει ως αποτέλεσμα την πρόσληψη μεγάλων ποσοτήτων Cd.⁹⁰

5.6. Cs

Το μεγαλύτερο μέρος του Cs στο φυσικό περιβάλλον είναι το μη ραδιενεργό Cs-133. Ωστόσο, υφίσταται και υπό τη μορφή των ραδιενεργών ισοτόπων του Cs-137, Cs-134. Τα δεδομένα σχετικά με τις οικοτοξικολογικές επιδράσεις του Cs-133 είναι σχετικά σπάνια. Αυτή η πτυχή παραβλέπεται συχνά, καθώς η προσοχή στρέφεται στη συμπεριφορά του ραδιοCs σε ζωντανούς οργανισμούς.⁹⁶ Τα φυτά συσσωρεύουν επίσης Cs και αποτελούν σημαντικό σύνδεσμο στην αλυσίδα μεταφοράς του Cs σε τροφικά συστήματα.⁹⁹

Η χημική ομοιότητα Cs και καλίου υποδεικνύεται συχνά σε επιστημονικές μελέτες.^{96,97} Παρά τις ομοιότητες όμως αυτές, υπάρχουν και διαφορές.

5.7. Co

Το Co είναι ένα σχετικά σπάνιο μέταλλο εύπλαστο, εύθραυστο και μαγνητικό. Είναι σχετικά αδρανές και δεν οξειδώνεται σε ξηρό ή υγρό περιβάλλον σε κανονικές θερμοκρασίες. Οι δύο οξειδωτικές καταστάσεις στις οποίες απαντάται είναι Co (II) και Co (III). Με θέρμανσή του μπορεί να παραχθούν μικτά οξειδία κάτω από τους 900 °C και οξείδιο του Co (+2) πάνω από τους 900 °C.⁹¹

Η παρουσία του Co στον γήινο φλοιό εντοπίζεται σε μεταλλεύματα που περιέχουν σημαντικές ποσότητες Co του κοβαλτίτη (CoAsS), του ερυθρίτη [Co₃ (AsO₄)₂] και του σμαλτίτη (CoAs₂). Το Co συναντάται συνήθως σε μεταλλεύματα χαλκού, Fe, μολύβδου, Ni και αργύρου σε συγκεντρώσεις <1% και το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής του είναι παραπροϊόν της παραγωγής χαλκού ή Ni.⁹²

Το Co εντοπίζεται σπάνια στο πόσιμο νερό. Υπάρχει στον ατμοσφαιρικό αέρα σε σωματιδιακή μορφή με μέση διάμετρο μάζας 2,6 μm.⁹³ Η υγρή και ξηρή απόθεση οδηγεί το Co στα επιφανειακά ύδατα και το έδαφος. Η καταβύθιση και η προσρόφηση σε αιωρούμενα σωματίδια αντιπροσωπεύουν περισσότερο από 98% του Co που υπάρχει στα γλυκά ύδατα. Η κινητικότητα του Co στα ιζήματα ενισχύεται από το όξινο pH και την περίσσεια χλωριούχων και χηλικών παραγόντων. Το μεγαλύτερο μέρος του Co που απελευθερώνεται στο νερό καταλήγει στις παράκτιες ζώνες των ωκεανών μέσω μεταφοράς ως

αιωρούμενη ύλη στα ποτάμια. Σε βαθιά ύδατα, ο σχηματισμός οξειδίων Mn απομακρύνει το Co με αλληλεπίδραση με MnO. Στα περισσότερα εδάφη, η κινητικότητα του Co είναι μικρότερη από την κινητικότητα του Cd, αλλά είναι μεγαλύτερη από εκείνη των Cr (+2), μολύβδου, Ni και ψευδαργύρου.⁹⁴ Η μετατόπιση του Co από τις ρίζες προς τα μέρη του φυτού που βρίσκονται πάνω από την επιφάνεια του εδάφους είναι περιορισμένη, ως αποτέλεσμα παραγόντων που περιορίζουν την κινητικότητα του Co το έδαφος και στο νερό. Σχετικά χαμηλά επίπεδα Co εμφανίζονται σε ζώα, ενώ ο παράγοντας βιοσυσσώρευσης για ψάρια γλυκού νερού και για θαλάσσια ψάρια κυμαίνεται από 40-1000 και 100-4000, αντίστοιχα.⁹⁵

5.8. Mn

Το Mn είναι ένα σχετικά άφθονο στοιχείο στη γη. Βρίσκεται σε πυριτικά ορυκτά, των οποίων η διάβρωση μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση του αδιάλυτου Mn²⁺. Το Mn²⁺ οξειδώνεται στον αέρα σε Mn³⁺ και Mn⁴⁺ σχηματίζοντας αδιάλυτες ενώσεις όπως ο μαγγανίτης (MnO(OH)) και ο πυρολουσίτης MnO₂.

Η συγκέντρωση του Mn στα νερά είναι συνήθως χαμηλή. Ωστόσο, αύξηση της συγκέντρωσης σε Mn²⁺ μπορεί να προκληθεί από ανοξικές συνθήκες. Στον πυθμένα των θαλασσών υπάρχουν επίσης μεγάλα αποθέματα κονδύλων Mn, που αποτελούνται μεταξύ άλλων και από οξείδια του Mn και άλλα στοιχεία. Το Mn²⁺ στη θάλασσα, το οποίο είναι διαλυτό στο νερό, προέρχεται είτε από τους κονδύλους Mn είτε από υδροθερμικές οπές στον βυθό της θάλασσας.

Το Mn είναι στοιχείο απαραίτητο για τους οργανισμούς και ο πιο γνωστός βιολογικός του ρόλος είναι η συμμετοχή του στη φωτοσύνθεση. Συμμετέχει επίσης σε διάφορα μεταλλοένζυμα.⁵⁸ Παρόλα αυτά, πειράματα που έχουν γίνει σε οργανισμούς του γλυκού νερού έχουν δείξει ότι το Mn σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να προκαλέσει το θάνατό τους.⁶²

5.9. Pb

Ο Pb θεωρείται ένα από τα πιο τοξικά βαρέα μέταλλα. Βρίσκεται σε ενώσεις με το θείο, με πιο γνωστό ορυκτό τον γαληνίτη PbS. Η οξείδωση των ορυκτών αυτών δίνει Pb²⁺.

Η συγκέντρωση του Pb στα φυσικά νερά όταν δεν υπάρχει ρύπανση είναι χαμηλή. Ωστόσο η ρύπανση από Pb είναι πολύ εκτεταμένη με αποτέλεσμα να υπάρχει μεγάλη διακύμανση στις συγκεντρώσεις του Pb στο περιβάλλον. Μεγαλύτερη συνεισφορά στη ρύπανση από Pb έχει η μεταφορά του ατμοσφαιρικού αερολύματος. Οι συγκεντρώσεις Pb είναι ιδιαίτερα υψηλές σε αστικά κέντρα και σε βιομηχανικές περιοχές.

Ο Pb έχει την ικανότητα να συνδέεται με ομάδες σουλφυδρυλικές (-SH) στα ένζυμα ανταγωνιζόμενος άλλα, απαραίτητα ιχνοστοιχεία, όπως το ασβέστιο, ο Cu και ο Zn. Έτσι προκαλεί δυσλειτουργία των ενζύμων και κατ' επέκταση προβλήματα στον οργανισμό.⁵⁸

Τα υδρόβια φυτά μπορούν να προσλάβουν μόλυβδο και από το νερό. Επειδή βιοσυσσωρεύουν εύκολα μέταλλα εξυπηρετούν και ως φίλτρα για τον καθαρισμό του υδάτινου περιβάλλοντος.⁶⁶

Οι υδρόβιοι οργανισμοί προσλαμβάνουν τον μόλυβδο από τα ιζήματα, από το νερό και από την τροφή τους. Η βιοσυγκέντρωση εξαρτάται σαφώς από τη συγκέντρωση του μολύβδου στο υδάτινο οικοσύστημα αλλά και από τη χημική του μορφή. Έχει ανιχνευτεί σε διάφορους ιστούς των υδρόβιων οργανισμών όπως βράγχια, συκώτι, μύες, δέρμα.^{67,68} Η αφομοίωσή του εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως το pH, θερμοκρασία, η αλατότητα, το ασβέστιο και η ύπαρξη χουμικών οξέων. Με μείωση του pH αυξάνεται η συγκέντρωση και η τοξικότητα του μολύβδου στους οργανισμούς⁶⁹

Στους οργανισμούς των ζώων και του ανθρώπου ο Pb εισέρχεται μέσω της τροφής, του νερού και του αέρα. Η ύπαρξη μολύβδου στους ιστούς των ζώων είναι δείκτης ρύπανσης του περιβάλλοντος από μόλυβδο. Pb έχει ανιχνευθεί στο γαστρεντερικό σωλήνα, το συκώτι και τα νεφρά ζώων. Η βιοσυγκέντρωση διαφέρει από οργανισμό σε οργανισμό, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις η συγκέντρωση του μολύβδου είναι μεγαλύτερη στο συκώτι από ό,τι στα νεφρά ενώ σε κάποιες άλλες συμβαίνει το αντίθετο.⁷⁰

Η μεταφορά του μολύβδου στους διάφορους ιστούς μετά την εισαγωγή του στο σώμα πραγματοποιείται με την κυκλοφορία του αίματος, μέσω των ερυθρών αιμοσφαιρίων. Ένα μέρος του απομακρύνεται μέσω των κοπράνων,

των ούρων και του ιδρώτα. Στον άνθρωπο ο χρόνος ημιζωής του μολύβδου στο αίμα είναι 15-20 ημέρες, ενώ στα οστά είναι μεταξύ 5-10 έτη.⁷¹

Έρευνες έχουν γίνει για τη μελέτη του φαινομένου της βιομεγέθυνσης του μολύβδου στους ζωντανούς οργανισμούς μέσω της τροφικής αλυσίδας έχουν δείξει ότι τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μολύβδου εμφανίζουν οι οργανισμοί των χαμηλότερων τροφικών επιπέδων.⁷²

5.10. Ni

Το Ni είναι το πέμπτο σε αφθονία στοιχείο της γης και αποτελεί περίπου το 10%, του πυρήνα της. Βρίσκεται συνήθως σε ορυκτά του θείου και σε οξείδια. Η διάβρωση των ορυκτών έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση Ni με τη μορφή Ni²⁺.

Οι συγκεντρώσεις του στοιχείου στο φυσικό περιβάλλον είναι σχετικά χαμηλές. Εξαιρεση αποτελούν περιοχές που βρίσκονται κοντά σε ορυχεία και σε μονάδες επεξεργασίας Ni.

Το Ni θεωρείται απαραίτητο στοιχείο παρόλο που ο ρόλος του στα θηλαστικά είναι περιορισμένος. Δεν θεωρείται ιδιαίτερα τοξικό στοιχείο, παρόλα αυτά παρεμποδίζει την ανάπτυξη κάποιων φυτών, που βρίσκονται σε έδαφος πλούσιο σε Ni. Στον άνθρωπο θεωρείται ότι προκαλεί διάφορα είδη επαγγελματικού καρκίνου, όπως ο καρκίνος του πνεύμονα.⁵⁸

Το Ni έχει βρεθεί ότι επηρεάζει την ανάπτυξη των θαλάσσιων οργανισμών, επιδρώντας ακόμη και στο μέγεθος του κελύφους των διθύρων. Σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να προκαλέσει και θάνατο. Η θανατηφόρος δόση LD50 διαφέρει ανάλογα με τον οργανισμό. Για παράδειγμα, για το ψάρι *Atherinops affinis* η LD50 υπολογίστηκε σε 26560 μg/L σε έκθεση 96 ωρών ενώ για το καρκινοειδές *Mysidopsis intii* σε 1050 ήταν 148,6μg/L.⁶⁵

5.11. Fe

Ο Fe είναι το 4^ο πιο άφθονο στοιχείο στο φλοιό της Γης αποτελώντας περίπου το 30% της συνολικής της μάζας και το 80% του πυρήνα της. Στον φλοιό της γης είναι το τέταρτο στοιχείο σε αφθονία. Επιπλέον, βρίσκεται σε ορυκτά του θείου και οξείδια. Επίσης όλα τα πυριτικά ορυκτά περιέχουν Fe.

Στον φλοιό, ο Fe έχει οξειδωτική κατάσταση +2 ενώ στην επιφάνεια οξειδώνεται σε +3. Ο Fe^{3+} είναι αδιάλυτος στο νερό. Ο Fe^{2+} απελευθερώνεται από τη διάβρωση των πετρωμάτων. Τα οξείδια του Fe^{3+} είναι επίσης αδιάλυτα στο νερό.

Η συγκέντρωση του Fe στα νερά κυμαίνεται γενικά σε χαμηλά επίπεδα, ενώ στις παράκτιες περιοχές είναι μεγαλύτερη λόγω των ιζημάτων. Στον ωκεανό η κυριότερη πηγή Fe θεωρείται η απόθεσή της σκόνης που μεταφέρεται από τον αέρα.

Ο Fe είναι το πιο απαραίτητο στοιχείο για την ανάπτυξη των οργανισμών. Συμμετέχει σε πληθώρα βιολογικών συστημάτων και λαμβάνει μέρος σε διαδικασίες όπως η μεταφορά του οξυγόνου στο αίμα. Στον άνθρωπο είναι εξίσου απαραίτητος και υπολογίζεται ότι σε έναν μέσο ενήλικα περιέχονται 4gFe, ενώ η έλλειψή του προκαλεί αναιμία, που σε σοβαρές περιπτώσεις μπορεί να οδηγήσει ακόμα και σε θάνατο.⁵⁸

Για τους υδρόβιους οργανισμούς αποτελεί περιοριστικό παράγοντα ιδιαίτερα για τα θαλάσσια φύκη. Σε περιπτώσεις έλλειψης Fe παρατηρείται μείωση στον ρυθμό φωτοσύνθεσης.⁵⁹

5.12. Sr

Το Sr βρέθηκε το 1790 σε ορυχείο κοντά στο Σκωτικό χωριό Strontian και απομονώθηκε το 1808. Ανήκει στις αλκαλικές γαίες και δεν εμφανίζεται ποτέ ελεύθερο στη φύση, επειδή το μεταλλικό Sr οξειδώνεται εύκολα σχηματίζοντας οξείδιο του Sr. Το Sr είναι γνωστό από τα ορυκτά σελεσίτης (SrSO_4) και στροντιανίτης (SrCO_3). Το φυσικό Sr είναι ένα μίγμα τεσσάρων σταθερών ισοτόπων: ^{84}Sr (0.56%), ^{86}Sr (9.86%), ^{87}Sr (7.02%) και ^{88}Sr (82.56%).

Σημαντική συμβολή στις γνώσεις γύρω από το Sr προέκυψε κατά τη δεκαετία του 1950 και του 1960, ενώ μια συνολική ανασκόπηση του Sr δημοσιεύθηκε το 1964.¹⁰³ Έμφαση δόθηκε στον βιολογικό ρόλο του Sr μετά την ανάπτυξη του φαρμάκου ρανελικού Sr το οποίο έχει πρόσφατα αποδειχθεί ότι μειώνει τη συχνότητα των καταγμάτων σε ασθενείς με οστεοπόρωση.^{100,101,102}

Τα στοιχεία της ομάδας 2 του περιοδικού συστήματος, στο οποίο ανήκει το Sr μαζί με το Ca και το Mg, σχηματίζουν δισθενή κατιόντα σε βιολογικά υγρά και έχουν διάφορους βαθμούς σύνδεσης με πρωτεΐνες σε βιολογικά υγρά όπως ο ορός ή το πλάσμα. Η δέσμευση πρωτεϊνών του Sr σε ορό ή πλάσμα είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με εκείνη του Ca.¹⁰⁶

Μια συνήθης διατροφή περιέχει 2-4 mg Sr / ημέρα, με το μεγαλύτερο μέρος του να προέρχεται από λαχανικά και δημητριακά. Στα φυτά η συγκέντρωση του Sr σχετίζεται με την περιεκτικότητα του εδάφους σε Sr, η οποία είναι πολύ χαμηλότερη από την τιμή του Ca. Σύμφωνα με προηγούμενες εκτιμήσεις, η συνολική σχετική αφθονία του Sr στον φλοιό της γης είναι περίπου 8 mgSr / 1000 mgCa¹⁰⁴, αλλά υπάρχουν διαφοροποιήσεις από τη μία περιοχή στην άλλη. Τα φυτά συνήθως περιέχουν την ίδια αναλογία Sr / Ca με τα αντίστοιχα εκχυλίσματα εδάφους και αυτή η αναλογία έχει βρεθεί να κυμαίνεται μεταξύ 1,4 και 5,7 mg Sr / 1000 mg Ca. Οι υψηλότερες τιμές βρέθηκαν σε εκχυλίσματα από αμμώδη, όξινα εδάφη με χαμηλή περιεκτικότητα σε Ca.¹⁰⁵

5.13. Cu

Ο Cu έχει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση στον πυρήνα της γης, ενώ στον φλοιό παρουσιάζει μέτρια αφθονία. Βρίσκεται συνήθως σε ορυκτά του θείου, των οποίων η οξειδωση οδηγεί σε απελευθέρωση Cu²⁺. Ο Cu²⁺ συμμετέχει επίσης σε ανθρακικά ορυκτά και οξείδια. Τέλος, μέρος του Cu βρίσκεται σε καθαρή μεταλλική μορφή και για τον λόγο αυτό ήταν το πρώτο στοιχείο που επεξεργάστηκε ο πρωτόγονος άνθρωπος.

Η συγκέντρωση του Cu στο θαλασσινό νερό είναι συνήθως χαμηλή. Ο Cu μπορεί να απομακρυνθεί από το νερό με συγκαταβύθιση με ένυδρα οξείδια του Fe και του μαγνησίου. Οι κυριότερες διαλυτές μορφές του Cu στο θαλασσινό νερό είναι Cu²⁺, Cu(OH)₂ και CuCO₃. Επίσης, οι οργανικές ενώσεις που έχουν δραστικές ομάδες (πχ υδροξυλικές) και υπάρχουν στο θαλασσινό νερό σχηματίζουν ενώσεις με τον χαλκό. Αξιοσημείωτη είναι η τάση του Cu να συμπλέκεται ισχυρά με υποκαταστάτες περιεχόμενους τόσο στην ανόργανη αλλά κυρίως στην οργανική ύλη του θαλασσινού νερού και των ιζημάτων.

Ο Cu θεωρείται απαραίτητο ιχνοστοιχείο για όλους τους οργανισμούς, καθώς συμμετέχει σε πολλά μεταλλοένζυμα και σε πρωτεΐνες. Παρόλα αυτά, επειδή

χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία, μεγάλες ποσότητες καταλήγουν στο περιβάλλον. Υψηλές συγκεντρώσεις σε Cu εμφανίζονται επίσης κοντά σε ορυχεία. Οι υψηλές συγκεντρώσεις Cu έχουν ως αποτέλεσμα την εμφάνιση τοξικών επιπτώσεων στους οργανισμούς. Οι οργανισμοί που διαθέτουν μεταλλοθειονίνες μπορούν να προστατευτούν από τον Cu, αφού συνδέεται ισχυρά με τις σουλφυδρυλικές ομάδες τους.⁵⁸

Οι θαλάσσιοι οργανισμοί ειδικότερα είναι εξαιρετικά ευαίσθητοι στον χαλκό. Η ευαισθησία ψαριών και θαλάσσιων ασπονδύλων εξαρτάται από την επιφάνεια του οργανισμού, τον ρυθμό αναπνοής και τον ρυθμό εισαγωγής νερού στα βράγχια. Όταν αυτές οι παράμετροι αυξάνονται, διευκολύνεται η εισαγωγή Cu στον οργανισμό. Σε ψάρια μπορεί να προκαλέσει είτε θάνατο είτε αλλαγή στη συμπεριφορά, ανωμαλίες στην ανάπτυξή τους και προβλήματα στην αναπαραγωγή τους.

Τα θαλάσσια ασπόνδυλα διαφέρουν πολύ μεταξύ τους ως προς την ευαισθησία τους απέναντι στον χαλκό, ενώ το εύρος που χαρακτηρίζει τη θανατηφόρα δόση του είναι μεγάλο. Στα θαλάσσια φύκη ο Cu είναι απαραίτητος για τη μεταφορά ηλεκτρονίων κατά τη φωτοσύνθεση ενώ συμμετέχει και σε πολλά ενζυμικά συστήματα.⁴¹

5.14. Cr

Το Cr είναι ένα στοιχείο με μέτρια αφθονία στον γήινο φλοιό και βρίσκεται κυρίως σε πυριτικά ορυκτά και ορυκτά του Fe (χρωμίτης FeCrO_4). Το Cr είναι ένα μέταλλο που χρησιμοποιείται ευρέως στη μεταλλουργία, με την συνηθέστερη εφαρμογή του στα ανοξείδωτα ατσάλια.

Η πιο συνηθισμένη μορφή του είναι το Cr^{3+} , το οποίο είναι αδιάλυτο σε ουδέτερο pH. Στο νερό η διαλυτή του μορφή έχει χαμηλή συγκέντρωση. Το Cr^{3+} θεωρείται απαραίτητο για τους οργανισμούς. Στον άνθρωπο συμμετέχει στον μεταβολισμό της γλυκόζης.⁵⁸

Στους φυτοπλακτονικούς οργανισμούς το Cr(VI) προκαλεί μείωση της βιομάζας τους, αλλαγές στη μορφολογία τους και ελάττωση της φωτοσυνθετικής τους δραστηριότητας.⁷³ Τα ψάρια είναι γενικά περισσότερο ανθεκτικά στις υψηλότερες συγκεντρώσεις Cr σε σύγκριση με τα θαλάσσια

ασπόνδυλα. Εν τούτοις και στα ψάρια το Cr μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στην κινητικότητά τους, στο αναπνευστικό τους σύστημα και σε μεγάλες δόσεις θάνατο.⁷⁴

5.15. Zn

Ο Zn είναι στοιχείο με μέτρια αφθονία στον φλοιό της γης. Βρίσκεται κυρίως στα ορυκτά του θείου. Στο νερό βρίσκεται συνήθως σε οξειδωτική κατάσταση Zn^{2+} , του οποίου η συγκέντρωση είναι συνήθως χαμηλή.

Ο Zn είναι στοιχείο απαραίτητο για όλους τους ζωντανούς οργανισμούς και θεωρείται ίσως το σημαντικότερο ιχνοστοιχείο. Στον ανθρώπινο οργανισμό ο Zn συμμετέχει στον σχηματισμό ενζύμων και πρωτεϊνών ενώ υπολογίζεται ότι σε έναν ενήλικα μέσου βάρους υπάρχουν 2,5 g Zn. Η έλλειψη Zn δημιουργεί προβλήματα στην ανάπτυξη.⁵⁸


Έχει διαπιστωθεί ο θάνατος κάποιων θαλάσσιων ασπόνδυλων σε συγκεντρώσεις Ζηεύρους 0.58 - 13.1 mg / L.⁶³ Θάνατος μπορεί επίσης να προκληθεί και σε ψάρια, ενώ σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις ο Zn μπορεί να προκαλέσει μείωση της αναπαραγωγικής τους ικανότητας.⁶⁴

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

RAJA CLAVATA

6.1 Ταξινόμηση

Πίνακας 2: Τα βασικά χαρακτηριστικά του *Raja clavata*.

Είδος	<i>Raja Clavata</i> (Maidenray)	
Γένος	<i>Raja</i>	
Οικογένεια	<i>Rajidae</i> (Skates)	
Τάξη	<i>Rajiformes</i>	
Ομοταξία	Χονδριχθύες (<i>Chondrichthyes</i>)	
Συνομοταξία	Χορδωτά (<i>Chordata</i>)	
Βασίλειο	Ζώα (<i>Animalia</i>)	

6.2 Γεωγραφική περιοχή

Το *Raja clavata* αποτελεί απειλούμενο προς εξαφάνιση είδος με μειούμενο πληθυσμό και με συνολικό αριθμό 16,426 καταγραφών/ατόμων παγκοσμίως. Είναι ευρέως διαδεδομένο σε παράκτια ύδατα, από την Ισλανδία ως τη Νορβηγία. Επιπλέον, απαντάται στη Βόρεια Θάλασσα, τη Μεσόγειο Θάλασσα, τη Δυτική Μαύρη Θάλασσα, τη νήσο Μαδέρα, τις ακτές της Αφρικής στον Ατλαντικό Ωκεανό, καθώς και τις ακτές της Νότιας Αφρικής και του νοτιοδυτικού Ινδικού Ωκεανού. Κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού τα ενήλικα άτομα παραμένουν σε παράκτια ύδατα, ενώ κατά τη διάρκεια του χειμώνα μετακινούνται σε πιο βαθιά νερά. Η φυλογεωγραφία του *Raja clavata* αξιολογήθηκε στα ευρωπαϊκά ύδατα. Πραγματοποιήθηκε περιφερειακή διαφοροποίηση μεταξύ της λεκάνης της Μεσογείου, των Αζορών και της ευρωπαϊκής υφαλοκρηπίδας. Βάσει δημογραφικής ανάλυσης οι πληθυσμοί των *Raja clavata* άρχισαν να αναπτύσσονται περίπου 580.000 με 362.000 χρόνια πριν, γεγονός που υποδηλώνει ότι το τελευταίο παγετώδες μέγιστο (*Last Glacial Maximum*, LGM) (20000 χρόνια πριν) επηρέασε κυρίως τη διανομή πληθυσμών παρά το μέγεθός του.^{107,108,109}

Λόγω του τελευταίου παγετώδους μεγίστου, διαμορφώθηκαν τόσο οι χερσαίες περιοχές¹¹⁰ όσο και τα ρηχά ύδατα, αλλά και η κατανομή των θαλάσσιων οργανισμών σε αυτά.¹¹¹

Οι θαλάσσιοι πληθυσμοί είτε εξαφανίστηκαν είτε αναγκάστηκαν να μεταναστεύσουν προς το νότο σε διάφορες περιοχές, συμπεριλαμβανομένων των νησιών του Ατλαντικού, της Ισπανικής-Πορτογαλικής-Βορειοαφρικανικής ακτής και της Μεσογείου. Καθώς ο πάγος υποχώρησε, οι πληθυσμοί επαναπατρίστηκαν προς τα βόρεια στις περιοχές που είχαν εγκατασταθεί προηγουμένως.^{107,108,109}

Οι περιοχές στις οποίες συναντάται το *Raja clavata* είναι η Παλαιαρκτική (αποτελείται από το βόρειο τμήμα του Παλαιού Κόσμου, δηλαδή την Ευρώπη, την Ασία και τη Βόρεια Αφρική), η Αιθιοπική (δηλαδή την υποσαχάρια Αφρική και τη Μαδαγασκάρη) και η Μεσόγειος Θάλασσα (Εικόνα 6). Στις προαναφερθείσες περιοχές τα είδη είναι ενδημικά. Το *Raja clavata* εντοπίζεται σε όλο τον ανατολικό Ατλαντικό Ωκεανό από τις Νήσους Φερόε έως τη Μαυριτανία, συμπεριλαμβανομένων των υδάτων της Μεσογείου και της Μαύρης Θάλασσας. Έχουν επίσης εντοπιστεί πληθυσμοί στη Νότιο Αφρική και στον δυτικό Ινδικό Ωκεανό.¹¹²



Εικόνα 5: Παγκόσμια κατανομή των ατόμων *Raja clavata*, σύμφωνα με το Ocean Biogeographic Information System (OBIS).

Ενδιαφέρον για τη φυλογεωγραφία του *Raja clavata* παρουσιάζει το γεγονός ότι ο πληθυσμός τους μειώνεται εξαιτίας τόσο της ποιότητας ζωής τους όσο και της συνεχόμενης αλιείας τους με τράτες.^{113,116,115}

Επιπρόσθετα, παρόλο που το ποσοστό μετανάστευσής τους θεωρείται σχετικά χαμηλό¹¹⁴, πρόσφατη πληθυσμιακή γενετική μελέτη γύρω από τη Βρετανία έδειξε υψηλότερο επίπεδο γονιδιακής ροής μεταξύ της Βόρειας Θάλασσας, της Μάγχης και της Θάλασσας της Ιρλανδίας, από ό,τι είχε αρχικά προβλεφθεί. Πληροφορίες από τη μεγαλύτερη γεωγραφική «γενετική δεξαμενή» αναμένεται να παρέχουν ένα βαθύτερο χρονικό και ευρύτερο χωρικό πλαίσιο για την κατανόηση της ιστορίας και του μέλλοντος των σαλαχιών.

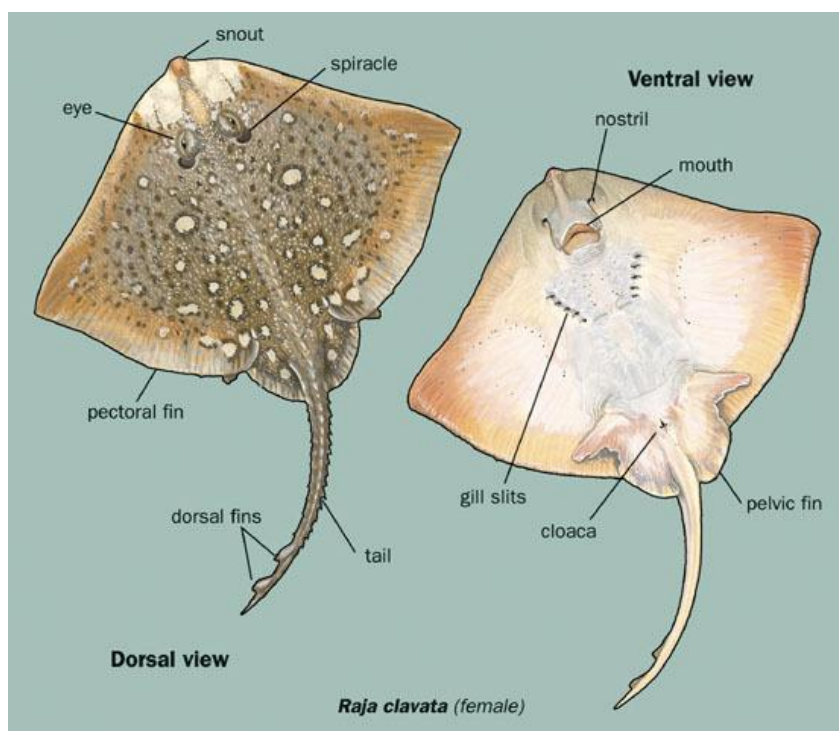
6.3. Βιότοπος

Το *Raja clavata* ζει στον βυθό της υφαλοκρηπίδας και στο ανώτερο επίπεδο της κατωφέρειας του παράκτιου βυθού. Κατοικεί σε ένα ευρύ φάσμα θαλάσσιων οικοσυστημάτων, συμπεριλαμβανομένων των περιοχών με λάσπη, άμμο, χαλίκια, βότσαλα και βράχους. Έχει εντοπιστεί σε ύδατα βάθους 300 μέτρων, κυρίως όμως εντοπίζεται σε ύδατα βάθους 10 με 60 μέτρων. Τα ανήλικα άτομα συναντώνται κυρίως σε παράκτιες περιοχές, σε πιο ρηγά νερά, απ' ό,τι τα ενήλικα άτομα.^{117,118,109}

6.4. Μορφολογία

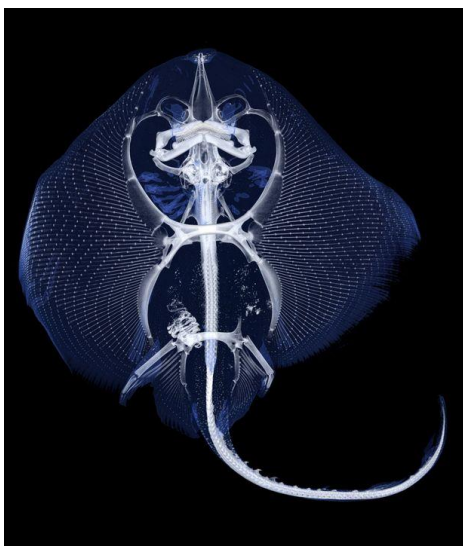
Το *Raja clavata* διαθέτει το ίδιο σχήμα σώματος με άλλα είδη του ίδιου γένους, δεδομένου ότι έχει πεπλατυσμένο σχήμα δίσκου με ευρεία θωρακικά πτερύγια συνδεδεμένα στην κεφαλή και το σώμα και τριγωνικά πνευλικά πτερύγια στη βάση του σώματος. Έχει μια μακριά, στενή ουρά που είναι περίπου ίση με το μήκος του σώματος. Όπως υποδηλώνει η κοινή ονομασία του (*thornback ray*), το ανώτερο τμήμα του σώματος και της ουράς του καλύπτονται με προεξοχές που μοιάζουν με αγκάθια. Όταν το *Raja clavata* φτάσει στο στάδιο της σεξουαλικής ωριμότητας, οι βάσεις των αγκαθιών γίνονται πιο παχιές και μοιάζουν με προεξοχές σε σχήμα μικρών κουμπιών (*bucklers*). Το ρύγχος και τα μικρά τμήματα του σώματος καλύπτονται από αγκάθια στα ενήλικα άτομα και η κάτω πλευρά μπορεί να είναι ακανθώδης σε μεγάλα θηλυκά άτομα. Τα ενήλικα άτομα έχουν συνήθως 21 με 25 μεγάλα αγκάθια κατά μήκος, από τον αυχένα έως το πρώτο θωρακικό πτερύγιο. Επίσης, είναι σεξουαλικά διμορφικά, με τα θηλυκά να έχουν μέγιστο μήκος

118 cm και τα αρσενικά 98 cm. Η ραχιαία επιφάνεια του *Raja clavata* παρουσιάζει ένα ευρύ φάσμα χρωματισμού από ανοιχτό καφέ έως γκρίζο, καθώς διαθέτει και ανοιχτόχρωμες ή σκουρόχρωμες κηλίδες ποικίλου μεγέθους. Η κάτω πλευρά της ραχιαίας επιφάνειας είναι συμπαγής λευκή, εκτός από το ρύγχος το οποίο είναι γκρι.^{117,119,109} (Εικόνα 6)



Εικόνα 6: Η εξωτερική μορφολογία ενός θηλυκού ατόμου *Raja clavata*.

Επιπλέον, το *Raja clavata* είναι ένα εξώθερμο (ή αλλιώς ψυχρόαιμο) ζώο, δηλαδή χρησιμοποιεί θερμότητα που αποκτάται από το περιβάλλον αποσκοπώντας στη ρύθμιση της θερμοκρασίας του σώματός του. Επίσης, η θερμοκρασία του σώματός του πλησιάζει αυτή του περιβάλλοντος, χωρίς να διαθέτει μηχανισμό ή έχοντας ανεπαρκή μηχανισμό ρύθμισης της εσωτερικής θερμοκρασίας του σώματός του. Τέλος, το *Raja clavata* έχει διμερή συμμετρία, επομένως μπορεί να διαιρεθεί, στο επίπεδο, σε δύο ημίσεα, κατοπτρικά μεταξύ τους είδωλα (Εικόνα 7). Γενικά, τα ζώα με διμερή συμμετρία διαθέτουν ραχιαίες και κοιλιακές πλευρές, καθώς και πρόσθια και οπίσθια άκρα.



Εικόνα 7: Μικροτομογραφία ακτινών X ενός ατόμου *Raja clavata*.

6.5. Ανάπτυξη

Το νεαρό *Raja clavata* όταν γεννιέται έχει μήκος 11 με 13 cm και βάρος 8 έως 9 g, με αναλογία Αρ:θηλυκού φύλου 1:1. Τα ανήλικα άτομα παραμένουν σε ρηχά νερά. Καθώς αυξάνονται σε μέγεθος, τα νεαρά ζώα αναπτύσσουν δομές που μοιάζουν με μεγάλα κουμπιά, οι οποίες ονομάζονται *bucklers*. Όταν το *Raja clavata* φτάνει σε σεξουαλική ωριμότητα, συνήθως κοντά στα 8,8 χρόνια, αρχίζει εποχικά να μεταναστεύει. Κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, τα ενήλικα άτομα μετακινούνται στις ακτές και σε βαθύτερα νερά κατά τη διάρκεια του χειμώνα.^{109,122}

Στα νεαρά *Raja clavata* παρατηρούνται χαμηλό ποσοστό αναπαραγωγής και υψηλά ποσοστά θνησιμότητας. Λόγω της υπερβολικής εκμετάλλευσής τους και της τρέχουσας απεριόριστης αλιείας τους αναμένεται να προκληθούν σημαντικές αλλαγές στη βιολογία των ειδών, ιδίως όσον αφορά την ανάπτυξη και την ωρίμανσή τους. Τα μεγαλύτερα άτομα είναι πάντα θηλυκά, με μέγιστο ολικό μήκος 85 εκατοστών μόνο για τα βρετανικά ύδατα.¹²¹

Έχει καταγραφεί η τάση των θηλυκών ατόμων να έχουν ένα ελαφρώς μεγαλύτερο πλάτος δίσκου, για οποιοδήποτε δεδομένο ολικό μήκος, συγκριτικά με τα αρσενικά.¹²⁰ Αυτή η τάση ήταν εμφανής και στις περιπτώσεις ατόμων με ολικό μήκος μεγαλύτερο των 30cm.¹²²

Άτομα με ολικό μήκος μικρότερο των 30 cm εμφάνισαν την αντίστροφη τάση. Έτσι, τα μικρά αρσενικά άτομα είχαν ελαφρώς μεγαλύτερο πλάτος δίσκου από τα μικρά θηλυκά.

Περιβαλλοντικοί παράγοντες, όπως για παράδειγμα η θερμοκρασία, μπορεί να επηρεάσουν την ανάπτυξη των ζώων. Ωστόσο, δεν θεωρείται πιθανό μόνο οι μεταβολές της θερμοκρασίας να εξηγούν τις παρατηρούμενες διαφορές στο μέγεθος των ζώων κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης.¹²² Οι βραδέως αναπτυσσόμενοι πληθυσμοί ψαριών αναμένεται να αποκτήσουν μικρότερο μέγεθος από τους ταχέως αναπτυσσόμενους πληθυσμούς των ίδιων ειδών, όμως δεν υπάρχουν διαθέσιμες πληροφορίες σχετικά με τους ρυθμούς ανάπτυξης των ζώων που μελετήθηκαν στην προαναφερθείσα έρευνα.

6.6. Αναπαραγωγή

Λίγα είναι γνωστά για τη συμπεριφορά των σαλαχιών κατά την περίοδο της αναπαραγωγής τους του *Raja clavata*. Ορισμένοι ερευνητές εικάζουν ότι αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα ζώα ζευγαρώνουν στη διάρκεια της νύχτας. Μελέτες των *sting rays* είναι δυνατόν να παρέχουν μια εικόνα για τις συμπεριφορές ζευγαρώματος των ελασμοβράγχιων ειδών. Κατά τη διάρκεια του ζευγαρώματος, τα θηλυκά κολυμπούν στις ακτές και περνούν το πρωί είτε παραμένοντας θαμμένα στην άμμο, είτε το ένα πάνω στο άλλο σε μεγάλες ομάδες. Τα θηλυκά που έχουν ταφεί προσπαθούν να αποφύγουν τα αρσενικά που έχουν ήδη ζευγαρώσει ή δεν είναι ακόμα έτοιμα για αναπαραγωγή. Εν τω μεταξύ, τα αρσενικά κολυμπούν κατά μήκος της ακτής αναζητώντας πιθανούς συντρόφους. Το απόγευμα αλλάζουν ρόλους. Τα αρσενικά θάβονται στην άμμο, ενώ τα θηλυκά αρχίζουν να κινούνται με σκοπό την αναζήτηση τροφής. Αυτή η διαδικασία μπορεί να συνεχιστεί για πολλές εβδομάδες.¹²³

Τα *Thornback rays* έχουν παρατεταμένο χρόνο αναπαραγωγής, περίπου 9 με 12 χρόνια, αργό ρυθμό ανάπτυξης και παράγουν μόνο 48-150 αυγά/θηλυκό/έτος.^{137,125}

Τα αυγά εναποτίθενται σε ρηχά παράκτια ύδατα (βάθους <10m) και η εκκόλαψη ξεκινά 4-5 μήνες αργότερα.¹²⁴

Η περίοδος κατά την οποία το *Raja clavata* εναποθέτει τα αυγά του είναι μεταξύ Μαρτίου και Σεπτεμβρίου. Τα ώριμα θηλυκά εναποθέτουν ένα αυγό

κάθε φορά σε αμμώδες ή λασπώδες υπόστρωμα κοντά στην ακτή (Εικόνα 9). Τα αυγά έχουν μήκος 5 με 9cm και πλάτος από 3,8 έως 6,4cm. Τα ώριμα θηλυκά μπορούν να γεννήσουν 140 με 160 αυγά σε ένα μόνο έτος. Τα αυγά είναι ορθογώνια, επιμήκη σε σχήμα και χαρακτηρίζονται από άκαμπτα κέρατα σε κάθε γωνία. Κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης, τα έμβρυα τρέφονται αποκλειστικά με τον κρόκο τους. Η εμβρυϊκή ανάπτυξη συνήθως διαρκεί 4 με 6 μήνες και εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος.^{117,118,109,125}

Η μέση ηλικία κατά την οποία τα θηλυκά θεωρούνται αναπαραγωγικά ώριμα είναι στα 8,8 χρόνια, ενώ για τα αρσενικά είναι τα 7,1 χρόνια. Γενικότερα, ο μέσος όρος ζωής τους είναι 12 με 15 χρόνια.



Εικόνα 8: Κάψουλα/θήκη μέσα στην οποία εμπεριέχονται τα αυγά του *Raja clavata*.

6.7. Συμπεριφορά/Κίνηση

Το *Raja clavata* συχνά βρίσκεται ακίνητο στον θαλάσσιο πυθμένα, εισάγοντας νερό στις σχισμές του, μέσω ενός σπειροειδούς σχηματισμού που βρίσκεται πίσω από το μάτι του. Επιπλέον, ταξιδεύει σε ομάδες ψαριών παρόμοιου μεγέθους και κατά τη διάρκεια του ταξιδιού του χρησιμοποιεί μια συγκεκριμένη μέθοδο κολύμβησης που είναι κοινή μεταξύ των σαλαχιών. Για να επιτύχει κατευθυντική μετακίνηση, συγχωνεύει ταυτόχρονα αμφότερα τα θωρακικά του πτερύγια με τρόπο παρόμοιο με την κίνηση του κύματος.¹¹⁸

Γενικώς, ως είδος είναι κολυμβητικό, μεταναστεύει κάνοντας εποχικές μετακινήσεις μεταξύ των περιόδων αναπαραγωγής και χειμώνα, όντας παράλληλα κοινωνικό με άτομα του ίδιου είδους.

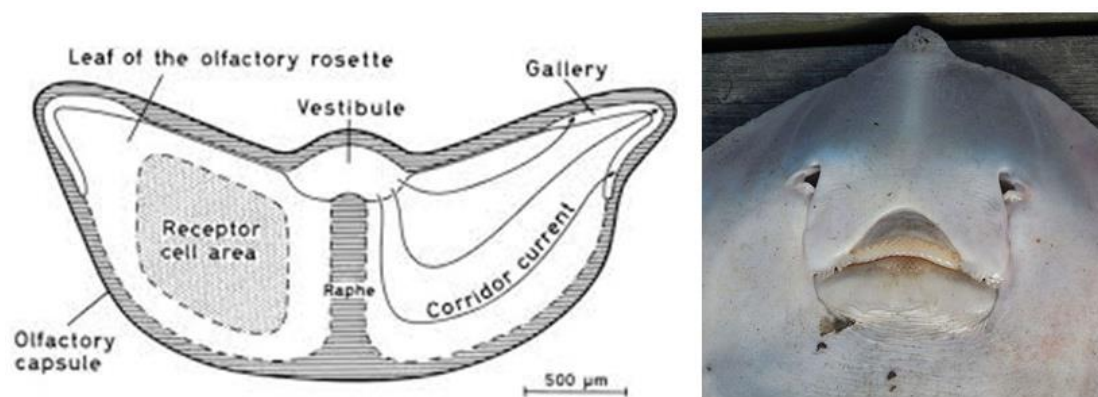
6.8. Επικοινωνία

Το *Raja clavata* χρησιμοποιεί μια ποικιλία από αισθήσεις που του επιτρέπουν να προσανατολίζεται, καθώς και να εντοπίζει πιθανά αρπακτικά και θηράματα. Ο εντοπισμός των αρπακτικών ζώων και των θηραμάτων εξαρτάται από την οξεία αίσθηση της όσφρησης που διαθέτει και από ένα ιδιαίτερο σύστημα που του επιτρέπει να ανιχνεύει τις μεταβολές της πίεσης στο τοπικό περιβάλλον. Αυτό το σύστημα αποτελείται από μεμονωμένους μηχανικούς υποδοχείς, οι οποίοι βρίσκονται κατά μήκος του σώματος και αποτελούν δομές που στο εσωτερικό τους έχουν τρίχες και περιβάλλονται από μια ουσία σαν γέλη. Αυτοί οι υποδοχείς συνδέονται με ειδικά κανάλια ώστε να λαμβάνονται τα απαραίτητα ερεθίσματα από το περιβάλλον. Οι μεταβολές της πίεσης στο νερό μετατοπίζουν τις τρίχες και στέλνουν στον εγκέφαλο του οργανισμού σήματα, προειδοποιώντας τον για την κατεύθυνση και την ισχύ της διαταραχής. Το *Raja clavata* στηρίζεται επίσης στα όργανα αντίληψης ηλεκτροσκοπίας, γνωστά ως λήκυθοι του *Lorenzini* (*ampullae of Lorenzini*). Οι λήκυθοι αποτελούνται από μια σειρά κοιλωμάτων στα οποία περιέχεται ζελατίνη, δημιουργώντας ένα ηλεκτρικά ευαίσθητο δίκτυο κατά μήκος της κοιλιακής επιφάνειας του ζώου. Αυτό το όργανο βοηθά στην ανίχνευση μικρών ηλεκτρικών παλμών που δημιουργούνται από τις μυϊκές συσπάσεις των οργανισμών στο τοπικό περιβάλλον. Τα όργανα της μύτης αλληλεπιδρούν με ηλεκτρικά πεδία μέσω μιας σχισμής στο δέρμα που βρίσκεται στο ρύγχος του ζώου. Τα ηλεκτρικά πεδία που παράγονται από τα ζώα διασκορπίζονται μάλλον γρήγορα, ώστε το *Raja clavata* να αντιλαμβάνεται μόνο το ρεύμα χαμηλής έντασης και μάλιστα σε μικρό εύρος. Μέσα σε αυτή τη μικρή απόσταση το σαλάχι μπορεί να καθορίσει με ακρίβεια τη θέση του θηράματος, ακόμα και αν αυτό βρίσκεται θαμμένο στην άμμο. Μελέτες έχουν δείξει ότι το *Raja clavata* καθώς και άλλοι χονδριχθύες και σαλάχια μπορούν να χρησιμοποιήσουν τις ληκύθους του *Lorenzini* για να ανιχνεύσουν τη δύναμη και την κατεύθυνση του μαγνητικού πεδίου της γης, ως ένα υποτυπώδες σύστημα εντοπισμού θέσης.^{126,127,128,130,131}

Το *Raja clavata* αποκτά πληροφορίες από τρία όργανα που το βοηθούν να διατηρεί τη χωρική του ισορροπία στον θαλάσσιο βίοτο. Τα όργανα αυτά βρίσκονται στο εσωτερικό του αυτιού, όπου τα ημικυκλικά κανάλια συγκλίνουν

δίπλα στον κοχλία και ανταποκρίνονται σε απότομες κινήσεις τόσο στον διαμήκη όσο και στον εγκάρσιο άξονα.^{126,129,128,130,131}

Τα *Thornback rays* έχουν πολύ οξεία αίσθηση όσφρησης, την οποία χρησιμοποιούν για τον εντοπισμό του θηράματος. Έχουν δύο ανοίγματα, τα λεγόμενα «ρουθούνια», που βρίσκονται κοιλιακά στο ρύγχος τους (Εικόνα 9). Το νερό εισέρχεται στα ρουθούνια και περνά μέσα από μια δομή γνωστή και ως «οσφρητικός σάκος». Ο οσφρητικός σάκος είναι επενδεδυμένος με μια σειρά πτυχωτών ιστών οι οποίοι παρέχουν αυξημένη επιφάνεια για αλληλεπιδράσεις μορίου-υποδοχέα. Τα μόρια που διαλύονται στο νερό συνδέονται με τους νευροϋποδοχείς των ιστών αυτών, ώστε να παρέχουν χημειοευαίσθητες πληροφορίες στον εγκέφαλο.^{126,129,128,131}



Εικόνα 9: Το οσφρητικό σύστημα του *Raja clavata*.

6.9. Διατροφικές Συνήθειες

Το *Raja clavata* είναι ένα σαρκοφάγο ζώο. Τα ανήλικα άτομα τρέφονται κυρίως με υδρόβια οστρακόδερμα, αμφίποδα, μυσιδώδη και γαρίδες. Τα ενήλικα άτομα τρέφονται με μεγαλύτερα οστρακοειδή, καβούρια και ψάρια, αμμόχελα, μικρές γαρίδες και καλλιωνυμίδες.^{109,118}

6.10. Ο ρόλος τους στο οικοσύστημα

Το *Raja clavata* τροφοδοτεί μια ποικιλία βενθικών ζώων. Τα αυγά του αποτελούν θήραμα για ψάρια και μαλάκια. Λόγω της υψηλής θέσης του στην τροφική αλυσίδα του παράκτιου θαλάσσιου βυθού, το *Raja clavata* έχει σημαντική επίδραση στα τροφικά επίπεδα της βενθικής ζώνης.¹⁰⁹

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

7.1. Δείγματα

Κατά τη χρονική περίοδο Δεκέμβριος 2018-Ιανουάριος 2019, αποκτήθηκαν συνολικά 21 άτομα μεγάλων χονδριχθύων, που προέρχονταν από τη θαλάσσια περιοχή του Σαρωνικού Κόλπου. Τα άτομα παραλήφθηκαν κατά την εκφόρτωση αλιευμάτων στην Ιχθυόσκαλα Κερασινίου. Οι ιστοί που συλλέχθηκαν από όλα τα είδη ήταν ο μυϊκός, το ήπαρ, οι γονάδες και τα βράγχια.

7.2. Ανατολική Μεσόγειος - Ελλάδα

Η ανατολική Μεσόγειος είναι μια μερικώς κλειστή θάλασσα και ορίζεται από το σώμα των υδάτων που εκτείνεται ανατολικά των στενών της Σικελίας. Η κυκλοφορία των υδάτινων μαζών μεταξύ των λεκανών της είναι περιορισμένη και ελέγχεται από τα στενά με τα οποία αυτές συνδέονται.¹³²

Ο μέσος όρος παραγωγικότητας πάνω από την ευφωτική ζώνη στην ανατολική Μεσόγειο είναι τρεις φορές χαμηλότερος από εκείνον στη δυτική.¹³³

Η Ελλάδα ανήκει στο ανατολικό τμήμα της Μεσογείου, το οποίο χαρακτηρίζεται από χαμηλή παραγωγικότητα. Η βιολογική παραγωγικότητα μειώνεται από βορά προς νότο και από δύση προς ανατολή και είναι αντιστρόφως ανάλογη της αύξησης αλατότητας και θερμοκρασίας.¹³⁴

Ο βαθμός εισροής υδάτων από τη Μαύρη Θάλασσα (*Black Sea Waters, BSW*), είναι ο βασικός παράγοντας ελέγχου της κυκλοφορίας των υδάτων της λεκάνης¹³⁷, τα οποία εμπλουτίζονται από τα BSW με χλωροφύλλη, διαλυμένο οργανικό άνθρακα και άζωτο, επηρεάζοντας ταυτόχρονα τη βιολογική παραγωγικότητα και τη διάδοση των πλαγκτονικών ειδών της λεκάνης. Θεωρείται γενικά η πιο παραγωγική περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου.^{137,136,135}

7.3. Σαρωνικός κόλπος

7.3.1. Γενικά χαρακτηριστικά

Ο δυτικός Σαρωνικός κόλπος οριοθετείται νοτιοανατολικά από τη γραμμή Αίγινα-Μέθανα και ανατολικά από τη γραμμή Αίγινα-Σαλαμίνα, μήκους 11 χιλιομέτρων. Στην υποπεριοχή αυτή του Σαρωνικού εντοπίζονται τα μεγαλύτερα βάθη του (400 m). Η δυτική λεκάνη περιλαμβάνει τις υπολεκάνες των Μεγάρων και της Επιδαύρου με προσανατολισμό Βοράς-Νότος και μέγιστο βάθος τα 416 m, δυτικά των Μεθάνων. Η εκτεταμένη λεκάνη των Μεγάρων έχει μέσο βάθος 150 m, ενώ το μέγιστο βάθος της λεκάνης αυτής φτάνει τα 230 m.^{138,138}



Εικόνα 10: Ο Σαρωνικός κόλπος: Υποπεριοχές και βαθυμετρία

Η βαθυμετρία του κόλπου είναι αρκετά πολύπλοκη (Εικόνα 10). Το βόρειο τμήμα του δυτικού κόλπου καταλαμβάνεται από τη λεκάνη των Κεχρεών (περιοχή Καλαμακίου-Διαπορίων) μέσου βάθους 150 m και μεγίστου βάθους 230m. Το τμήμα μεταξύ Αίγινας-Φλεβών καλύπτεται από μια λεκάνη μέσου βάθους 90m. Μεταξύ Μεθάνων, Αίγινας, Αγκιστρίου σχηματίζεται επίπεδο που καλύπτει το 25% του Σαρωνικού Κόλπου, με μέσο βάθος 60m. Το νότιο

τμήμα του δυτικού κόλπου καλύπτεται από την εκτεταμένη λεκάνη της Επιδαύρου, όπου κυριαρχούν γενικά μεγάλα βάθη – μεγαλύτερα από 300m, με μέγιστο τα 430m. Μεταξύ Μεθάνων – Σουνίου εκτείνεται μια επιμήκης λεκάνη με βάθος 200m περίπου. Η λεκάνη αυτή διευρύνεται προς το κέντρο της και φτάνει σε πλάτος τα 12 km, με μέγιστο βάθος τα 235m. Στον κόλπο της Ελευσίνας τα βάθη είναι μικρά, περίπου 30m.

Η επιφανειακή θερμοκρασία κυμαίνεται το καλοκαίρι μεταξύ 25 και 27 °C ενώ τον χειμώνα μειώνεται στους 13-15°C. Κατά τους καλοκαιρινούς μήνες σχηματίζονται έντονα θερμοκλινή σε βάθος 30-50 m, ενώ στα μεγαλύτερα βάθη η θερμοκρασία παραμένει σταθερή στους 13-14 °C. Η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου στον Σαρωνικό κόλπο υπό φυσιολογικές συνθήκες ανέρχεται στα 5.5 ml/L περίπου.¹³⁸

Η αλατότητα στον Σαρωνικό κόλπο κυμαίνεται στα 37-39psu. Παρατηρούνται θερινά μέγιστα λόγω εξάτμισης, με τις μεγαλύτερες τιμές να εμφανίζονται τον Νοέμβριο. Επίσης, η αλατότητα επηρεάζεται εποχιακά από το ανοιχτό Αιγαίο ανάλογα με την κίνηση των ρευμάτων που παρατηρούνται.¹³⁸

Ο Σαρωνικός κόλπος έχει κατά καιρούς υποστεί δέχεται πολύ σημαντικό ρυπαντικό φορτίο. Υπήρξε η πρώτη ελληνική θαλάσσια περιοχή που εμφάνισε έντονα περιβαλλοντικά προβλήματα λόγω ραγδαίας βιομηχανικής και οικιστικής ανάπτυξης.

7.3.2. Βιολογικά χαρακτηριστικά

Η διαφάνεια των υδάτων του Σαρωνικού κυμαίνεται, ανάλογα με την περιοχή, από 10-28m. Οι τιμές του διαλυμένου O₂ κυμαίνονται γενικά σε υψηλά επίπεδα και στις περισσότερες περιπτώσεις τα ύδατα χαρακτηρίζονται υπερκορεσμένα. Όσον αφορά τα θρεπτικά άλατα, παρατηρούνται γενικά συγκριτικά υψηλότερες τιμές στον κόλπο της Ελευσίνας, ιδίως στην επιφάνεια. Συγκριτικά υψηλότερες συγκεντρώσεις φυτοπλαγκτού παρατηρούνται στον κόλπο της Ελευσίνας, ενώ στο κέντρο του Σαρωνικού κόλπου οι τιμές είναι παρόμοιες με αυτές που καταγράφονται στο Αιγαίο Πέλαγος. Οι μεγαλύτερες τιμές βιομάζας και πυκνότητας ζωοπλαγκτού στον Σαρωνικό κόλπο, παρατηρούνται στις σχετικά ρηχές, παράκτιες περιοχές του, όπου τα προερχόμενα από τις απορροές- αλλά και από τα ιζήματα – θρεπτικά άλατα

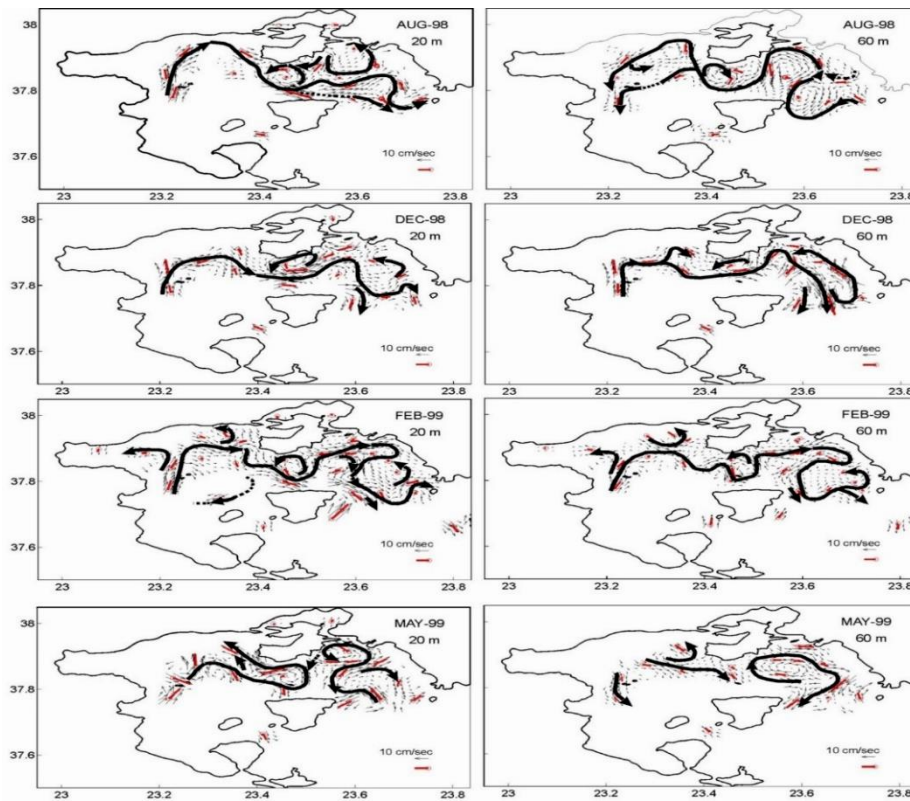
και σωματίδια αφθονούν. Η μεγαλύτερη δε πυκνότητα ζωοπλαγκτού παρατηρείται το καλοκαίρι – γεγονός που οφείλεται στην αφθονία των Κλαδοκεραιωτών. Οι βενθοκοινωνίες του Σαρωνικού κόλπου παρουσιάζουν την εικόναη πυκνότητα των ατόμων να αυξάνεται με κατεύθυνση από νότο προς βορρά, ενώ αντίθετα η ποικιλότητα να μειώνεται. Κοντά στην Ψυτάλλεια οι συνθήκες που επικρατούν δυσχεραίνουν την ανάπτυξη των μακροβενθικών οργανισμών. Καθώς απομακρυνόμαστε από την περιοχή η πυκνότητα των βενθικών οργανισμών αυξάνεται και μειώνεται η ποικιλότητά τους.

Λόγω της παρουσίας θρεπτικών αλάτων ο Σαρωνικός κόλπος αποτελεί τόπο ανάπτυξης του φυτοπλαγκτού, αλλά και άλλων κρίκων του τροφικού πλέγματος. Η ποικιλία που τον χαρακτηρίζει ως προς τα υποστρώματα και τα βάθη του αποτελεί σημαντικό παράγοντα για το εύρος της αφθονίας των ψαριών. Τα ψάρια δεν καταφεύγουν στην περιοχή για να τραφούν μόνο, αλλά και για να ωτοκήσουν, δεδομένου ότι η θάλασσα είναι σχετικά αβαθής, κατάλληλη για την ωτοκία. Στον κόλπο της Ελευσίνας, σύμφωνα με έρευνες, έχει βρεθεί η χαμηλότερη παρουσία αυγών και προνυμφιακών σταδίων ψαριών που υποδηλώνει και την αντίστοιχη παρουσία ενηλίκων ατόμων. Αντίθετα, τα περισσότερα αυγά έχουν βρεθεί στον κυρίως Σαρωνικό και μάλιστα το καλοκαίρι.¹³⁹

7.3.3. Κυκλοφορία των υδάτων στον Σαρωνικό κόλπο

Έχει εκτιμηθεί ότι ο ελάχιστος χρόνος ανανέωσης των υδάτων στον δυτικό Σαρωνικό κόλπο είναι τα 8.1 έτη, ενώ τα νερά στα βαθιά στρώματα (κάτω από 150 m) θεωρούνται σχεδόν στάσιμα, όπως προκύπτει από τις τιμές αλατότητας και θερμοκρασίας, οι οποίες ελάχιστα μεταβάλλονται κατά τη διάρκεια του έτους. Η περιοχή αυτή χαρακτηρίζεται ως «μεσότροφη» και πρέπει να σημειωθεί ότι πρόσφατες εκτιμήσεις κάνουν λόγο για μετακίνηση μιας ποσότητας λυμάτων από τον αγωγό της Ψυτάλλειας προς τον δυτικό Σαρωνικό, μέσω ρευμάτων σε βάθη κάτω από τα 100 m.^{140,141}

Η κυκλοφορία των θαλασσίων μαζών του Σαρωνικού κόλπου στη δυτική λεκάνη και πάνω από το θερμοκλινές (βάθος 20 m) είναι αντικυκλωνική, με είσοδο νερού από τη δίοδο Μεθάνων-Αίγινας (Εικόνα 12). Κατόπιν ένα τμήμα της ροής αυτής διοχετεύεται στον εσωτερικό Σαρωνικό.¹⁴³



Εικόνα 11: Θαλάσσια κυκλοφορία στον Σαρωνικό κόλπο

Ο αντικυκλώνας αυτός παρουσιάζει μεταβλητότητα στην έντασή του και τείνει να επεκταθεί προς τα ανατολικά, επηρεάζοντας όλο και περισσότερο την περιοχή μεταξύ Σαλαμίνας και Αίγινας. Η κυκλοφορία κάτω από το θερμοκλινές (βάθος 60 m) εμφανίζεται αντίστροφη από ό,τι πάνω από το θερμοκλινές. Το νερό κινείται κυκλωναίως και ένα μέρος αυτού εξέρχεται από τη δίοδο Αίγινας-Μεθάνων, δεδομένου ότι η μορφολογία του πυθμένα δυτικά της Αίγινας, με βάρη που δεν ξεπερνούν τα 50 m, το εμποδίζει να κινηθεί σε κλειστή τροχιά.¹³⁸

7.3.4. Ρύπανση Σαρωνικού Κόλπου / Κόλπου Ελευσίνας

Εξαιτίας της πίεσης που δεχόταν επί δεκαετίες, ο κόλπος της Ελευσίνας χαρακτηρίστηκε το 2005 ως «περιοχή μείζονος περιβαλλοντικής ανησυχίας» από τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό Περιβάλλοντος (ΕΕΑ) και το περιβαλλοντικό πρόγραμμα του ΟΗΕ/*Mediterranean Action Plan (UNEP/MAP)*.

Συνοπτικά, η περιβαλλοντική κατάσταση του κόλπου της Ελευσίνας είχε επιδεινωθεί εξαιτίας της κλειστής, επιμήκους μορφολογίας του αλλά και των

κυκλωνικών ανέμων. Τα χαμηλά επίπεδα οξυγόνου ήταν ο καθοριστικός παράγοντας για την εμφάνιση έντονα διαταραγμένων βιο-κοινωνιών και εποχικά και τους καλοκαιρινούς μήνες αζωικών περιοχών κατά τις δεκαετίες 1970 και 1980. Συγκεκριμένα, η εποχική αζωική ζώνη που έχει εντοπιστεί το 1977 επεκτάθηκε το 1985. Η κατάσταση αυτή συνεχίστηκε έως την έναρξη λειτουργίας του Κέντρου Επεξεργασίας Λυμάτων Ψυττάλειας (ΚΕΛΨ). Μέχρι το 1994, όλα τα λύματα του Λεκανοπεδίου της Αττικής κατέληγαν χωρίς καμία επεξεργασία στα επιφανειακά νερά πλησίον της νήσου Ψυττάλειας, με αποτέλεσμα την έντονη ρύπανση και τον ευτροφισμό της περιοχής. Από το 1994 και έπειτα, ξεκίνησε η λειτουργία του Κέντρου Επεξεργασίας Λυμάτων Ψυττάλειας (ΚΕΛΨ). Τα λύματα υφίσταντο πλέον πρωτογενή επεξεργασία (μείωση ρυπαντικού φορτίου κατά 35%) και απελευθερώνονταν σε βαθύτερα νερά (63m). Έως το 1998, το ΚΕΛΨ λειτουργούσε πιλοτικά, ενώ από το 2004 τα λύματα υφίστανται δευτερογενή επεξεργασία, με στόχο τη μείωση των επιπέδων αζώτου και φωσφόρου. Μέσω της επεξεργασίας αυτής τα αιωρούμενα στερεά και το οργανικό φορτίο των λυμάτων μειώνονται κατά 93% περίπου ενώ το ολικό άζωτο κατά 90% περίπου, με αποτέλεσμα τη θεαματική βελτίωση και την επαναποίκηση των βενθικών οικοσυστημάτων του κόλπου στη δυτική του πλευρά. Η αναβάθμιση στο κέντρο του κόλπου είναι ιδιαίτερα αισθητή σε σχέση με το 1985, αλλά τα βιομηχανικά λύματα που αποχετεύονται στο Ρέμα Αγίου Γεωργίου, τα ναυπηγεία, τα διαλυτήρια πλοίων, τα παροπλισμένα πλοία, η συνεχής κίνηση των πλοίων και τα ναυτικά ατυχήματα εξακολουθούν να αποτελούν παράγοντες περιβαλλοντικής πίεσης, σε μικρότερη όμως κλίμακα.

Έχουν καταγραφεί επίσης φαινόμενα ρύπανσης από οργανοχλωριωμένες ενώσεις στους σταθμούς της Ελευσίνας και στον εσωτερικό Σαρωνικό κόλπο κοντά στην Ψυττάλεια, ενώ όσον αφορά τα μέταλλα, οι συγκεντρώσεις τους εμφανίζουν πτωτικές τάσεις σε σχέση με το παρελθόν.

7.4. Αλιευτικός Εξοπλισμός

Τα άτομα που συλλέχθηκαν, δεν ήταν στοχευμένης αλιείας. Περίπου το 50% της αλιείας χονδριχθύων είναι μη στοχευμένη.¹⁴³

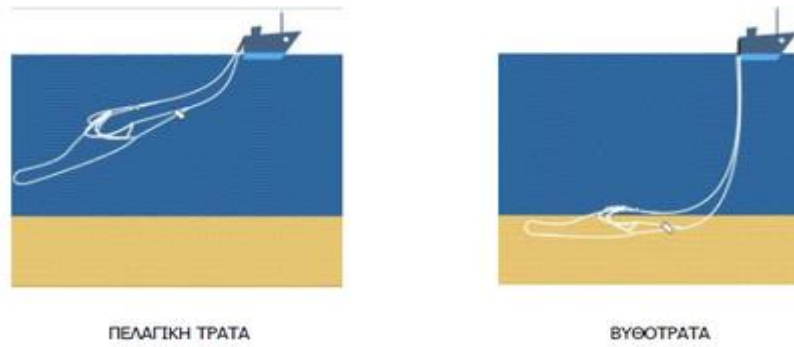
Η συλλογή των χονδριχθύων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του αλιευτικού εργαλείου της μηχανότρατας (Εικόνα 12). Αν και η χρήση της έχει πλέον

απαγορευθεί, η μηχανότρατα αποτέλεσε παραδοσιακά στην Ελλάδα το κύριο αλιευτικό εργαλείο εκτός από τους καλοκαιρινούς μήνες, κατά τους οποίους το κύριο αλιευτικό εργαλείο είναι το παραγάδι.



Εικόνα 12: Μηχανότρατα.

Η μηχανότρατα είναι σκάφος εφοδιασμένο με σύστημα αλίευσης το οποίο αποτελείται από ένα μεγάλο δίχτυ που καταλήγει σε έναν μακρύ σάκο. Ο σάκος αυτός σύρεται από δύο συρματόσχοινα δεμένα στους υδραετούς (πόρτες: σιδερένιες ορθογώνιες κατασκευές) που ακουμπούν και σύρονται στον βυθό, διατηρώντας την κυκλική βάση του κώνου ανοιχτή. Ο αλιευτικός εξοπλισμός μιας μηχανότρατας περιλαμβάνει τα συρματόσχοινα, τις πόρτες, τα σχοινιά και την τράτα (δίχτυα και σάκος). Η τράτα μπορεί να αλιεύει είτε στον πυθμένα, είτε στα βαθιά ή στα ρηχά ύδατα. Οι μηχανότρατες διακρίνονται σε πελαγικές και βυθότρατες, (Εικόνα 13), ανάλογα με το βάθος στο οποίο σέρνονται τα δίχτυα τους. Το ψάρεμα με μηχανότρατα δεν θεωρείται επιλεκτικό, ενώ ειδικά η χρήση της βυθότρατας καταστρέφει ανεπανόρθωτα τα οικοσυστήματα του βυθού της θάλασσας. Το βάθος αλίευσης ρυθμίζεται από το μήκος των συρματόσχοινων έλξης, σε σχέση με την ταχύτητα αλίευσης. Με συρματόσχοινα μεγαλύτερου μήκους και μικρότερη ταχύτητα, η τράτα βυθίζεται. Με κοντύτερα συρματόσχοινα και μεγαλύτερη ταχύτητα, η τράτα ανεβαίνει.¹⁴⁴



Εικόνα 13: Είδη μηχανότρατας: πελαγική τράτα και βυθότρατα.

Συνήθως, το συνολικό μήκος της τράτας κατά την αλιεία, είναι 58\m και το πλάτος ανοίγματος 61m. Οι μηχανότρατες στοχεύουν σε αρκετά είδη αλιείας, των οποίων η επιλογή αλλάζει ανάλογα με την εποχή, το βάθος και τη γεωμορφολογία του υποστρώματος.^{146,147}

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

8.1. Παραλαβή και προκατεργασία δειγμάτων

Η παραλαβή των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ιχθυολογίας του Τμήματος Βιολογίας του Πανεπιστημίου Αθηνών, ενώ η προκατεργασία και η ανάλυση των δειγμάτων έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών.

Κατόπιν της αναγνώρισης είδους, πραγματοποιήθηκε λήψη τμημάτων ιστών όπως του μυϊκού, των βραγχίων, των γονάδων (αρσενικών ή θηλυκών) και του ήπατος (Εικόνα 14). Τα δείγματα συλλέχθηκαν με τη βοήθεια νυστεριού και λαβίδας. Κάθε προζυγισμένος νωπός ιστός τοποθετήθηκε σε φιαλίδια πολυπροπυλενίου (*Sarstedt*). Η ζύγιση των ιστών έγινε με ηλεκτρονικό ζυγό αναγνωσιμότητας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων (*Adventurer, Ohaus*). Τα δείγματα έπειτα διατηρήθηκαν στην κατάψυξη (-20°C) μέχρι την πειραματική διαδικασία για τον προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων.



Εικόνα 14: Διαδικασία λήψης τμημάτων ιστών.

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 στερεά 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 ενζυμική ή μικροβιακή δραστηριότητα.¹⁴⁹

Σημαντικό πλεονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι ότι επιτρέπει την ξήρανση των δειγμάτων χωρίς απώλεια στοιχείων ή επιμολύνσεις και είναι ιδανική ακόμα και για πολύ πτητικά στοιχεία, όπως π.χ. ο υδράργυρος.¹⁵¹

Τα δείγματα των χονδριχθύων υποβλήθηκαν σε λυοφιλίωση στον λυοφιλιωτή *Freeze Dry System/Freezone 4,5 (Labconco)*. Μετά το πέρας της λυοφιλίωσης τα ξηρά δείγματα λειοτριβήθηκαν και ομογενοποιήθηκαν σε πορσελάνινο ιγδίο (Εικόνα 15).



Εικόνα 15: Ομογενοποίηση λυοφιλιωμένου δείγματος.

8.2. Χώνευση των λυοφιλιωμένων δειγμάτων

Για τους προσδιορισμούς των ιχνοστοιχείων στα δείγματα των ιστών τα δείγματα χωνεύθηκαν χρησιμοποιώντας ένα μείγμα HNO_3 (*supra pure* 65%) (*Merck, Darmstadt, Germany*) και H_2O_2 (*suprapure* 30%) (*Merck*).^{150,148}

Πιο συγκεκριμένα, σε δοχεία Teflon τοποθετήθηκαν από 0,10 έως 0,15 g ιστού ζυγισμένα με ακρίβεια σε ζυγό τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων και 5 mL πυκνού νιτρικού οξέος (*suprapure HNO₃ 65%, Merck, Darmstadt, Germany*). Τα δοχεία αφέθηκαν ανοικτά, εκτός θερμαντικής πλάκας, για 15 λεπτά (προχώνευση) και ύστερα τοποθετήθηκαν χωρίς πώμα πάνω σε θερμαντική πλάκα με σταθεροποιημένη θερμοκρασία, μέχρις ότου να παραμείνει ποσότητα 1 mL στο δοχείο. Στη συνέχεια, τα δοχεία απομακρύνονται από την πλάκα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος προστίθεται σταδιακά, σε κάθε δοχείο, με πλαστική πιπέτα, το H_2O_2 . Αφήνουμε τα δοχεία 5 με 10 λεπτά πριν

τα επανατοποθετήσουμε στην πλάκα. 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). Οι επιπλέον προσθήκες H_2O_2 (περίπου 2 mL κάθε φορά) πραγματοποιούνται στα δοχεία επί της θερμαντικής πλάκας, μέχρι πλήρους χώνευσης της περιεχόμενης οργανικής ύλης (πλήρης αποχρωματισμός του διαλύματος). Ακολουθεί εξάτμιση μέχρι ξηρού του χωνευμένου διαλύματος (Εικόνα 16) και παραλαβή του σε ογκομετρική φιάλη των 25mL με απιονισμένο νερό *Milli-Q* 18.2 MΩ cm (Millipore, Bedford, MA, USA). Μέχρι τη μέτρηση των ιχνοστοιχείων τα χωνευμένα δείγματα φυλάχθηκαν υπό ψύξη σε φιαλίδια πολυπροπυλενίου (*Sarstedt*). Όλα τα εργαστηριακά σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν (πορσελάνινα, γυάλινα και πλαστικά) είχαν προηγουμένως παλαιωθεί (παραμονή για 48 h) με HNO_3 10% (*Merck*) και στη συνέχεια εκπλυθεί επανειλημμένως με απιονισμένο νερό *Milli-Q*. Όσον αφορά συγκεκριμένα τα δοχεία *Teflon* στα οποία πραγματοποιείται η υγρή χώνευση των δειγμάτων, αυτά γεμίζονται με π. HNO_3 και παραμένουν για μία νύχτα επί της θερμαντικής πλάκας (σε θερμοκρασία $\sim 80^\circ C$, ώστε να εξασφαλίζεται διαρκής αναρροή στο εσωτερικό τους), προκειμένου να καθαριστούν μεταξύ των διαδοχικών χωνεύσεων.

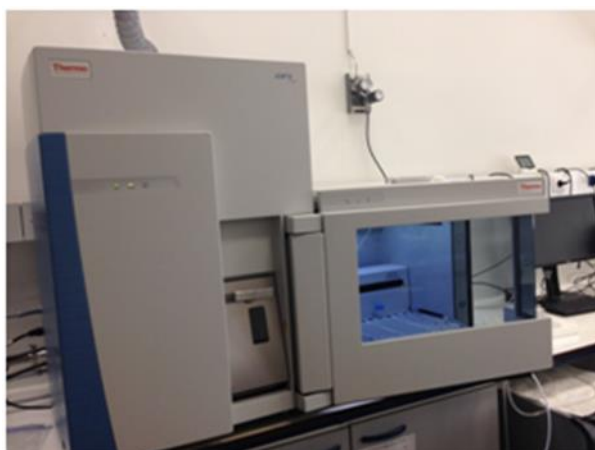


Εικόνα 16: Στάδια αποχρωματισμού της οργανικής ύλης κατά τη διαδικασία της χώνευσης στα *Teflon* επί της θερμαντικής πλάκας.

8.3. Προσδιορισμός ιχνοστοιχείων με ICP-MS

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ιχνοστοιχείων στα χωνευμένα δείγματα ιστών διεξήχθη μέσω φασματομετρίας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος με ανιχνευτή φασματογράφο μάζας (*Inductively Coupled Plasma–Mass Spectroscopy, ICP-MS*) από όργανο Thermo Scientific ICAP Qc (*Waltham, MA USA*) (Εικόνα 17), κατόπιν κατάλληλης αραίωσης των δειγμάτων.

Τα όρια ανίχνευσης (*Limits of Detection, LOD*) των ιχνοστοιχείων στους ιστούς σε $\mu\text{g/g}$ ήταν για το Al 0.55, το As, το Cd, το Co, το Cs, τον Pb και το V 0.01, το Ba, το Cr και το Sr 0.03, τον Fe 0.82, το Mn 0.05, το Ni 0.11 και τον Zn 0.28.



Εικόνα17: *Thermo Scientific ICAP Qc (Waltham, MA, USA)*.

6.9. Διασφάλιση ποιότητας μετρήσεων

Για τη διασφάλιση της ποιότητας των μετρήσεων εκτελέστηκαν τυφλά πειράματα και αναλύθηκε πρότυπο υλικό αναφοράς (*Certified Reference Material, CRM*) (Πίνακας 2). Για κάθε παρτίδα χώνευσης δώδεκα δειγμάτων, αναλύθηκαν ένα τυφλό δείγμα και ένα δείγμα πρότυπου υλικού αναφοράς. Το πρότυπο υλικό αναφοράς που χρησιμοποιήθηκε ήταν το *DORM-4, Fish protein certified reference material for trace metals (National Research Council, Canada)*. Σε όλες τις περιπτώσεις, οι τιμές ανάκτησης που υπολογίστηκαν ήταν ίσες με $\pm 20\%$ (Πίνακας 3).

Πίνακας 3: Πιστοποιημένες και ευρεθείσες τιμές (μg/g) για το *Certified Reference Material DORM-4*.

	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sr	V	Zn
Πειραματική τιμή	1243± 182	6.79 ± 1.04	0.291± 0.039	0.244± 0.020	1.83 ± 0.19	15.2 ± 1.5	346 ± 66	3.31 ± 0.23	1.31 ± 0.19	0.407± 0.067	10.2 ± 0.9	1.52 ± 0.11	49.6 ± 4.9
Πιστοποιημένη τιμή	1280± 340	6.87 ± 0.44	0.299± 0.018	0.25	1.87 ± 0.18	15.7 ± 0.46	343 ± 20	3.17 ± 0.26	1.34 ± 0.14	0.404± 0.062	10.1 ± 0.8	1.57 ± 0.14	51.6 ± 2.8
Ανάκτηση %	97	99	97	97	98	97	101	105	97	101	101	97	96

6.10. Στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων

Τα στατιστικά test *Kolmogorov-Smirnov* και *Shapiro-Wilk* χρησιμοποιήθηκαν για να εκτιμηθεί η κανονικότητα των στοιχείων. Και τα δύο τεστ έδωσαν τιμές p μικρότερες του 0,05, οπότε η μηδενική υπόθεση (ότι τα δεδομένα ακολουθούν την κανονική κατανομή) απορρίφθηκε. Επομένως, χρησιμοποιήθηκαν τα μη παραμετρικά τεστ *Mann-Whitney U* και *LSD Post hoc*, προκειμένου να συγκριθούν στατιστικά τιμές μεταξύ δύο ή περισσότερων ομάδων, αντίστοιχα. Τιμές p μικρότερες από 0,05 θεωρήθηκαν στατιστικά σημαντικές. Χρησιμοποιήθηκε το στατιστικό πακέτο PASW Statistics for Windows, Version 18.0 (SPSS Inc., Chicago, IL, USA).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ–ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Ο Πίνακας 4 παρουσιάζει τις μέσες τιμές των μελετούμενων ιχνοστοιχείων σε βράγχια, μυϊκό ιστό, γονάδες και ήπαρ, κατά φθίνουσα σειρά. Κάθε ιστός έχει διαφορετική διαδοχή ιχνοστοιχείων, όμως γενικά παρατηρούνται αρκετές ομοιότητες. Αρχικά, το ιχνοστοιχείο As παρουσιάζει την υψηλότερη συγκέντρωση σε όλους τους ιστούς, πλην του ήπατος (στο οποίο παρατηρείται η 2^η μεγαλύτερη συγκέντρωση). Επιπλέον, τα ιχνοστοιχεία Zn, Fe, Al και Sr εμφανίζουν αντίστοιχα την 2^η, 3^η, 4^η και 5^η μεγαλύτερη συγκέντρωση στον μυϊκό ιστό και στις γονάδες. Ακόμη, τα στοιχεία V και Co εμφανίζουν παρόμοιες χαμηλές συγκεντρώσεις στον μυϊκό ιστό και στις γονάδες ενώ το Cs εμφανίζει τη χαμηλότερη συγκέντρωση σε όλους τους ιστούς.

Πίνακας 4: Φθίνουσα σειρά μέσωσν συγκεντρώσεων ιχνοστοιχείων στους ιστούς του *Raja clavata*

Ιστός	Ακολουθία των ιχνοστοιχείων
Βράγχια	As>Fe>Sr>Zn>Al>Mn>Cu>Pb>Ba>Cr>Ni>V>Co>Cd>Cs
Μυϊκός ιστός	As>Zn>Fe>Al>Sr>Cu>Mn>Pb>Cr>Ni>Ba>Cd>V>Co>Cs
Γονάδες	As>Zn>Fe>Al>Sr>Cu>Mn>Cr>Pb>Ni>Cd>V>Ba>Co>Cs
Ήπαρ	Fe>As>Zn>Al>Cu>Sr>Mn>Cd>Co>V>Pb>Ni>Cr>Ba>Cs

Οι παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις μπορεί να είναι και γεωγραφικοί, με τα επίπεδα των ιχνοστοιχείων να ποικίλουν ανάλογα με την περιοχή. Επίσης, εξαρτώνται από το είδος της διατροφής ανά σημείο και την ικανότητα των ατόμων να απορροφούν τα μέταλλα, οδηγώντας έτσι σε άνιση προσρόφηση ιχνοστοιχείων¹⁶⁴.

Τα διαγράμματα που ακολουθούν στη συνέχεια αναπαριστούν τη συνολική περιεκτικότητα κάθε ιχνοστοιχείου στο εκάστοτε άτομο. Πιο συγκεκριμένα, φαίνεται αναλυτικά η συγκέντρωση όλων των ιχνοστοιχείων σε κάθε έναν από τους τέσσερις ιστούς που αναλύθηκαν.

9.1. Βράγχια

Ο Πίνακας 5 παρουσιάζει τις συγκεντρώσεις των μελετούμενων ιχνοστοιχείων στα βράγχια των σαλαχιών, για τα 21 άτομα που μελετήθηκαν. Οι

συγκεντρώσεις κυμαίνονται μεταξύ 3,24 και 213 $\mu\text{g/g}$ για το Al, μεταξύ 58,3 και 484 $\mu\text{g/g}$ για το As, μεταξύ 0,27 και 3,00 $\mu\text{g/g}$ για το Ba, μεταξύ 0,15 και 0,56 $\mu\text{g/g}$ για το Cd, μεταξύ 0,06 και 0,78 $\mu\text{g/g}$ για το Co, μεταξύ 0,18 και 1,23 $\mu\text{g/g}$ για το Cr, μεταξύ 0,04 και 0,10 $\mu\text{g/g}$ για το Cs, μεταξύ 2,32 και 5,58 $\mu\text{g/g}$ για τον Cu, μεταξύ 61,5 και 294 $\mu\text{g/g}$ για τον Fe, μεταξύ 7,21 και 37,2 $\mu\text{g/g}$ για το Mn, μεταξύ 0,06 και 1,89 $\mu\text{g/g}$ για το Ni, μεταξύ 0,24 και 0,35 $\mu\text{g/g}$ για τον Pb, μεταξύ 36,8 και 292 $\mu\text{g/g}$ για το Sr, μεταξύ 0,16 και 1,61 $\mu\text{g/g}$ για το V και μεταξύ 42,1 και 99,6 $\mu\text{g/g}$ για τον Zn.

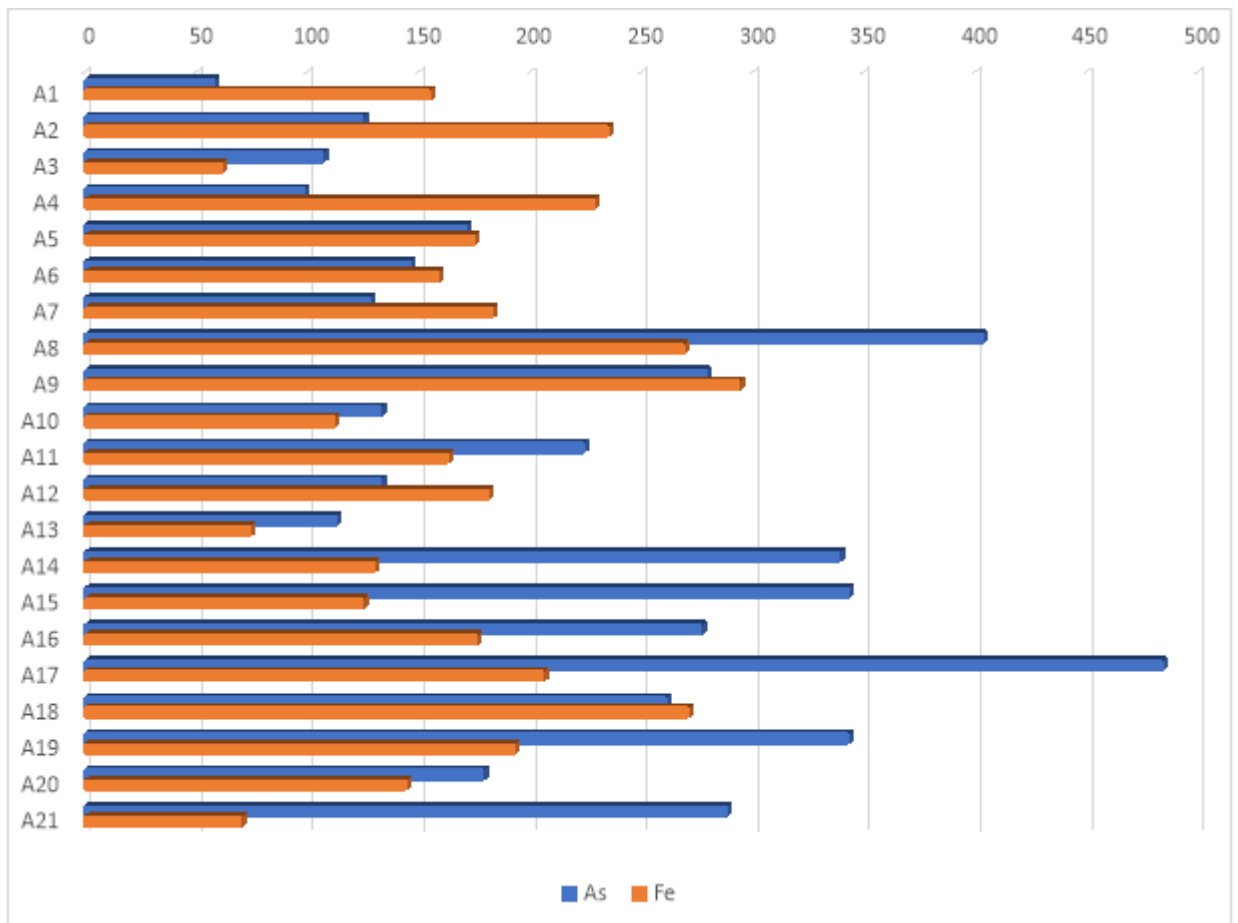
Πίνακας 5: Συγκεντρώσεις των μελετούμενων ιχνοστοιχείων στα βράγχια των σαλαχιών (μg/g)

	Al	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sr	V	Zn
A1	15,5	58,3	0,49	0,27	0,06	0,20	0,04	3,75	155	9,42	<LOD	0,90	73,7	0,68	42,1
A2	8,36	125	0,88	0,28	0,12	0,75	0,05	3,29	235	16,2	0,61	0,34	124	0,75	94,0
A3	8,90	107	0,60	0,19	0,17	0,21	0,06	3,45	61,5	13,2	0,53	0,51	61,2	0,19	54,2
A4	3,24	98,6	0,61	0,27	0,16	0,32	0,05	2,32	229	14,9	<LOD	0,45	107	0,36	59,0
A5	32,7	171	0,78	0,26	0,26	0,30	0,06	5,58	175	20,6	<LOD	0,63	124	0,53	69,9
A6	25,2	146	0,50	0,56	0,41	0,53	0,08	4,19	159	12,9	1,02	0,96	56,4	0,61	96,6
A7	70,2	128	0,42	0,29	0,30	1,23	0,05	4,19	183	12,3	0,56	0,98	67,0	0,40	46,8
A8	17,4	403	0,49	0,38	0,78	0,31	0,07	4,70	269	34,9	1,61	1,09	103	0,50	68,0
A9	11,1	279	0,29	0,46	0,59	0,49	0,07	3,88	294	9,68	0,72	0,60	42,3	0,32	68,3
A10	30,7	133	0,42	0,18	0,19	0,23	0,06	2,92	112	20,9	0,33	0,24	95,2	0,16	58,1
A11	35,0	224	0,33	0,37	0,75	0,40	0,09	3,20	163	25,6	0,44	0,94	62,1	0,21	63,1
A12	33,6	133	0,32	0,21	0,52	0,18	0,10	2,98	181	27,8	0,26	0,51	86,5	0,23	59,9
A13	30,9	113	0,27	0,31	0,29	1,08	0,05	3,88	74,3	10,8	0,73	0,33	36,8	0,27	64,4
A14	46,1	339	3,00	0,23	0,38	0,30	0,06	3,71	130	37,2	1,45	8,49	291	0,45	80,6
A15	30,1	343	0,58	0,35	0,21	0,60	0,07	3,98	125	16,4	0,73	0,35	84,4	0,42	91,4
A16	16,7	277	0,45	0,29	0,18	0,21	0,08	3,37	176	19,8	0,25	0,59	129	0,27	65,3
A17	213	484	1,17	0,15	0,59	0,31	0,06	5,44	206	35,2	1,89	1,00	292	1,61	99,6
A18	31,3	261	0,37	0,28	0,35	0,32	0,05	3,40	271	20,4	0,29	1,77	80,1	0,18	51,9
A19	21,1	343	0,39	0,21	0,19	0,30	0,07	3,65	193	7,21	0,45	0,32	40,1	0,32	58,3
A20	14,5	179	0,33	0,32	0,45	0,55	0,09	3,86	144	25,9	0,43	0,66	48,9	0,19	43,0
A21	59,6	288	1,02	0,19	0,33	0,49	0,05	4,41	70,2	13,1	0,32	0,57	67,7	0,37	73,1
Μέση τιμή	35,9	220	0,65	0,29	0,35	0,44	0,06	3,82	171	19,3	0,61	0,64	98,7	0,43	67,0
Τυπική απόκλιση	43,8	115	0,59	0,10	0,20	0,28	0,02	0,78	64,8	8,91	0,50	0,36	69,8	0,32	17,0
Ελάχιστη τιμή	3,24	58,3	0,27	0,15	0,06	0,18	0,04	2,32	61,5	7,21	0,06	0,24	36,8	0,16	42,1
Μέγιστη τιμή	213	484	3,00	0,56	0,78	1,23	0,10	5,58	294	37,2	1,89	8,49	292	1,61	99,6
Διάμεσος τιμή	30,1	179	0,49	0,28	0,30	0,32	0,06	3,75	175	16,4	0,45	0,63	80,1	0,36	64,4
20th Percentile*	12,4	117	0,33	0,20	0,18	0,22	0,05	3,24	117	11,4	0,25	0,38	51,9	0,20	52,8
80th Percentile*	41,6	341	0,84	0,36	0,56	0,58	0,08	4,32	232	27,0	0,90	1,05	124	0,58	87,1

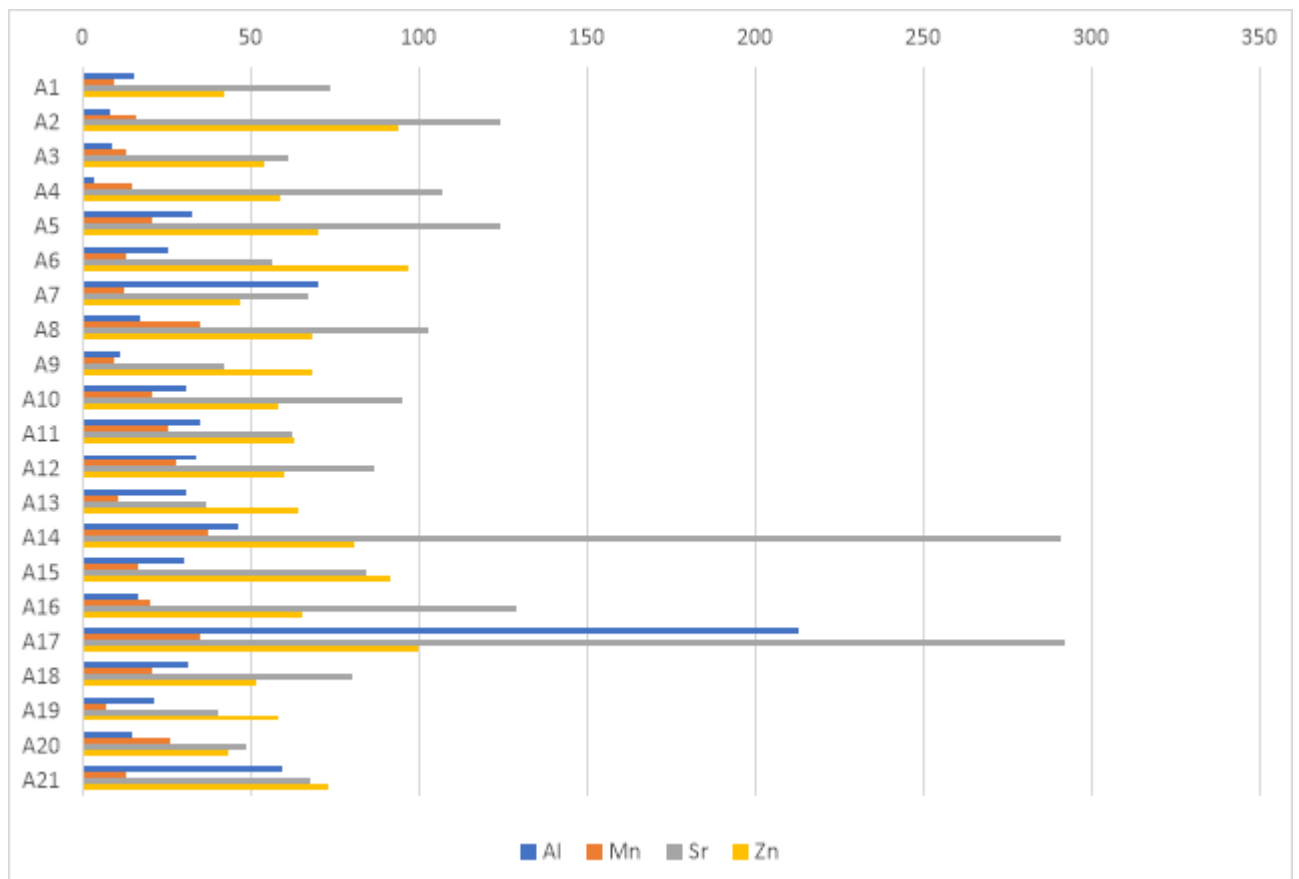
*Ποσοστημοριακή τιμή

Οι υψηλές συγκεντρώσεις σε As επιβεβαιώνονται κα από την έρευνα του Torres και της ερευνητικής του ομάδας¹⁵², οι οποίοι παρατήρησαν σε ανάλογη έρευνα στις Αζόρες ιδιαίτερα υψηλές τιμές συγκέντρωσης As στα σαλάχια τύπου *Raja clavata*. Επίσης η έρευνα του Pentreath¹⁵³ έδειξε ότι τα βράγχια αποτελούν ένα μέρος του σώματος όπου παρουσιάζονται αυξημένες τιμές για τον Fe, τον Zn και το Mn, καθώς και χαμηλότερες συγκεντρώσεις Co. Σύμφωνα με την έρευνα του Türkmen και των συνεργατών του¹⁵⁴, οι οποίοι εξέτασαν έξι είδη σαλαχιών στον κόλπο της Αλεξανδρέττας στην Τουρκία, ως προς τις συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων στον μυϊκό τους ιστό, το συκώτι και τα βράγγια τους, τα βράγχια αποτελούν πύλη εισόδου για τα ιχνοστοιχεία, τα οποία στη συνέχεια μπορούν να συσσωρευτούν σταδιακά σε διάφορα μέρη του σώματος των σαλαχιών. Στη μελέτη του Türkmen και των συνεργατών του¹⁵⁴ και όσον αφορά τις συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων στα βράγχια, εντοπίστηκαν υψηλές τιμές συγκεντρώσεων Fe, Zn, Mn και χαμηλές τιμές Co και Ni, όπως και στην παρούσα μελέτη.

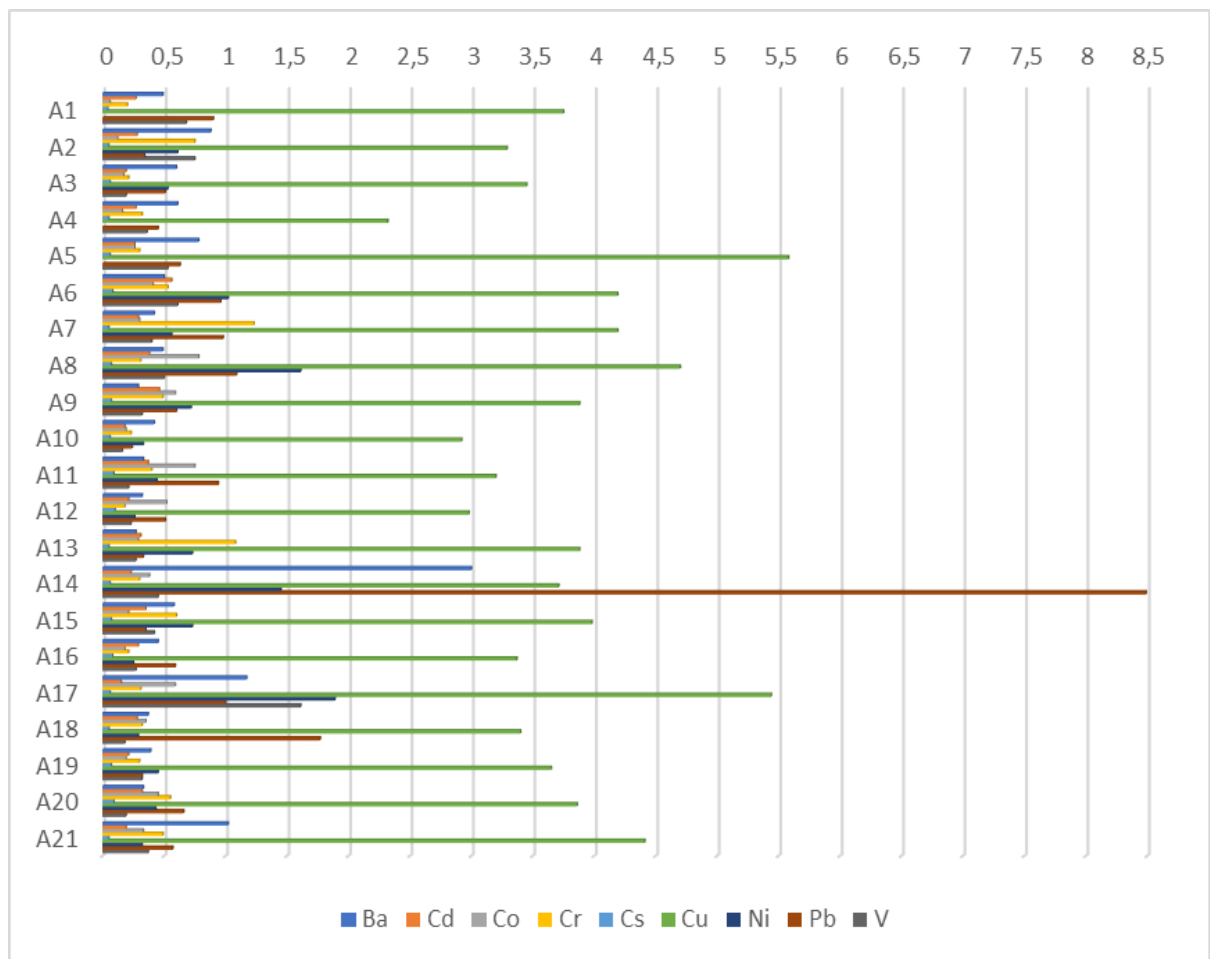
Στην έρευνα του Rudneva και των συνεργατών του¹⁵⁵ στη Μαύρη Θάλασσα, διαπιστώθηκε διακύμανση στις συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων η οποία, σύμφωνα με τους ερευνητές μπορεί να οφείλεται σε αβιοτικούς παράγοντες, όπως η κατά τόπους χημική σύσταση του νερού και των ιζημάτων, σε βιοτικούς παράγοντες όπως το μέγεθος, το φύλο και οι τροφικές συνήθειες του σαλαχιού αλλά και στον ανθρώπινο παράγοντα όπως η ρύπανση της περιοχής. Ως εκ τούτου, η έρευνα του Rudneva και των συνεργατών του¹⁵⁵ δικαιολογεί τις διαφοροποιήσεις των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων στα βράγχια, οι οποίες παρουσιάζονται στην παρούσα έρευνα.



Σχήμα 2: Κατανομή συγκεντρώσεων As και Fe στα βράγγια των σαλαχιών



Σχήμα 3: Κατανομή συγκεντρώσεων Al, Mn, Sr και Zn στα βράγγια των σαλαχιών



Σχήμα 4 : Κατανομή συγκεντρώσεων Ba, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ni, Pb και V στα βράγχια των σαλαχιών

9.2. Μυϊκός ιστός

Ο Πίνακας 6 παρουσιάζει τα αποτελέσματα του προσδιορισμού ιχνοστοιχείων στον μυϊκό ιστό των σαλαχιών που εξετάστηκαν. Οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται μεταξύ 11,4 και 118 $\mu\text{g/g}$ για το Al, μεταξύ 270 και 3009 $\mu\text{g/g}$ για το As, μεταξύ 0,08 και 1,16 $\mu\text{g/g}$ για το Ba, μεταξύ 0,01 και 0,66 $\mu\text{g/g}$ για το Cd, μεταξύ 0,02 και 0,26 $\mu\text{g/g}$ για το Co, μεταξύ 0,16 και 1,46 $\mu\text{g/g}$ για το Cr, μεταξύ 0,04 και 0,16 $\mu\text{g/g}$ για το Cs, μεταξύ 0,72 και 9,07 $\mu\text{g/g}$ για τον Cu, μεταξύ 21,0 και 73,5 $\mu\text{g/g}$ για τον Fe, μεταξύ 1,30 και 8,84 $\mu\text{g/g}$ για το Mn, μεταξύ 0,06 και 1,97 $\mu\text{g/g}$ για το Ni, μεταξύ 0,01 και 2,17 $\mu\text{g/g}$ για τον Pb, μεταξύ 6,99 και 69,5 $\mu\text{g/g}$ για το Sr, μεταξύ 0,02 και 0,32 $\mu\text{g/g}$ για το V και μεταξύ 32,6 και 90,1 $\mu\text{g/g}$ για τον Zn.

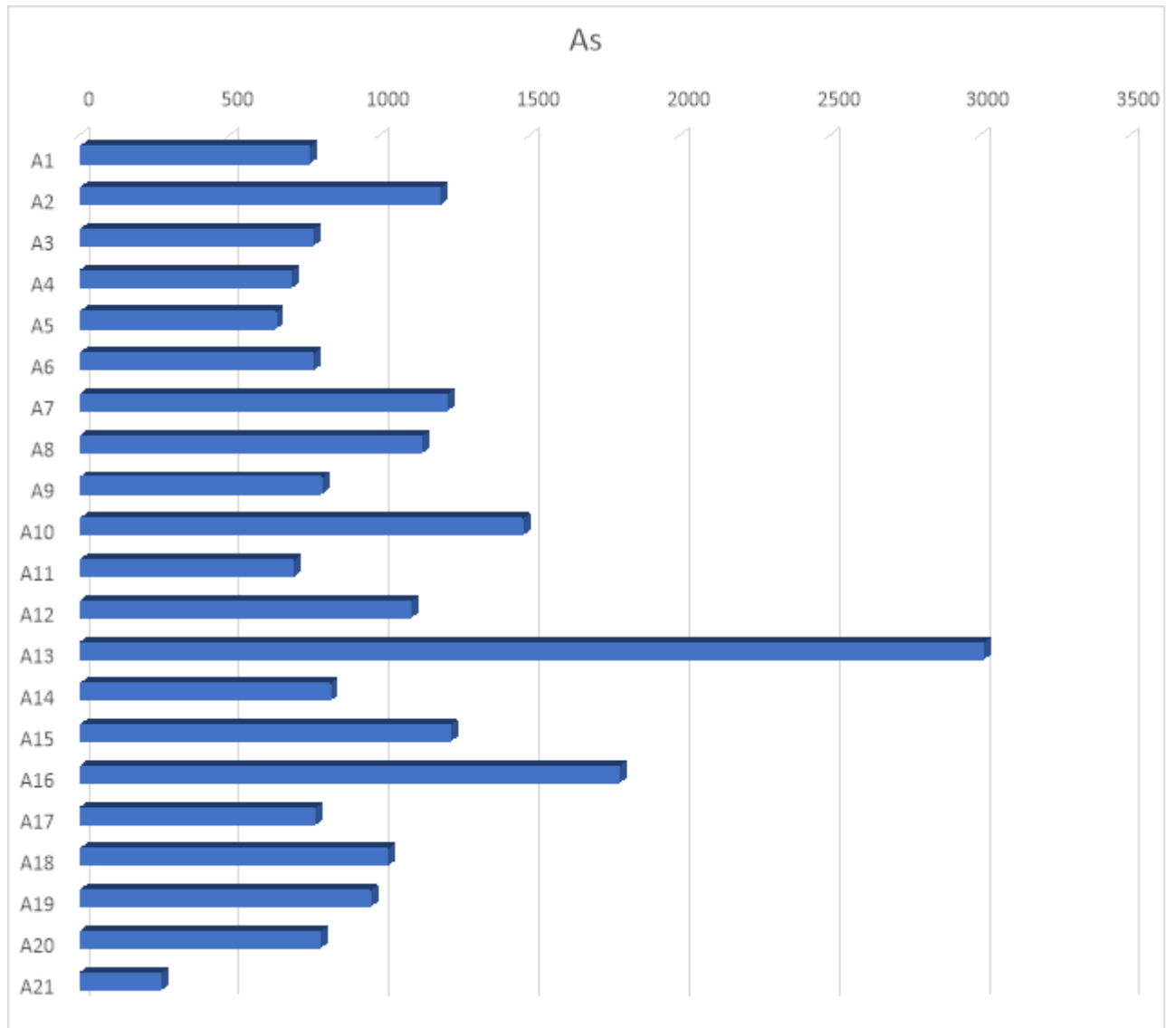
Πίνακας 6: Συγκεντρώσεις των μελετούμενων ιχνοστοιχείων στον μυικό ιστό (μg/g)

	Al	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sr	V	Zn
A1	13,6	763	0,67	0,10	0,05	0,24	0,08	1,61	65,9	1,79	0,19	0,77	15,3	0,29	48,1
A2	14,4	1197	0,29	0,10	0,03	0,20	0,08	1,56	46,6	1,64	<LOD	1,26	15,9	0,23	46,5
A3	11,7	774	0,17	0,02	0,04	0,20	0,05	0,72	57,8	1,30	<LOD	<LOD	17,6	0,05	41,8
A4	12,3	704	0,43	0,08	0,04	0,16	0,06	1,00	31,6	2,75	<LOD	0,28	18,3	0,05	61,9
A5	28,8	651	1,07	0,03	0,04	0,41	0,04	1,69	28,4	3,25	0,29	2,17	29,6	0,18	62,0
A6	73,7	776	0,15	0,31	0,10	0,21	0,07	2,38	50,2	2,65	0,14	0,24	20,9	0,07	58,5
A7	21,1	1219	0,20	0,06	0,09	1,46	0,06	1,45	44,5	1,88	0,73	0,44	9,81	0,10	32,6
A8	11,5	1138	0,39	0,36	0,19	0,36	0,05	6,80	59,5	4,45	0,72	0,49	20,6	0,16	70,4
A9	12,9	803	0,19	0,37	0,15	0,23	0,07	9,07	44,5	2,67	0,42	0,55	11,5	0,07	83,8
A10	11,4	1473	0,46	0,08	0,09	0,75	0,08	1,53	40,5	2,13	1,97	0,31	7,23	0,05	69,8
A11	27,5	710	0,14	0,12	0,14	0,49	0,09	1,59	37,2	3,09	0,33	1,36	9,45	0,08	55,4
A12	36,1	1101	0,11	0,25	0,20	0,25	0,16	3,51	64,1	2,38	0,29	0,30	13,8	0,32	71,5
A13	34,1	3009	0,10	0,03	0,06	0,23	0,12	1,04	21,0	1,32	0,14	0,18	9,54	0,08	55,1
A14	29,3	832	1,16	0,01	0,05	0,53	0,06	1,87	45,0	8,84	0,21	0,88	69,5	0,16	43,7
A15	23,2	1231	0,12	0,07	0,07	0,33	0,07	2,11	37,5	1,89	0,42	0,37	10,2	0,12	36,0
A16	43,7	1793	0,08	0,03	0,02	0,18	0,13	1,48	26,4	1,38	0,27	1,20	6,99	0,02	39,6
A17	118	783	0,10	0,08	0,12	0,37	0,04	2,55	73,5	2,60	0,21	0,33	9,93	0,25	70,8
A18	46,5	1023	0,43	0,09	0,10	0,54	0,06	1,71	30,6	1,90	0,36	1,39	12,2	0,19	38,9
A19	95,7	965	0,32	0,66	0,11	0,33	0,07	3,85	70,7	3,91	0,33	0,32	13,1	0,11	90,1
A20	43,7	798	0,20	0,47	0,18	0,54	0,07	3,26	30,2	2,99	0,27	0,27	28,1	0,03	88,6
A21	38,4	270	0,36	0,45	0,26	0,27	0,04	4,60	51,7	3,15	0,40	0,15	61,3	0,20	74,7
Μέση τιμή	35,6	1048	0,34	0,18	0,10	0,39	0,07	2,64	45,5	2,76	0,37	0,63	19,5	0,13	59,0
Τυπική απόκλιση	28,6	554	0,30	0,18	0,06	0,29	0,03	2,05	15,2	1,63	0,41	0,55	16,4	0,09	17,4
Ελάχιστη τιμή	11,4	270	0,08	0,01	0,02	0,16	0,04	0,72	21,0	1,30	0,06	0,01	6,99	0,02	32,6
Μέγιστη τιμή	118	3009	1,16	0,66	0,26	1,46	0,16	9,07	73,5	8,84	1,97	2,17	69,5	0,32	90,1
Διάμεσος τιμή	28,8	832	0,20	0,09	0,09	0,33	0,07	1,71	44,5	2,60	0,29	0,37	13,8	0,11	58,5
20th Percentile*	12,5	731	0,11	0,03	0,04	0,20	0,05	1,46	30,3	1,70	0,14	0,25	9,65	0,05	40,4
80th Percentile*	45,3	1226	0,45	0,36	0,17	0,53	0,09	3,71	62,2	3,21	0,42	1,24	25,2	0,22	73,4

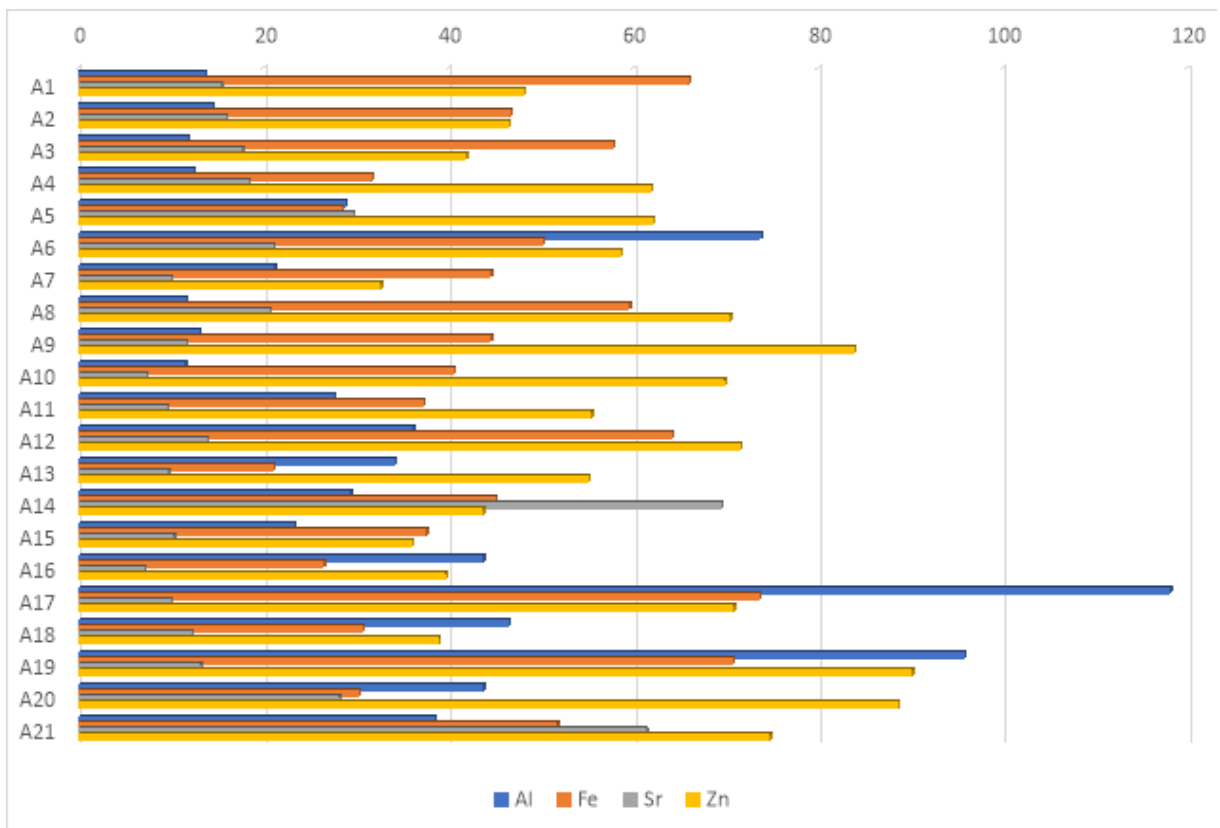
*Ποσοστημοριακή τιμή

Ο Pentreath στη μελέτη του¹⁵³ εξέτασε τις συγκεντρώσεις των Fe, Zn, Mn και Co σε διάφορα σημεία του σώματος των σαλαχιών *Raja clavata* και της Ευρωπαϊκής χωματίδας και ως προς τα ιχνοστοιχεία που εξέτασε βρήκε στοιχεία που συμπίπτουν με τα στοιχεία της παρούσας έρευνας. Τα στοιχεία Zn, Fe αλλά και το Mn ανιχνεύτηκαν κατά αύξουσα σειρά σε αυξημένες συγκεντρώσεις στους μυϊκούς ιστούς των *Raja clavata*, ενώ το Co δεν παρουσίαζε σημαντικές συγκεντρώσεις στους μυϊκούς ιστούς του *Raja clavata*. Επιπλέον, στη μελέτη του Türkmen και των συνεργατών του¹⁵⁴ σημειώθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις Fe και Zn, με τις τιμές που σχετίζονται με τον Fe να ξεπερνούν τις αντίστοιχες του Zn, κάτι που δεν ισχύει στην παρούσα μελέτη. Ωστόσο οι τιμές των συγκεντρώσεων των Co και Ni, ήταν ιδιαίτερα χαμηλές, όπως και στην παρούσα εργασία.

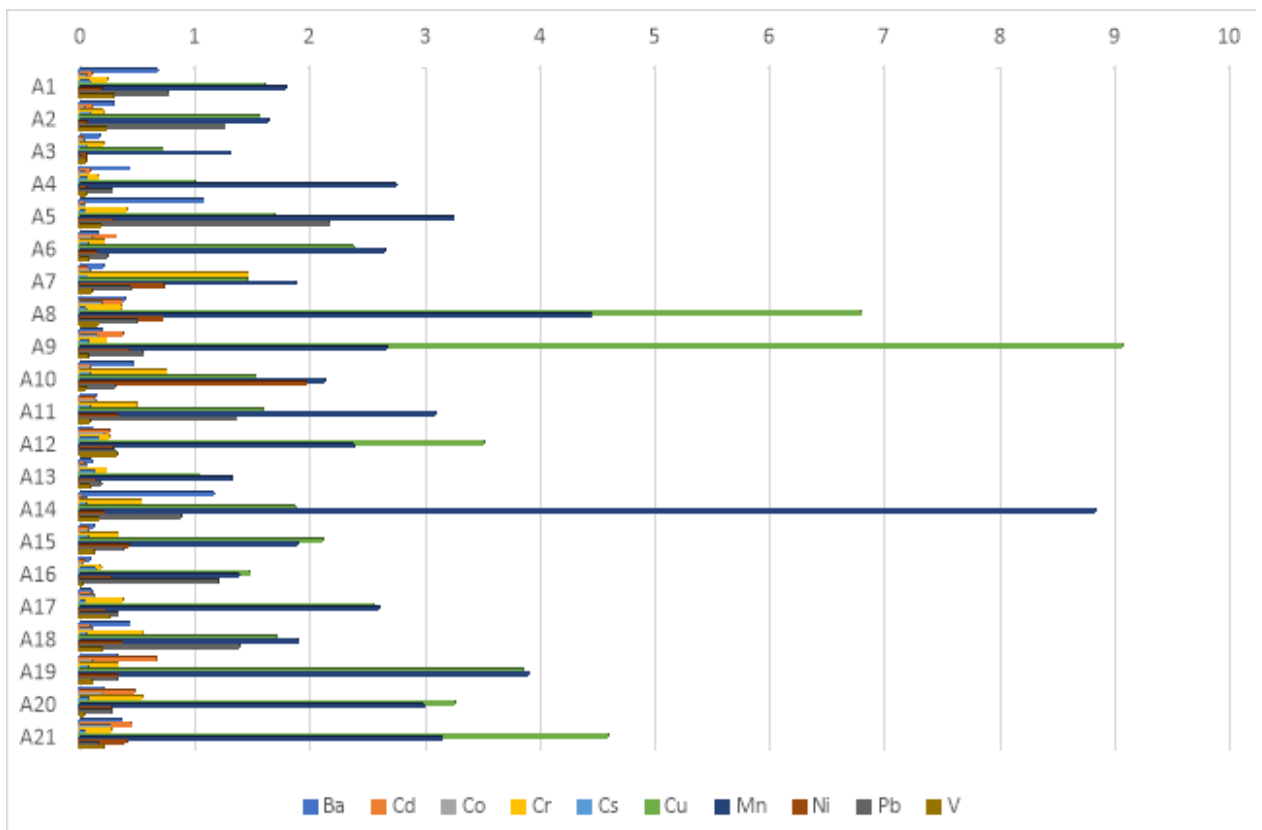
Οι διαφοροποιήσεις των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων στον μυϊκό ιστό οφείλονται, όπως και στην περίπτωση των βραγχίων, σε πιθανούς αβιοτικούς παράγοντες, όπως η κατά τόπους χημική σύσταση του νερού και των ιζημάτων, σε βιοτικούς παράγοντες όπως το μέγεθος, το φύλο και οι τροφικές συνήθειες του σαλαχιού αλλά και στον ανθρώπινο παράγοντα όπως η ρύπανση της περιοχής¹⁵⁵.



Σχήμα 5: Κατανομή συγκεντρώσεων As στον μυϊκό ιστό των σαλαχιών



Σχήμα 6: Κατανομή συγκεντρώσεων Al, Fe, Sr και Zn στον μυϊκό ιστό των σαλαχιών



Σχήμα 7: Κατανομή συγκεντρώσεων Ba, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Mn, Ni, Pb και V στον μυϊκό ιστό των σαλαχιών

9.3.Γονάδες

Ο Πίνακας 7 παρουσιάζει τα αποτελέσματα του προσδιορισμού ιχνοστοιχείων στις γονάδες των σαλαχιών των 21 ατόμων που μελετήθηκαν. Οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται μεταξύ 7,70 και 76,9 µg/g για το Al, μεταξύ 62,5 και 1035 µg/g για το As, μεταξύ 0,05 και 0,89 µg/g για το Ba, μεταξύ 0,04 και 1,07 µg/g για το Cd, μεταξύ 0,05 και 0,51 µg/g για το Co, μεταξύ 0,08 και 12,9 µg/g για το Cr, μεταξύ 0,01 και 0,10 µg/g για το Cs, μεταξύ 2,33 και 10,7 µg/g για τον Cu, μεταξύ 42,4 και 267 µg/g για τον Fe, μεταξύ 2,57 και 10,2 µg/g για το Mn, μεταξύ 0,06 και 1,81 µg/g για το Ni, μεταξύ 0,08 και 2,14 µg/g για τον Pb, μεταξύ 4,27 και 40,5 µg/g για το Sr, μεταξύ 0,04 και 1,76 µg/g για το V και μεταξύ 59,6 και 170 µg/g για τον Zn.

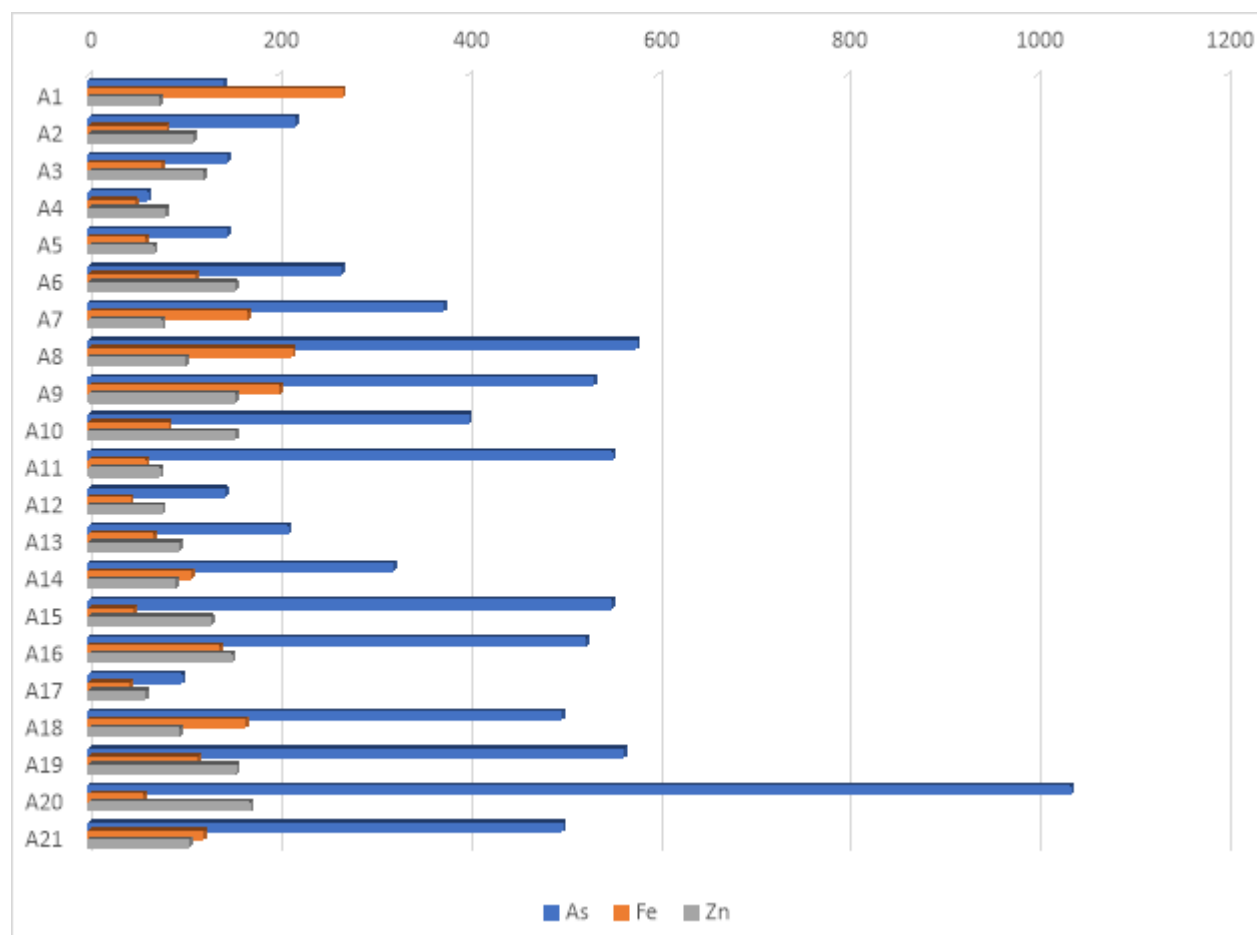
Πίνακας 7: Συγκεντρώσεις των μελετούμενων ιχνοστοιχείων στις γονάδες (μg / g)

	Al	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sr	V	Zn
A1	17,2	142	0,44	0,11	0,05	0,29	0,05	3,29	267	4,57	<LOD	0,56	9,18	1,76	74,6
A2	22,6	218	0,09	0,07	0,05	0,12	0,05	4,09	81,2	2,60	<LOD	0,18	8,85	0,16	110
A3	12,4	145	0,12	0,09	0,18	0,16	0,07	4,34	75,9	4,32	0,26	0,08	22,7	0,24	121
A4	7,70	62,5	0,17	0,06	0,18	0,08	0,06	2,33	47,9	3,54	0,38	0,18	11,5	0,11	81,0
A5	21,6	145	0,62	0,04	0,14	0,11	0,07	3,73	59,9	3,24	0,37	0,39	15,8	0,06	68,5
A6	15,3	266	0,18	0,40	0,22	0,29	0,08	6,42	112	4,67	0,27	0,47	19,2	0,42	154
A7	15,8	373	0,17	0,22	0,22	0,50	0,06	3,73	167	3,48	0,26	0,18	13,6	0,15	77,2
A8	15,0	577	0,23	0,86	0,44	0,47	0,08	10,7	214	10,2	1,10	0,25	40,5	0,20	102
A9	16,2	531	0,11	0,41	0,32	0,15	0,08	5,93	201	4,46	0,37	0,25	13,5	0,10	154
A10	13,7	400	0,12	0,15	0,16	0,11	0,08	4,33	83,3	4,28	0,19	0,20	10,1	0,08	154
A11	17,8	552	0,26	0,11	0,28	0,33	0,06	4,32	60,0	8,79	0,21	1,76	5,22	0,05	75,2
A12	31,2	143	0,12	0,07	0,11	0,18	0,03	3,26	43,3	8,05	0,22	0,24	4,27	0,04	77,0
A13	32,4	210	0,14	0,19	0,28	0,15	0,10	4,34	67,4	4,62	0,20	0,33	16,8	0,14	94,8
A14	39,8	320	0,74	0,37	0,23	12,9	0,06	8,58	107	7,94	0,40	1,34	11,6	0,22	90,6
A15	41,5	551	0,05	0,42	0,15	0,22	0,06	5,23	46,20	4,03	0,34	0,15	12,8	0,16	128
A16	36,0	524	0,05	0,72	0,30	0,12	0,10	7,94	138	4,69	0,23	0,32	13,5	0,19	151
A17	58,2	98,2	0,11	0,10	0,11	0,21	0,01	6,21	42,4	2,57	0,16	0,49	7,55	0,15	59,6
A18	32,0	498	0,30	0,74	0,51	0,95	0,08	6,81	164	3,76	0,91	2,14	30,3	0,42	95,4
A19	56,6	564	0,15	1,07	0,18	0,14	0,07	5,62	114	4,43	0,33	0,26	13,5	0,11	155
A20	71,6	1035	0,89	0,53	0,34	0,26	0,08	6,17	57,8	4,55	0,30	0,19	17,9	0,05	170
A21	76,9	499	0,22	0,36	0,30	4,34	0,06	7,10	121	3,63	1,81	0,21	35,7	0,19	105
Μέση τιμή	31,0	373	0,25	0,34	0,23	1,05	0,07	5,45	108	4,88	0,40	0,48	15,9	0,24	109
Τυπική απόκλιση	20,0	235	0,23	0,30	0,12	2,86	0,02	2,03	63,2	2,06	0,41	0,56	9,44	0,36	34,7
Ελάχιστη τιμή	7,70	62,5	0,05	0,04	0,05	0,08	0,01	2,33	42,4	2,57	0,06	0,08	4,27	0,04	59,6
Μέγιστη τιμή	76,9	1035	0,89	1,07	0,51	12,9	0,10	10,7	267	10,2	1,81	2,14	40,5	1,76	170
Διάμεσος τιμή	22,6	373	0,17	0,22	0,22	0,21	0,07	5,23	83,3	4,43	0,27	0,25	13,5	0,15	102
20th Percentile*	15,1	143	0,11	0,08	0,12	0,12	0,05	3,73	51,9	3,50	0,20	0,18	8,98	0,07	75,9
80th Percentile*	50,5	551	0,39	0,64	0,31	0,49	0,08	6,98	165	6,64	0,39	0,53	21,3	0,23	154

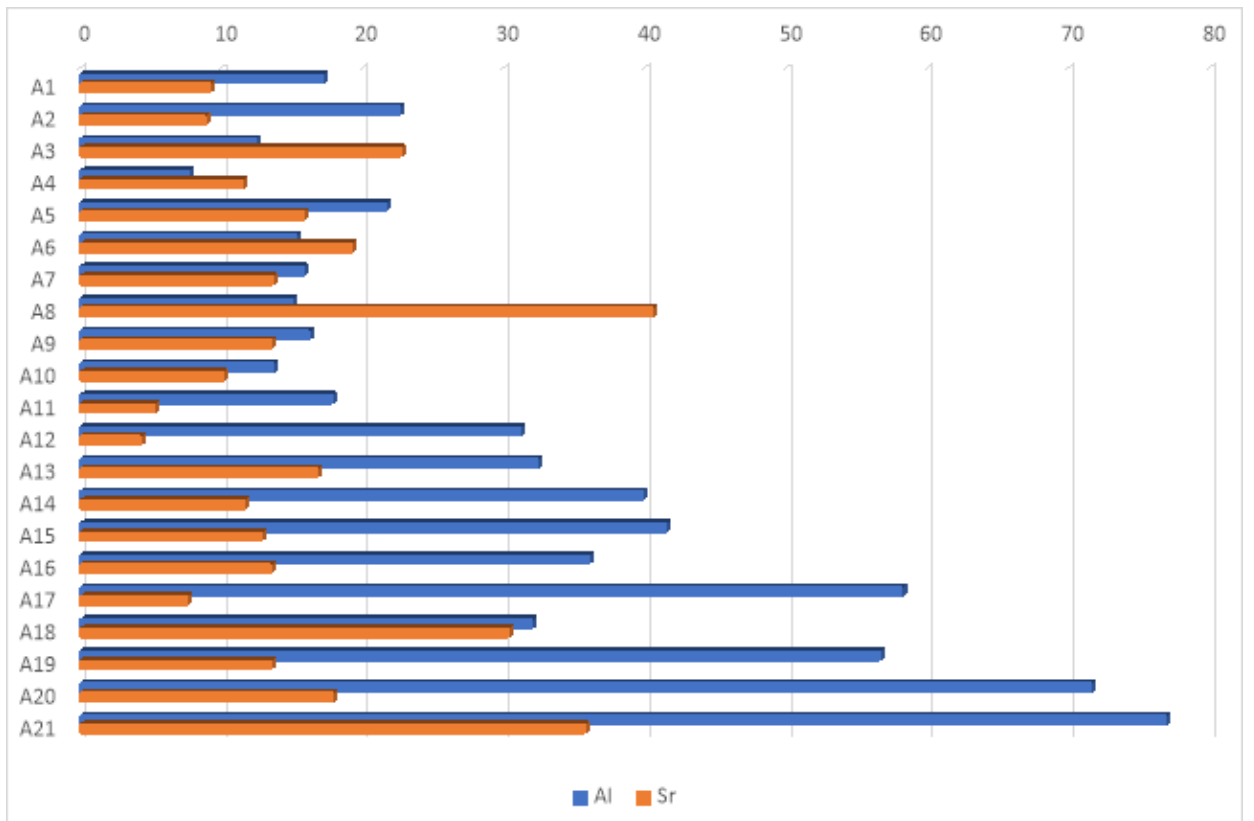
*Ποσοστημοριακή τιμή

Στη μελέτη του Pentreath¹⁵³ και όσον αφορά τις συγκεντρώσεις των Fe, Zn, Mn και Co στις γονάδες των σαλαχιών *Raja clavata* βρέθηκαν, όπως και στην παρούσα εργασία, αυξημένες τιμές συγκεντρώσεων Fe, Zn, Mn και χαμηλότερες τιμές συγκέντρωσης Co. Η μόνη διαφορά με τη μελέτη της παρούσας εργασίας είναι ότι ο Pentreath εντόπισε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Fe σε σύγκριση με τις τιμές συγκέντρωσης Zn.

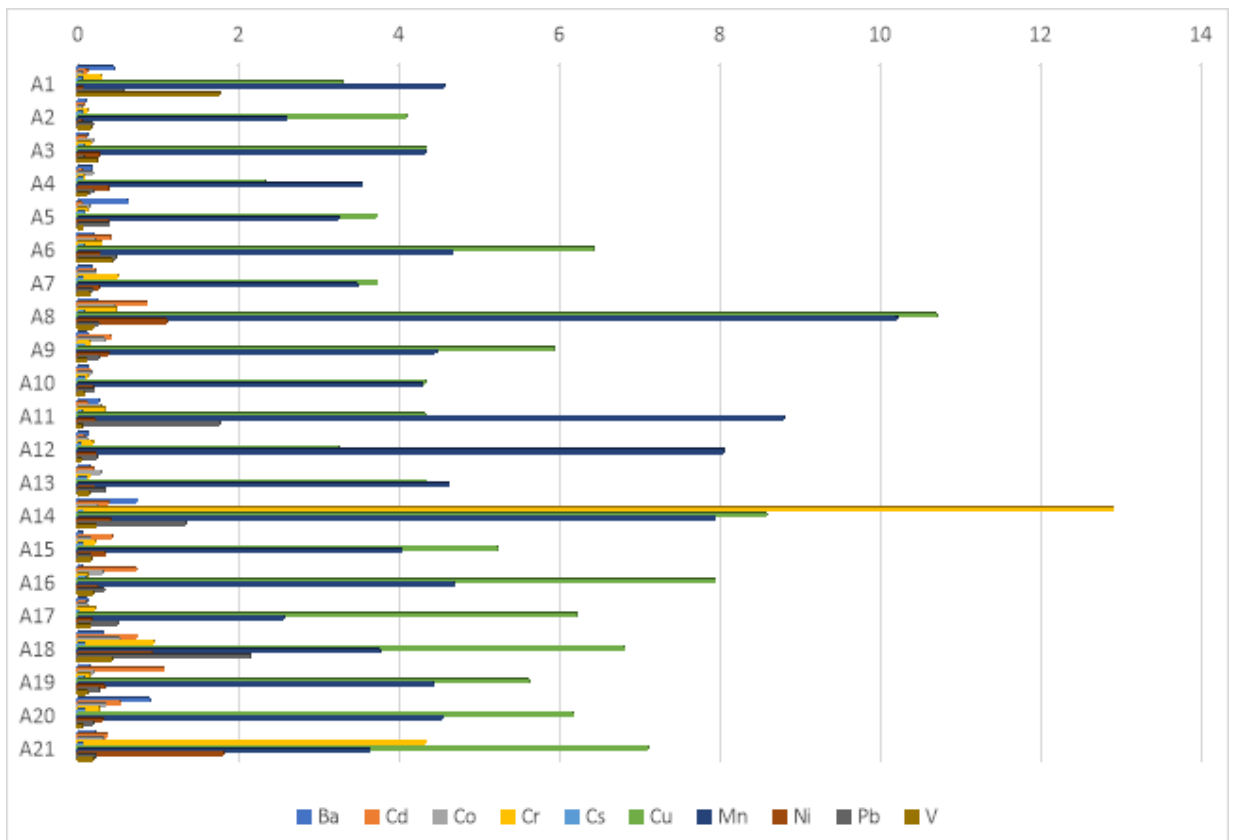
Οι διαφοροποιήσεις των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων στις γονάδες, όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις των βραγχίων και των μυϊκών ιστών, ενδεχομένως να οφείλονται σε πιθανούς αβιοτικούς παράγοντες, όπως η κατά τόπους χημική σύσταση του νερού και των ιζημάτων, σε βιοτικούς παράγοντες όπως το μέγεθος, το φύλλο και οι διατροφικές συνήθειες του σαλαχιού αλλά και στον ανθρώπινο παράγοντα όπως η ρύπανση της περιοχής¹⁵⁵.



Σχήμα 8: Κατανομή συγκεντρώσεων As, Fe και Zn στις γονάδες των σαλαχιών



Σχήμα 9: Κατανομή συγκεντρώσεων Al και Sr στις γονάδες των σαλαχιών



Σχήμα 10: Κατανομή συγκεντρώσεων Ba, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Mn, Ni, Pb και V στις γονάδες των σαλαχιών

9.4. Ήπαρ

Ο Πίνακας 8 παρουσιάζει τις συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στο ήπαρ των σαλαχιών για τα 21 άτομα που μελετήθηκαν. Οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται μεταξύ 4,71 και 81,1 $\mu\text{g} / \text{g}$ για το Al, μεταξύ 52,3 και 2472 $\mu\text{g} / \text{g}$ για το As, μεταξύ 0,04 και 0,35 $\mu\text{g} / \text{g}$ για το Ba, μεταξύ 0,66 και 3,09 $\mu\text{g} / \text{g}$ για το Cd, μεταξύ 0,15 και 1,56 $\mu\text{g} / \text{g}$ για το Co, μεταξύ 0,07 και 0,55 $\mu\text{g} / \text{g}$ για το Cr, μεταξύ 0,01 και 0,05 $\mu\text{g} / \text{g}$ για το Cs, μεταξύ 5,19 και 91,8 $\mu\text{g} / \text{g}$ για τον Cu, μεταξύ 35,9 και 1512 $\mu\text{g} / \text{g}$ για τον Fe, μεταξύ 2,13 και 19,7 $\mu\text{g} / \text{g}$ για το Mn, μεταξύ 0,06 και 2,00 $\mu\text{g} / \text{g}$ για το Ni, μεταξύ 0,01 και 0,98 $\mu\text{g} / \text{g}$ για τον Pb, μεταξύ 1,99 και 14,6 $\mu\text{g} / \text{g}$ για το Sr, μεταξύ 0,08 και 7,40 $\mu\text{g} / \text{g}$ για το V και μεταξύ 3,38 και 156 $\mu\text{g} / \text{g}$ για τον Zn.

Πίνακας 8: Συγκεντρώσεις των μελετούμενων ιχνοστοιχείων στο ήπαρ (μg / g)

	Al	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sr	V	Zn
A1	32,7	113	0,19	1,63	0,22	0,17	0,03	15,7	591	4,03	0,24	0,30	3,84	0,31	41,1
A2	5,57	228	0,21	2,76	0,48	0,24	0,05	32,0	1029	6,43	0,29	0,31	8,75	0,88	95,8
A3	16,7	62,0	0,07	0,69	0,21	0,13	0,01	10,6	200	3,19	<LOD	<LOD	3,18	0,25	27,0
A4	4,71	53,1	0,10	1,40	0,22	0,31	0,02	11,2	455	3,41	0,23	0,14	1,99	0,84	37,0
A5	43,9	52,3	0,07	0,66	0,27	0,10	0,01	7,82	531	2,88	0,17	0,15	3,92	0,18	12,0
A6	49,7	94,2	0,07	1,38	0,27	0,10	0,01	6,42	478	3,02	0,22	0,35	5,16	0,27	3,38
A7	12,0	196	0,35	1,39	0,44	0,32	0,03	8,17	795	4,25	0,36	0,92	6,33	0,58	94,9
A8	25,8	160	0,07	0,73	0,36	0,15	0,01	26,8	337	4,28	0,19	0,42	5,18	0,52	45,0
A9	29,6	113	0,04	1,18	0,42	0,11	0,02	6,61	416	3,30	0,33	0,18	3,32	0,30	15,9
A10	16,0	129	0,06	0,98	0,37	0,15	0,02	5,46	432	3,74	0,28	0,25	3,61	0,28	21,5
A11	36,0	2472	0,09	1,34	0,83	0,21	0,04	11,9	35,9	6,40	0,21	0,98	4,79	0,24	103
A12	33,0	794	0,11	1,68	0,45	0,24	0,02	16,8	79,4	4,03	0,27	0,32	3,50	0,27	63,1
A13	41,2	145	0,07	1,50	0,42	0,15	0,03	14,8	821	3,31	0,32	0,24	4,83	0,55	32,3
A14	42,8	603	0,14	3,09	1,11	0,55	0,05	58,5	716	15,4	1,54	0,43	9,68	1,62	132
A15	81,1	245	0,12	2,09	0,25	0,31	0,02	10,6	998	4,60	0,29	0,33	11,7	0,40	37,4
A16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A17	67,8	518	0,11	2,68	1,56	0,22	0,05	91,8	1512	19,7	2,00	0,43	14,6	7,40	156
A18	58,7	224	0,07	1,73	0,72	0,20	0,03	19,1	515	5,28	0,37	0,65	10,8	0,22	70,8
A19	10,3	146	0,07	0,73	0,15	0,12	0,01	7,03	506	2,13	0,20	0,17	3,25	0,25	3,99
A20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A21	48,8	246	0,06	0,77	0,24	0,07	0,02	5,19	136	2,43	0,41	0,09	6,17	0,08	10,1
Μέση τιμή	34,5	347	0,11	1,49	0,47	0,20	0,03	19,2	557	5,36	0,42	0,35	6,03	0,81	52,7
Τυπική απόκλιση	21,2	551	0,07	0,73	0,36	0,11	0,01	21,6	364	4,51	0,49	0,26	3,45	1,63	44,6
Ελάχιστη τιμή	4,71	52,3	0,04	0,66	0,15	0,07	0,01	5,19	35,9	2,13	0,06	0,01	1,99	0,08	3,38
Μέγιστη τιμή	81,1	2472	0,35	3,09	1,56	0,55	0,05	91,8	1512	19,7	2,00	0,98	14,6	7,40	156
Διάμεσος τιμή	33,0	160	0,07	1,39	0,37	0,17	0,02	11,2	506	4,03	0,28	0,31	4,83	0,30	37,4
20th Percentile*	12,0	94,2	0,07	0,73	0,22	0,11	0,01	6,61	200	3,02	0,20	0,15	3,32	0,24	12,0
80th Percentile*	49,7	518	0,14	2,09	0,72	0,31	0,04	26,8	821	6,40	0,37	0,43	9,68	0,84	95,8

*Ποσοστημοριακή τιμή

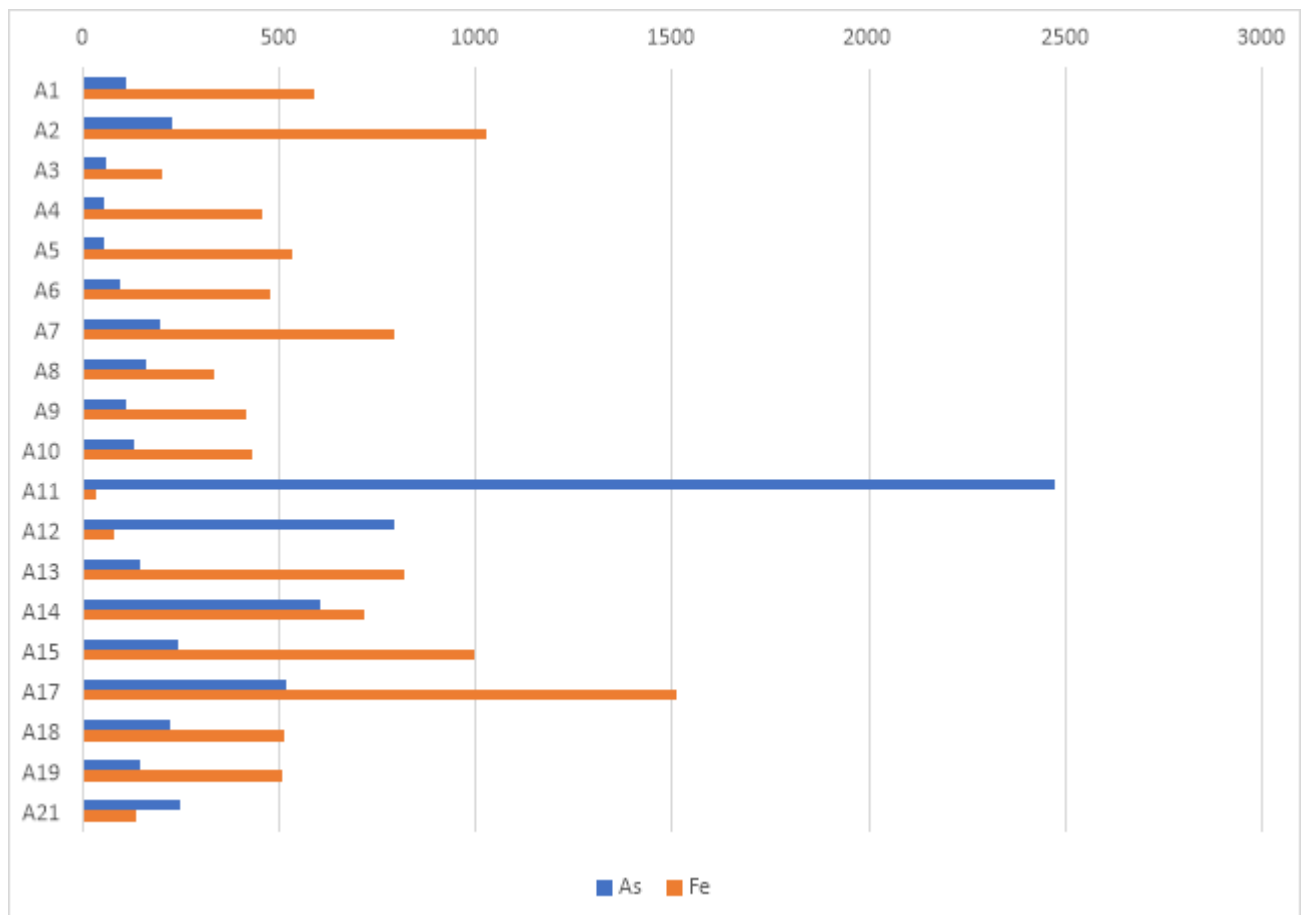
Στη μελέτη του Türkmen και των συνεργατών του¹⁵⁴ και όσον αφορά το ήπαρ των σαλαχιών, σε αυτό σημειώθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις Fe, Zn, μικρότερες τιμές Mn και Co και πολύ χαμηλές τιμές Ni. Τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας συμπίπτουν με τα παραπάνω στοιχεία, εκτός από την τιμή του Co, η οποία στην παρούσα έρευνα είχε αρκετά χαμηλότερες τιμές.

Επιπλέον, στη μελέτη του Ozyilmaz¹⁵⁶, που διεξήχθη στη Μαύρη Θάλασσα και τη Μεσόγειο, για την εξέταση των συγκεντρώσεων Cd, Pb, Cu, Fe, Zn και Cu στο ήπαρ των σαλαχιών *Raja clavata*, βρέθηκαν υψηλές τιμές Fe, Zn και Cu και χαμηλές τιμές Cd, Pb και Mn, στοιχεία που συμπίπτουν με τις τιμές της παρούσας έρευνας.

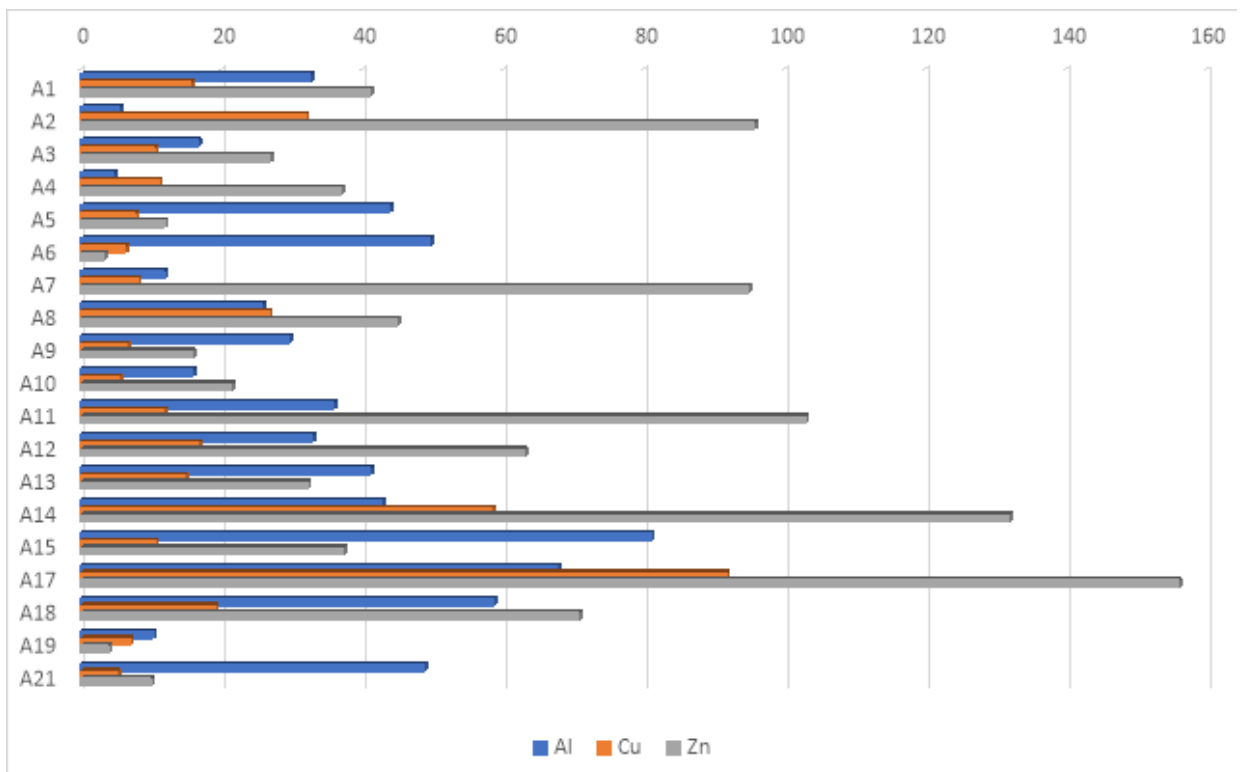
Επιπλέον, σε προγενέστερη έρευνα, οι Özyilmaz και Öksüz¹⁵⁷, εξέτασαν διάφορα είδη ψαριών της Μεσογείου, συμπεριλαμβανομένων των σαλαχιών, ως προς τις τιμές συγκέντρωσης των ιχνοστοιχείων Cd, Cr, Cu, Pb, Fe, Mn, Zn στο ήπαρ τους. Στην έρευνά τους, εντοπίστηκαν υψηλές τιμές Fe, Mn, Zn και χαμηλότερες τιμές Cd, Cr, Cu, Pb.

Σύμφωνα με τη μελέτη του Ozyilmaz¹⁵⁶, η περιοχή, το φύλο και η αλληλεπίδραση μεταξύ των σαλαχιών φαίνεται ότι έχουν πολύ ισχυρές και σημαντικές επιπτώσεις στις συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων στο ήπαρ των σαλαχιών. Σύμφωνα με τον ερευνητή, οι ιδιότητες του ήπατος είναι μεταβλητές σε πολλά είδη ψαριών, συμπεριλαμβανομένων και των σαλαχιών και οι αλλαγές σε αυτές εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες. Στη συγκεκριμένη μελέτη συμπεραίνεται ότι η περιοχή και το φύλο φαίνεται να επηρεάζουν ιδιαίτερα το ήπαρ ως προς τις συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων.

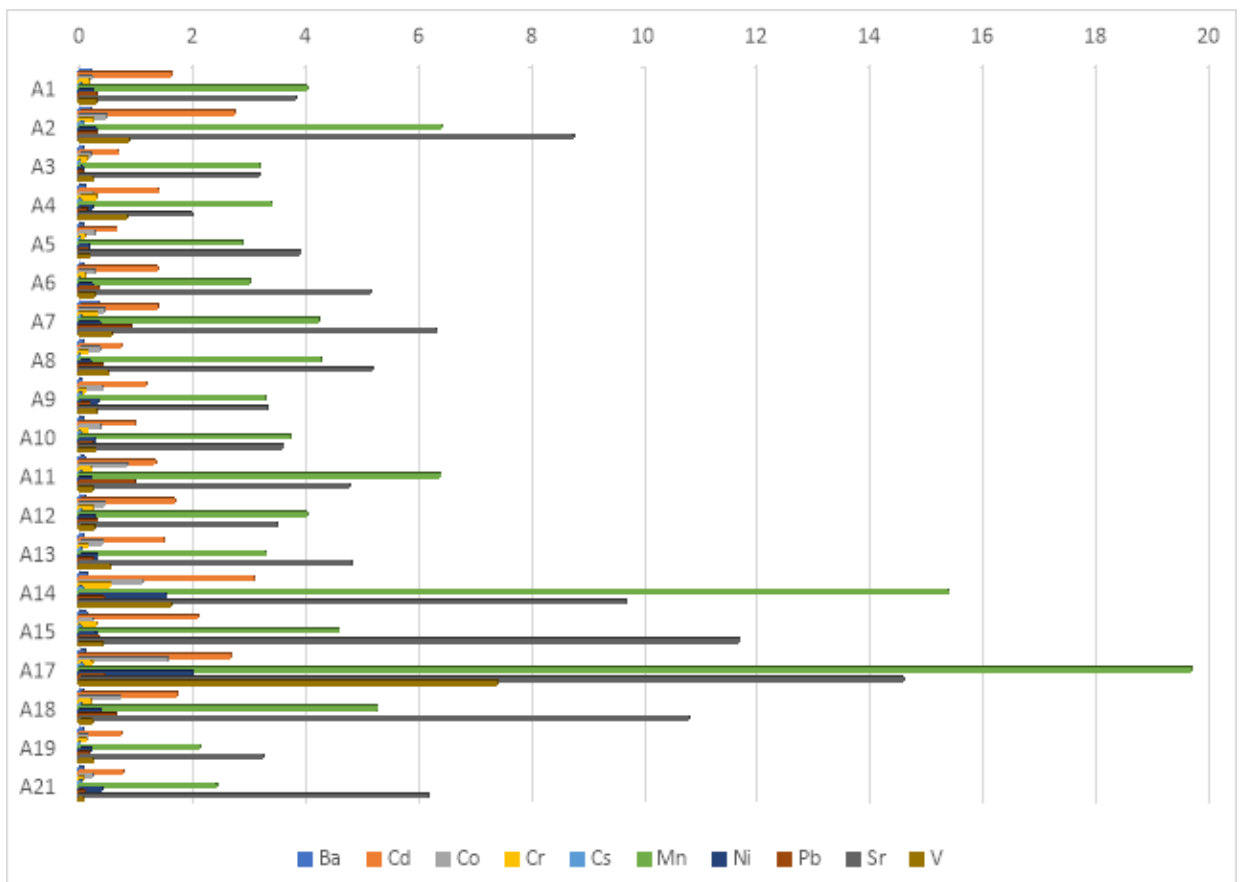
Ως εκ τούτου, η έρευνα του Ozyilmaz¹⁵⁶ δικαιολογεί τις διαφοροποιήσεις στις συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στο ήπαρ, που παρατηρούνται στην παρούσα έρευνα.



Σχήμα 11: Κατανομή συγκεντρώσεων As και Fe στο ήπαρ των σαλαχιών



Σχήμα 12: Κατανομή συγκεντρώσεων Al, Cu και Zn στο ήπαρ των σαλαχιών



Σχήμα 13: Κατανομή συγκεντρώσεων Ba, Cd, Co, Cr, Cs, Mn, Ni, Pb, Sr και V στο ήπαρ των σαλαχιών

9.5. Μελέτη ιχνοστοιχείων στα επιμέρους είδη των σαλαχιών που εξετάστηκαν

Πραγματοποιήθηκαν συγκρίσεις στα επίπεδα των μελετούμενων ιχνοστοιχείων μεταξύ των ειδών *R. clavata*, *R. polystigma* και *R. asterias*. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι στη διαθέσιμη βιβλιογραφία δεν βρέθηκε κάποια σχετική έρευνα που να μελετά τα τρία συγκεκριμένα είδη σαλαχιών ως προς τις συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων σε διαφορετικά μέρη του σώματός τους.

9.5.1.Βράγχια

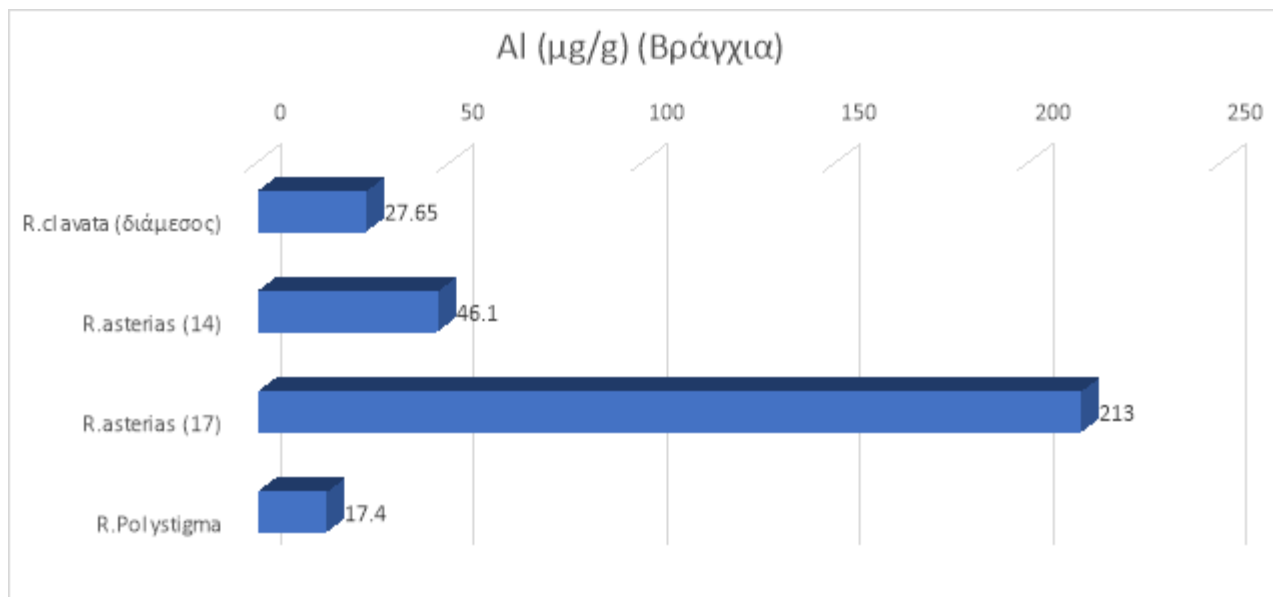
Λόγω του μικρού πλήθους δείγματος για τα είδη *R. asterias* (N=2) και *R. polystigma* (N=1), δεν πραγματοποιήθηκαν στατιστικοί έλεγχοι αλλά συγκρίθηκαν οι τιμές για τα είδη αυτά με την διάμεσο του *R. clavata*. Ο Πίνακας 9 παρουσιάζει τα αποτελέσματα στα βράγχια. Προκύπτει ότι σημαντικότερες διαφορές εντοπίστηκαν στα ιχνοστοιχεία:

- Al με την υψηλότερη τιμή (213) να εμφανίζει το άτομο 17 του είδους *R. asterias* και την χαμηλότερη το είδος *R. polystigma* (17,4) και *R. clavata* (27,7).
- As με την υψηλότερη τιμή (484) να εμφανίζει το άτομο 17 του είδους *R. asterias* και την χαμηλότερη το είδος *R. clavata* (158).
- Ba με την υψηλότερη τιμή (3,00) να εμφανίζει το άτομο 14 του είδους *R. asterias* και την χαμηλότερη το είδος *R. clavata* (0,44) και *R. polystigma* (0,49).
- Cd με την υψηλότερη τιμή (0,38) να εμφανίζει το είδος *R. polystigma* και την χαμηλότερη το άτομο 17 του είδους *R. asterias* (0,15).
- Co με την υψηλότερη τιμή (0,78) να εμφανίζει το είδος *R. polystigma* και την χαμηλότερη το είδος *R. clavata* (0,28).
- Fe με την υψηλότερη τιμή (269) να εμφανίζει το είδος *R. polystigma* και την χαμηλότερη το άτομο 14 του είδους *R. asterias* (130).
- Mn με την χαμηλότερη τιμή να εμφανίζει το είδος *R. clavata* (15,5).

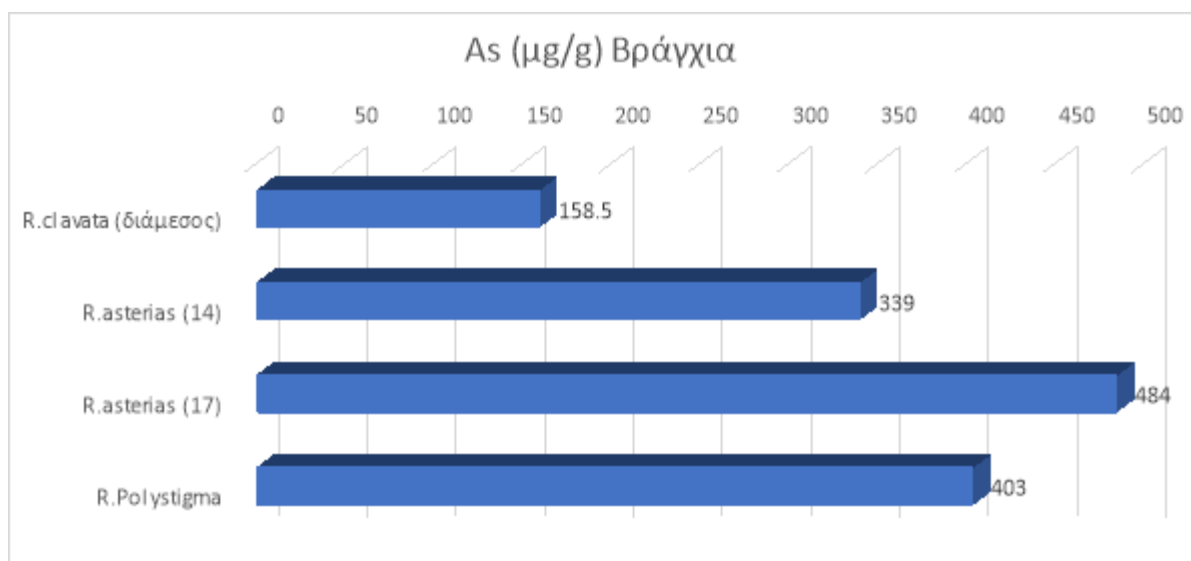
- Ni με την χαμηλότερη τιμή να εμφανίζει το είδος *R.clavata* (0,43).
- Pb με την υψηλότερη τιμή να εμφανίζει το άτομο 14 του *R.asterias* (8,49) και την χαμηλότερη να εμφανίζει το είδος *R.clavata* (0,60)
- Sr με την υψηλότερη τιμή να εμφανίζουν τα άτομα 14 και 17 του είδους *R.asterias* (291 & 292) και την μικρότερη το είδος *R.clavata* (0,60).
- V με την υψηλότερη τιμή να εμφανίζει το άτομο 17 του *R.asterias* (1,61) και την μικρότερη το είδος *R.Clavata* (0,32).

Πίνακας 9. Τιμές των ιχνοστοιχείων στα βράγχια για κάθε είδος (μg / g)

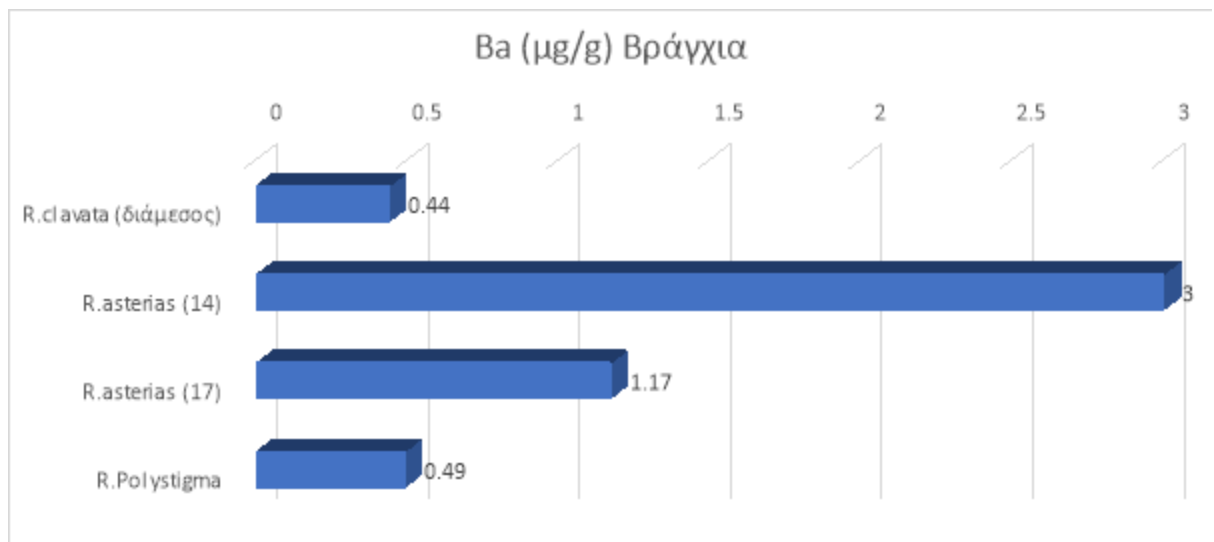
Ιχνοστοιχείο	<i>R.clavata</i> (διάμεσος)	<i>R.asterias</i> (14)	<i>R.asterias</i> (17)	<i>R.polystigma</i>
Al (μg/g)	27,65	46,1	213	17,4
As (μg/g)	159	339	484	403
Ba (μg/g)	0,44	3,00	1,17	0,49
Cd (μg/g)	0,28	0,23	0,15	0,38
Co (μg/g)	0,28	0,38	0,59	0,78
Cr (μg/g)	0,36	0,30	0,31	0,31
Cs (μg/g)	0,06	0,06	0,06	0,07
Cu (μg/g)	3,70	3,71	5,44	4,70
Fe (μg/g)	169	130	206	269
Mn (μg/g)	15,6	37,2	35,2	34,9
Ni (μg/g)	0,43	1,45	1,89	1,61
Pb (μg/g)	0,60	8,49	1,00	1,09
Sr (μg/g)	70,7	291	292	103
V (μg/g)	0,32	0,45	1,61	0,50
Zn (μg/g)	61,5	80,60	99,6	68,0



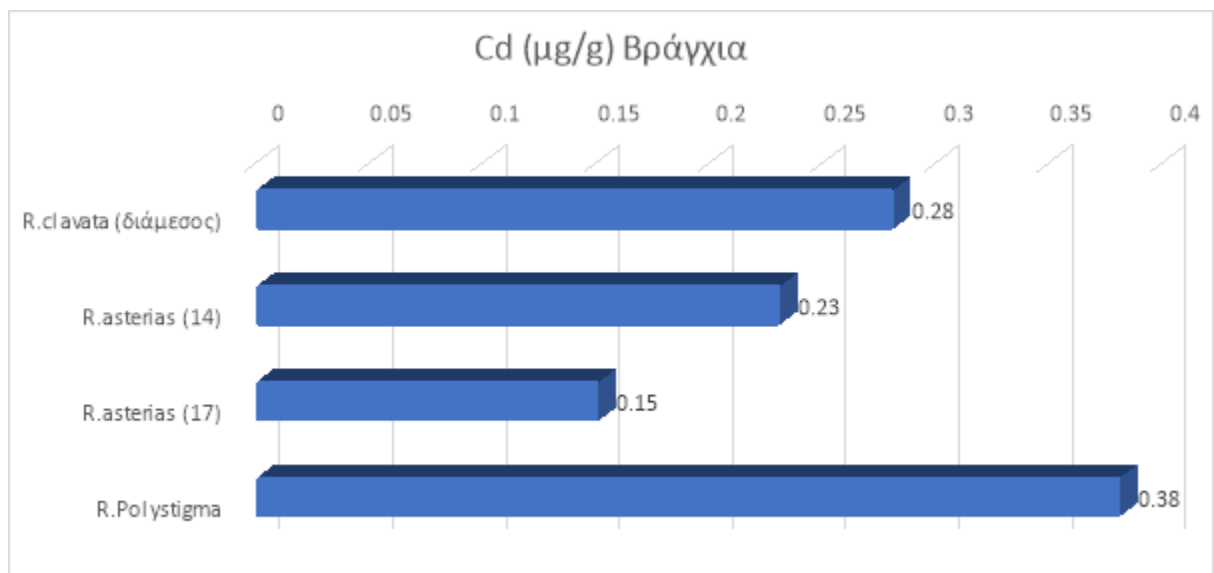
Σχήμα 14. Διαφορές Al στα βράγχια ως προς το είδος



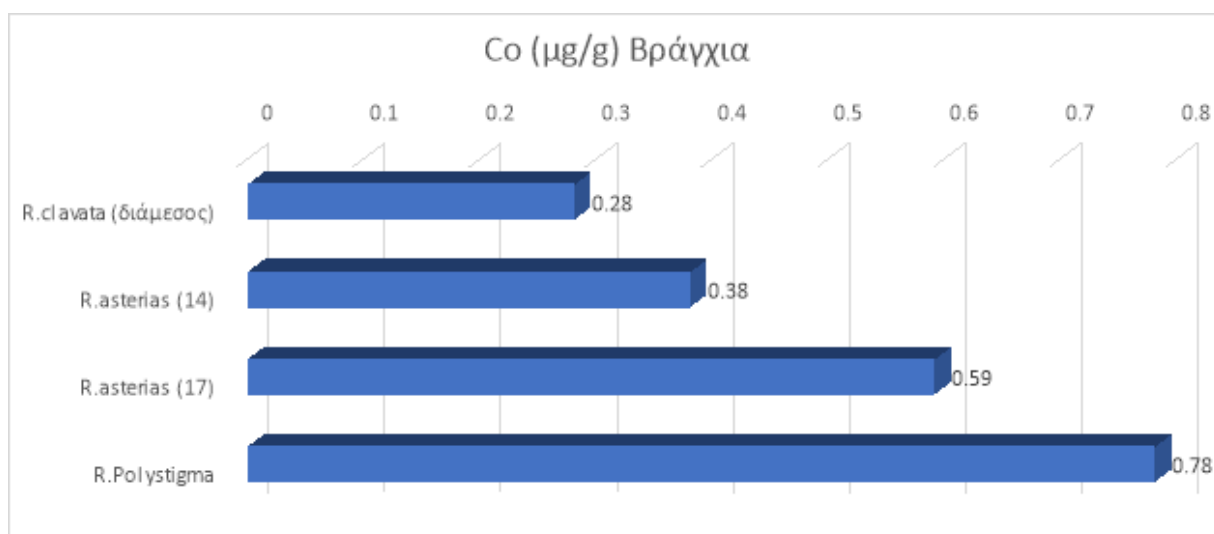
Σχήμα 15. Διαφορές As στα βράγχια ως προς το είδος



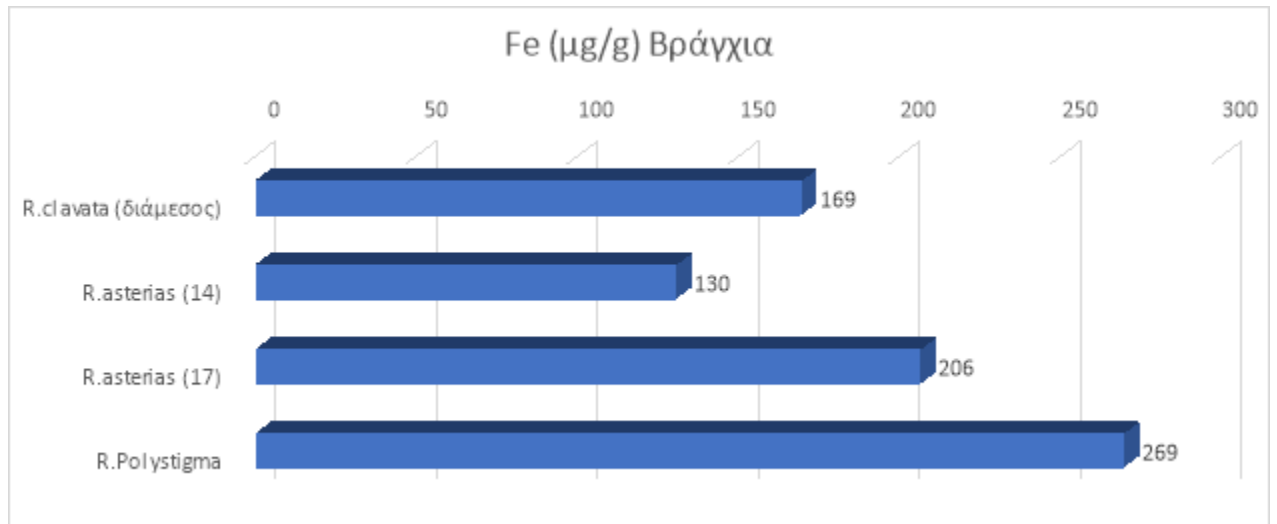
Σχήμα 16. Διαφορές Ba στα βράγχια ως προς το είδος



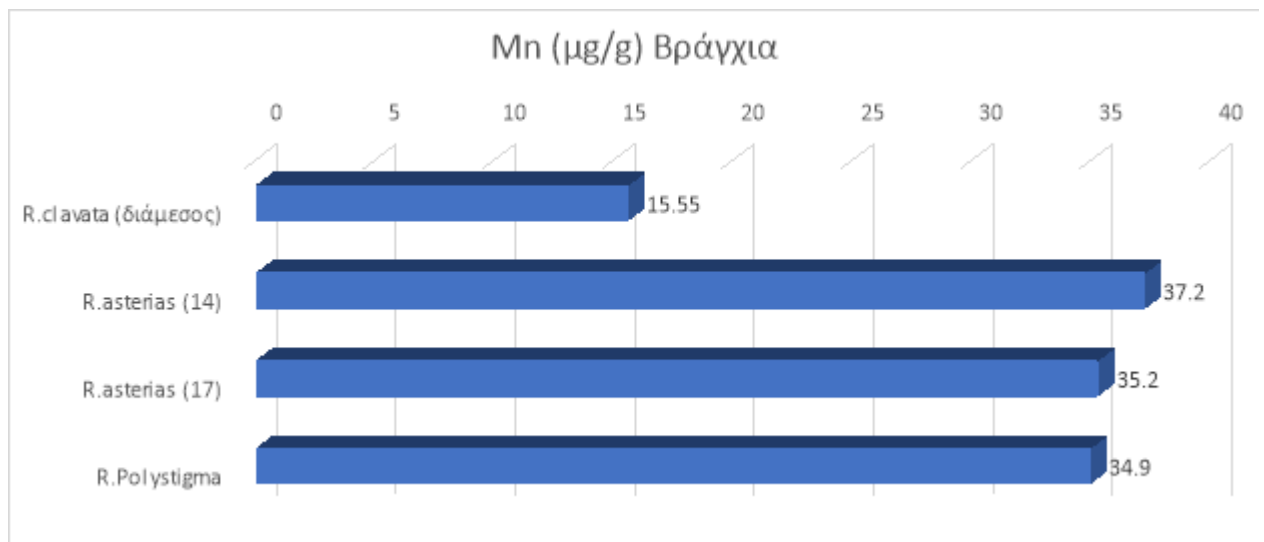
Σχήμα 17. Διαφορές Cd στα βράγχια ως προς το είδος



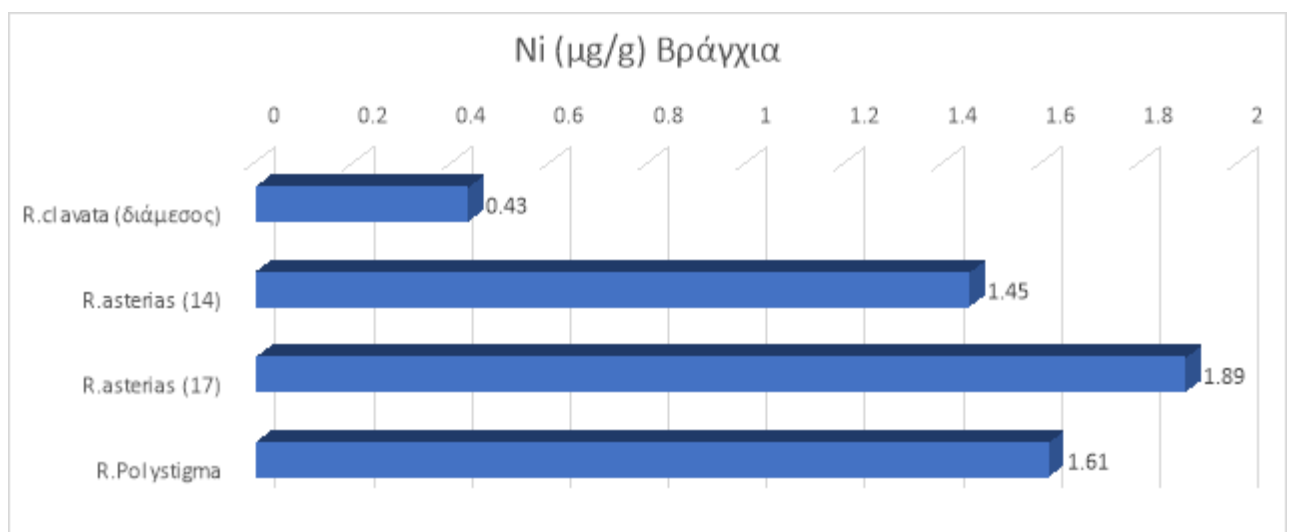
Σχήμα 18. Διαφορές Co στα βράγχια ως προς το είδος



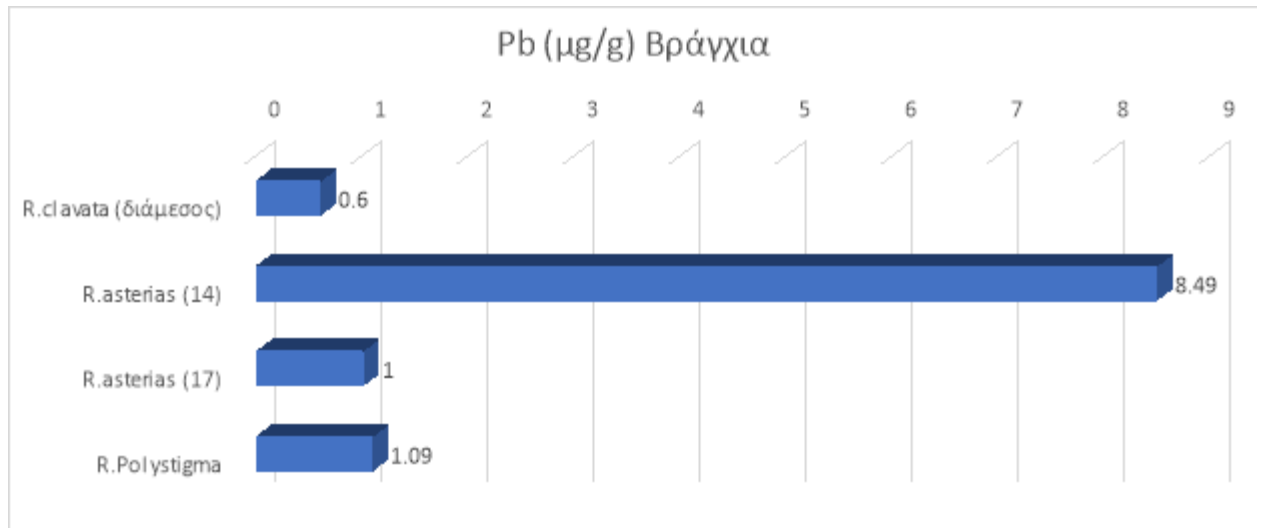
Σχήμα 19. Διαφορές Fe στα βράγχια ως προς το είδος



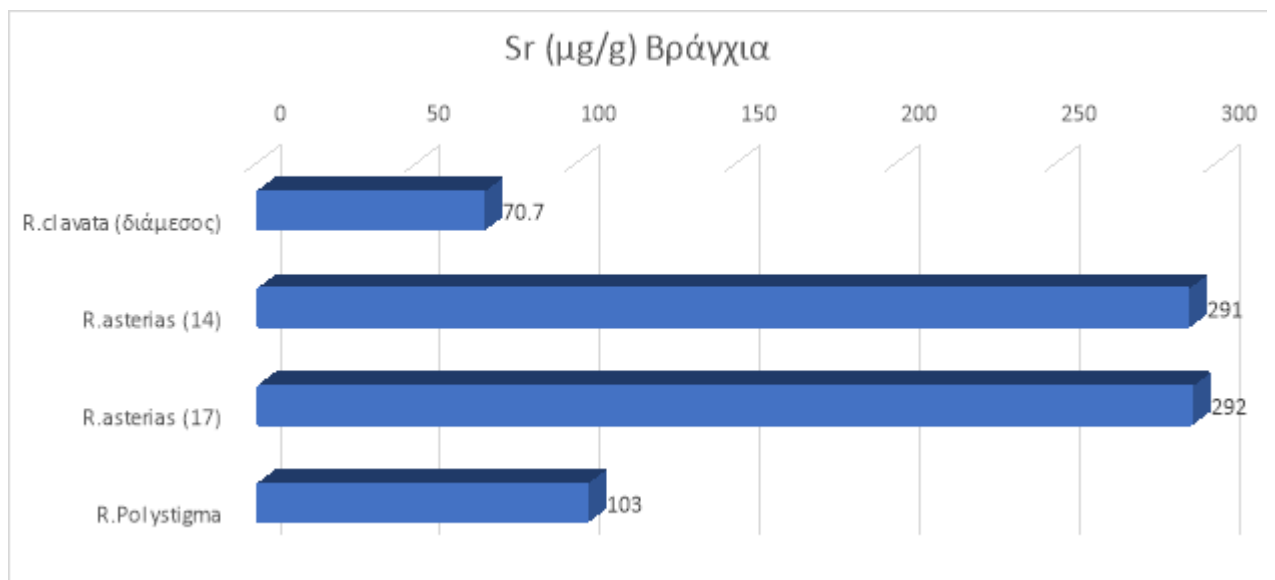
Σχήμα 20. Διαφορές Mn στα βράγχια ως προς το είδος



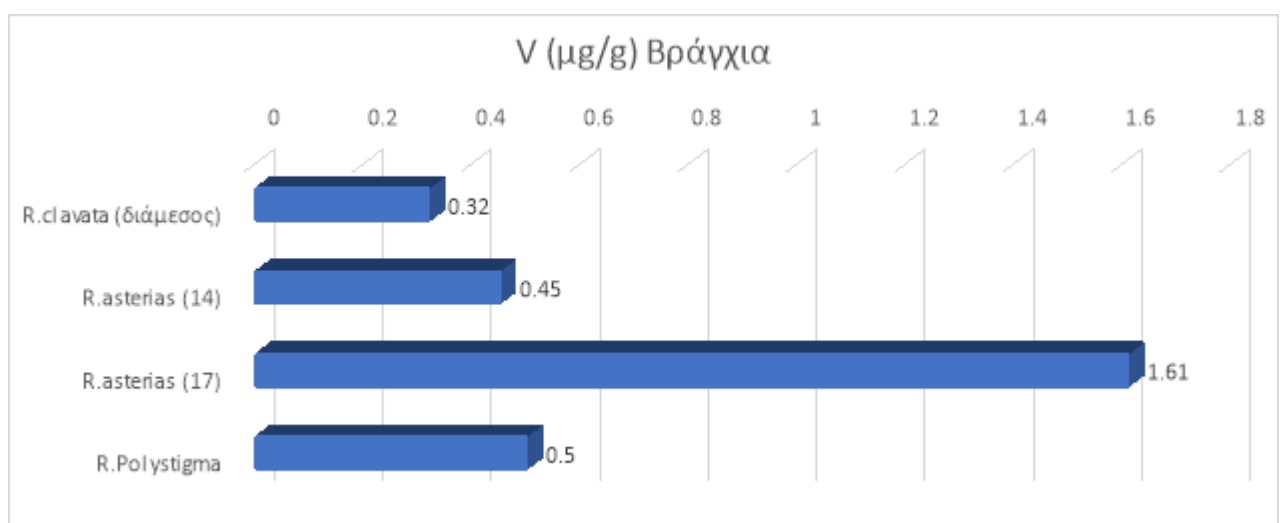
Σχήμα 21. Διαφορές Ni στα βράγχια ως προς το είδος



Σχήμα 22. Διαφορές Pb στα βράγχια ως προς το είδος



Σχήμα 23. Διαφορές Sr στα βράγχια ως προς το είδος



Σχήμα 24. Διαφορές V στα βράγχια ως προς το είδος

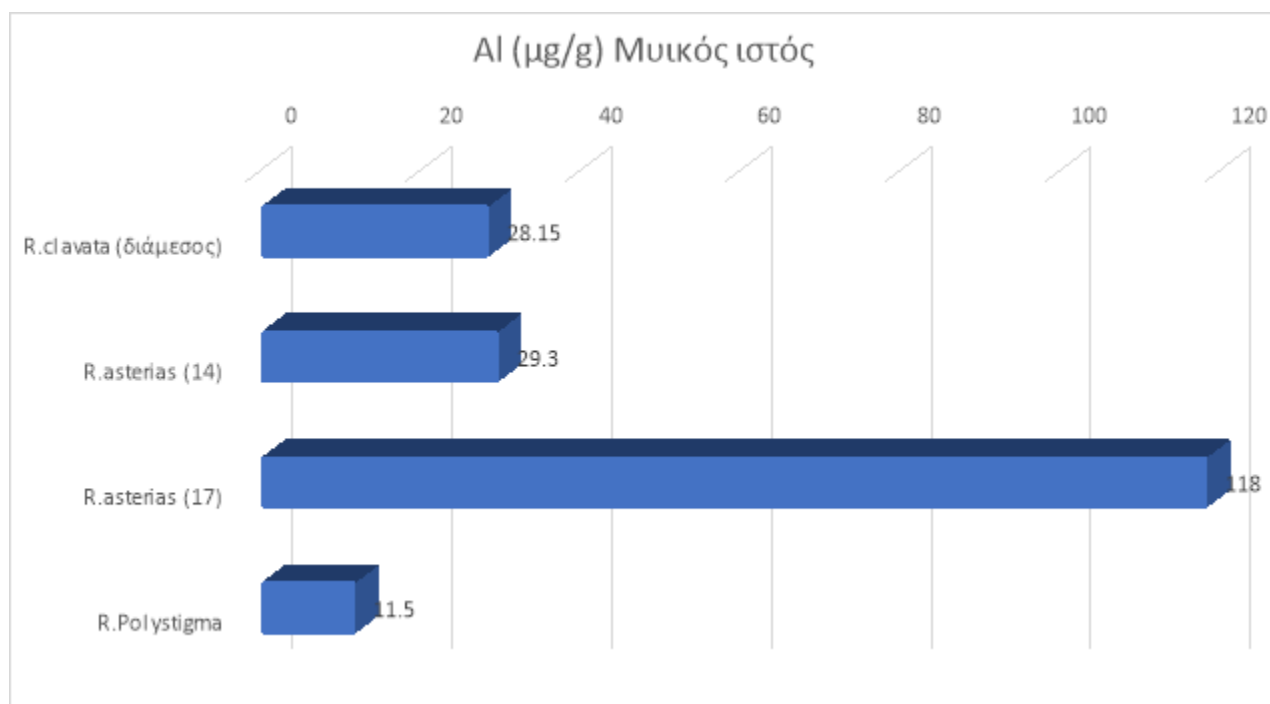
9.5.2. Μυϊκός ιστός

Ο Πίνακας 10 παρουσιάζει τα αποτελέσματα των ιχνοστοιχείων ως προς τα είδη στον μυϊκό ιστό. Προκύπτει ότι σημαντικότερες διαφορές εντοπίστηκαν στα ιχνοστοιχεία:

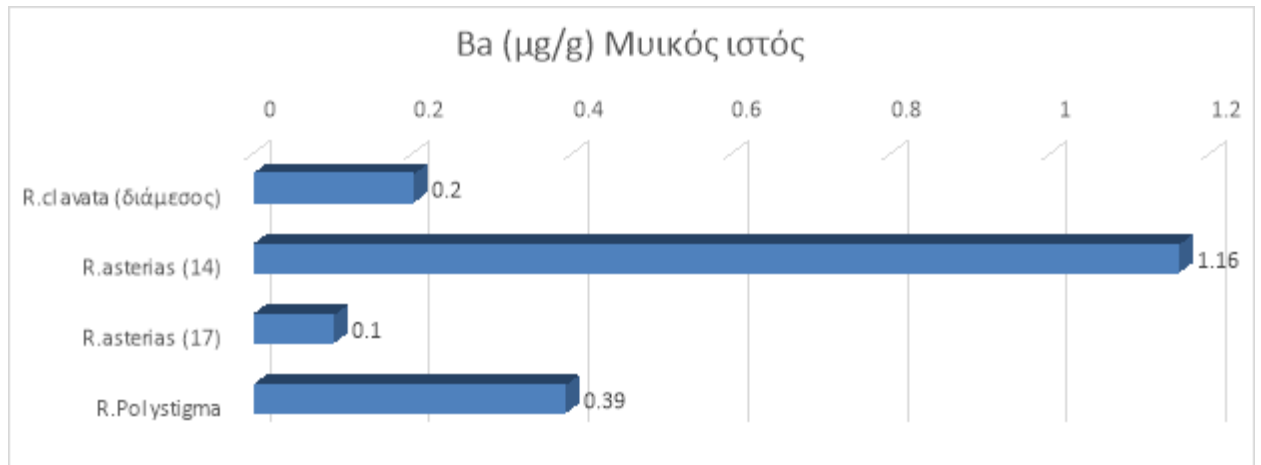
- Al με την υψηλότερη τιμή (118) να εμφανίζει το άτομο 17 του είδους *R.asterias* και την χαμηλότερη το είδος *R.polystigma* (11,5)
- Ba με την υψηλότερη τιμή (1,16) να εμφανίζει το άτομο 14 του είδους *R.asterias* και την χαμηλότερη το άτομο 17 του ίδιου είδους (0,10).
- Cd με την υψηλότερη τιμή να εμφανίζει το είδος *R.polystigma* (0,36) και την χαμηλότερη το άτομο 14 του *R.asterias* (0,01).
- Co με την υψηλότερη τιμή να εμφανίζει το είδος *R.polystigma* (0,19) και την χαμηλότερη το άτομο 14 του *R.asterias* (0,05).
- Cr με την υψηλότερη τιμή να εμφανίζει το άτομο 14 του *R.asterias* (0,53) και την χαμηλότερη το είδος *R.clavata* (0,26).
- Cu με την υψηλότερη τιμή να εμφανίζει το είδος *R. polystigma* (6,80) και την χαμηλότερη το είδος *R.clavata* (1,65).
- Mn με την υψηλότερη τιμή να εμφανίζει το άτομο 14 του *R.asterias* (8,84) και την χαμηλότερη το είδος *R.Clavata* (2,26).
- Ni με την υψηλότερη τιμή να εμφανίζει το είδος *R. polystigma* (0,72) και την χαμηλότερη το είδος *R.asterias* (0,21).
- Pb με την υψηλότερη τιμή να εμφανίζει το άτομο 14 του *R.asterias* (0,88) και την χαμηλότερη το άτομο 17 του ίδιου είδους (0,33).
- Sr με την υψηλότερη τιμή να εμφανίζει το είδος να εμφανίζει το άτομο 14 του είδους *R.asterias* (69,5) και την χαμηλότερη το άτομο 17 του ίδιου είδους (9,93).
- V με την υψηλότερη τιμή να εμφανίζει το είδος να εμφανίζει το άτομο 17 του είδους *R.asterias* (0,25) και την χαμηλότερη το είδος *R.clavata* (0,09).

Πίνακας 10. Τιμές των ιχνοστοιχείων στον μυικό ιστό για κάθε είδος (μg / g)

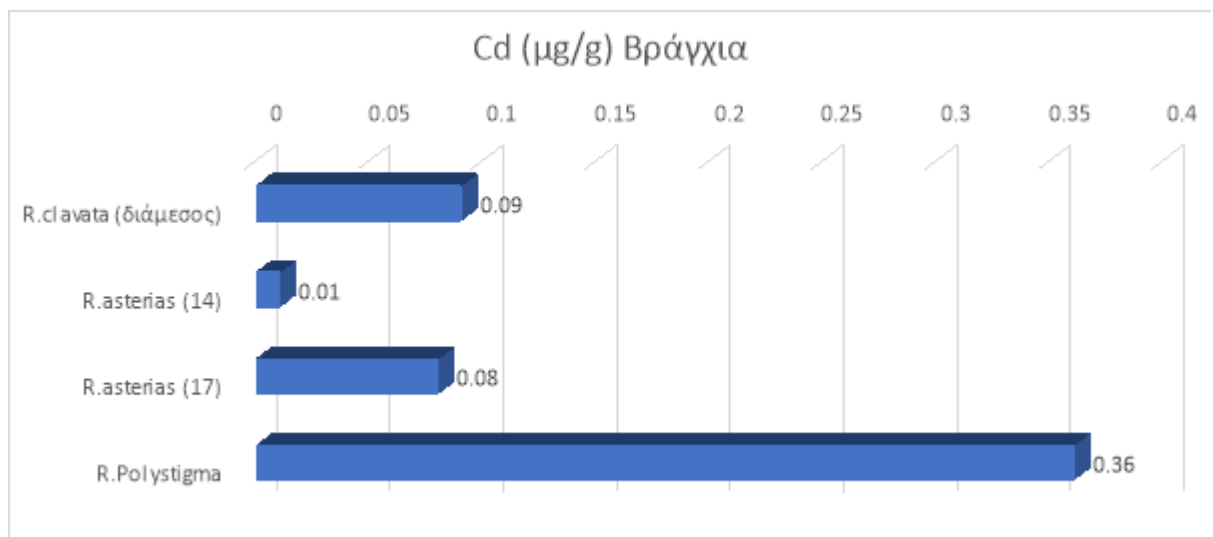
Ιχνοστοιχείο	<i>R.clavata</i> (διάμεσος)	<i>R.asterias</i> (14)	<i>R.asterias</i> (17)	<i>R.polystigma</i>
Al (μg/g)	28,1	29,3	118	11,5
As (μg/g)	884	832	783	1138
Ba (μg/g)	0,20	1,16	0,10	0,39
Cd (μg/g)	0,09	0,01	0,08	0,36
Co (μg/g)	0,09	0,05	0,12	0,19
Cr (μg/g)	0,26	0,53	0,37	0,36
Cs (μg/g)	0,07	0,06	0,04	0,05
Cu (μg/g)	1,65	1,87	2,55	6,80
Fe (μg/g)	42,5	45,0	73,5	59,5
Mn (μg/g)	2,26	8,84	2,60	4,45
Ni (μg/g)	0,29	0,21	0,21	0,72
Pb (μg/g)	0,35	0,88	0,33	0,49
Sr (μg/g)	13,4	69,5	9,93	20,6
V (μg/g)	0,09	0,16	0,25	0,16
Zn (μg/g)	56,9	43,7	70,8	70,4



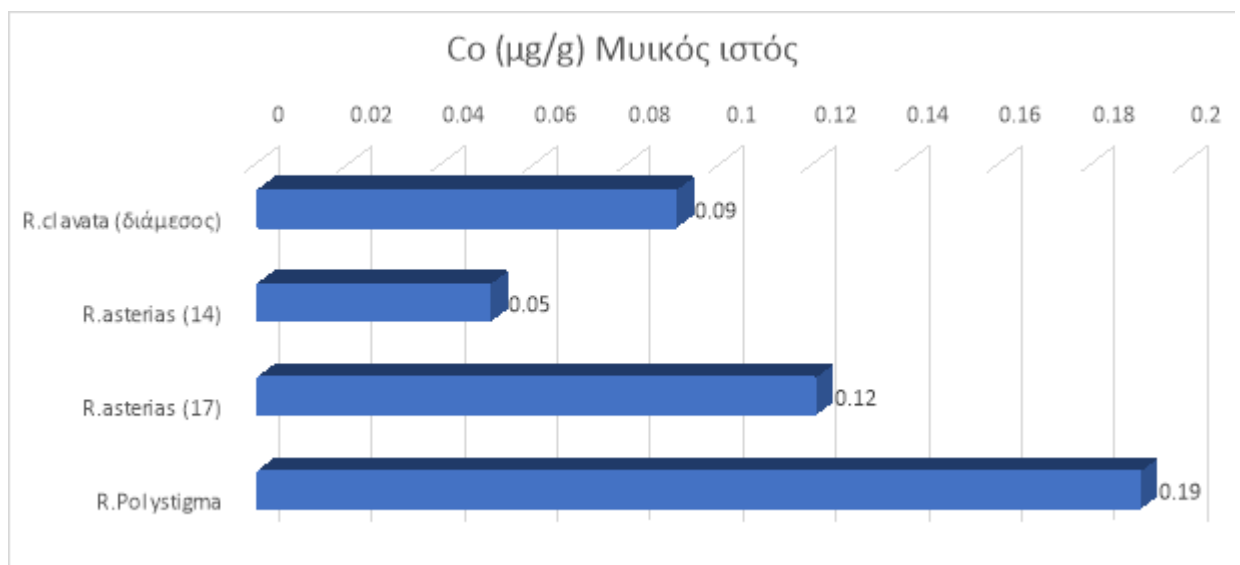
Σχήμα 25. Διαφορές Al στον μυικό ιστό ως προς το είδος



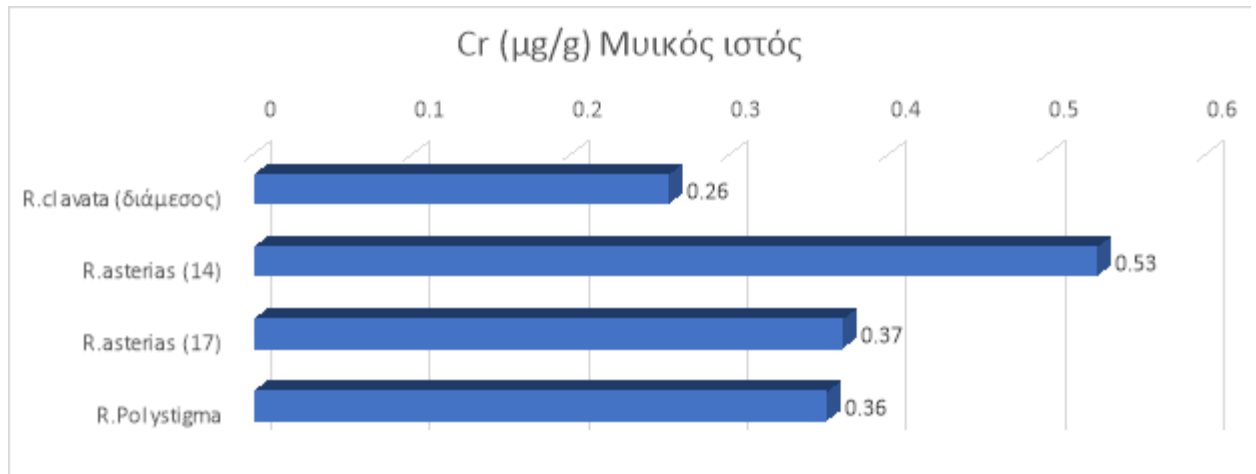
Σχήμα 26. Διαφορές Ba στον μυϊκό ιστό ως προς το είδος



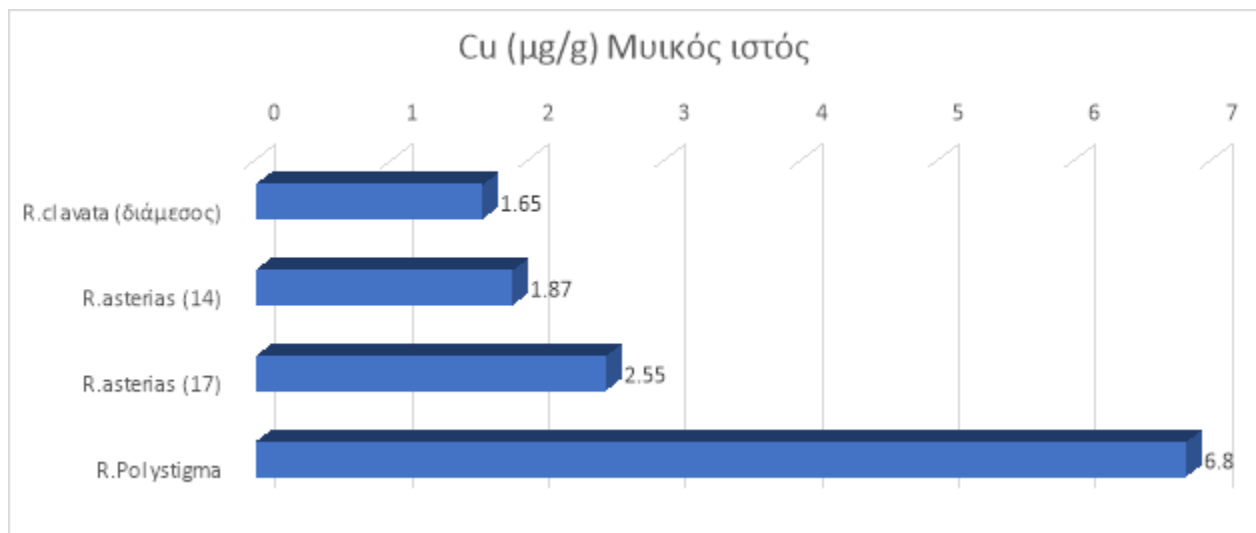
Σχήμα 27. Διαφορές Cd στον μυϊκό ιστό ως προς το είδος



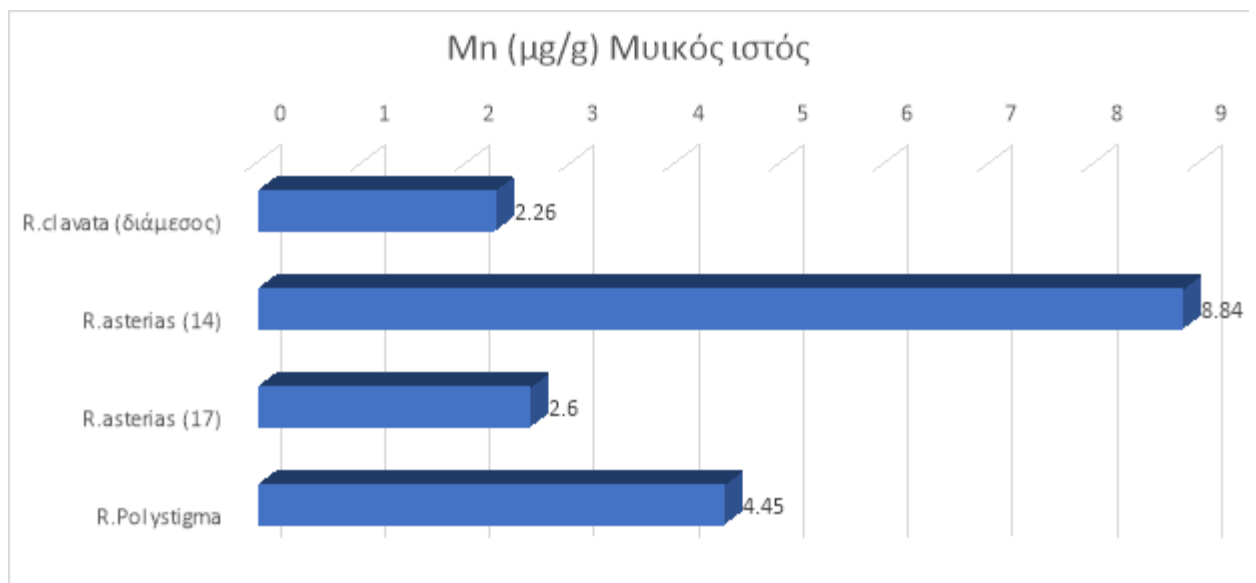
Σχήμα 28. Διαφορές Co στον μυϊκό ιστό ως προς το είδος



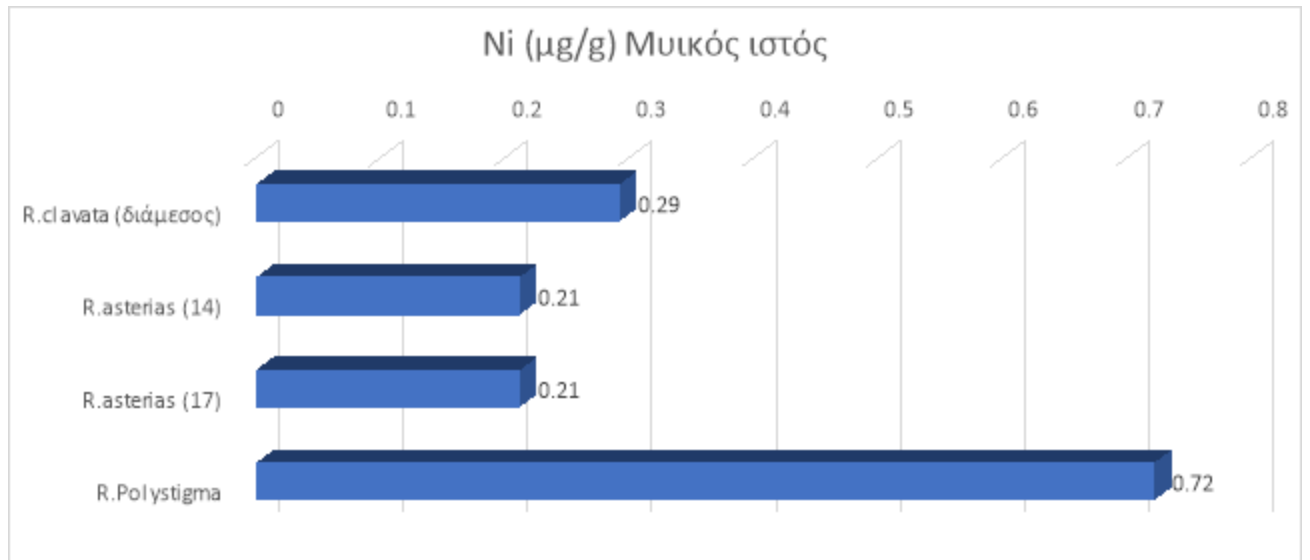
Σχήμα 29. Διαφορές Cr στον μυϊκό ιστό ως προς το είδος



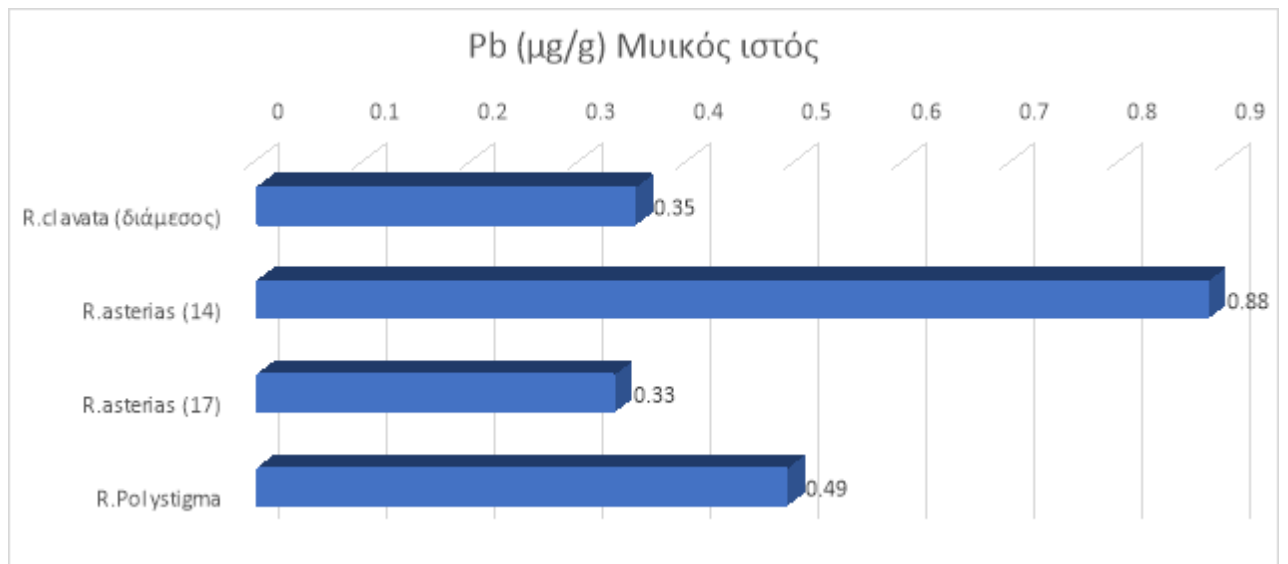
Σχήμα 30. Διαφορές Cu στον μυϊκό ιστό ως προς το είδος



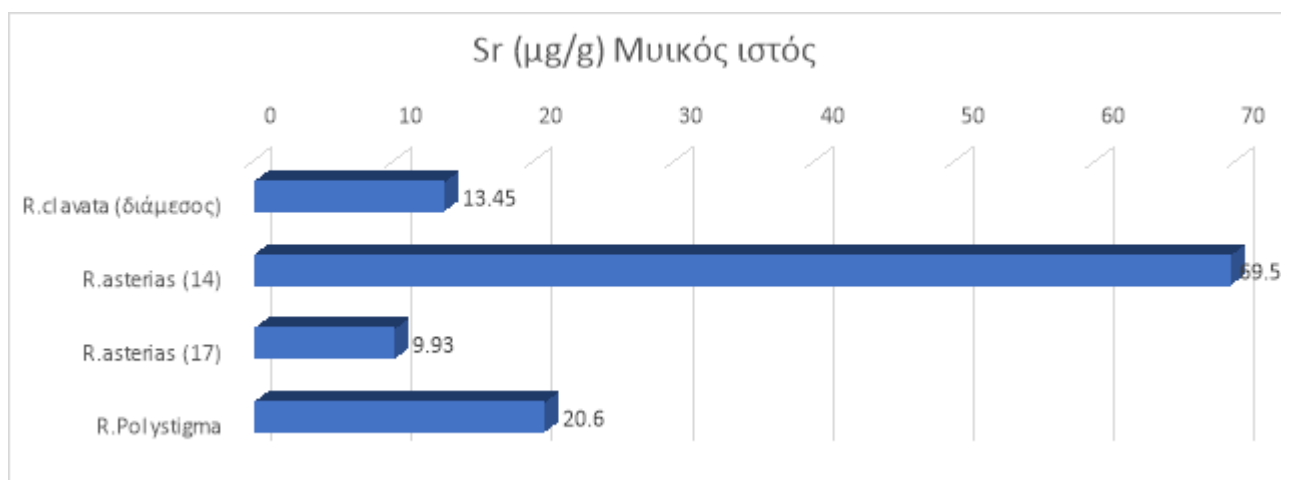
Σχήμα 31. Διαφορές Mn στον μυϊκό ιστό ως προς το είδος



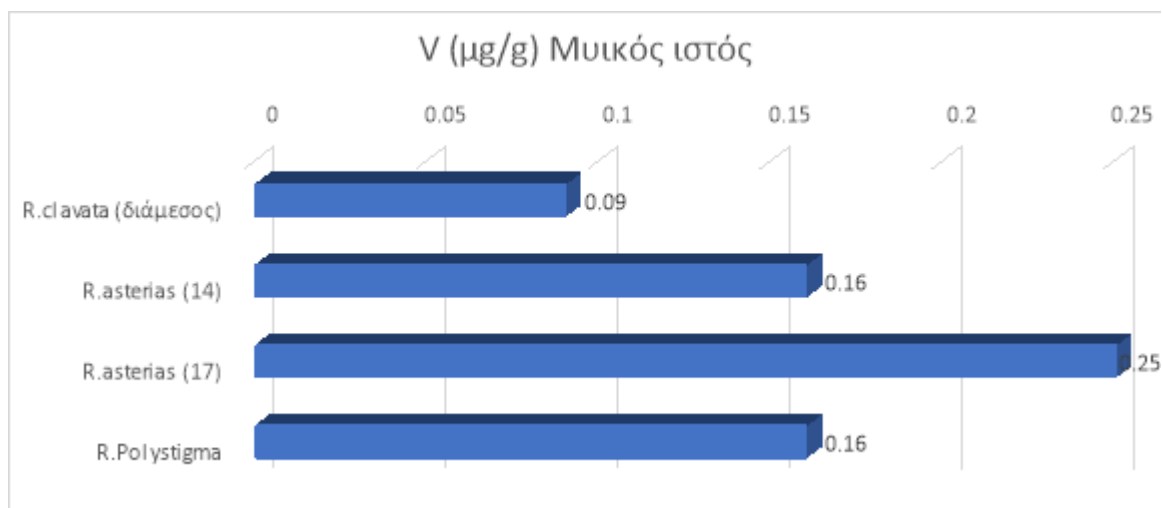
Σχήμα 32. Διαφορές Ni στον μυϊκό ιστό ως προς το είδος



Σχήμα 33. Διαφορές Pb στον μυϊκό ιστό ως προς το είδος



Σχήμα 34. Διαφορές Sr στον μυϊκό ιστό ως προς το είδος



Σχήμα 35. Διαφορές V στον μυϊκό ιστό ως προς το είδος

9.5.3. Γονάδες

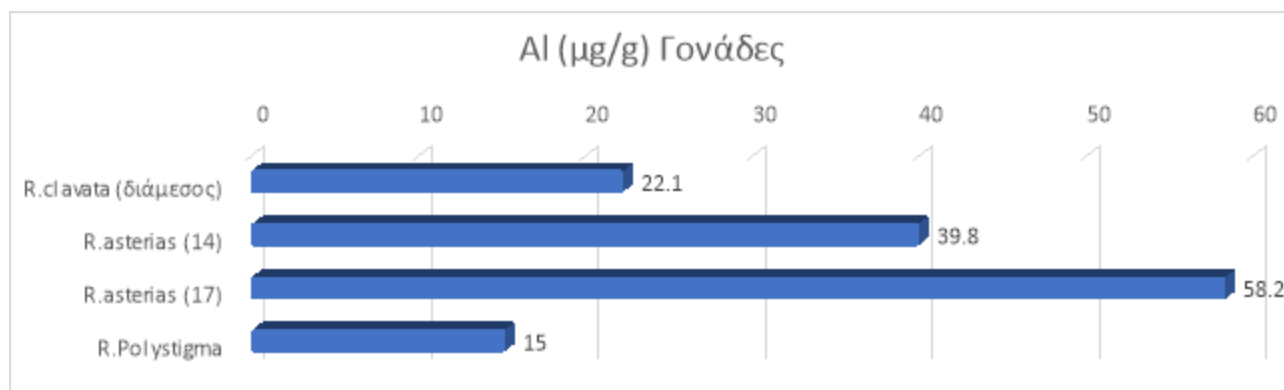
Ο Πίνακας 11 παρουσιάζει τα αποτελέσματα των ιχνοστοιχείων ως προς τα είδη στις γονάδες. Προκύπτει ότι σημαντικότερες διαφορές εντοπίστηκαν στα ιχνοστοιχεία:

- Al με την υψηλότερη τιμή να εμφανίζει το είδος να εμφανίζει το άτομο 17 του είδους *R.asterias* (58,2) και την χαμηλότερη το είδος *R. polystigma* (15,0)
- As με την την υψηλότερη τιμή να εμφανίζει το είδος *R.polystigma* (577) και την χαμηλότερη το άτομο 14 του είδους *R.asterias* (98,2).
- Ba με την υψηλότερη τιμή να εμφανίζει το άτομο 14 του είδους *R.asterias* (0,74) και την χαμηλότερη το άτομο 17 του ίδιου είδους (0,11).
- Cd με την υψηλότερη τιμή να εμφανίζει το είδος *R.polystigma* (0,86) και την χαμηλότερη το άτομο 17 του είδους *R.asterias* (0,10).
- Co με την υψηλότερη τιμή να εμφανίζει το είδος *R.polystigma* (0,44) και την χαμηλότερη το άτομο 17 του είδους *R.asterias* (0,11).
- Cr με την υψηλότερη τιμή να εμφανίζει το άτομο 14 του είδους *R.asterias* (12,9) και την χαμηλότερη το είδος *R.clavata* (0,17).
- Cs με την υψηλότερη τιμή να εμφανίζει το είδος *R.polystigma* (0,08) και την χαμηλότερη το άτομο 17 του είδους *R.asterias* (0,01).
- Cu με την υψηλότερη τιμή να εμφανίζει το είδος *R.polystigma* (10,7) και την χαμηλότερη το είδος *R.clavata* (4,34).

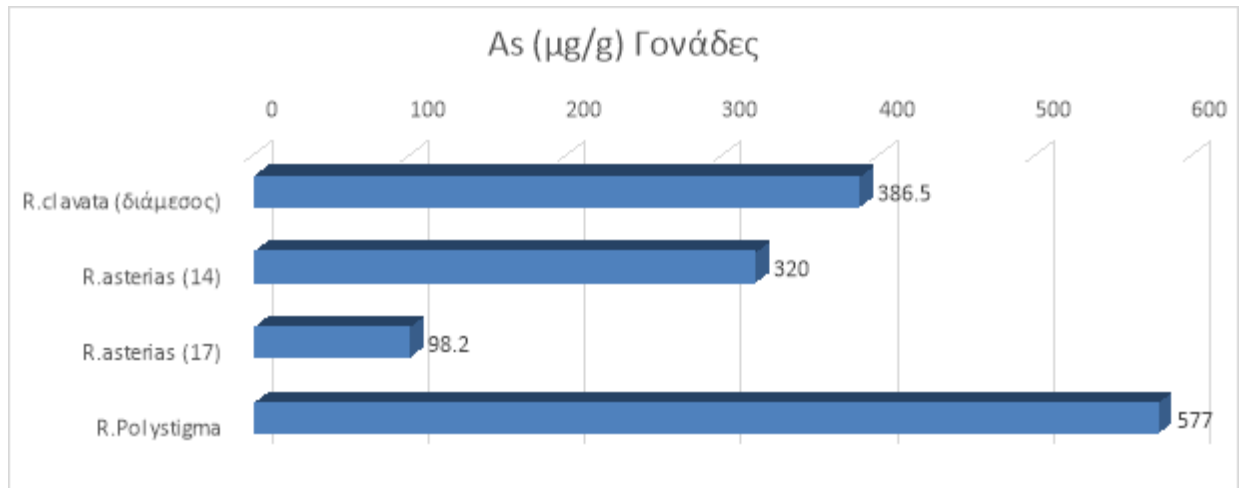
- Fe με την υψηλότερη τιμή να εμφανίζει το είδος *R.polystigma* (214) και την χαμηλότερη το άτομο 17 του είδους *R.asterias* (42,4).
- Mn με την υψηλότερη τιμή να εμφανίζει το είδος *R.polystigma* (10,2) και την χαμηλότερη το άτομο 17 του είδους *R.asterias* (2,57).
- Ni με την υψηλότερη τιμή να εμφανίζει το είδος *R.polystigma* (1,10) και την χαμηλότερη το άτομο 17 του είδους *R.asterias* (0,16).
- Pb με την υψηλότερη τιμή να εμφανίζει το άτομο 14 του είδους *R.asterias* (1,34) και την χαμηλότερη το είδος *R.clavata* (0,24).
- Sr με την υψηλότερη τιμή να εμφανίζει το είδος *R.polystigma* (40,5) και την χαμηλότερη το άτομο 17 του είδους *R.asterias* (7,55).

Πίνακας 11. Τιμές των ιχνοστοιχείων στις γονάδες για κάθε είδος (μg / g)

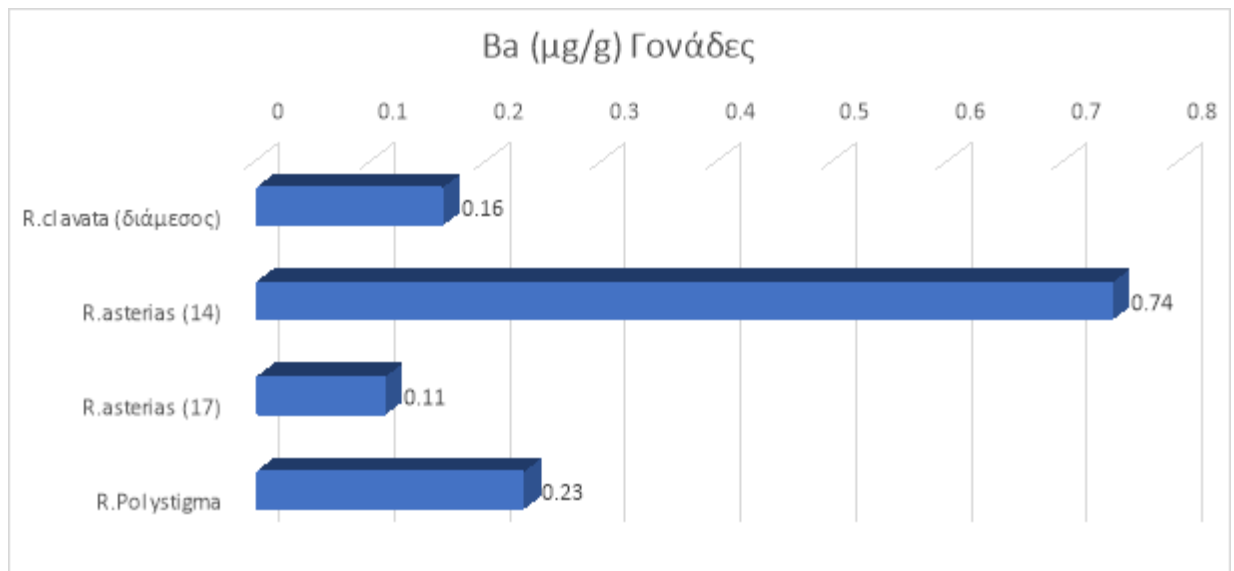
Ιχνοστοιχείο	R.clavata (διάμεσος)	R.asterias (14)	R.asterias (17)	R.polystigma
Al (μg/g)	22,1	39,8	58,2	15,0
As (μg/g)	386	320	98,2	577
Ba (μg/g)	0,16	0,74	0,11	0,23
Cd (μg/g)	0,21	0,37	0,10	0,86
Co (μg/g)	0,20	0,23	0,11	0,44
Cr (μg/g)	0,17	12,9	0,21	0,47
Cs (μg/g)	0,07	0,06	0,01	0,08
Cu (μg/g)	4,34	8,58	6,21	10,7
Fe (μg/g)	82,2	107	42,4	214
Mn (μg/g)	4,38	7,94	2,57	10,2
Ni (μg/g)	0,27	0,40	0,16	1,10
Pb (μg/g)	0,24	1,34	0,49	0,25
Sr (μg/g)	13,5	11,6	7,55	40,5
V (μg/g)	0,14	0,22	0,15	0,20
Zn (μg/g)	107	90,6	59,6	102



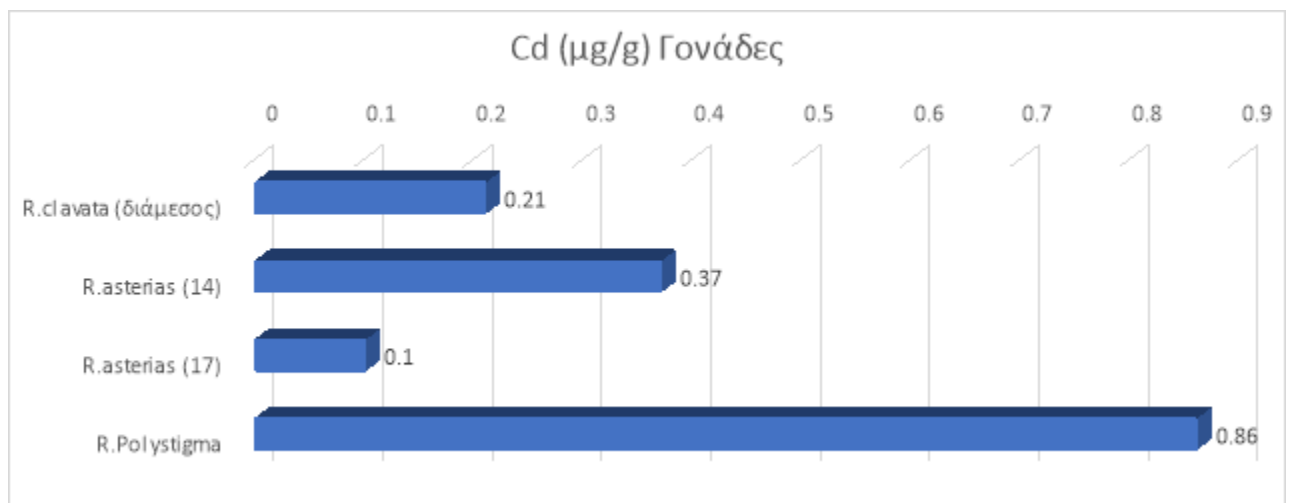
Σχήμα 36. Διαφορές Al στις γονάδες ως προς το είδος



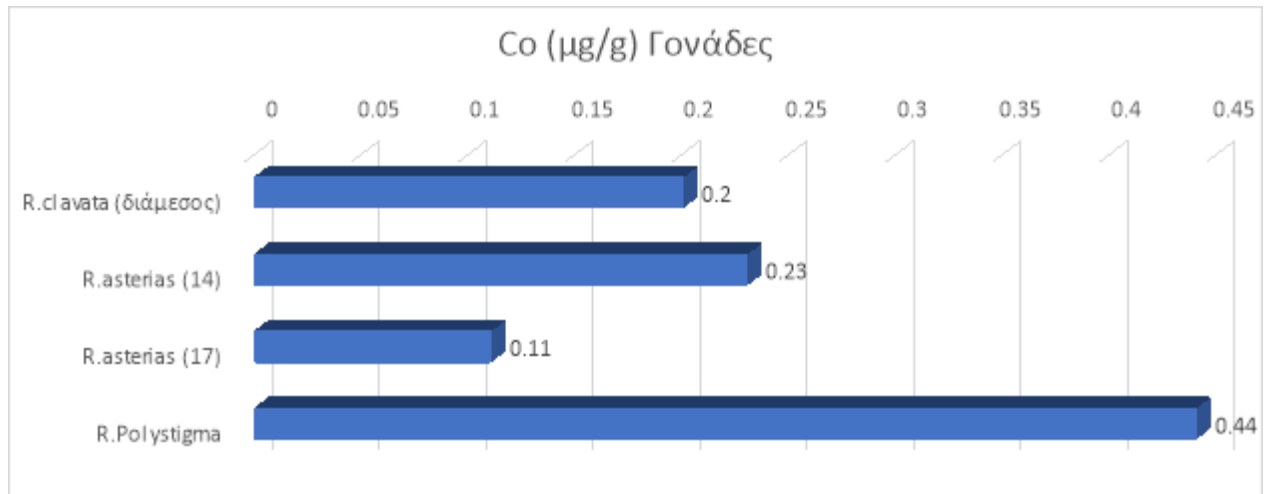
Σχήμα 37. Διαφορές As στις γονάδες ως προς το είδος



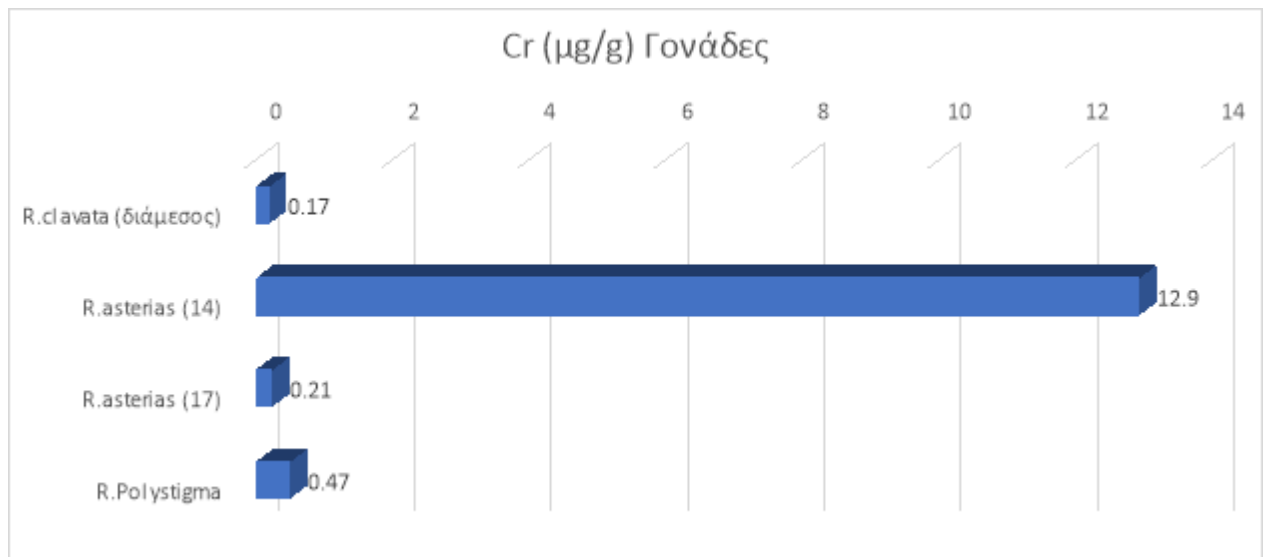
Σχήμα 38. Διαφορές Ba στις γονάδες ως προς το είδος



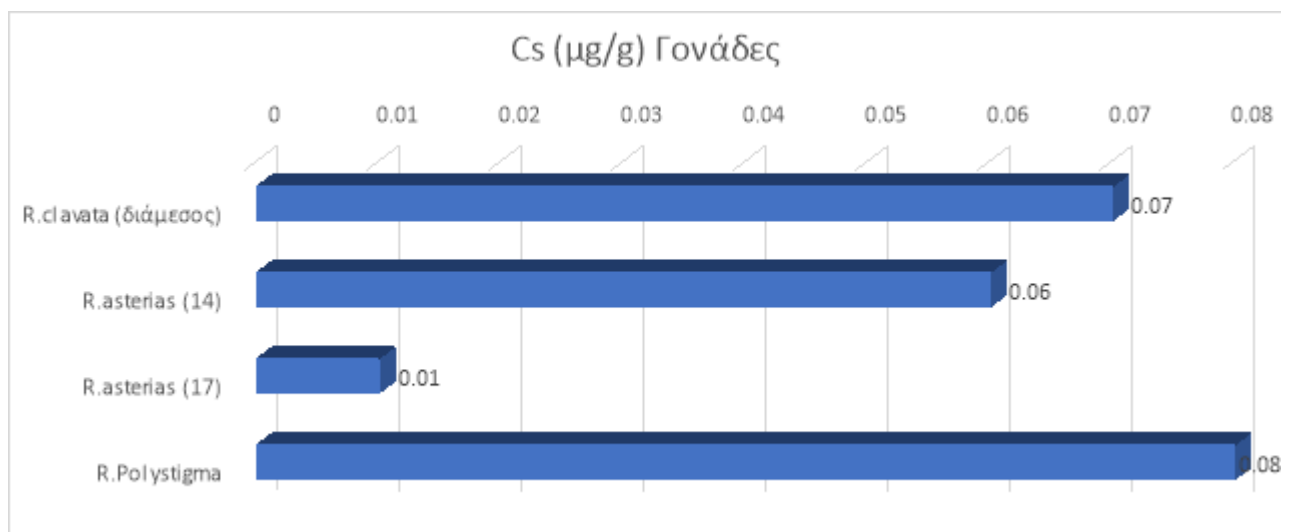
Σχήμα 39. Διαφορές Cd στις γονάδες ως προς το είδος



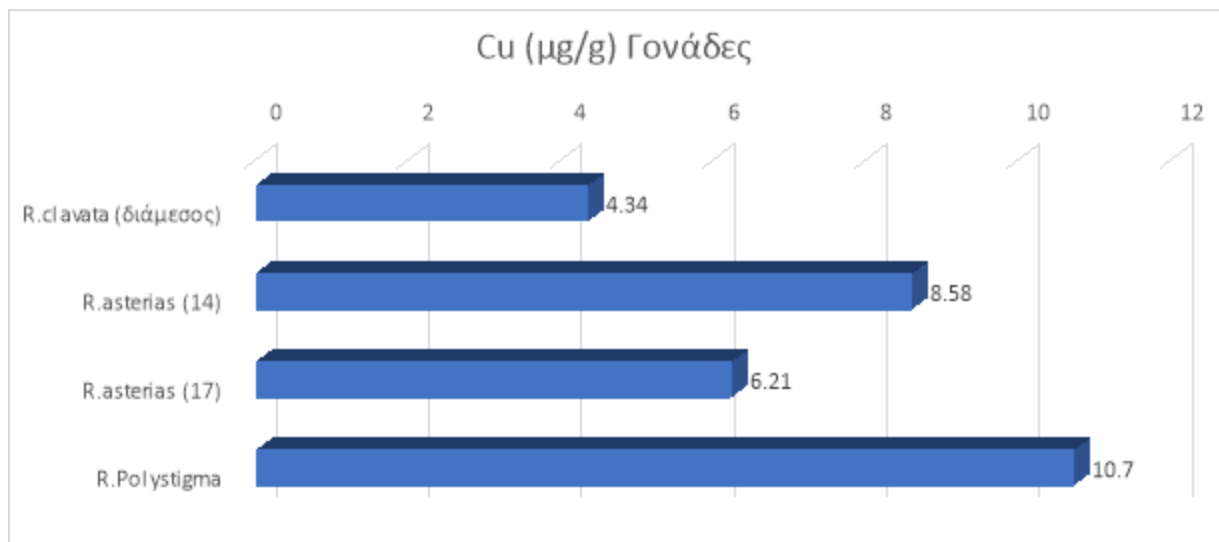
Σχήμα 40. Διαφορές Cd στις γονάδες ως προς το είδος



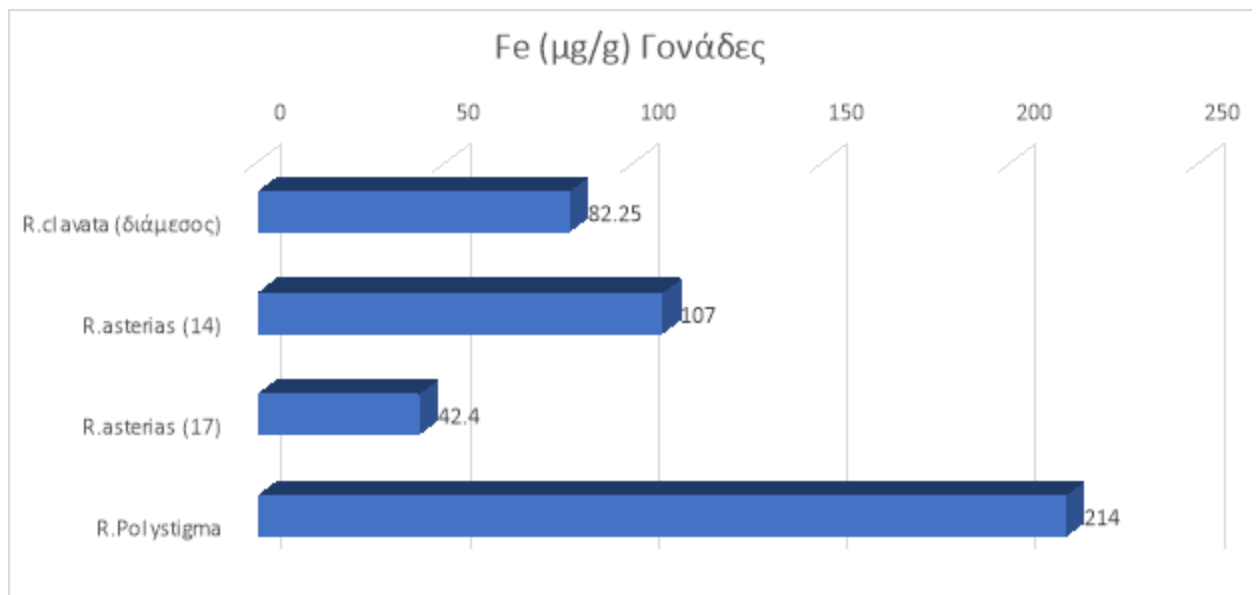
Σχήμα 41. Διαφορές Cr στις γονάδες ως προς το είδος



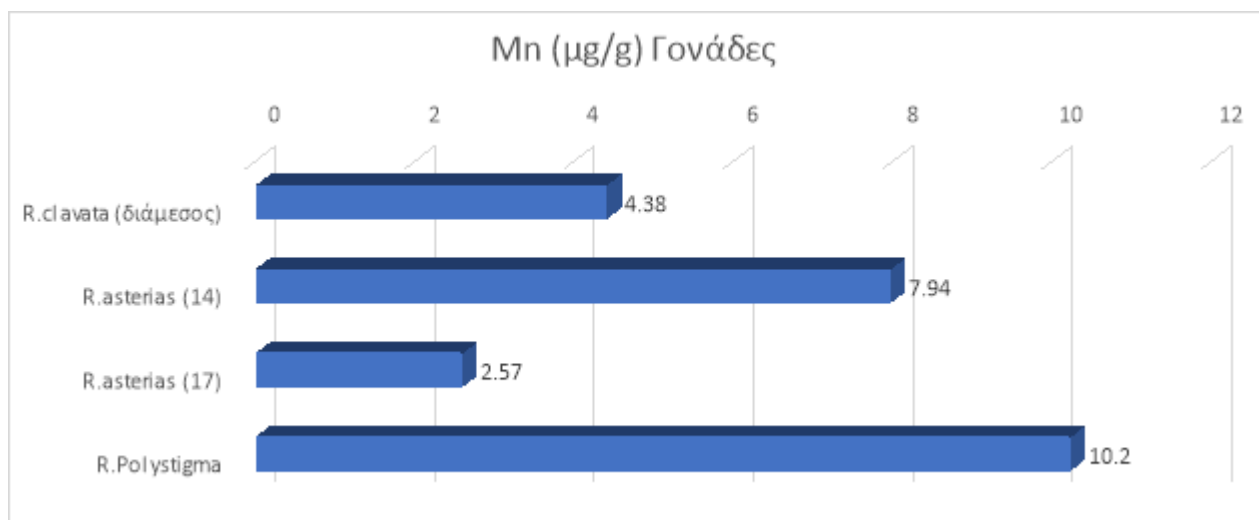
Σχήμα 42. Διαφορές Cs στις γονάδες ως προς το είδος



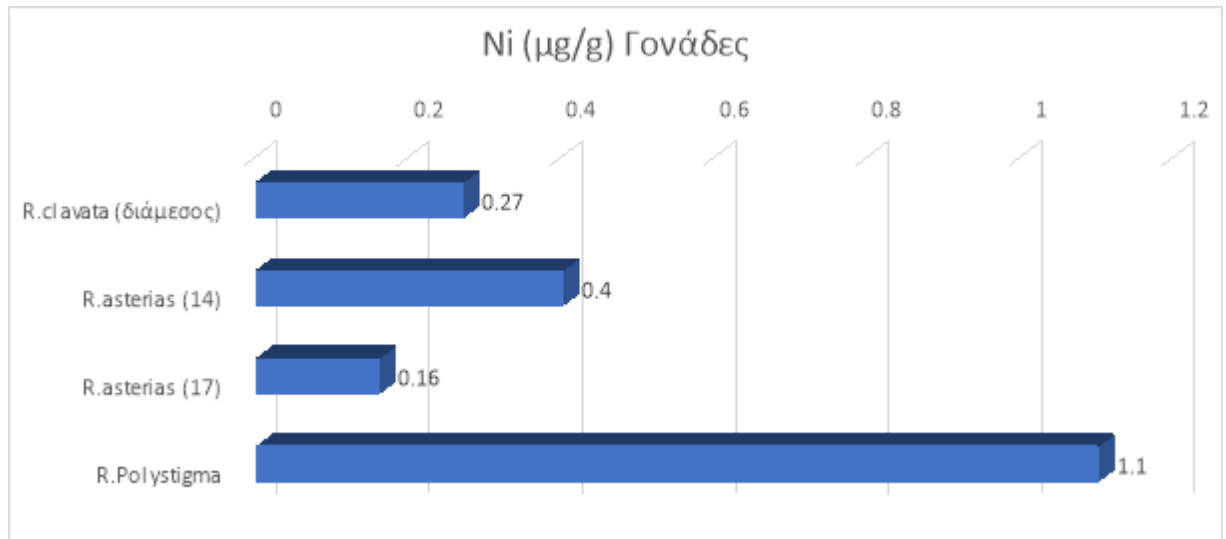
Σχήμα 43. Διαφορές Cu στις γονάδες ως προς το είδος



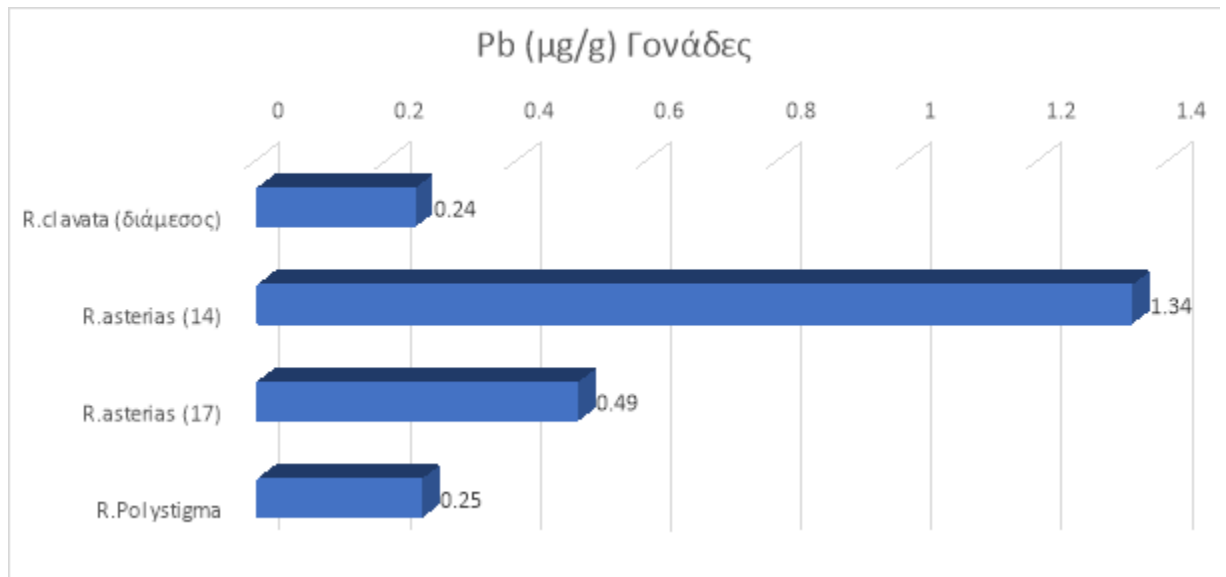
Σχήμα 44. Διαφορές Fe στις γονάδες ως προς το είδος



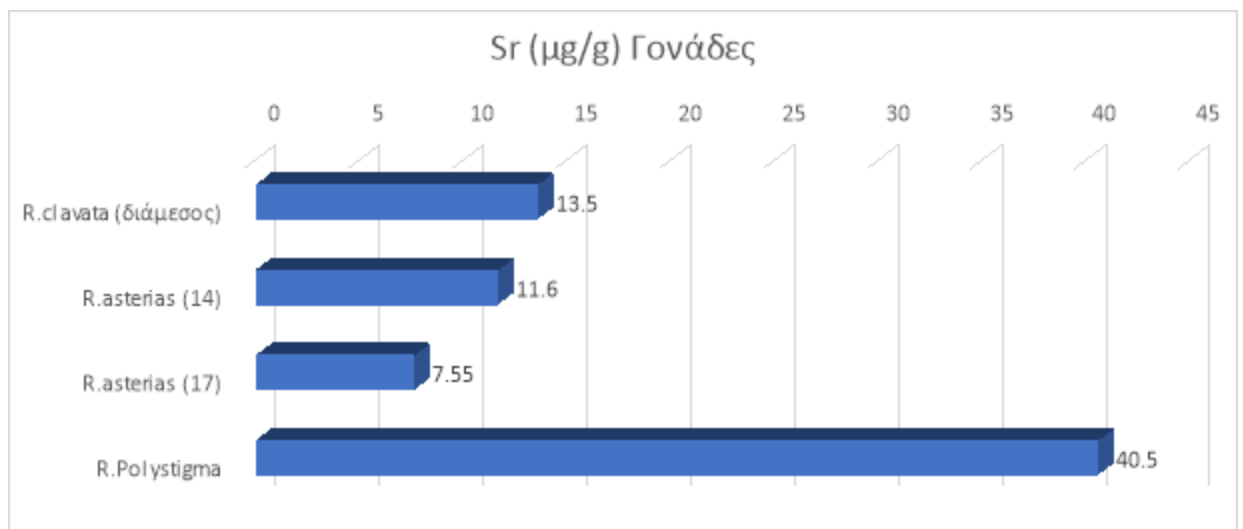
Σχήμα 45. Διαφορές Mn στις γονάδες ως προς το είδος



Σχήμα 46. Διαφορές Ni στις γονάδες ως προς το είδος



Σχήμα 47. Διαφορές Pb στις γονάδες ως προς το είδος



Σχήμα 48. Διαφορές Sr στις γονάδες ως προς το είδος

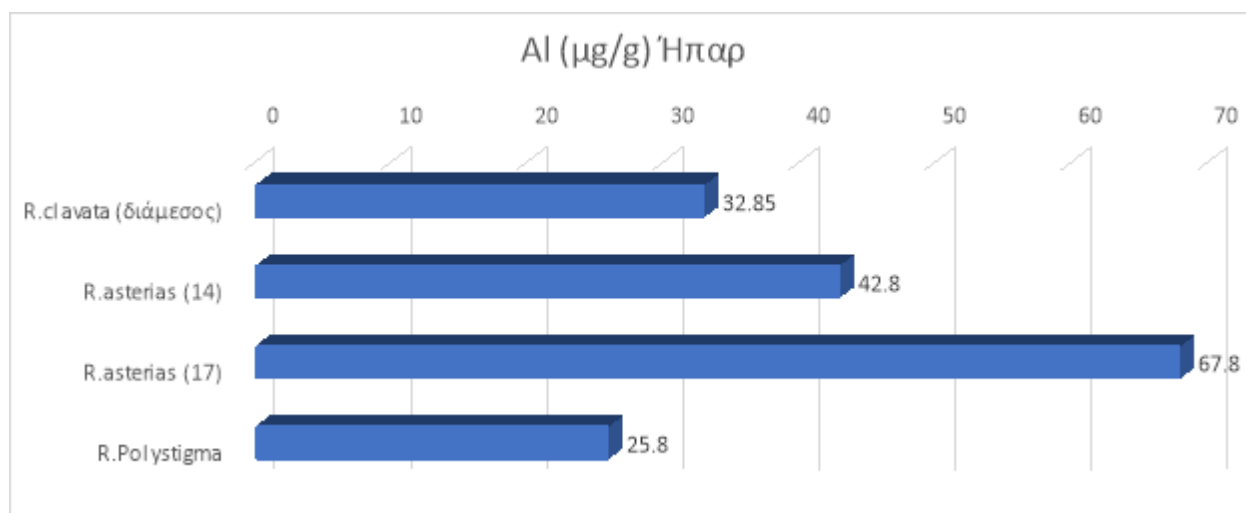
9.5.4. Ήπαρ

Ο Πίνακας 12 παρουσιάζει τα αποτελέσματα των ιχνοστοιχείων ως προς τα είδη στο ήπαρ. Προκύπτει ότι σημαντικότερες διαφορές εντοπίστηκαν στα ιχνοστοιχεία:

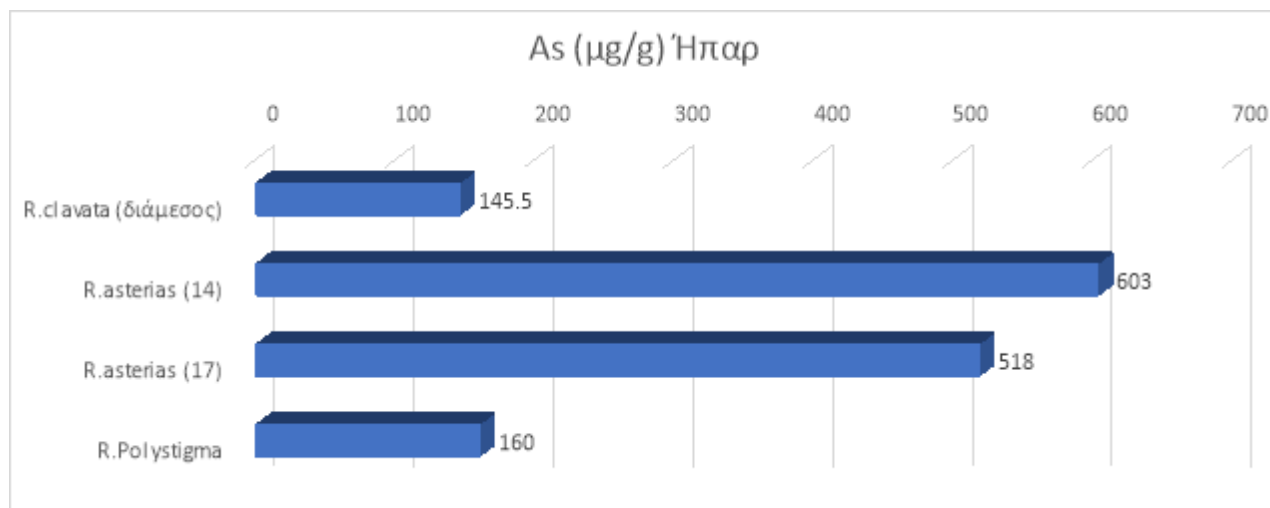
- Al με την υψηλότερη τιμή να εμφανίζει το άτομο 17 του είδους *R.asterias* (67,8) και την χαμηλότερη το είδος *R.polystigma* (25,8).
- As με την υψηλότερη τιμή να εμφανίζει το άτομο 14 του είδους *R.asterias* (603) και την χαμηλότερη το είδος *R. clavata* (145).
- Ba με την υψηλότερη τιμή να εμφανίζει το άτομο 14 του είδους *R.asterias* (0,14) και την χαμηλότερη το είδος *R. clavata* & *R.polystigma* (0,07).
- Cd με την υψηλότερη τιμή να εμφανίζει το άτομο 14 του είδους *R.asterias* (3,09) και την χαμηλότερη το είδος *R.polystigma* (0,73).
- Co με την υψηλότερη τιμή να εμφανίζει το άτομο 17 του είδους *R.asterias* (1,56) και την χαμηλότερη το είδος *R. clavata* (0,32).
- Cr με την υψηλότερη τιμή να εμφανίζει το άτομο 14 του είδους *R.asterias* (0,55) και την χαμηλότερη το είδος *R. polystigma* (0,15).
- Cs με την υψηλότερη τιμή να εμφανίζει το είδος *R.asterias* (0,05) και την χαμηλότερη το είδος *R. polystigma* (0,01).
- Cu με την υψηλότερη τιμή να εμφανίζει το άτομο 17 του είδους *R.asterias* (91,8) και την χαμηλότερη το είδος *R. clavata* (10,6).
- Fe με την υψηλότερη τιμή να εμφανίζει το άτομο 17 του είδους *R.asterias* (1512) και την χαμηλότερη το είδος *R. polystigma* (337).
- Mn με την υψηλότερη τιμή να εμφανίζει το άτομο 17 του είδους *R.asterias* (19,7) και την χαμηλότερη το είδος *R. clavata* (3,58).
- Ni με την υψηλότερη τιμή να εμφανίζει το άτομο 17 του είδους *R.asterias* (2,00) και την χαμηλότερη το είδος *R. polystigma* (0,19).
- Sr με την υψηλότερη τιμή να εμφανίζει το άτομο 17 του είδους *R.asterias* (14,6) και την χαμηλότερη το είδος *R. clavata* (4,36).
- V με την υψηλότερη τιμή να εμφανίζει το άτομο 17 του είδους *R.asterias* (7,40) και την χαμηλότερη το είδος *R. clavata* (0,27).
- Zn με την υψηλότερη τιμή να εμφανίζει το άτομο 17 του είδους *R.asterias* (156) και την χαμηλότερη το είδος *R. clavata* (54,6).

Πίνακας 12. Τιμές των ιχνοστοιχείων στο ήπαρ για κάθε είδος (μg / g)

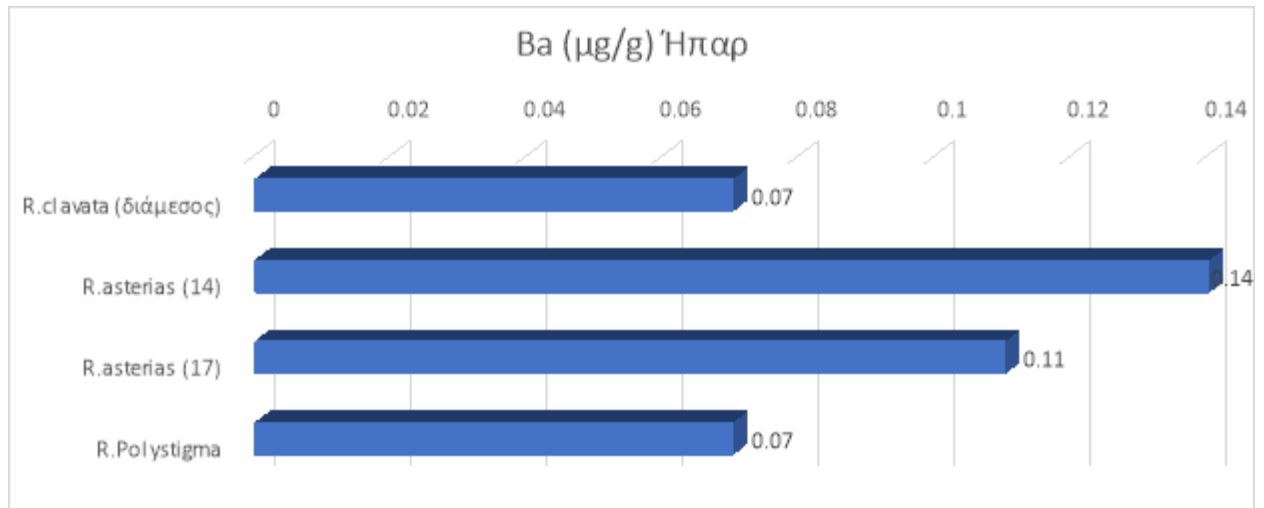
Ιχνοστοιχείο	<i>R.clavata</i> (διάμεσος)	<i>R.asterias</i> (14)	<i>R.asterias</i> (17)	<i>R.polystigma</i>
Al (μg/g)	32,9	42,8	67,8	25,8
As (μg/g)	145	603	518	160
Ba (μg/g)	0,07	0,14	0,11	0,07
Cd (μg/g)	1,39	3,09	2,68	0,73
Co (μg/g)	0,32	1,11	1,56	0,36
Cr (μg/g)	0,16	0,55	0,22	0,15
Cs (μg/g)	0,02	0,05	0,05	0,01
Cu (μg/g)	10,6	58,5	91,8	26,8
Fe (μg/g)	492	716	1512	337
Mn (μg/g)	3,58	15,4	19,7	4,28
Ni (μg/g)	0,27	1,54	2,00	0,19
Pb (μg/g)	0,28	0,43	0,43	0,42
Sr (μg/g)	4,36	9,68	14,6	5,18
V (μg/g)	0,27	1,62	7,40	0,52
Zn (μg/g)	34,6	132	156	45,0



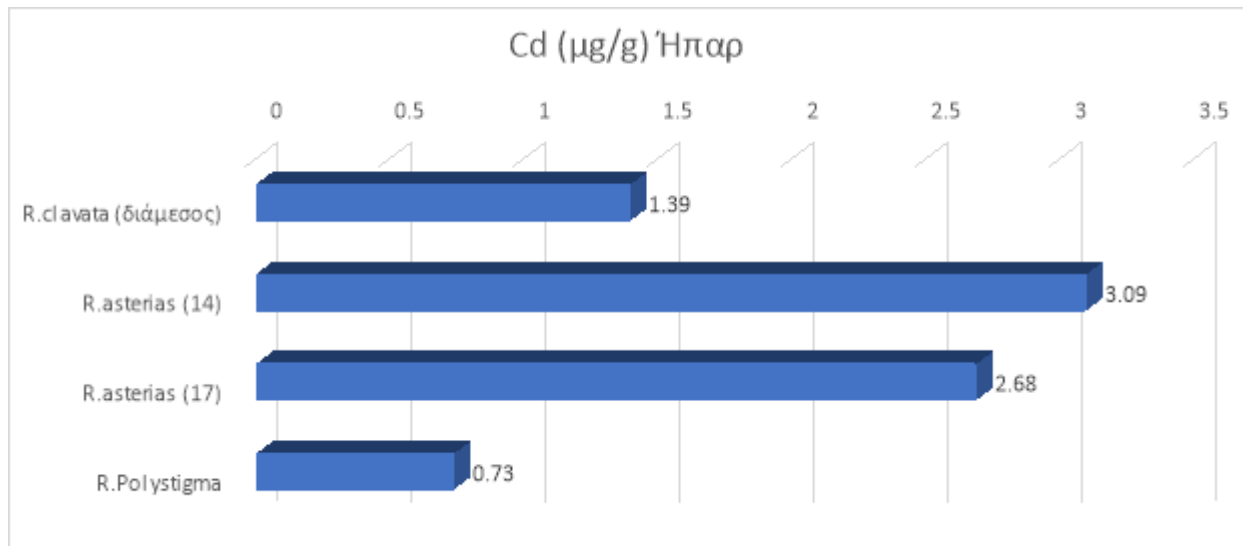
Σχήμα 49. Διαφορές Al στο ήπαρ ως προς το είδος



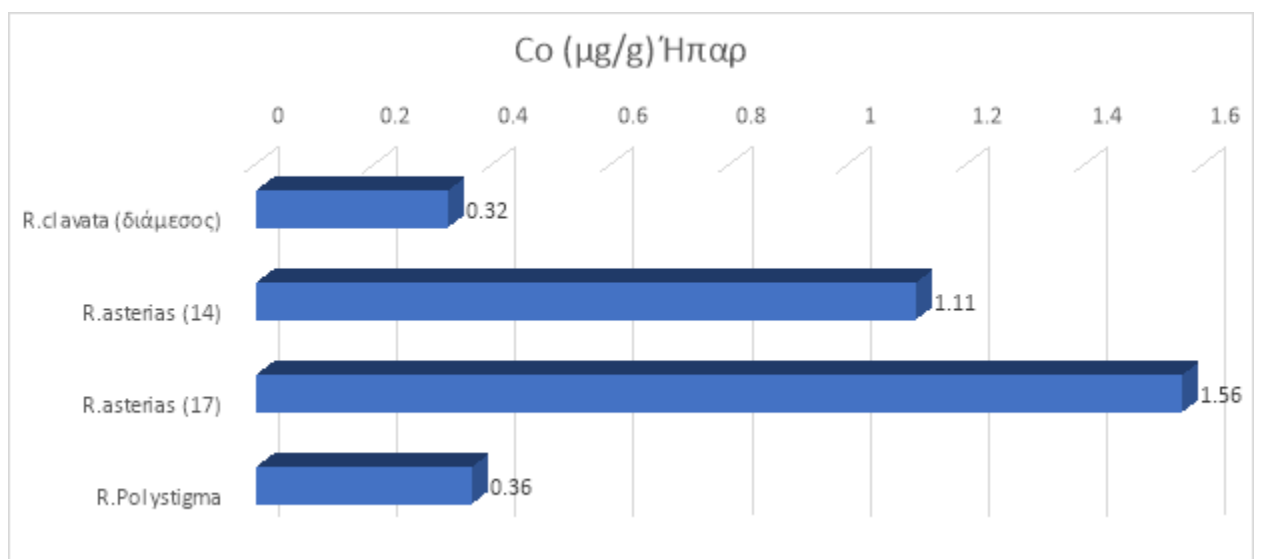
Σχήμα 50. Διαφορές As στο ήπαρ ως προς το είδος



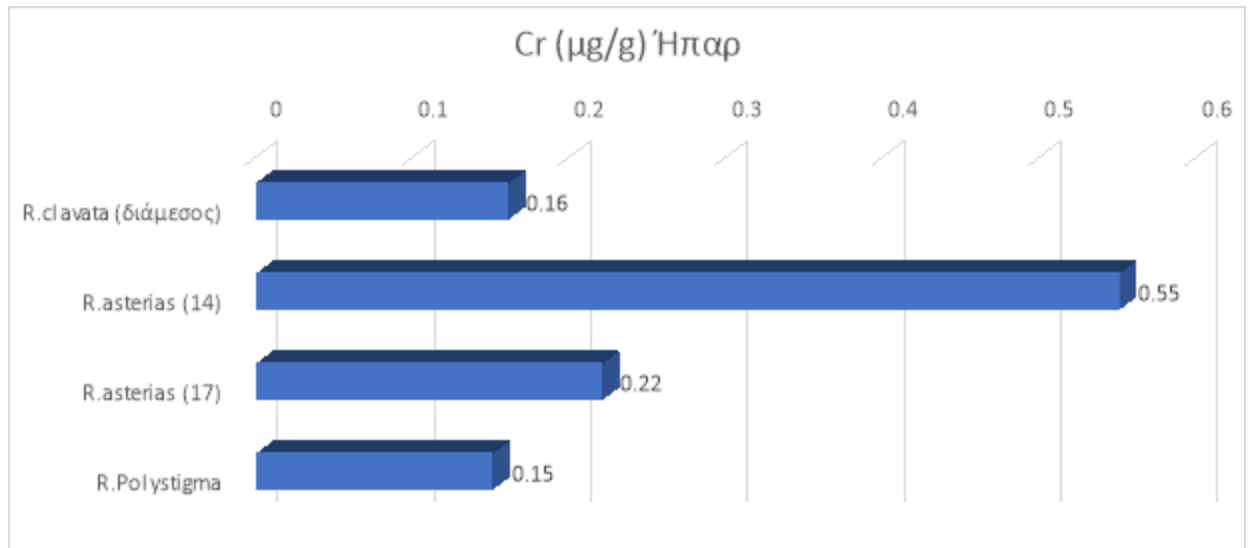
Σχήμα 51. Διαφορές Ba στο ήπαρ ως προς το είδος



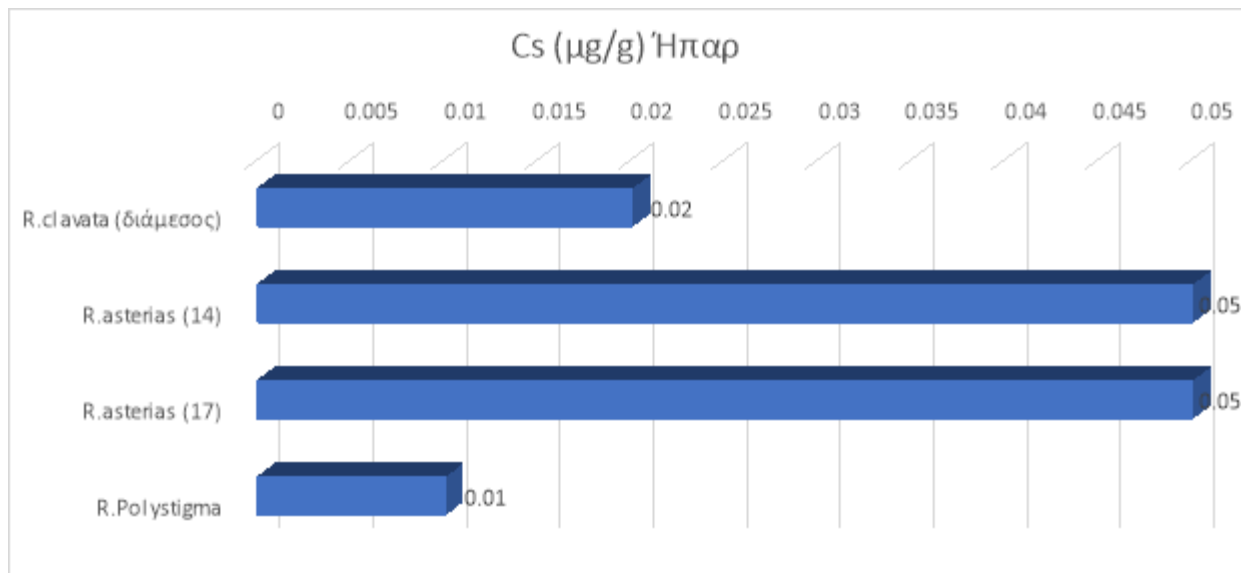
Σχήμα 52. Διαφορές Cd στο ήπαρ ως προς το είδος



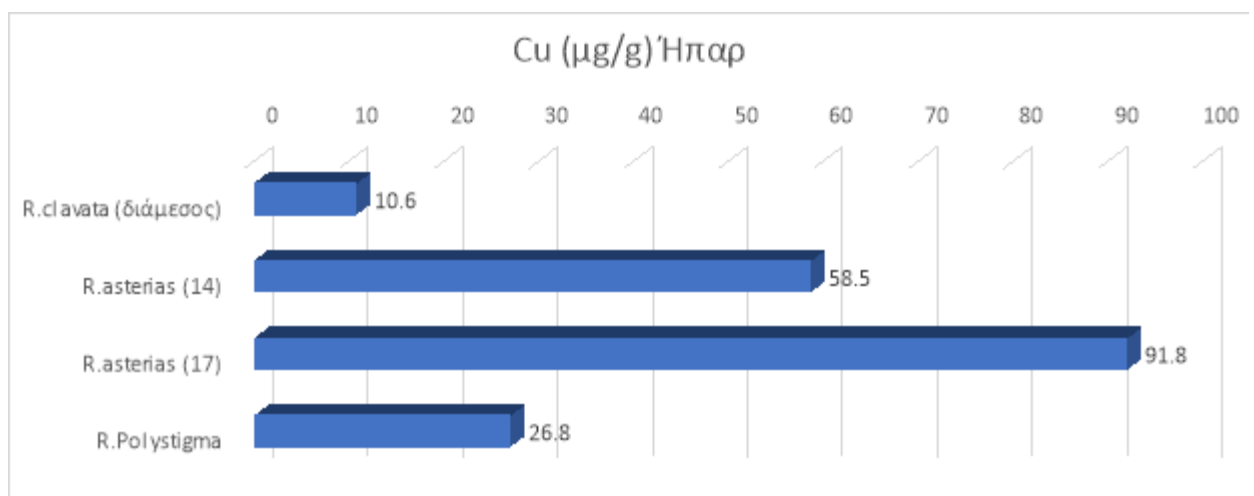
Σχήμα 53. Διαφορές Co στο ήπαρ ως προς το είδος



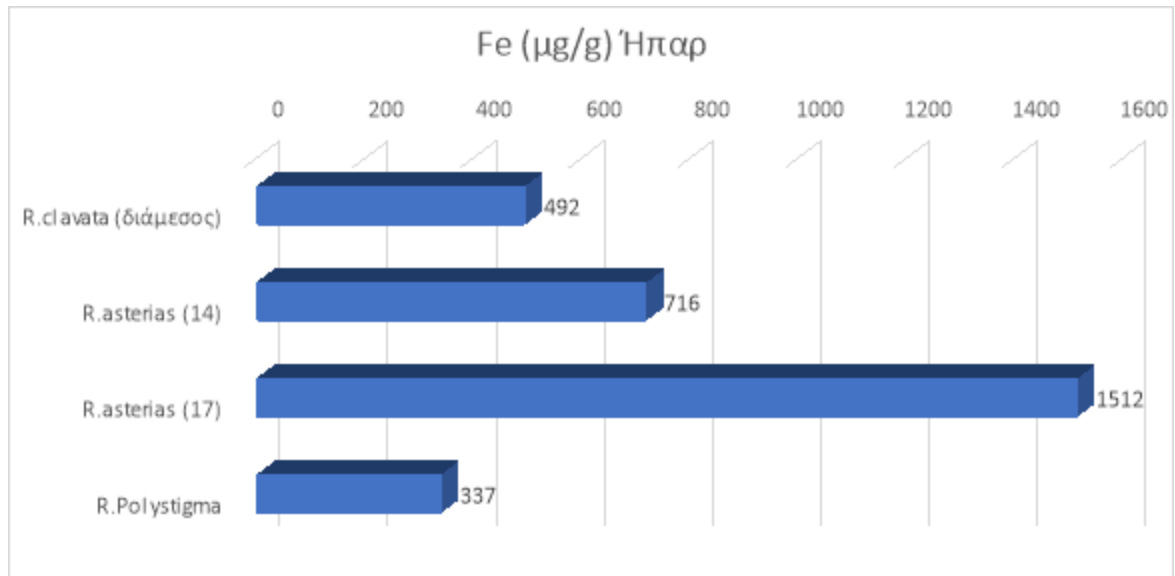
Σχήμα 54. Διαφορές Cr στο ήπαρ ως προς το είδος



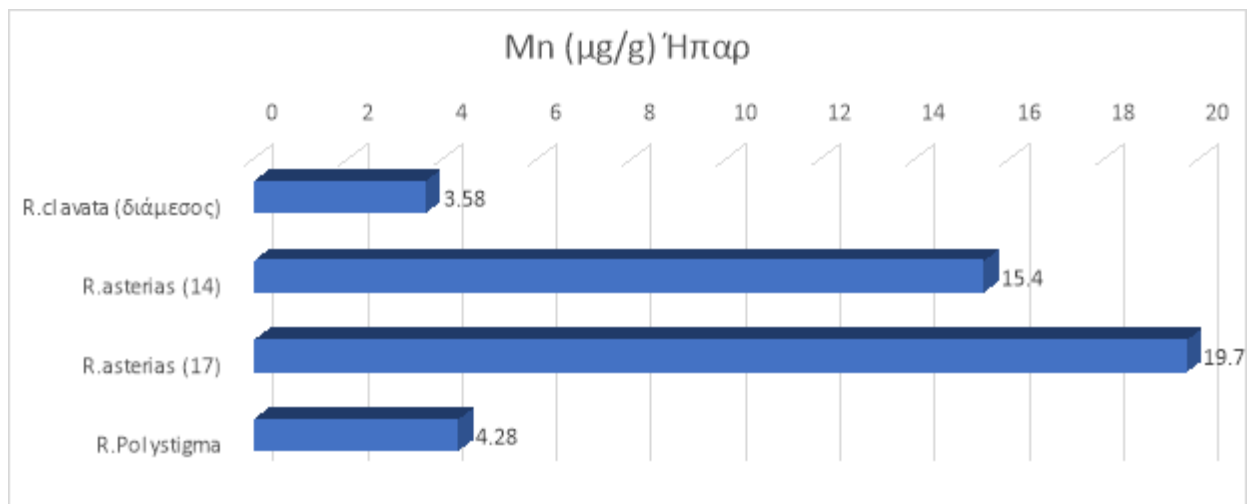
Σχήμα 55. Διαφορές Cs στο ήπαρ ως προς το είδος



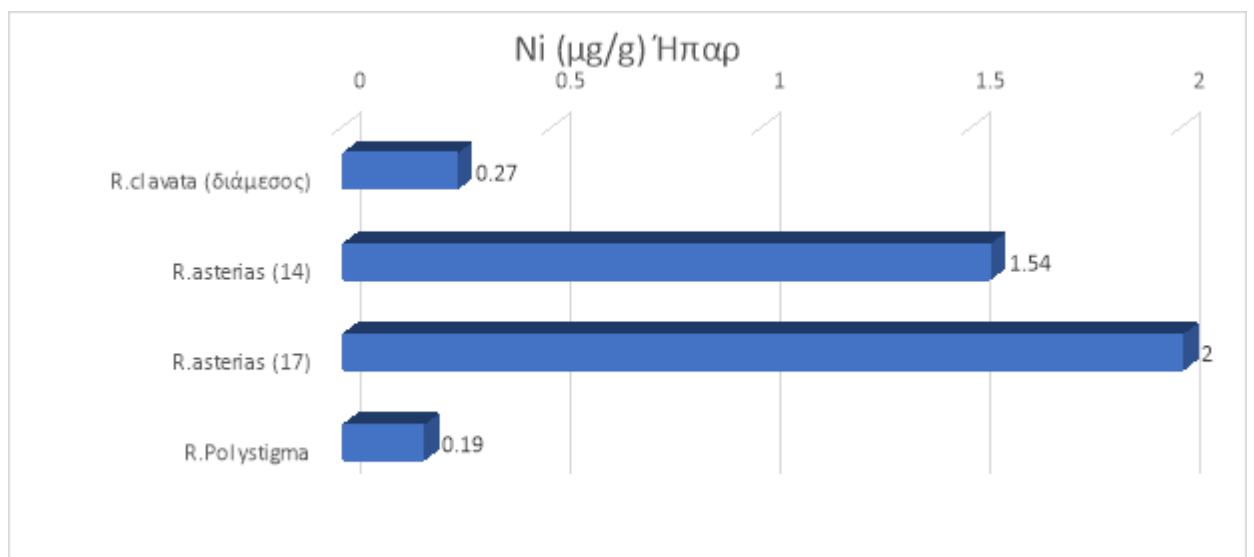
Σχήμα 56. Διαφορές Cu στο ήπαρ ως προς το είδος



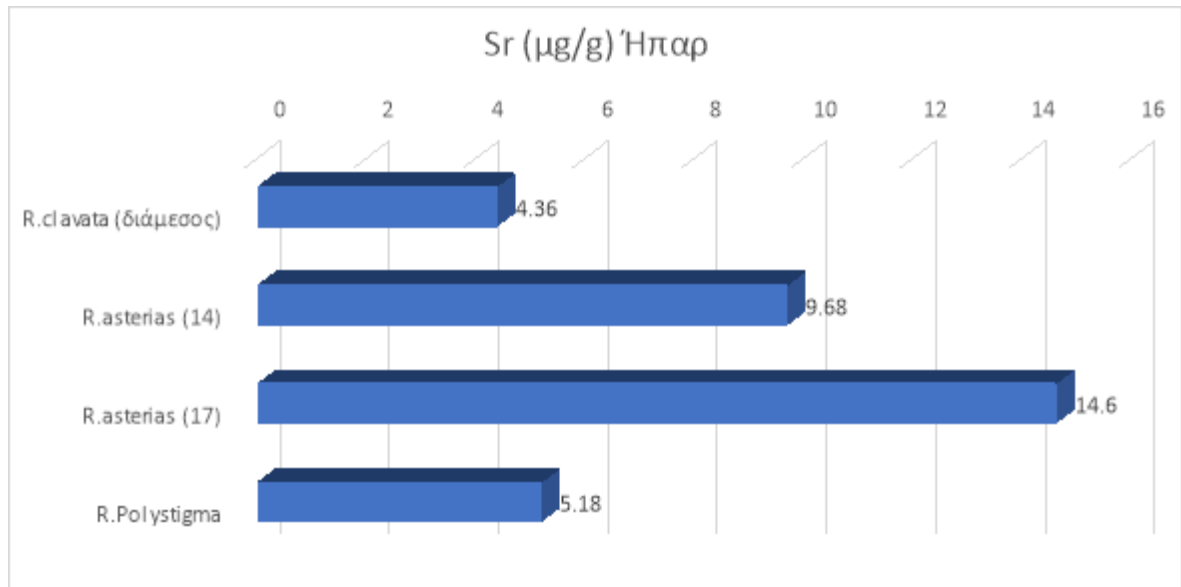
Σχήμα 57. Διαφορές Fe στο ήπαρ ως προς το είδος



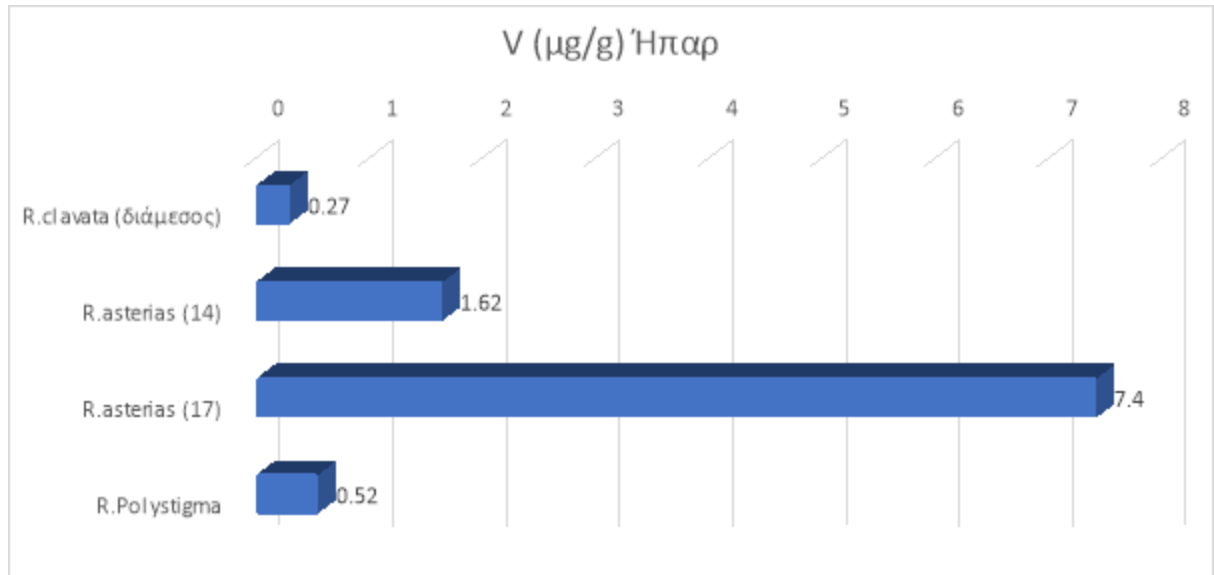
Σχήμα 58. Διαφορές Mn στο ήπαρ ως προς το είδος



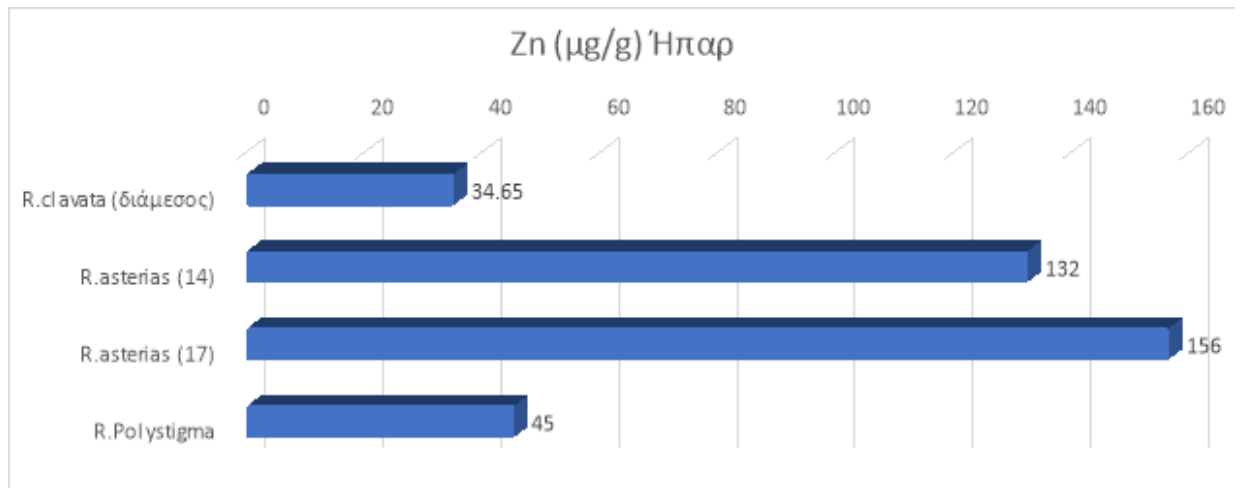
Σχήμα 59. Διαφορές Ni στο ήπαρ ως προς το είδος



Σχήμα 60. Διαφορές Sr στο ήπαρ ως προς το είδος



Σχήμα 61. Διαφορές V στο ήπαρ ως προς το είδος



Σχήμα 62. Διαφορές Zn στο ήπαρ ως προς το είδος

9.6. Μελέτη ιχνοστοιχείων στους επιμέρους ιστούς του είδους *R.clavata*

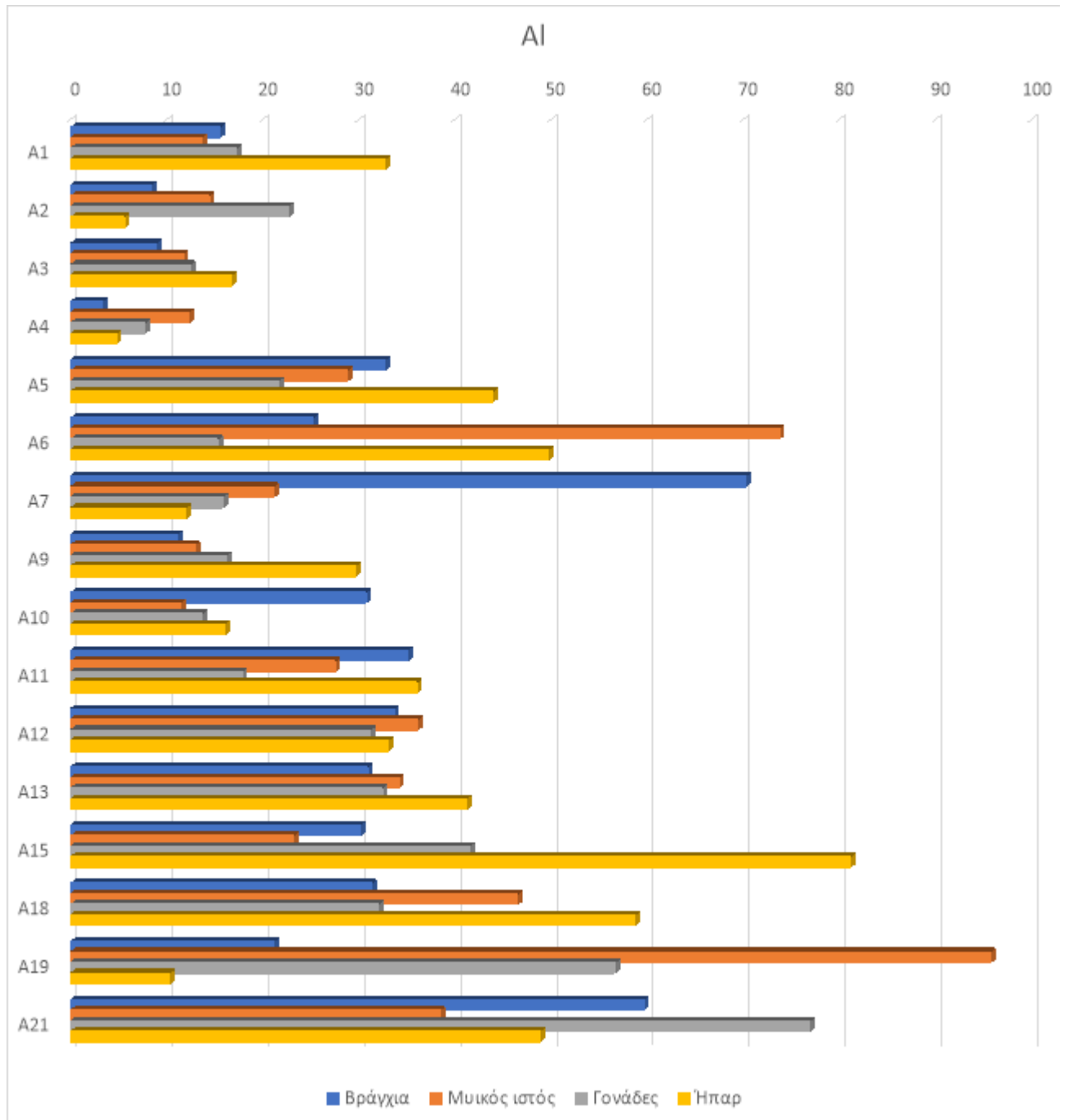
9.6.1 Αργίλιο (Al)

Στον Πίνακα 13 παρατίθενται οι συγκεντρώσεις Al, οι οποίες μετρήθηκαν στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών. Από τη σύγκριση μεταξύ των διαφορετικών ιστών προέκυψε ότι οι συγκεντρώσεις Al δεν εμφανίζουν καμιά συσχέτιση μεταξύ τους ως προς τους διαφορετικούς ιστούς που εξετάστηκαν ($p>0.05$).

Πίνακας 13. Συγκεντρώσεις Al στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών.

Al	Βράγχια	Μυϊκός ιστός	Γονάδες	Ήπαρ
A1	15,5	13,6	17,2	32,7
A2	8,36	14,4	22,6	5,57
A3	8,90	11,7	12,4	16,7
A4	3,24	12,3	7,70	4,71
A5	32,7	28,8	21,6	43,9
A6	25,2	73,7	15,3	49,7
A7	70,2	21,1	15,8	12,0
A9	11,1	12,9	16,2	29,6
A10	30,7	11,4	13,7	16,0
A11	35,0	27,5	17,8	36,0
A12	33,6	36,1	31,2	33,0
A13	30,9	34,1	32,4	41,2
A15	30,1	23,2	41,5	81,1
A16*	16,7	43,7	36,0	*
A18	31,3	46,5	32,0	58,7
A19	21,1	95,7	56,6	10,3
A20*	14,5	43,7	71,6	*
A21	59,6	38,4	76,9	48,8
Μέση τιμή	26,6	32,7	29,9	32,5
Διάμεση τιμή	27,7	28,2	22,1	32,9
Τυπική απόκλιση	17,2	22,8	20,2	21,2
Εύρος	66,9	84,3	69,2	76,4

*Τα συγκεκριμένα όργανα δεν παρελήφθησαν κατά τη δειγματοληψία.



Σχήμα 63. Διάγραμμα κατανομής των συγκεντρώσεων AI σε όλους τους ιστούς των σαλαχιών.

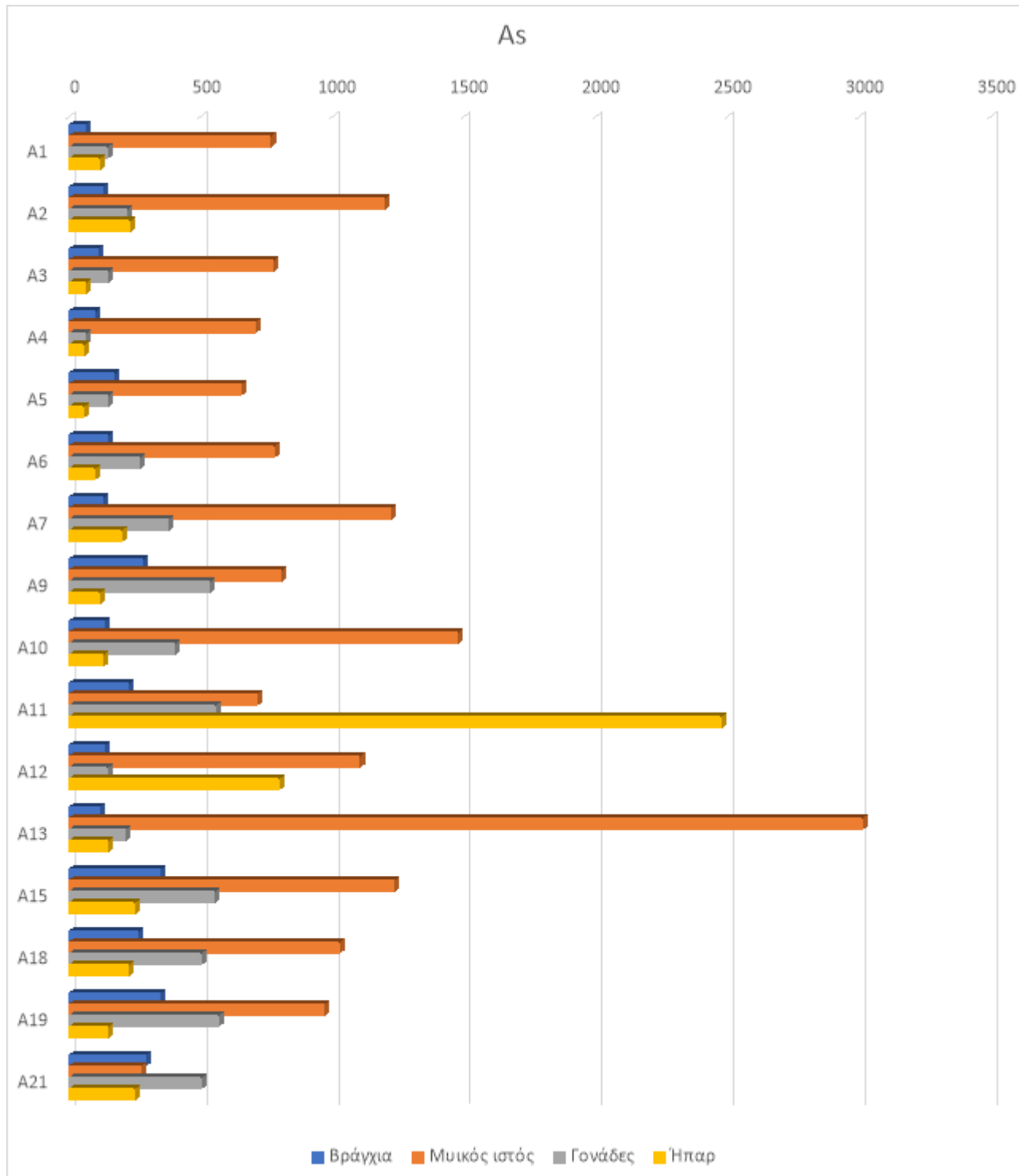
9.6.2 Αρσενικό (As)

Στον Πίνακα 14 παρατίθενται οι συγκεντρώσεις As, οι οποίες μετρήθηκαν στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών. Από τη σύγκριση μεταξύ των διαφορετικών ιστών προέκυψε ότι οι συγκεντρώσεις As εμφανίζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των βραγχίων και του μυϊκού ιστού ($p=0,000$), μεταξύ μυϊκού ιστού και ήπατος ($p=0,000$) και μεταξύ μυϊκού ιστού και γονάδων ($p=0,000$), με τον μυϊκό ιστό δηλαδή να διαφοροποιείται σημαντικά σε σχέση με τους υπόλοιπους που εξετάστηκαν, ως προς τα επίπεδα As.

Πίνακας 14. Συγκεντρώσεις As στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών

As	Βράγχια	Μυϊκός ιστός	Γονάδες	Ήπαρ
A1	58,3	763	142	113
A2	125	1197	218	228
A3	107	774	145	62,0
A4	98,6	704	62,5	53,1
A5	171	651	145	52,3
A6	146	776	266	94,2
A7	128	1219	373	196
A9	279	803	531	113
A10	133	1473	400	129
A11	224	710	552	2472
A12	133	1101	143	794
A13	113	3009	210	145
A15	343	1231	551	245
A16*	277	1793	524	*
A18	261	1023	498	224
A19	343	965	564	146
A20*	179	798	1035	*
A21	288	270	499	246
Μέση τιμή	190	1070	381	332
Διάμεση τιμή	159	884	387	146
Τυπική απόκλιση	88,7	595	241	597
Εύρος	285	2739	976	2419

*Τα συγκεκριμένα όργανα δεν παρελήφθησαν κατά τη δειγματοληψία.



Σχήμα 64. Διάγραμμα κατανομής των συγκεντρώσεων As σε όλους τους ιστούς των σαλαχιών.

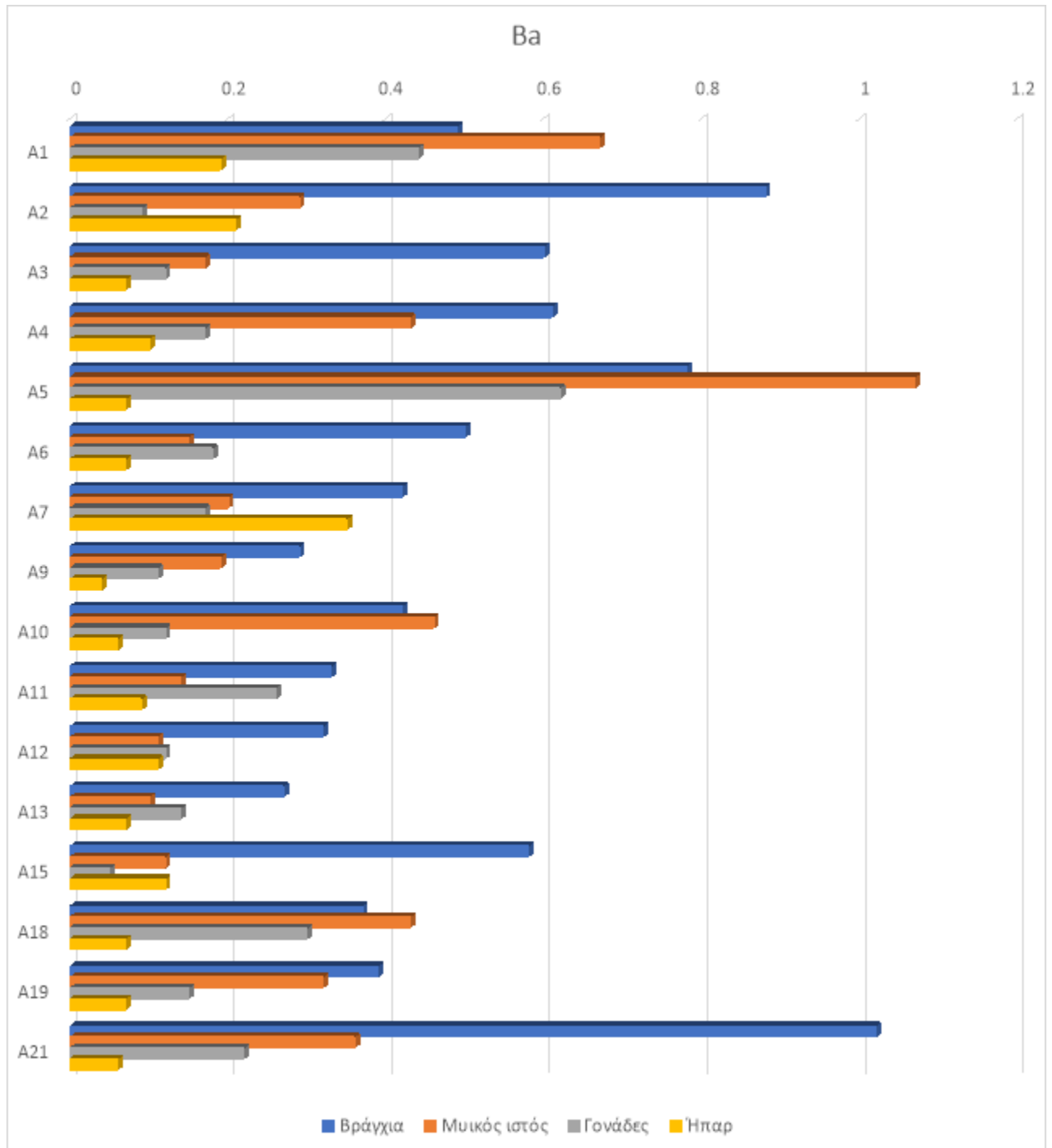
9.6.3 Βάριο (Ba)

Στον Πίνακα 15 παρατίθενται οι συγκεντρώσεις Ba, οι οποίες μετρήθηκαν στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών. Από τη σύγκριση μεταξύ των διαφορετικών ιστών προέκυψε ότι οι συγκεντρώσεις Ba εμφανίζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των βραγχίων και του μυϊκού ιστού ($p=0,004$), μεταξύ βραγχίων και ήπατος ($p=0,000$), μεταξύ βραγχίων και γονάδων ($p=0,000$) και μεταξύ μυϊκού ιστού και ήπατος ($p=0,006$), με τα βράγχια δηλαδή να διαφοροποιούνται σημαντικά σε σχέση με τους υπόλοιπους ιστούς που εξετάστηκαν, ως προς τα επίπεδα Ba.

Πίνακας 15. Συγκεντρώσεις Ba στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών

Ba	Βράγχια	Μυϊκός ιστός	Γονάδες	Ήπαρ
A1	0,49	0,67	0,44	0,19
A2	0,88	0,29	0,09	0,21
A3	0,60	0,17	0,12	0,07
A4	0,61	0,43	0,17	0,10
A5	0,78	1,07	0,62	0,07
A6	0,50	0,15	0,18	0,07
A7	0,42	0,20	0,17	0,35
A9	0,29	0,19	0,11	0,04
A10	0,42	0,46	0,12	0,06
A11	0,33	0,14	0,26	0,09
A12	0,32	0,11	0,12	0,11
A13	0,27	0,10	0,14	0,07
A15	0,58	0,12	0,05	0,12
A16*	0,45	0,08	0,05	*
A18	0,37	0,43	0,30	0,07
A19	0,39	0,32	0,15	0,07
A20*	0,33	0,20	0,89	*
A21	1,02	0,36	0,22	0,06
Μέση τιμή	0,50	0,30	0,23	0,11
Διάμεση τιμή	0,44	0,20	0,16	0,07
Τυπική απόκλιση	0,21	0,25	0,22	0,08
Εύρος	0,75	0,99	0,84	0,31

*Τα συγκεκριμένα όργανα δεν παρελήφθησαν κατά τη δειγματοληψία.



Σχήμα 65. Διάγραμμα κατανομής των συγκεντρώσεων Ba σε όλους τους ιστούς των σαλαχιών.

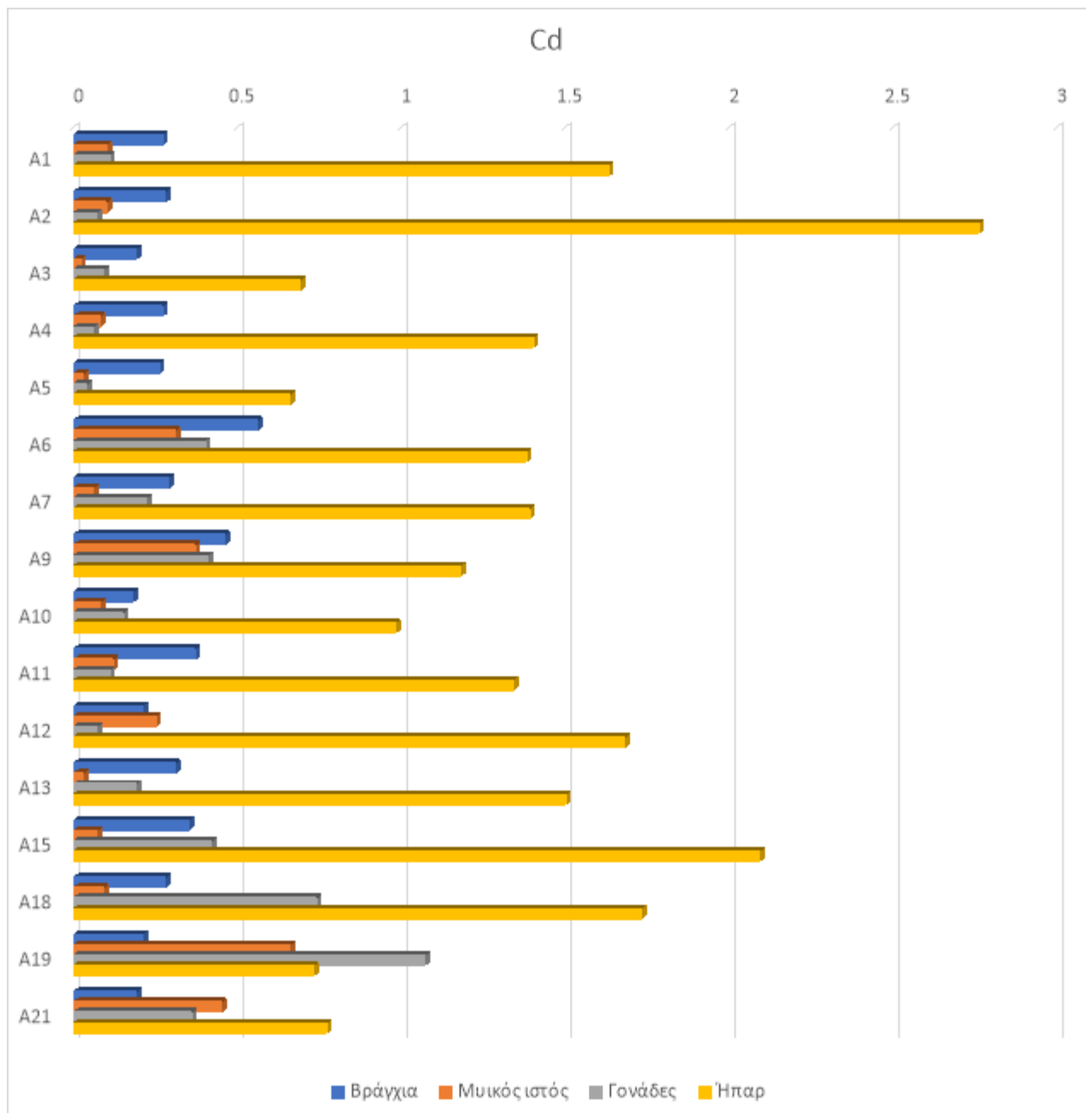
9.6.4 Κάδμιο (Cd)

Στον Πίνακα 16 παρατίθενται οι συγκεντρώσεις Cd, οι οποίες μετρήθηκαν στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών. Από τη σύγκριση μεταξύ των διαφορετικών ιστών προέκυψε ότι οι συγκεντρώσεις Cd εμφανίζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ ήπατος και βραγχίων ($p=0,000$), ήπατος και μυϊκού ιστού ($p=0,000$), ήπατος και γονάδων ($p=0,000$), με το ήπαρ να διαφοροποιείται σημαντικά σε σχέση με τους υπόλοιπους που εξετάστηκαν, ως προς τα επίπεδα Cd.

Πίνακας 16. Συγκεντρώσεις Cd στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών

Cd	Βράγχια	Μυϊκός ιστός	Γονάδες	Ήπαρ
A1	0,27	0,10	0,11	1,63
A2	0,28	0,10	0,07	2,76
A3	0,19	0,02	0,09	0,69
A4	0,27	0,08	0,06	1,40
A5	0,26	0,03	0,04	0,66
A6	0,56	0,31	0,40	1,38
A7	0,29	0,06	0,22	1,39
A9	0,46	0,37	0,41	1,18
A10	0,18	0,08	0,15	0,98
A11	0,37	0,12	0,11	1,34
A12	0,21	0,25	0,07	1,68
A13	0,31	0,03	0,19	1,50
A15	0,35	0,07	0,42	2,09
A16*	0,29	0,03	0,72	*
A18	0,28	0,09	0,74	1,73
A19	0,21	0,66	1,07	0,73
A20*	0,32	0,47	0,53	*
A21	0,19	0,45	0,36	0,77
Μέση τιμή	0,29	0,18	0,32	1,37
Διάμεση τιμή	0,28	0,09	0,21	1,39
Τυπική απόκλιση	0,10	0,19	0,29	0,56
Εύρος	0,38	0,64	1,03	2,10

*Τα συγκεκριμένα όργανα δεν παρελήφθησαν κατά τη δειγματοληψία.



Σχήμα 66. Διάγραμμα κατανομής των συγκεντρώσεων Cd σε όλους τους ιστούς των σαλαχιών.

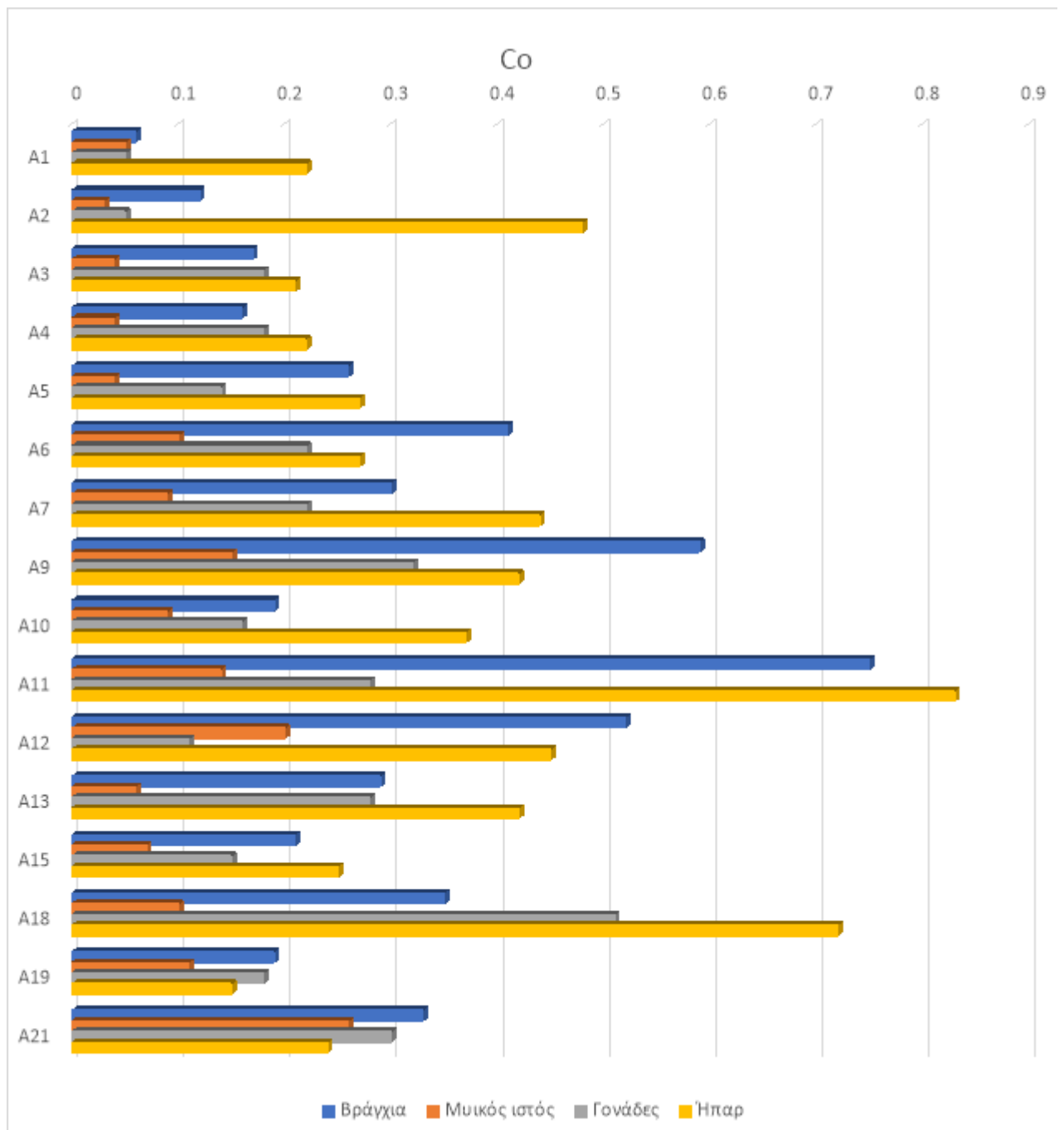
9.6.5 Κοβάλτιο (Co)

Στον Πίνακα 17 παρατίθενται οι συγκεντρώσεις Co, οι οποίες μετρήθηκαν στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών. Από τη σύγκριση μεταξύ των διαφορετικών ιστών προέκυψε ότι οι συγκεντρώσεις Co εμφανίζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ βραγχίων και μυϊκού ιστού ($p=0,000$), ήπατος και μυϊκού ιστού ($p=0,000$), μυϊκού ιστού και γονάδων ($p=0,013$) και ήπατος και γονάδων ($p=0,003$), με τον μυϊκό ιστό να διαφοροποιείται σημαντικά σε σχέση με τους υπόλοιπους που εξετάστηκαν, ως προς τα επίπεδα Co.

Πίνακας 17. Συγκεντρώσεις Co στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών

Co	Βράγχια	Μυϊκός ιστός	Γονάδες	Ήπαρ
A1	0,06	0,05	0,05	0,22
A2	0,12	0,03	0,05	0,48
A3	0,17	0,04	0,18	0,21
A4	0,16	0,04	0,18	0,22
A5	0,26	0,04	0,14	0,27
A6	0,41	0,10	0,22	0,27
A7	0,30	0,09	0,22	0,44
A9	0,59	0,15	0,32	0,42
A10	0,19	0,09	0,16	0,37
A11	0,75	0,14	0,28	0,83
A12	0,52	0,20	0,11	0,45
A13	0,29	0,06	0,28	0,42
A15	0,21	0,07	0,15	0,25
A16*	0,18	0,02	0,30	*
A18	0,35	0,10	0,51	0,72
A19	0,19	0,11	0,18	0,15
A20*	0,45	0,18	0,34	*
A21	0,33	0,26	0,30	0,24
Μέση τιμή	0,31	0,10	0,22	0,37
Διάμεση τιμή	0,27	0,09	0,20	0,32
Τυπική απόκλιση	0,18	0,07	0,11	0,19
Εύρος	0,68	0,24	0,46	0,68

*Τα συγκεκριμένα όργανα δεν παρελήφθησαν κατά τη δειγματοληψία.



Σχήμα 67. Διάγραμμα κατανομής των συγκεντρώσεων Co σε όλους τους ιστούς των σαλαχιών.

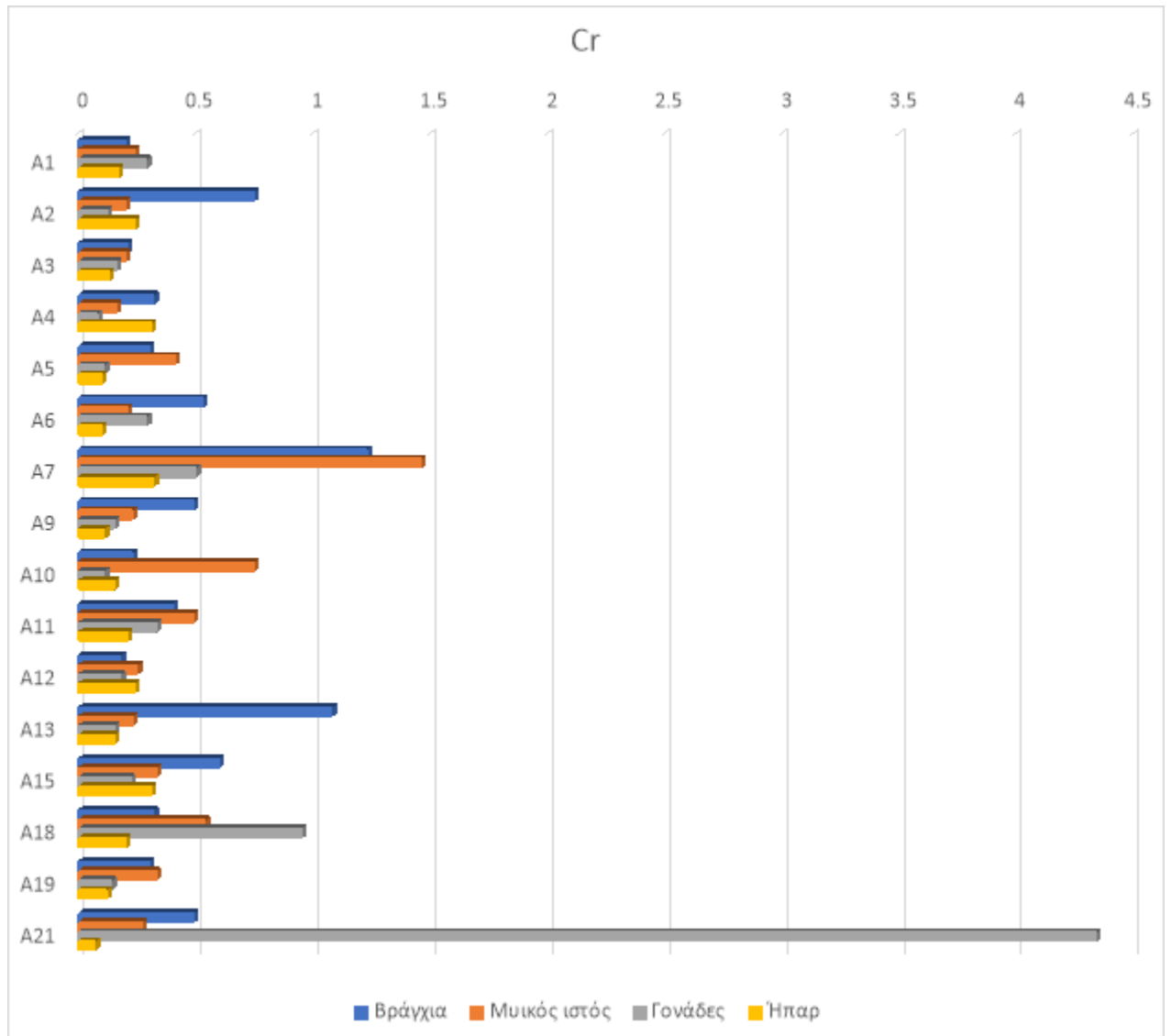
9.6.6 Χρώμιο (Cr)

Στον Πίνακα 18 παρατίθενται οι συγκεντρώσεις Cr, οι οποίες μετρήθηκαν στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών. Από τη σύγκριση μεταξύ των διαφορετικών ιστών προέκυψε ότι οι συγκεντρώσεις Cr δεν εμφανίζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των ιστών ($p > 0,05$)

Πίνακας 18. Συγκεντρώσεις Cr στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών

Cr	Βράγχια	Μυϊκός ιστός	Γονάδες	Ήπαρ
A1	0,20	0,24	0,29	0,17
A2	0,75	0,20	0,12	0,24
A3	0,21	0,20	0,16	0,13
A4	0,32	0,16	0,08	0,31
A5	0,30	0,41	0,11	0,10
A6	0,53	0,21	0,29	0,10
A7	1,23	1,46	0,50	0,32
A9	0,49	0,23	0,15	0,11
A10	0,23	0,75	0,11	0,15
A11	0,40	0,49	0,33	0,21
A12	0,18	0,25	0,18	0,24
A13	1,08	0,23	0,15	0,15
A15	0,60	0,33	0,22	0,31
A16*	0,21	0,18	0,12	*
A18	0,32	0,54	0,95	0,20
A19	0,30	0,33	0,14	0,12
A20*	0,55	0,54	0,26	*
A21	0,49	0,27	4,34	0,07
Μέση τιμή	0,46	0,39	0,47	0,18
Διάμεση τιμή	0,36	0,26	0,17	0,16
Τυπική απόκλιση	0,30	0,31	0,99	0,08
Εύρος	1,06	1,30	4,26	0,25

*Τα συγκεκριμένα όργανα δεν παρελήφθησαν κατά τη δειγματοληψία.



Σχήμα 68. Διάγραμμα κατανομής των συγκεντρώσεων Cr σε όλους τους ιστούς των σαλαχιών.

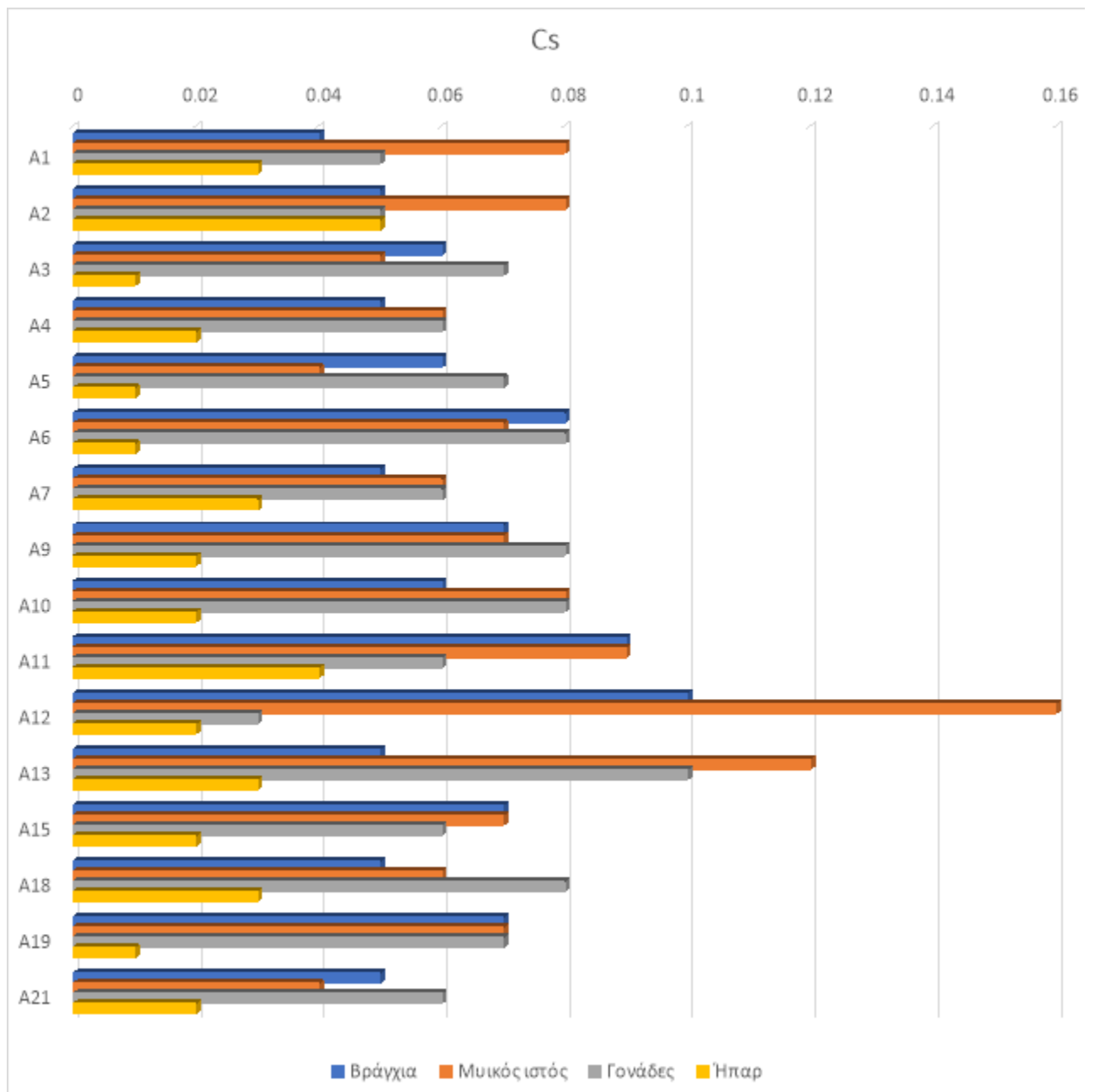
9.6.7 Καίσιο (Cs)

Στον Πίνακα 19 παρατίθενται οι συγκεντρώσεις Cs, οι οποίες μετρήθηκαν στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών. Από τη σύγκριση μεταξύ των διαφορετικών ιστών προέκυψε ότι οι συγκεντρώσεις Cs εμφανίζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ βραγχίων και ήπατος ($p=0,000$), ήπατος και μυϊκού ιστού ($p=0,000$) και ήπατος και γονάδων ($p=0,000$), με το ήπαρ να διαφοροποιείται σημαντικά σε σχέση με τους υπόλοιπους που εξετάστηκαν, ως προς τα επίπεδα Cs.

Πίνακας 19. Συγκεντρώσεις Cs στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών

Cs	Βράγχια	Μυϊκός ιστός	Γονάδες	Ήπαρ
A1	0,04	0,08	0,05	0,03
A2	0,05	0,08	0,05	0,05
A3	0,06	0,05	0,07	0,01
A4	0,05	0,06	0,06	0,02
A5	0,06	0,04	0,07	0,01
A6	0,08	0,07	0,08	0,01
A7	0,05	0,06	0,06	0,03
A9	0,07	0,07	0,08	0,02
A10	0,06	0,08	0,08	0,02
A11	0,09	0,09	0,06	0,04
A12	0,10	0,16	0,03	0,02
A13	0,05	0,12	0,10	0,03
A15	0,07	0,07	0,06	0,02
A16*	0,08	0,13	0,10	*
A18	0,05	0,06	0,08	0,03
A19	0,07	0,07	0,07	0,01
A20*	0,09	0,07	0,08	*
A21	0,05	0,04	0,06	0,02
Μέση τιμή	0,07	0,08	0,07	0,02
Διάμεση τιμή	0,06	0,07	0,07	0,02
Τυπική απόκλιση	0,02	0,03	0,02	0,01
Εύρος	0,06	0,12	0,07	0,04

*Τα συγκεκριμένα όργανα δεν παρελήφθησαν κατά τη δειγματοληψία.



Σχήμα 69. Διάγραμμα κατανομής των συγκεντρώσεων Cs σε όλους τους ιστούς των σαλαχιών.

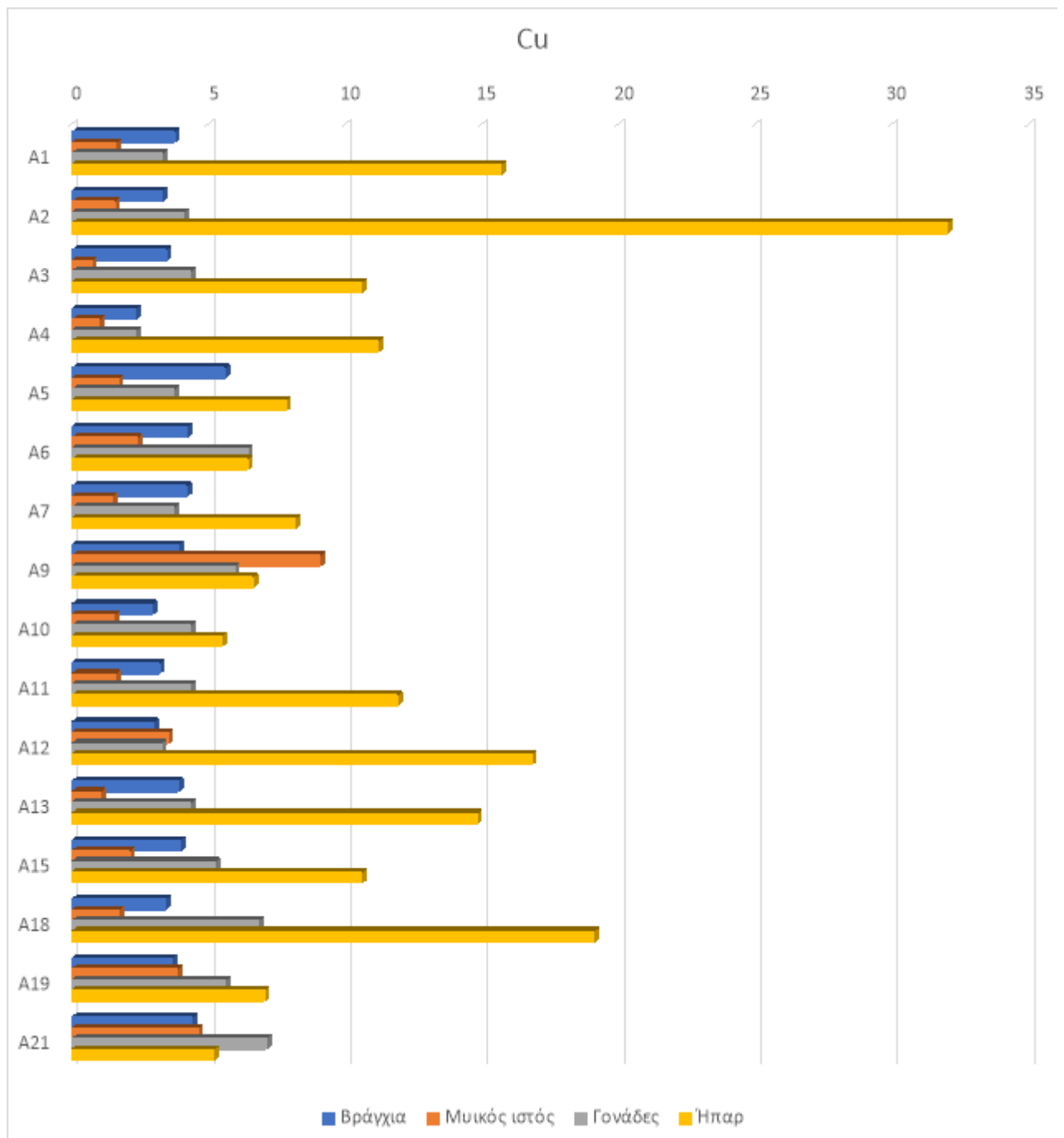
9.6.8 Χαλκός (Cu)

Στον Πίνακα 20 παρατίθενται οι συγκεντρώσεις Cu, οι οποίες μετρήθηκαν στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών. Από τη σύγκριση μεταξύ των διαφορετικών ιστών προέκυψε ότι οι συγκεντρώσεις Cu εμφανίζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ ήπατος και βραγχίων ($p=0,000$), ήπατος και μυϊκού ιστού ($p=0,000$) και ήπατος και γονάδων ($p=0,000$), με το ήπαρ να διαφοροποιείται σημαντικά σε σχέση με τους υπόλοιπους που εξετάστηκαν, ως προς τα επίπεδα Cu. Στατιστικά σημαντική διαφορά καταγράφηκε επιπλέον μεταξύ γονάδων και μυϊκού ιστού ($p=0,038$) ως προς τη συγκέντρωσή τους σε Cu.

Πίνακας 20. Συγκεντρώσεις Cu στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών

Cu	Βράγχια	Μυϊκός ιστός	Γονάδες	Ήπαρ
A1	3,75	1,61	3,29	15,7
A2	3,29	1,56	4,09	32,0
A3	3,45	0,72	4,34	10,6
A4	2,32	1,00	2,33	11,2
A5	5,58	1,69	3,73	7,82
A6	4,19	2,38	6,42	6,42
A7	4,19	1,45	3,73	8,17
A9	3,88	9,07	5,93	6,61
A10	2,92	1,53	4,33	5,46
A11	3,20	1,59	4,32	11,9
A12	2,98	3,51	3,26	16,8
A13	3,88	1,04	4,34	14,8
A15	3,98	2,11	5,23	10,6
A16*	3,37	1,48	7,94	*
A18	3,40	1,71	6,81	19,1
A19	3,65	3,85	5,62	7,03
A20*	3,86	3,26	6,17	*
A21	4,41	4,60	7,10	5,19
Μέση τιμή	3,68	2,45	4,94	11,8
Διάμεση τιμή	3,70	1,65	4,34	10,6
Τυπική απόκλιση	0,70	1,96	1,53	6,86
Εύρος	3,26	8,35	5,61	26,8

*Τα συγκεκριμένα όργανα δεν παρελήφθησαν κατά τη δειγματοληψία.



Σχήμα 70. Διάγραμμα κατανομής των συγκεντρώσεων Cu σε όλους τους ιστούς των σαλαχιών.

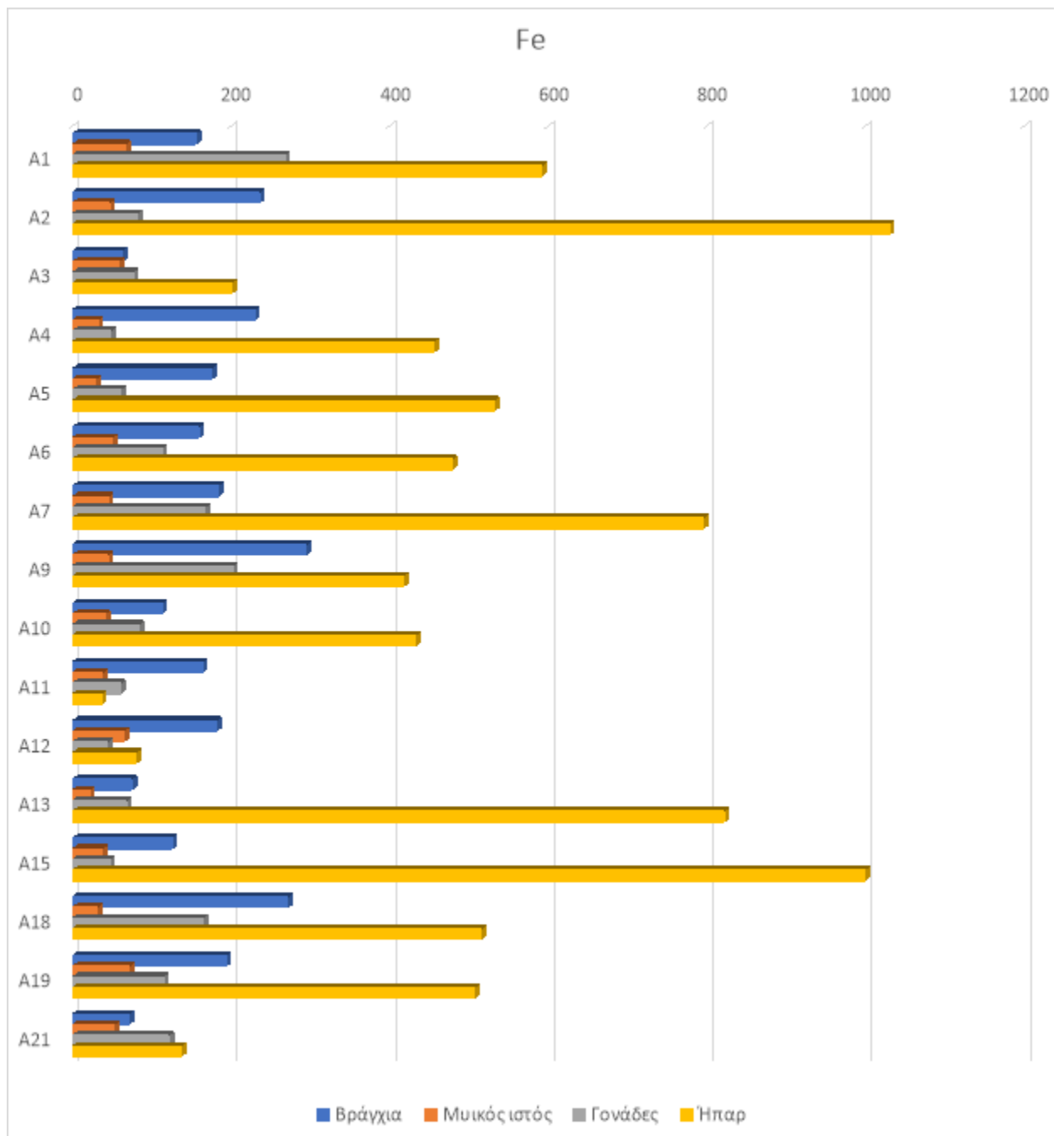
9.6.9 Σίδηρος (Fe)

Στον Πίνακα 21 παρατίθενται οι συγκεντρώσεις Fe, οι οποίες μετρήθηκαν στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών. Από τη σύγκριση μεταξύ των διαφορετικών ιστών προέκυψε ότι οι συγκεντρώσεις Fe εμφανίζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ βραγχίων και μυϊκού ιστού ($p=0,017$), ήπατος και βραγχίων ($p=0,000$) και ήπατος και μυϊκού ιστού ($p=0,000$).

Πίνακας 21. Συγκεντρώσεις Fe στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών

Fe	Βράγχια	Μυϊκός ιστός	Γονάδες	Ήπαρ
A1	155	65,9	267	591
A2	235	46,6	81,2	1029
A3	61,5	57,8	75,9	200
A4	229	31,6	47,9	455
A5	175	28,4	59,9	531
A6	159	50,2	112	478
A7	183	44,5	167	795
A9	294	44,5	201	416
A10	112	40,5	83,3	432
A11	163	37,2	60,0	35,9
A12	181	64,1	43,3	79,4
A13	74,3	21,0	67,4	821
A15	125	37,5	46,2	998
A16*	176	26,4	138	*
A18	271	30,6	164	515
A19	193	70,7	114	506
A20*	144	30,2	57,8	*
A21	70,2	51,7	121	136
Μέση τιμή	167	43,3	106	501
Διάμεση τιμή	169	42,5	82,3	492
Τυπική απόκλιση	64,8	14,5	61,5	301
Εύρος	233	49,7	224	993

*Τα συγκεκριμένα όργανα δεν παρελήφθησαν κατά τη δειγματοληψία.



Σχήμα 71. Διάγραμμα κατανομής των συγκεντρώσεων Fe σε όλους τους ιστούς των σαλαχιών.

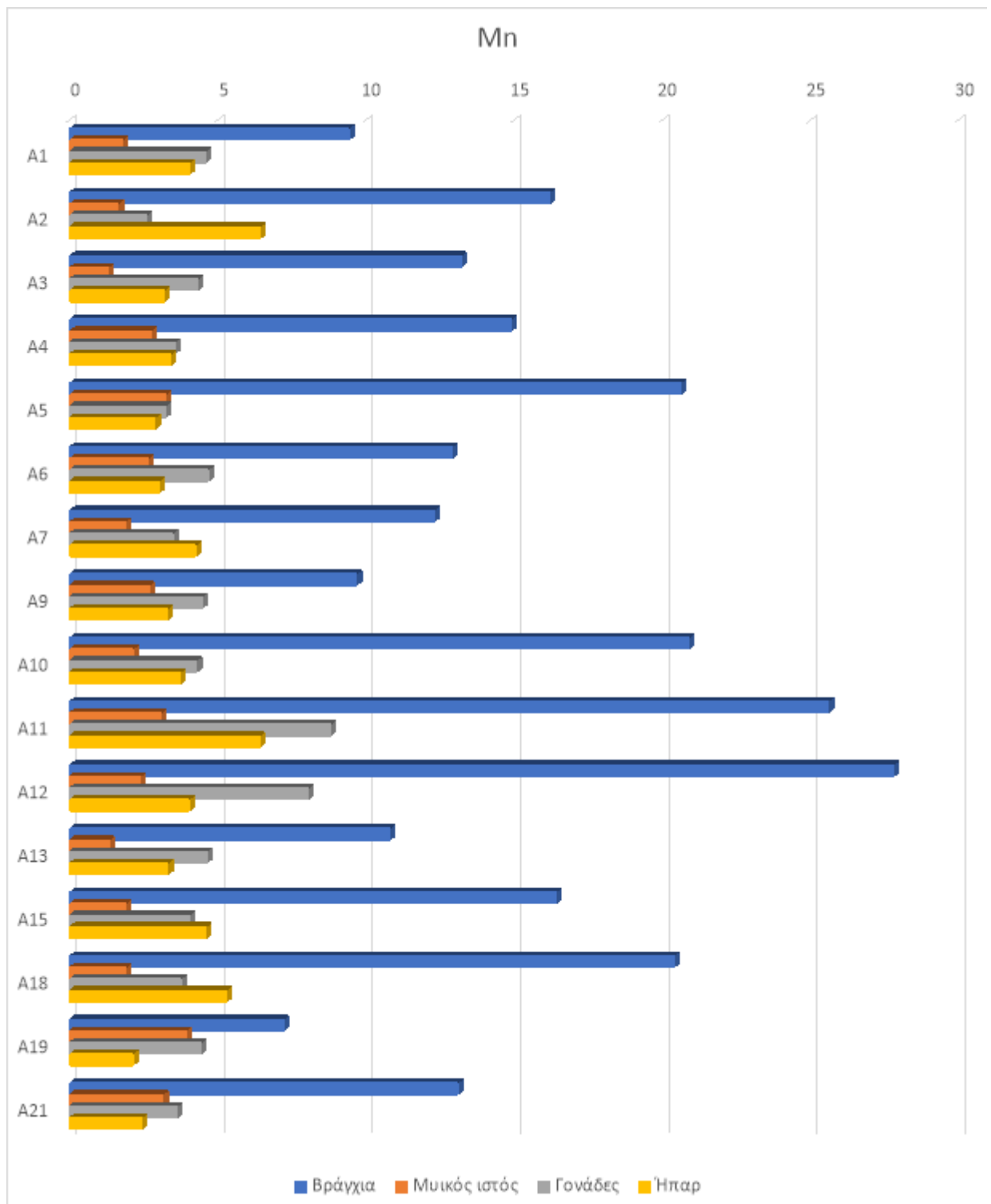
9.6.10 Μαγγάνιο (Mn)

Στον Πίνακα 22 παρατίθενται οι συγκεντρώσεις Mn, οι οποίες μετρήθηκαν στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών. Από τη σύγκριση μεταξύ των διαφορετικών ιστών προέκυψε ότι οι συγκεντρώσεις Mn εμφανίζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ βραγχίων και μυϊκού ιστού ($p=0.000$), ήπατος και βραγχίων ($p=0,000$), βραγχίων και γονάδων ($p=0,000$) και μυϊκού ιστού και γονάδων ($p=0,047$), με τα βράγχια να διαφοροποιούνται σημαντικά σε σχέση με τους υπόλοιπους που εξετάστηκαν, ως προς τα επίπεδα Mn.

Πίνακας 22. Συγκεντρώσεις Mn στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών

Mn	Βράγχια	Μυϊκός ιστός	Γονάδες	Ήπαρ
A1	9,42	1,79	4,57	4,03
A2	16,2	1,64	2,60	6,43
A3	13,2	1,30	4,32	3,19
A4	14,9	2,75	3,54	3,41
A5	20,6	3,25	3,24	2,88
A6	12,9	2,65	4,67	3,02
A7	12,3	1,88	3,48	4,25
A9	9,68	2,67	4,46	3,30
A10	20,9	2,13	4,28	3,74
A11	25,6	3,09	8,79	6,40
A12	27,8	2,38	8,05	4,03
A13	10,8	1,32	4,62	3,31
A15	16,4	1,89	4,03	4,60
A16*	19,8	1,38	4,69	*
A18	20,4	1,90	3,76	5,28
A19	7,21	3,91	4,43	2,13
A20*	25,9	2,99	4,55	*
A21	13,1	3,15	3,63	2,43
Μέση τιμή	16,5	2,34	4,54	3,90
Διάμεση τιμή	15,6	2,26	4,38	3,58
Τυπική απόκλιση	6,1	0,76	1,53	1,26
Εύρος	20,6	2,61	6,19	4,30

*Τα συγκεκριμένα όργανα δεν παρελήφθησαν κατά τη δειγματοληψία.



Σχήμα 72. Διάγραμμα κατανομής των συγκεντρώσεων Mn σε όλους τους ιστούς των σαλαχιών.

9.6.11 Νικέλιο (Ni)

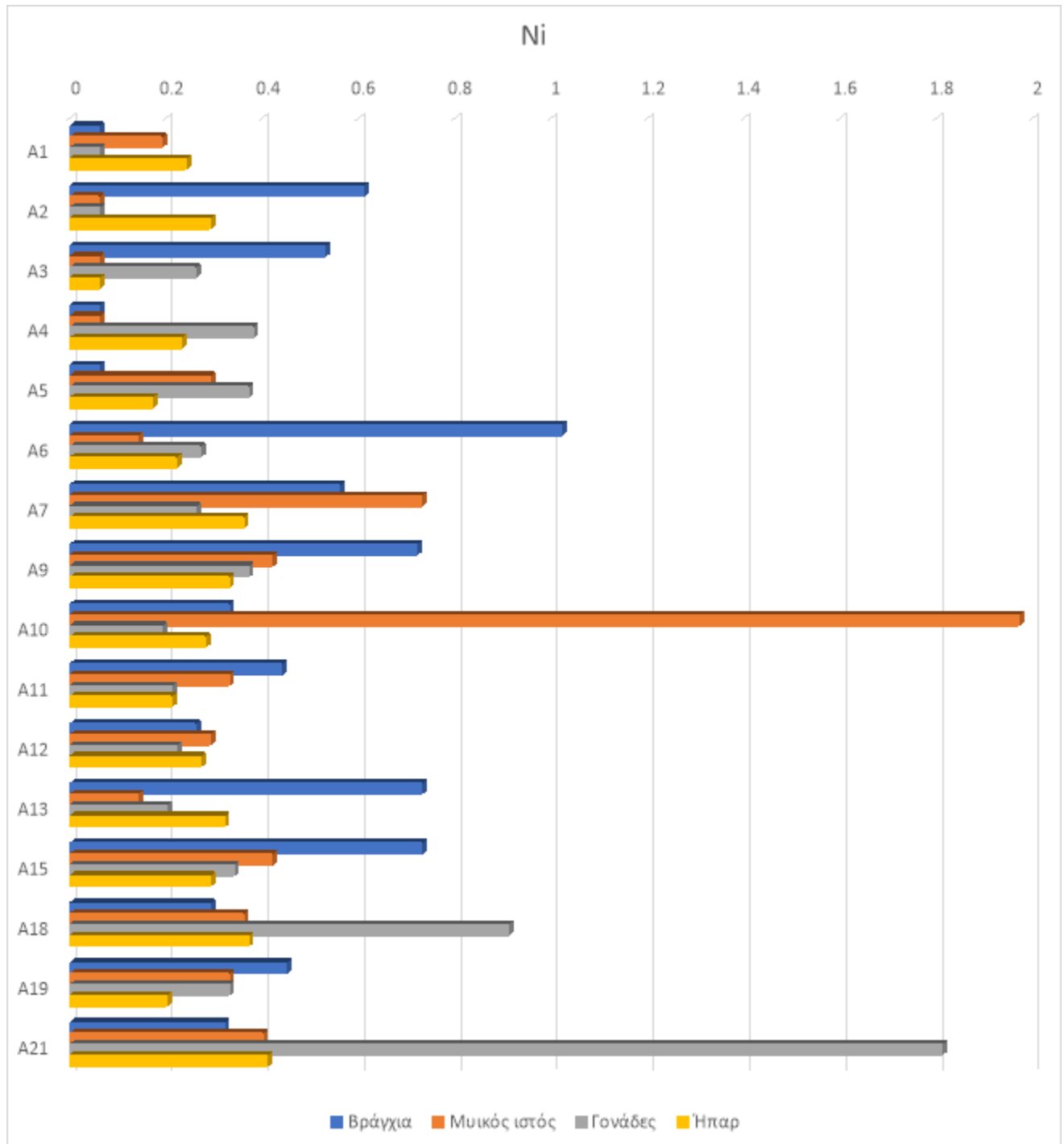
Στον Πίνακα 23 παρατίθενται οι συγκεντρώσεις Ni, οι οποίες μετρήθηκαν στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών. Από τη σύγκριση μεταξύ των διαφορετικών ιστών προέκυψε ότι οι συγκεντρώσεις Ni δεν εμφανίζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των διαφορετικών ιστών που εξετάστηκαν ($p > 0,05$ σε όλες τις περιπτώσεις).

Ωστόσο, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις νικελίου σε ιονορυθμιστικά όργανα, όπως τα βράγχια, δεν θέτουν σε κίνδυνο την λειτουργία τους. Το νικέλιο όμως μπορεί να προκαλέσει ενοχλήσεις στην ωσμορρύθμιση, με αυξήσεις στο plasma K και την ουρία (De Boeck et al. 2010).

Πίνακας 23. Συγκεντρώσεις Ni στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών

Ni	Βράγχια	Μυϊκός ιστός	Γονάδες	Ήπαρ
A1	0,06	0,19	0,06	0,24
A2	0,61	0,06	0,06	0,29
A3	0,53	0,06	0,26	0,06
A4	0,06	0,06	0,38	0,23
A5	0,06	0,29	0,37	0,17
A6	1,02	0,14	0,27	0,22
A7	0,56	0,73	0,26	0,36
A9	0,72	0,42	0,37	0,33
A10	0,33	1,97	0,19	0,28
A11	0,44	0,33	0,21	0,21
A12	0,26	0,29	0,22	0,27
A13	0,73	0,14	0,20	0,32
A15	0,73	0,42	0,34	0,29
A16*	0,25	0,27	0,23	*
A18	0,29	0,36	0,91	0,37
A19	0,45	0,33	0,33	0,20
A20*	0,43	0,27	0,30	*
A21	0,32	0,40	1,81	0,41
Μέση τιμή	0,44	0,37	0,38	0,27
Διάμεση τιμή	0,43	0,29	0,27	0,27
Τυπική απόκλιση	0,27	0,43	0,40	0,09
Εύρος	0,97	1,92	1,76	0,36

*Τα συγκεκριμένα όργανα δεν παρελήφθησαν κατά τη δειγματοληψία.



Σχήμα 73. Διάγραμμα κατανομής των συγκεντρώσεων Ni σε όλους τους ιστούς των σαλαχιών.

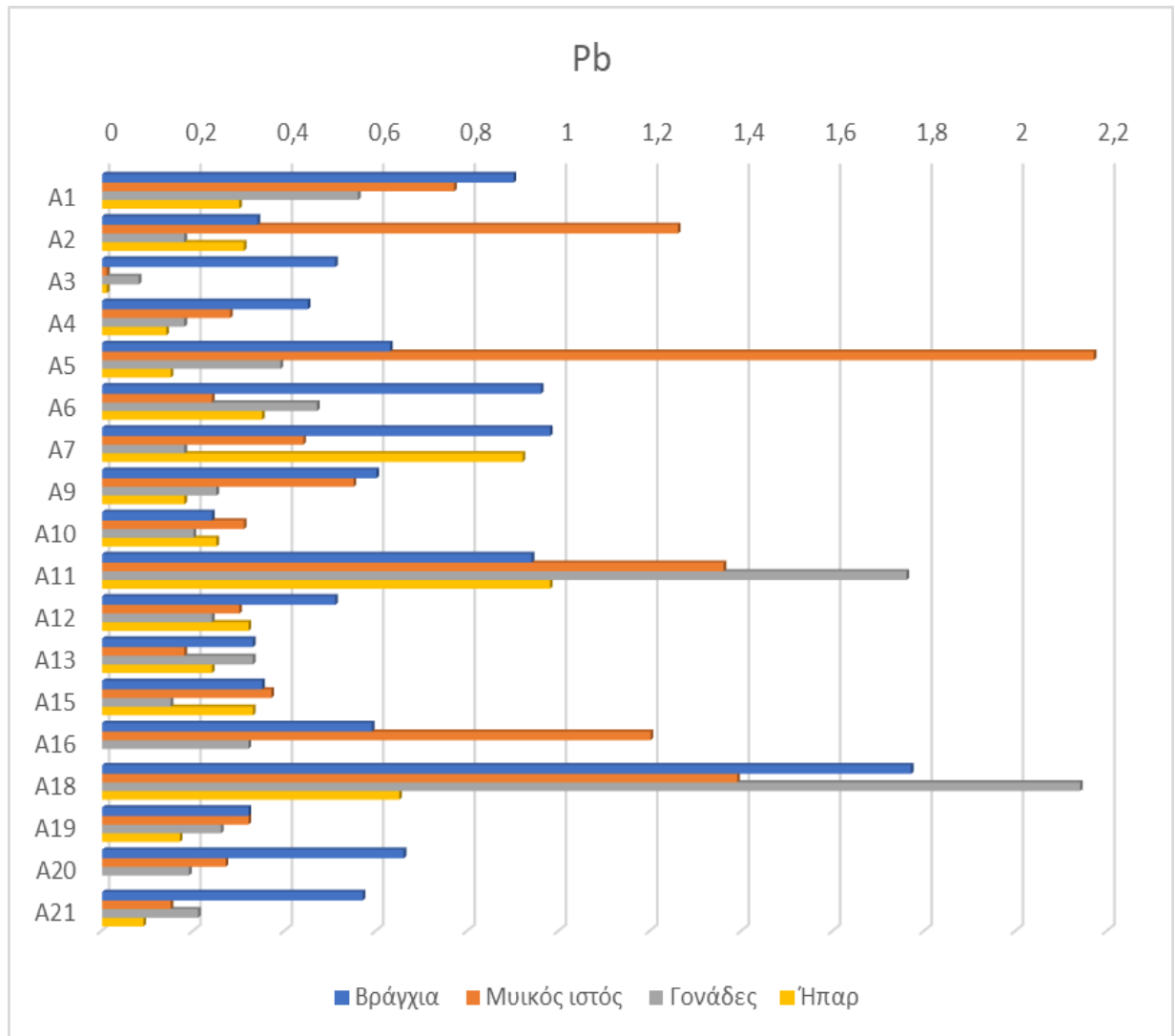
9.6.12 Μόλυβδος (Pb)

Στον Πίνακα 24 παρατίθενται οι συγκεντρώσεις Pb, οι οποίες μετρήθηκαν στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών. Από τη σύγκριση μεταξύ των διαφορετικών ιστών προέκυψε ότι οι συγκεντρώσεις Pb δεν εμφανίζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των διαφορετικών ιστών που εξετάστηκαν ($p > 0,05$ σε όλες τις περιπτώσεις).

Πίνακας 24. Συγκεντρώσεις Pb στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών

Pb	Βράγχια	Μυϊκός ιστός	Γονάδες	Ήπαρ
A1	0,90	0,77	0,56	0,30
A2	0,34	1,26	0,18	0,31
A3	0,51	0,01	0,08	0,01
A4	0,45	0,28	0,18	0,14
A5	0,63	2,17	0,39	0,15
A6	0,96	0,24	0,47	0,35
A7	0,98	0,44	0,18	0,92
A9	0,60	0,55	0,25	0,18
A10	0,24	0,31	0,20	0,25
A11	0,94	1,36	1,76	0,98
A12	0,51	0,30	0,24	0,32
A13	0,33	0,18	0,33	0,24
A15	0,35	0,37	0,15	0,33
A16*	0,59	1,20	0,32	*
A18	1,77	1,39	2,14	0,65
A19	0,32	0,32	0,26	0,17
A20*	0,66	0,27	0,19	*
A21	0,57	0,15	0,21	0,09
Μέση τιμή	0,65	0,64	0,45	0,34
Διάμεση τιμή	0,60	0,35	0,24	0,28
Τυπική απόκλιση	0,36	0,59	0,56	0,28
Εύρος	0,87	2,17	2,07	0,98

*Τα συγκεκριμένα όργανα δεν παρελήφθησαν κατά τη δειγματοληψία.



Σχήμα 74. Διάγραμμα κατανομής των συγκεντρώσεων Pb σε όλους τους ιστούς των σαλαχιών.

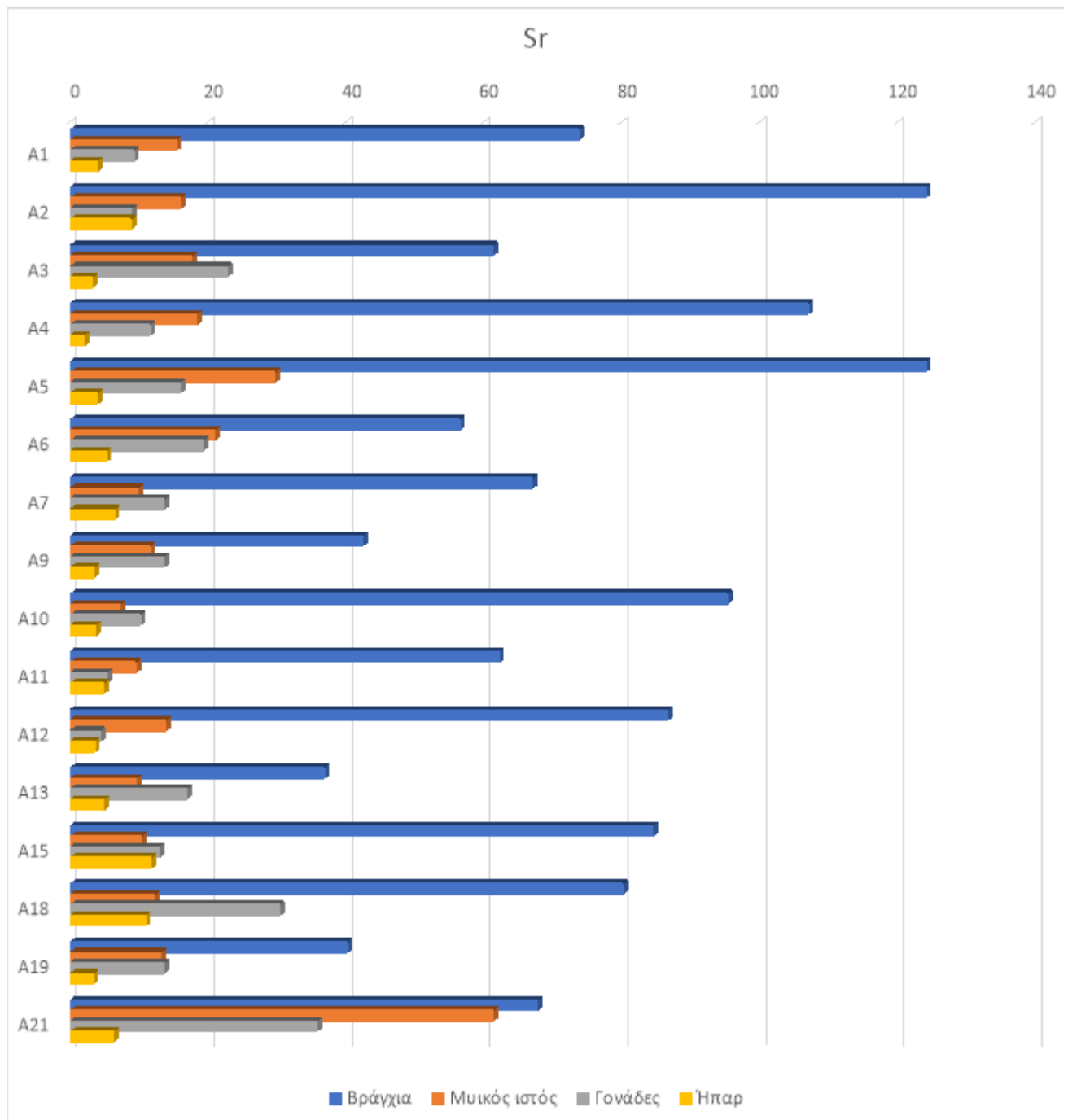
9.6.13 Στρόντιο (Sr)

Στον Πίνακα 25 παρατίθενται οι συγκεντρώσεις Sr, οι οποίες μετρήθηκαν στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών. Από τη σύγκριση μεταξύ των διαφορετικών ιστών προέκυψε ότι οι συγκεντρώσεις Sr εμφανίζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ βραγχίων και μυϊκού ιστού ($p=0.000$), ήπατος και βραγχίων ($p=0,000$), βραγχίων και γονάδων ($p=0,000$) και μυϊκού ιστού και ήπατος ($p=0,042$), με τα βράγχια να διαφοροποιούνται σημαντικά σε σχέση με τους υπόλοιπους που εξετάστηκαν, ως προς τα επίπεδα Sr.

Πίνακας 25. Συγκεντρώσεις Sr στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών

Sr	Βράγχια	Μυϊκός ιστός	Γονάδες	Ήπαρ
A1	73,7	15,3	9,18	3,84
A2	124	15,9	8,85	8,75
A3	61,2	17,6	22,7	3,18
A4	107	18,3	11,5	1,99
A5	124	29,6	15,8	3,92
A6	56,4	20,9	19,2	5,16
A7	67,0	9,81	13,6	6,33
A9	42,3	11,5	13,5	3,32
A10	95,2	7,23	10,1	3,61
A11	62,1	9,45	5,22	4,79
A12	86,5	13,8	4,27	3,50
A13	36,8	9,54	16,8	4,83
A15	84,4	10,2	12,8	11,7
A16*	129	6,99	13,5	*
A18	80,1	12,2	30,3	10,8
A19	40,1	13,1	13,5	3,25
A20*	48,9	28,1	17,9	*
A21	67,7	61,3	35,7	6,17
Μέση τιμή	77,0	17,3	15,3	5,32
Διάμεση τιμή	70,7	13,5	13,5	4,36
Τυπική απόκλιση	29,3	12,7	7,98	2,82
Εύρος	92,2	54,3	31,4	9,71

*Τα συγκεκριμένα όργανα δεν παρελήφθησαν κατά τη δειγματοληψία.



Σχήμα 75. Διάγραμμα κατανομής των συγκεντρώσεων Sr σε όλους τους ιστούς των σαλαχιών.

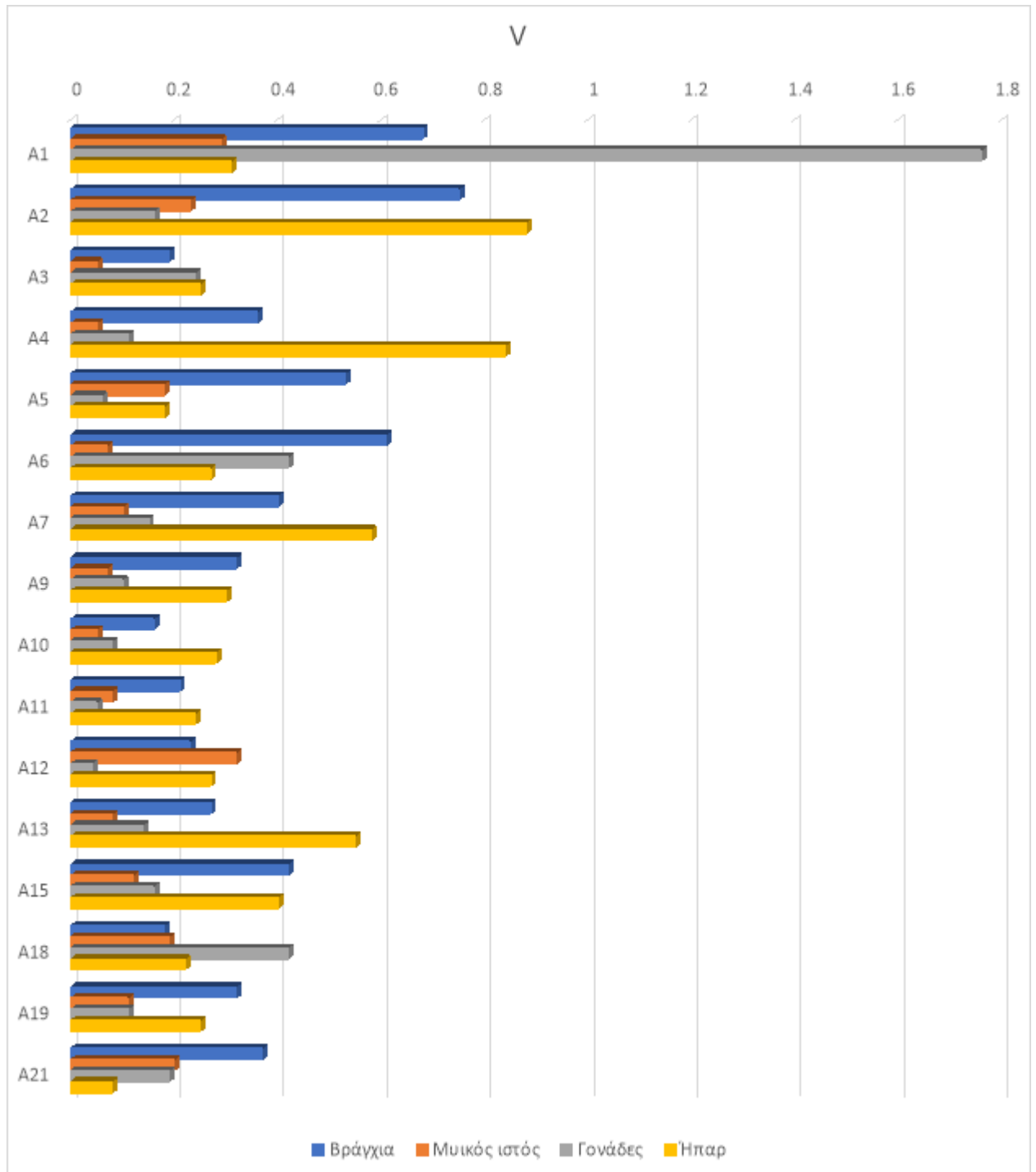
9.6.14 Βανάδιο (V)

Στον Πίνακα 26 παρατίθενται οι συγκεντρώσεις V, οι οποίες μετρήθηκαν στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών. Από τη σύγκριση μεταξύ των διαφορετικών ιστών προέκυψε ότι οι συγκεντρώσεις V εμφανίζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ βραγχίων και μυϊκού ιστού ($p=0,007$) και μυϊκού ιστού και ήπατος ($p=0,006$), με τον μυϊκό ιστό να διαφοροποιείται σημαντικά σε σχέση με τους υπόλοιπους που εξετάστηκαν, ως προς τα επίπεδα V.

Πίνακας 26. Συγκεντρώσεις V στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών

V	Βράγχια	Μυϊκός ιστός	Γονάδες	Ήπαρ
A1	0,68	0,29	1,76	0,31
A2	0,75	0,23	0,16	0,88
A3	0,19	0,05	0,24	0,25
A4	0,36	0,05	0,11	0,84
A5	0,53	0,18	0,06	0,18
A6	0,61	0,07	0,42	0,27
A7	0,40	0,10	0,15	0,58
A9	0,32	0,07	0,10	0,30
A10	0,16	0,05	0,08	0,28
A11	0,21	0,08	0,05	0,24
A12	0,23	0,32	0,04	0,27
A13	0,27	0,08	0,14	0,55
A15	0,42	0,12	0,16	0,40
A16*	0,27	0,02	0,19	*
A18	0,18	0,19	0,42	0,22
A19	0,32	0,11	0,11	0,25
A20*	0,19	0,03	0,05	*
A21	0,37	0,20	0,19	0,08
Μέση τιμή	0,36	0,12	0,25	0,37
Διάμεση τιμή	0,32	0,09	0,14	0,27
Τυπική απόκλιση	0,18	0,09	0,39	0,23
Εύρος	0,59	0,29	1,72	0,80

*Τα συγκεκριμένα όργανα δεν παρελήφθησαν κατά τη δειγματοληψία.



Σχήμα 76. Διάγραμμα κατανομής των συγκεντρώσεων V σε όλους τους ιστούς των σαλαχιών.

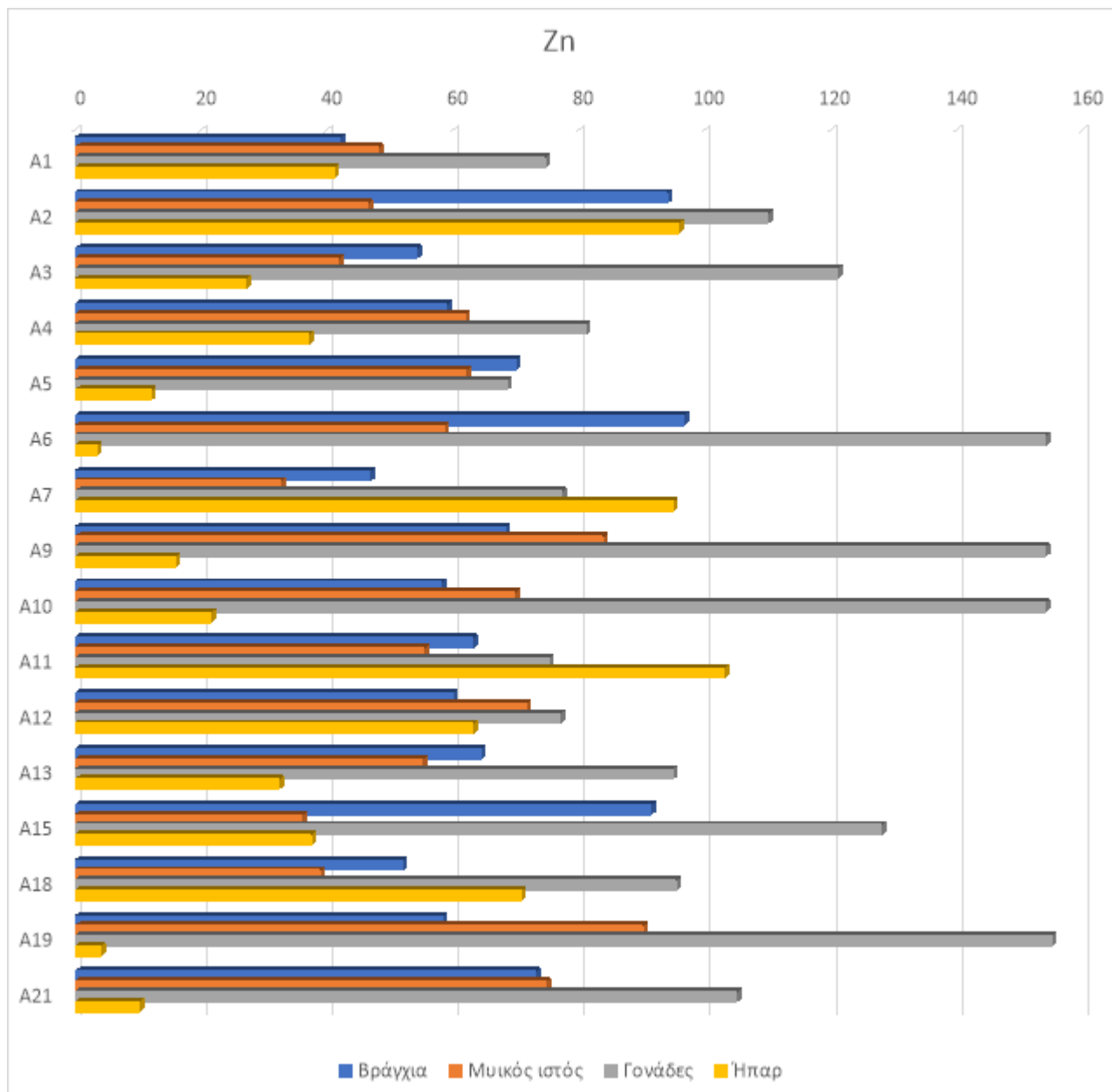
9.6.15 Ψευδάργυρος (Zn)

Στον Πίνακα 27 παρατίθενται οι συγκεντρώσεις Zn, οι οποίες μετρήθηκαν στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών. Από τη σύγκριση μεταξύ των διαφορετικών ιστών προέκυψε ότι οι συγκεντρώσεις Zn εμφανίζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ βραγχίων και ήπατος ($p=0,018$), βραγχίων και γονάδων ($p=0,000$), μυϊκού ιστού και γονάδων ($p=0,000$) και ήπατος και γονάδων ($p=0,000$), με τις γονάδες να διαφοροποιούνται σημαντικά σε σχέση με τους υπόλοιπους που εξετάστηκαν, ως προς τα επίπεδα Zn.

Πίνακας 27. Συγκεντρώσεις Zn στους επί μέρους ιστούς των σαλαχιών

Zn	Βράγχια	Μυϊκός ιστός	Γονάδες	Ήπαρ
A1	42,1	48,1	74,6	41,1
A2	94,0	46,5	110	95,8
A3	54,2	41,8	121	27,0
A4	59,0	61,9	81,0	37,0
A5	69,9	62,0	68,5	12,0
A6	96,6	58,5	154	3,38
A7	46,8	32,6	77,2	94,9
A9	68,3	83,8	154	15,9
A10	58,1	69,8	154	21,5
A11	63,1	55,4	75,2	103
A12	59,9	71,5	77,0	63,1
A13	64,4	55,1	94,8	32,3
A15	91,4	36,0	128	37,4
A16*	65,3	39,6	151	*
A18	51,9	38,9	95,4	70,8
A19	58,3	90,1	155	3,99
A20*	43,0	88,6	170	*
A21	73,1	74,7	105	10,1
Μέση τιμή	64,4	58,6	114	41,8
Διάμεση τιμή	61,5	56,9	108	34,7
Τυπική απόκλιση	16,1	18,2	35,1	33,7
Εύρος	54,5	57,5	102	99,6

*Τα συγκεκριμένα όργανα δεν παρελήφθησαν κατά τη δειγματοληψία.

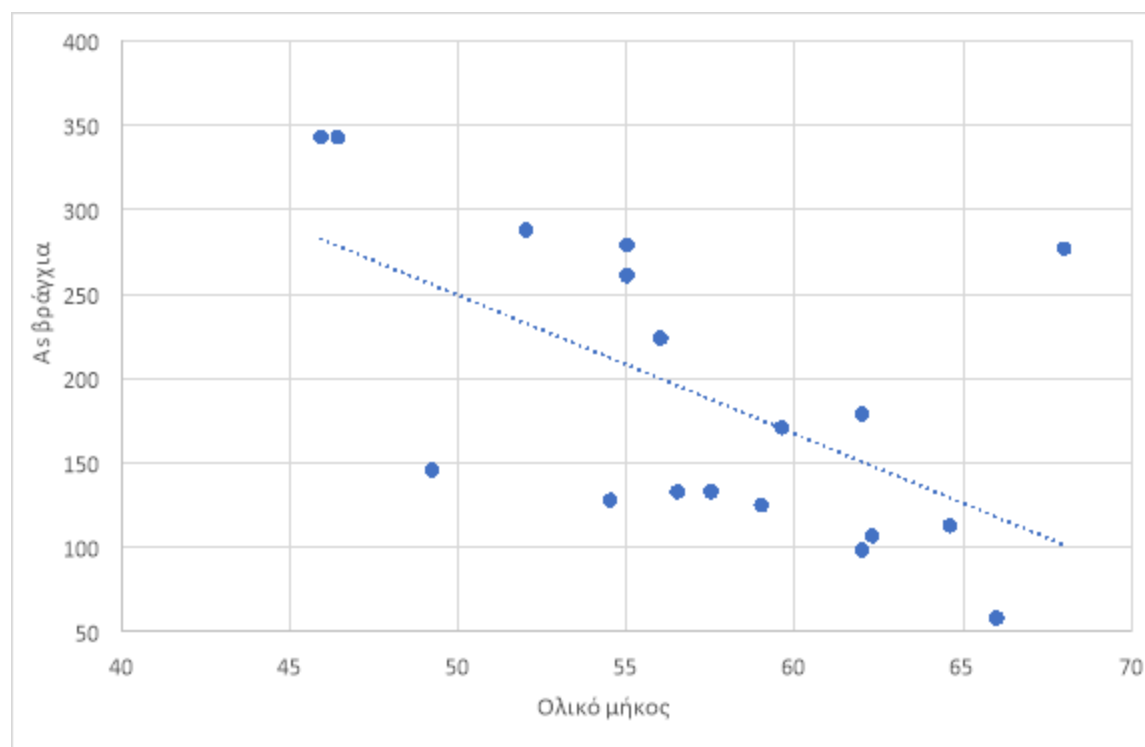


Σχήμα 77. Διάγραμμα κατανομής των συγκεντρώσεων Zn σε όλους τους ιστούς των σαλαχιών.

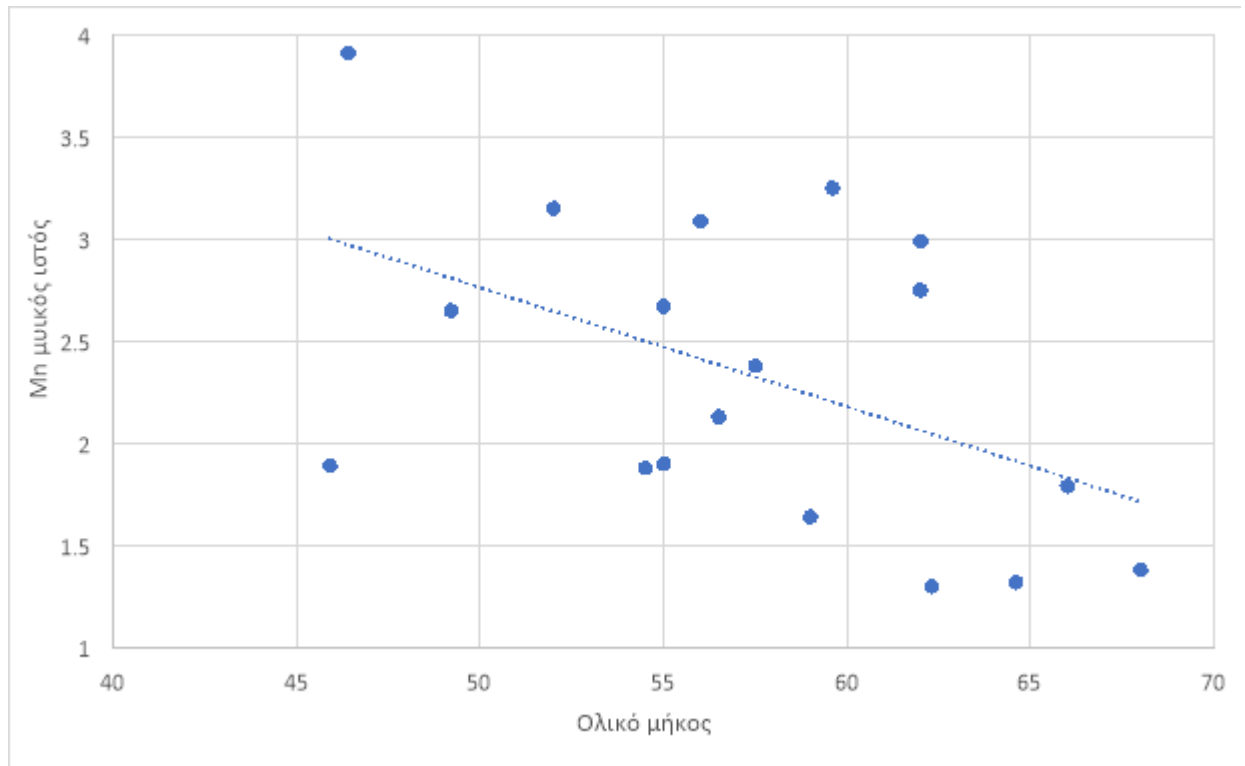
9.7. Διερεύνηση της παρουσίας πιθανής συσχέτισης ιχνοστοιχείων-ολικού μήκους για το είδος *R.clavata*

Χρησιμοποιήθηκε απλή γραμμική παλινδρόμηση με εξαρτημένη μεταβλητή τα ιχνοστοιχεία και ανεξάρτητη το ολικό μήκος, για τη διερεύνηση πιθανής συσχέτισης ιχνοστοιχείων-ολικού μήκους. Έγιναν δεκτά τα μοντέλα για τα οποία η ανεξάρτητη μεταβλητή του ολικού μήκους είχε στατιστικά σημαντική επίδραση στην εξαρτημένη. Η ανάλυση παλινδρόμησης πραγματοποιήθηκε μόνο για το είδος *R.clavata*

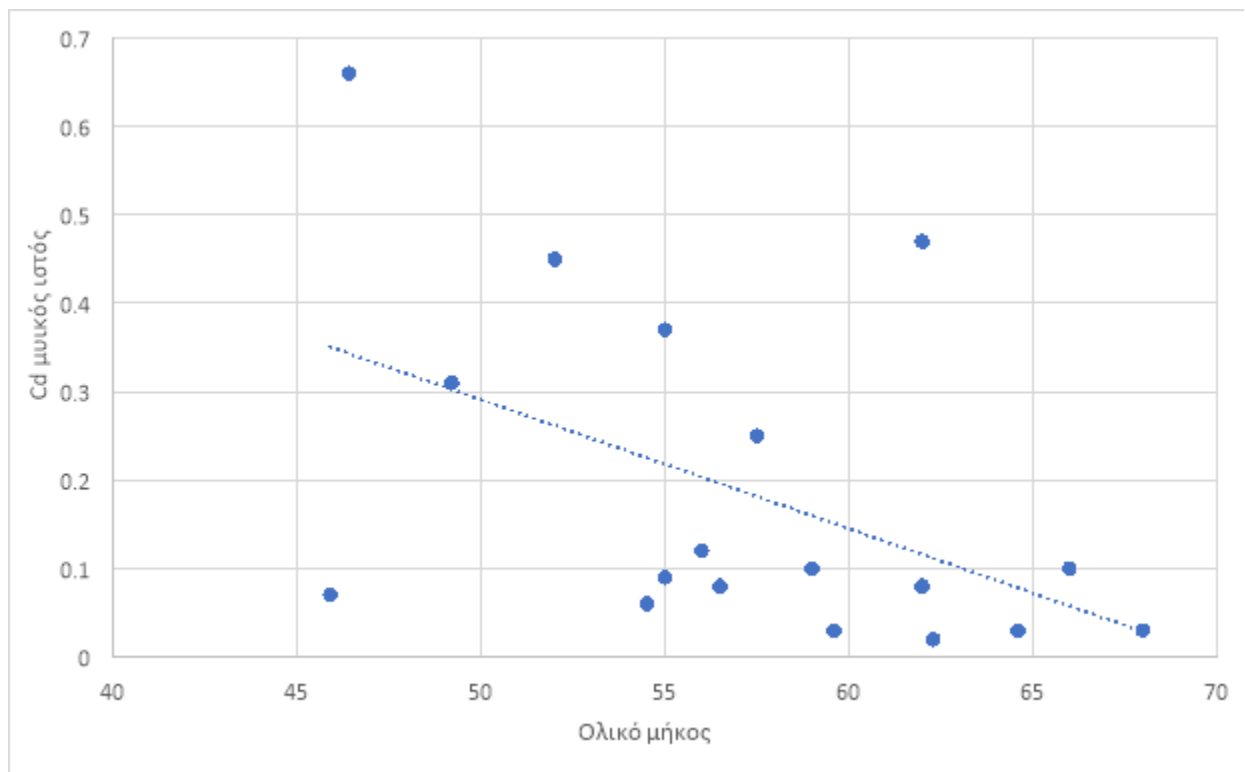
Προέκυψε στατιστικά σημαντική αρνητική συσχέτιση του ολικού μήκους με το ιχνοστοιχείο As στα βράγχια ($p=0,011$, $R=0,586$), με το ιχνοστοιχείο Mn στον μυϊκό ιστό ($p=0,04$, $R=0,487$) και με το ιχνοστοιχείο Cd στον μυϊκό ιστό ($p=0,038$, $R=0,491$). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται και γραφικά στα σχήματα 78-80. Στην έρευνά του ο Torres και η ερευνητική του ομάδα¹⁵² συμπέραναν ότι όσον αφορά τον μυϊκό ιστό, οι συγκεντρώσεις As και Hg αυξάνονται, ενώ εκείνες των Mn και Sr μειώνονται ως προς μέγεθος του σαλαχιού, κάτι που επιβεβαιώνεται και στην παρούσα έρευνα ως προς την αρνητική συσχέτιση του μήκους του σαλαχιού με τη συγκέντρωση του ιχνοστοιχείου Mn στον μυϊκό του ιστό.



Σχήμα 78: Γραμμική συσχέτιση μεταξύ του ολικού μήκους των ατόμων του *Raja clavata* και της συγκεντρώσεως του As στα βράγχια



Σχήμα 79. Γραμμική συσχέτιση μεταξύ του ολικού μήκους των ατόμων του *Raja clavata* και της συγκεντρώσης του Μη στον μυϊκό ιστό



Σχήμα 80. Γραμμική συσχέτιση μεταξύ του ολικού μήκους των ατόμων του *Raja clavata* και της συγκεντρώσης του Cd στον μυϊκό ιστό

9.8. Σύγκριση των επιπέδων ιχνοστοιχείων των διαφορετικών ιστών μεταξύ σαλαχιών διαφορετικού φύλου για το είδος *R.clavata*

Από τα άτομα των σαλαχιών *Raja clavata* που εξετάστηκαν 13 ήταν αρσενικά και 5 ήταν θηλυκά. Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων που ελήφθησαν μεταξύ των διαφορετικών φύλων, στατιστικά σημαντική διαφορά καταγράφηκε μόνο στην περίπτωση του Cd ($p=0,027$), Fe ($p=0,043$) και Zn ($p=0,034$) στους ιστούς των γονάδων, όπου τα αρσενικά εμφάνισαν υψηλότερες συγκεντρώσεις. Στα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία και ιστούς δεν καταγράφηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p>0,05$). Στην έρευνά του ο Torres και η ερευνητική του ομάδα¹⁵² διαπίστωσαν ότι το φύλο των σαλαχιών δεν επηρεάζει σημαντικά τις τιμές των ιχνοστοιχείων που συσσωρεύονται σε αυτά.

9.9 Σύγκριση των αποτελεσμάτων με τη βιβλιογραφία

Οι υψηλές συγκεντρώσεις σε As που βρέθηκαν στα βράγχια των σαλαχιών της παρούσας έρευνας, επιβεβαιώνονται από την έρευνα του Torres και της ερευνητικής του ομάδας¹⁵², οι οποίοι παρατήρησαν σε ανάλογη έρευνα στις Αζόρες ιδιαίτερα υψηλές τιμές συγκέντρωσης As στα σαλάχια τύπου *Raja clavata*. Επιπλέον, οι υψηλές συγκεντρώσεις των Fe, τον Zn και το Mn, επιβεβαιώνονται από μία παλαιότερη έρευνα του Pentreath¹⁵³ που έδειξε ότι τα βράγχια αποτελούν τμήμα του σώματος που παρουσιάζονται αυξημένες τιμές για τα παραπάνω στοιχεία, όπως και στη μελέτη του Türkmen και των συνεργατών του¹⁵⁴. Η διακύμανση στις συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων η οποία, σύμφωνα με τον Rudneva και τους συνεργάτες του¹⁵⁵ μπορεί να οφείλεται σε αβιοτικούς παράγοντες, όπως η κατά τόπους χημική σύσταση του νερού και των ιζημάτων, σε βιοτικούς παράγοντες όπως το μέγεθος, το φύλο και οι τροφικές συνήθειες του σαλαχιού αλλά και στον ανθρώπινο παράγοντα όπως η ρύπανση της περιοχής, γεγονός που δικαιολογεί τις διαφοροποιήσεις των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων στα βράγχια, οι οποίες παρουσιάζονται στην παρούσα έρευνα.

Πίνακας 28: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας μελέτης με δεδομένα της διαθέσιμης βιβλιογραφίας (mean±SD).

*Οι τιμές δίδονται σε $\mu\text{g g}^{-1}$ wet weight.

Είδος	Περιοχή	Δείγμα	Φύλο	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sr	V	Zn	Βιβλιογραφικές αναφορές
<i>R. clavata</i>	Αζόρες	Μυς	A	133± 13,9		<0,1		4,37± 0,23		4,20± 0,90		3,67± 0,87			38,0± 13,4		34,3± 2,68	Torres et al. (2016) ¹⁵²
		Μυς	Θ	178± 14,0		<0,1		4,74± 0,43		3,05± 0,19		3,51± 0,69			36,2± 11,2		34,9± 3,62	
		Ήπαρ	A	18,5± 1,48		1,5± 0,31		1,63± 0,14		28,3± 2,43		2,85± 0,19			1,71± 0,18		38,5± 2,35	
		Ήπαρ	Θ	27,0± 6,30		1,20± 0,22		1,96± 0,12		32,5± 3,29		3,19± 0,36			1,91± 0,18		44,4± 3,23	
<i>R. clavata</i>	BA Ιρλανδική θάλασσα	Μυς									2,6*	0,29*					4,8*	Pentreath (1973) ¹⁵³
		Ήπαρ									62,8*	1,49*					17,1*	
		Βράγχια									24,5*	1,47*					11,1*	
		Γονάδες									9,2*	0,37*					10,9*	
<i>R. miraletus</i>	Κόλπος Αλεξανδρέττας BA Μεσόγειος	Μυς				0,06 ± 0,01*	0,10 ± 0,02*	0,24 0,06*		1,36 ± 0,05*	44,4 2,99*	0,50 ± 0,20*	0,22 0,05*	0,41 ± 0,09*			12,5 ± 0,32*	Türkmen et al. (2013) ¹⁵⁴
		Ήπαρ				0,14 ± 0,02*	0,48 ± 0,18*	0,64 ± 0,07*		3,66 ± 0,53*	71,6 ± 8,95*	0,96 ± 0,38*	0,62 ± 0,08*	0,64 ± 0,09*			20,8 ± 2,87*	
		Βράγχια				0,07 ± 0,01*	0,18 ± 0,02*	0,35 ± 0,06*		1,81 ± 0,42*	61,9 ± 9,62*	1,57 ± 0,29*	0,71 ± 0,14*	0,73 ± 0,21*			10,2 ± 0,44*	
<i>R. radula</i>	Κόλπος Αλεξανδρέττας BA Μεσόγειος	Μυς				0,09 ± 0,02*	0,12 ± 0,02*	0,37 ± 0,06*		1,39 ± 0,18*	48,7 ± 5,34*	0,66 ± 0,27*	0,57 ± 0,08*	0,52 ± 0,08*			10,2 ± 2,12*	
		Ήπαρ				0,25 0,11*	0,18 ± 0,03*	0,56 ± 0,09*		2,43 ± 0,29*	96,3 ± 15,8*	1,70 ± 0,42*	0,71 0,16*	0,88 ± 0,14*			10,8 ± 1,33*	
		Βράγχια				0,19 ± 0,05*	0,14 ± 0,03*	0,46 ± 0,07*		1,08 ± 0,26*	66,1 ± 7,04*	1,75 ± 0,32*	0,82 ± 0,12*	0,54 0,11*			11,5 ± 2,15*	
<i>R. clavata</i>	Κόλπος Αλεξανδρέττας BA Μεσόγειος	Μυς				0,07 ± 0,02*	0,12 ± 0,02*	0,36 ± 0,09*		0,97 ± 0,10*	35,1 ± 1,08*	0,19 ± 0,03*	0,37 ± 0,05*	0,58 ± 0,14*			9,31 ± 0,44*	
		Ήπαρ				0,10 ± 0,02*	0,19 ± 0,03*	0,53 ± 0,12*		2,29 ± 0,38*	101 ± 5,12*	1,56 ± 0,23*	1,80 ± 0,72*	0,97 ± 0,18*			12,5 0,87*	
		Βράγχια				0,16 ± 0,02*	0,13 ± 0,03*	0,33 ± 0,06*		1,68 ± 0,16*	53,0 ± 2,94*	3,05 ± 0,33*	0,48 ± 0,02*	1,38 ± 0,23*			9,70 ± 0,53*	
<i>R. radiata</i>	Θάλασσα Μπάρεντς	Μυς					<0.10			3.3			<1.0	<0.3			21	Zauke et al. (1999) ¹⁵⁸
		Ήπαρ						0.64		13			<1.0	<0.3			30	
<i>R. fyllae</i>	Θάλασσα Μπάρεντς	Μυς					<0.10			1,8			<1.0	<0.3			15	
		Ήπαρ						8,1		24			<1,0	<0,3			58	
<i>B. spinicauda</i>	Θάλασσα	Μυς					<0,10			2			<1,0	<0,3			18	

Είδος	Περιοχή	Δείγμα	Φύλο	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sr	V	Zn	Βιβλιογραφικές αναφορές
	Μπάρεντς	Ήπαρ					<0,1			11			<1,0	<0,3			13	
<i>R. fyllae</i>	ΒΔ Σκωτίας και Ιρλανδίας	Μυς				0,012± 0,004*				0,33± 0,10*				0,027± 0,011*			5,53± 0,41*	Mormede & Davies (2001) ¹⁵⁹
		Ήπαρ				0,509± 0,928*				1,98± 2,79*				0,026± 0,039*			18±5,3 1*	
		Βράγχια				0,094± 0,036*				0,47± 0,08*				0,012± 0,024*			13±3,6 7*	
<i>R. clavata</i>	Μαύρη Θάλασσα, Ουκρανία	Μυς		2,06*		0,015*				0,36*				0,22*			4*	Rudneva et al. (2012) ¹⁵⁵
<i>R. clavata</i>	Μεσόγειος	Ήπαρ	A			0,1±0,0				1,7± 0,3	99,4± 14,3	0,3± 0,0		0,2± 0,2			3,3± 0,4	Ozyilmaz (2016) ¹⁵⁶
			Θ			0,1±0,1				3,4± 0,7	61,6± 6,7	0,3± 0,0		0,5±0,3			6,6± 0,6	
<i>R. clavata</i>	Μαύρη Θάλασσα	Ήπαρ	A							1,3± 0,2	12,7± 0,8	0,2± 0,0		0,0±0,4			2,0± 0,3	
			Θ							3,4±1, 1	19,9± 5,2	0,3± 0,0		0,2±0,5			3,9± 1,1	
<i>D. pastinaca</i>	Κόλπος Αλεξανδρέττας ΒΑ Μεσόγειος	Ήπαρ				0,03± 0,0		0,07– 0,44		0,09– 0,27	0,14± 0,08	0,59± 0,05		0,79± 0,15			0,42± 0,08	Özyilmaz & Öksüz (2015) ¹⁵⁷
<i>M. aquila</i>	Κόλπος Αλεξανδρέττας ΒΑ Μεσόγειος	Ήπαρ				0,07± 0,04		0,44± 0,11		0,14± 0,05	1,02– 1,07	0,55± 0,09		0,90± 0,22			0,36± 0,15	
<i>R. marginata</i>	Κόλπος Αλεξανδρέττας ΒΑ Μεσόγειος	Ήπαρ				0,07± 0,04		0,00– 0,25		0,01– 1,37	1,18± 0,32	0,08± 0,06		0,89± 0,40			0,27± 0,02	
<i>R. clavata</i>	Βόρεια Θάλασσα	Μυς				<0,005												Pentreath (1977) ¹⁶⁰
		Ήπαρ				0,03												
		Βράγχια				0,018												
<i>R. clavata</i>	Θάλασσα του Μαρμαρά	Μυς		10,08– 4,45		0,00± 0,00				7,09± 9,41				0,28± 0,40			13,22± 4,72	Mol et al. (2018) ¹⁶¹
<i>R. clavata</i>	Αζόρες	Μυς		33,8 ± 2,39*				0,98 ± 0,05*		0,77 ± 0,09*					7,89 ± 1,79*		7,42 ± 0,45*	Torres et al. (2017) ¹⁶²
<i>R. clavata</i>	Βόρεια Θάλασσα	Μυς/ Ήπαρ μείγμα		6,20± 35,9*														De Gieter et al. (2002) ¹⁶³
<i>R. clavata</i>	Αδριατική, Ιταλία	Μυς		30,6± 9,77*										0,13± 0,06*				Storelli & Marcotrigiano (2000) ¹⁶⁴
<i>R. asterias</i>	Αδριατική, Ιταλία	Μυς		43,7± 9,77*										0,15± 0,08*				
<i>R. oxyrhynchus</i>	Αδριατική, Ιταλία	Μυς		49,4± 9,61*										0,14± 0,04*				

Είδος	Περιοχή	Δείγμα	Φύλο	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sr	V	Zn	Βιβλιογραφικές αναφορές
<i>R. clavata</i>	Αδριατική, Ιταλία	Μυς				0,02± 0,02*								0,03± 0,01*				Storelli (2008) ¹⁶⁵
<i>R. asterias</i>	Αδριατική, Ιταλία	Μυς				0,02± 0,01*								0,02± 0,02*				
<i>R. miraletus</i>	Αδριατική, Ιταλία	Μυς				0,03± 0,01*								0,03± 0,02*				
<i>L. circularis</i>	Κελτική Θάλασσα	Μυς		46,7 ± 19,4		0,01 ± 0,00		0,06 ± 0,05		0,26 ± 0,11	2,01 ± 0,99	0,29 ± 0,24	0,04 ± 0,03				4,73 ± 1,17	Nicolaus et al. (2017) ¹⁶⁶
		Ήπαρ		16,8 ± 6,41		0,39 ± 0,56		0,03 ± 0,04		7,34 ± 4,15	89,2 ± 60,2	0,44 ± 0,17	0,03 ± 0,03					
<i>L. fullonica</i>	Κελτική Θάλασσα	Μυς		47,9 ± 24,2		0,01 ± 0,00		0,11 ± 0,08		0,32 ± 0,09	2,38 ± 0,96	0,30 ± 0,16	0,08 ± 0,07				4,91 ± 1,06	
		Ήπαρ		19,3 ± 5,77		0,17 ± 0,05		0,04 0,03		3,00 ± 1,72	40,6 ± 24,5	0,59 ± 0,13	0,04 ± 0,03					
<i>R. asterias</i>	Νότια Μαύρη Θάλασσα	Μυς/ Ήπαρ μίγμα								0,496± 9,36							6,60± 35,9	Türk Çulha et al. (2007) ¹⁶⁷
<i>B. binocolata & R. rhina</i>	Βόρειος Ειρηνικός / Αλάσκα	Μυς		14,0 ± 7,9						0,18± 0,09								Farrugia et al. (2015) ¹⁶⁸
		Ήπαρ		5,43± 2,3		0,25± 0,22				8,36± 9,11								
<i>R. batis</i>	Εκβολές ποταμού Μέρσεϋ	Μυς		30,1± 9,9*		<0,12*		0,3- 0,1*		<0,23*				1,4± 1,2*			4,8± 0,4*	Collings et al. (1996) ¹⁶⁹
<i>R. montagui</i>	Εκβολές ποταμού Μέρσεϋ	Μυς		10,1± 2,5*		<0,08*		0,2- 0,1*		0,5- 0,1*				1,8± 1,3*			5,3± 0,7*	
<i>R. oxyrhynchus</i>	Ιταλία	Μυς				0,07± 0,05*												Barone et al. (2015) ¹⁷⁰
<i>R. miraletus</i>	Αδριατική	Μυς				0,04± 0,13*								0,04± 0,19*				Strorelli & Barone (2013) ¹⁷¹
<i>R. asterias</i>	BA Ατλαντικός	Μυς				0,04± 0,07*								0,10± 0,04*				Strorelli et al. (2011) ¹⁷²
<i>R. kenojei</i>	A Θάλασσα Κίνας	μίγμα ιστών		65	0,83	0,492	0,062	0,33	0,09	6,71		9,25		0,072	252	0,044	40,1	Asante et al. (2008) ¹⁷³
<i>R. kwangtungensis</i>	A Θάλασσα Κίνας	μίγμα ιστών		100	0,39	0,328	0,055	0,67	0,05	3,38		6,34		0,085	112	0,1	30,4	
<i>R. clavata</i>	Σαρωνικός	Μυς		1048± 554	0,34± 0,3	0,18± 0,18	0,10± 0,06	0,39± 0,29	0,07± 0,03	2,64± 2,05	45,5± 15,2	2,76± 1,63	0,37± 0,41	0,63± 0,55	19,5± 16,4	0,13± 0,09	59,0± 17,4	Παρούσα μελέτη
		Ήπαρ		347± 551	0,11± 0,07	1,49± 0,73	0,47± 0,36	0,20± 0,11	0,03± 0,01	19,2± 21,6	557± 364	5,36± 4,51	0,42± 0,49	0,35± 0,26	6,03± 3,45	0,81± 1,63	52,7± 44,6	
		Βράγχια		220± 115	0,65± 0,59	0,29± 0,10	0,35± 0,20	0,44± 0,28	0,06± 0,02	3,82± 0,78	171± 64,8	19,3± 8,91	0,61± 0,50	0,64± 0,36	98,7± 69,8	0,43± 0,32	67,0± 17,0	
		Γονάδες		373± 235	0,25± 0,23	0,34± 0,30	0,23± 0,12	1,05± 2,86	0,07± 0,02	5,45± 2,03	108± 63,2	4,88± 2,06	0,40± 0,41	0,48± 0,56	15,9± 9,44	0,2± 0,36	109± 34,7	

Οι συγκεντρώσεις του As, του Mn, του V και του Zn που προσδιορίστηκαν στην παρούσα εργασία ήταν γενικά υψηλότερες σε σχέση με εκείνες που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, ενώ εκείνες του Ba, του Cs, του Ni, του Pb και του Sr συγκρίσιμες, αν και τα διαθέσιμα βιβλιογραφικά δεδομένα είναι περιορισμένα και μάλιστα σε ορισμένες περιπτώσεις αφορούν διαφορετικά είδη σαλαχιών από τα μελετούμενα. Πλην κάποιων εξαιρέσεων, οι οποίες αφορούν κυρίως την περιοχή αλίευσης, οι συγκεντρώσεις του Cd, του Co και του Cr είναι συγκρίσιμες με εκείνες της βιβλιογραφίας. Οι συγκεντρώσεις του Cu χαρακτηρίζονται από διακυμάνσεις, τάση η οποία παρατηρείται και στην περίπτωση του Fe, με τα επίπεδα Fe που προσδιορίστηκαν στην παρούσα μελέτη να είναι σε γενικές γραμμές υψηλότερα σε σχέση με αυτά που καταγράφονται στη βιβλιογραφία.

Οι διαφοροποιήσεις των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων στον μυϊκό ιστό οφείλονται, όπως και στην περίπτωση των βραγχίων, σε πιθανούς αβιοτικούς παράγοντες, όπως η κατά τόπους χημική σύσταση του νερού και των ιζημάτων, σε βιοτικούς παράγοντες όπως το μέγεθος, το φύλο και οι τροφικές συνήθειες του σαλαχιού αλλά και στον ανθρώπινο παράγοντα όπως η ρύπανση της περιοχής¹⁵⁵. Ο Pentreath στη μελέτη του¹⁵³ εξέτασε τις συγκεντρώσεις των Fe, Zn, Mn και Co σε διάφορα σημεία του σώματος των σαλαχιών *Raja clavata*, ενώ στη μελέτη του Türkmen και των συνεργατών του¹⁵⁴ σημειώθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις Fe και Zn, με τις τιμές που σχετίζονται με τον Fe να ξεπερνούν τις αντίστοιχες του Zn, κάτι που δεν ισχύει στην παρούσα μελέτη. Ωστόσο οι τιμές των συγκεντρώσεων των Co και Ni, ήταν ιδιαίτερα χαμηλές, όπως και στην παρούσα εργασία.

Όσον αφορά τις γονάδες η έρευνα του Pentreath¹⁵³ στα σαλάχια *Raja clavata*, όπως και στην παρούσα εργασία, εντόπισε αυξημένες τιμές συγκεντρώσεων Fe, Zn, Mn και χαμηλότερες τιμές συγκέντρωσης Co, αν και στην έρευνα του Pentreath βρέθηκαν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Fe σε σύγκριση με τις τιμές συγκέντρωσης Zn. Τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας ως προς τις συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων στο ήπαρ των σαλαχιών, συμπίπτουν με τα αποτελέσματα της έρευνας του Türkmen και των συνεργατών του¹⁵⁴ όπου σημειώθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις Fe, Zn, μικρότερες τιμές Mn και Co και πολύ χαμηλές τιμές Ni, εκτός από την τιμή του Co, η οποία στην παρούσα έρευνα είχε αρκετά χαμηλότερες τιμές. Επιπλέον, στη μελέτη του Ozyilmaz¹⁵⁶

στο ήπαρ των σαλαχιών *Raja clavata*, βρέθηκαν υψηλές τιμές Fe, Zn και Cu και χαμηλές τιμές Cd, Pb και Mn, στοιχεία που συμπίπτουν με τις τιμές της παρούσας έρευνας.

Σύμφωνα με τη μελέτη του Ozyilmaz¹⁵⁶, η περιοχή, το φύλο και η αλληλεπίδραση μεταξύ των σαλαχιών φαίνεται ότι έχουν πολύ ισχυρές και σημαντικές επιπτώσεις στις συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων στο ήπαρ των σαλαχιών. Σύμφωνα με τον ερευνητή, οι ιδιότητες του ήπατος είναι μεταβλητές σε πολλά είδη ψαριών, συμπεριλαμβανομένων και των σαλαχιών και οι αλλαγές σε αυτές εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες. Στη συγκεκριμένη μελέτη συμπεραίνεται ότι η περιοχή και το φύλο φαίνεται να επηρεάζουν ιδιαίτερα το ήπαρ ως προς τις συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων. Ως εκ τούτου, η έρευνα του Ozyilmaz¹⁵⁶ δικαιολογεί τις διαφοροποιήσεις στις συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στο ήπαρ, που παρατηρούνται στην παρούσα έρευνα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν 18 άτομα σαλαχιών του είδους *Raja clavata*, ως προς το περιεχόμενό τους στα ιχνοστοιχεία Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, V και Zn, σε 4 διαφορετικούς ιστούς και συγκεκριμένα στα βράγχια, στον μυϊκό ιστό, στις γονάδες και στο ήπαρ. Ταυτόχρονα μελετήθηκαν και μεμονωμένα άτομα των ειδών *R. polystigma* και *R. asterias*. Το 60% των ειδών που εξετάστηκαν ήταν αρσενικά με την πλειονότητα αυτών να έχει ολικό μήκος κυμαινόμενο από 53 έως 68 cm.

Από τα αποτελέσματα που ελήφθησαν προέκυψε ότι οι συγκεντρώσεις Al, Cr, Ni και Pb δεν εμφανίζουν καμιά συσχέτιση μεταξύ τους ως προς τους διαφορετικούς ιστούς που εξετάστηκαν, ενώ όσον αφορά το As, το Co και το V στατιστικά υψηλότερες συγκεντρώσεις εμφανίζονται στον μυϊκό ιστό σε σχέση με τους υπόλοιπους που εξετάστηκαν. Τα βράγχια εμφανίζουν στατιστικά υψηλότερες συγκεντρώσεις Ba, Mn και Sr, ενώ το ήπαρ φαίνεται εμπλουτισμένο σε Cd, Cs, Cu και Fe. Οι γονάδες εμφανίζονται εμπλουτισμένες σε Zn σε σχέση με τους υπόλοιπους ιστούς.

Οι συγκεντρώσεις του As, του Mn, του V και του Zn που προσδιορίστηκαν στην παρούσα εργασία ήταν γενικά υψηλότερες σε σχέση με εκείνες που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, ενώ εκείνες του Ba, του Cs, του Ni, του Pb και του Sr συγκρίσιμες, αν και τα διαθέσιμα βιβλιογραφικά δεδομένα είναι περιορισμένα και μάλιστα σε ορισμένες περιπτώσεις αφορούν διαφορετικά είδη σαλαχιών από τα μελετούμενα. Πλην κάποιων εξαιρέσεων, οι οποίες αφορούν κυρίως την περιοχή αλίευσης, οι συγκεντρώσεις του Cd, του Co και του Cr είναι συγκρίσιμες με εκείνες της βιβλιογραφίας. Οι συγκεντρώσεις του Cu χαρακτηρίζονται από διακυμάνσεις, τάση η οποία παρατηρείται και στην περίπτωση του Fe, με τα επίπεδα Fe που προσδιορίστηκαν στην παρούσα μελέτη να είναι σε γενικές γραμμές υψηλότερα σε σχέση με αυτά που καταγράφονται στη βιβλιογραφία.

Κατά τη σύγκριση μεταξύ των διαφορετικών ειδών *R. clavata*, *R. asterias* και *R. polystigma*, αν και για τα δύο τελευταία είδη το δείγμα ήταν πολύ μικρό, το είδος *R. asterias* εμφάνισε συγκριτικά υψηλότερες συγκεντρώσεις Al, As, Ba, Pb, Sr και V στα βράγχια, ενώ στον ίδιο ιστό το είδος *R. polystigma* εμφάνισε

συγκριτικά υψηλότερες συγκεντρώσεις Cd, Co, και Fe. Στον μυϊκό ιστό το είδος *R. asterias* εμφάνισε υψηλότερες συγκεντρώσεις στα ιχνοστοιχεία Al, Ba, Cr, Mn, Pb, Sr και V, το είδος *R. polystigma* στα ιχνοστοιχεία Cd, Co, Cu και Ni. Όσον αφορά τις γονάδες, το είδος *R. asterias* χαρακτηρίστηκε από συγκριτικά υψηλότερες συγκεντρώσεις Al, Ba, Cr και Pb, ενώ το είδος *R. polystigma* As, Cd, Co, Cs, Cu, Fe, Mn, Ni και Sr. Για τον ιστό του ήπατος το είδος *R. asterias* εμφάνισε υψηλότερες συγκεντρώσεις στα ιχνοστοιχεία Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Mn, Ni, Sr, V και Zn.

Επιπλέον, μελετήθηκε αν υφίσταται γραμμική συσχέτιση μεταξύ του ολικού μήκους και των επιπέδων των ιχνοστοιχείων στους διαφόρους ιστούς του είδους *R. clavata* που εξετάστηκαν. Προέκυψε στατιστικά σημαντική αρνητική συσχέτιση του ολικού μήκους με το As στα βράγχια, με το Mn στον μυϊκό ιστό και με το Cd στον μυϊκό ιστό.

Τέλος, μελετήθηκαν οι διαφορές ως προς το φύλο, για το είδος *R. clavata*. Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων που ελήφθησαν μεταξύ των διαφορετικών φύλων, στατιστικά σημαντική διαφορά καταγράφηκε μόνο στην περίπτωση των Cd, Fe και Zn στους ιστούς των γονάδων, όπου τα αρσενικά εμφάνισαν υψηλότερες συγκεντρώσεις. Στα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία και ιστούς δεν καταγράφηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. A. Beyer and M. Biziuk, Applications of sample preparation techniques in the analysis of pesticides and PCBs in food, *Food Chemistry*, vol. 108, no. 2, 2008, pp. 669-680.
2. M.C. Ong and B.Y. Kamaruzzaman, An Assessment of Metals (Pb and Cu) Contamination in Bottom Sediment from South China Sea Coastal Waters, Malaysia, *American Journal of Applied Sciences*, vol. 6, no. 7, 2009, pp. 1418-1423.
3. A. Borrell, G. Cantos, T. Pastor and A. Aguilar, Organochlorine compounds in common dolphins (*Delphinus delphis*) from the Atlantic and Mediterranean waters of Spain, *Environmental Pollution*, vol. 114, no. 2, 2001, pp. 265-274.
4. M.M. Storelli and G.O. Marcotrigiano, Levels and congener pattern of polychlorinated biphenyls in the blubber of the Mediterranean bottlenose dolphins *Tursiops truncatus*, *Environment International*, vol. 28, no. 7, 2003, pp. 559-565.
5. V. Branco, J. Canário, C. Vale, J. Raimundo and C. Reis, Total and organic mercury concentrations in muscle tissue of the blue shark (*Prionace glauca* L.1758) from the Northeast Atlantic, *Marine Pollution Bulletin*, vol. 49, no. 9-10, 2004, pp. 871-874.
6. N. Domi, J.M. Bouquegneau and K. Das, Feeding ecology of five commercial shark species of the Celtic Sea through stable isotope and trace metal analysis, *Marine Environmental Research*, vol. 60, no. 5, 2005, pp. 551-569.
7. A. Strid, H. Jörundsdóttir, O. Päpke, J. Svavarsson and Å. Bergman, Dioxins and PCBs in Greenland shark (*Somniosus microcephalus*) from the North-East Atlantic, *Marine Pollution Bulletin*, vol. 54, no. 9, 2007, pp. 1514-1522.
8. P. Torres, R. da Cunha, R. Maia and A. dos Santos Rodrigues, Trophic ecology and bioindicator potential of the North Atlantic tope shark, *Science of The Total Environment*, vol. 481, 2014, pp. 574-581.
9. R. Serrano, M. Fernández, R. Rabanal, M. Hernández and M.J Gonzalez, Congener-Specific Determination of Polychlorinated

- Biphenyls in Shark and Grouper Livers from the Northwest African Atlantic Ocean, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 38, no. 2, 2000, pp. 217-224.
10. M. Türkmen, Y. Tepe, A. Türkmen, M. Kemal Sangün, A. Ateş and E. Genç, Assessment of Heavy Metal Contamination in Various Tissues of Six Ray Species from İskenderun Bay, Northeastern Mediterranean Sea, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 90, no. 6, 2013, pp. 702-707.
 11. K. Figueiredo et al., Trophic transfer of polychlorinated biphenyls (PCB) in a boreal lake ecosystem: Testing of bioaccumulation models, *Science of The Total Environment*, vol. 466-467, 2014, pp. 690-698.
 12. F. Olaifa, A. Olaifa, and T. Onwude, Lethal and sub-lethal effects of copper to the african catfish (*clarias gariepinus*) juveniles, *African Journal of Biomedical Research*, vol. 7, no. 2, 2004, pp 65-70.
 13. A. Ali and A. Lim, Field Guide to Sharks of the Southeast Asian Region, *SEAFDEC/MRFDMD/SP*, vol. 18, 2012, pp. 1-210.
 14. A. Ali, A. Lim, Dharmadi Fahmi and T. Krajangdara, Field Guide to Rays, Skates and Chimeras of the Southeast Asian Region, *SEAFDEC/MRFDMD/SP* , vol. 25, 2014, pp. 1-289.
 15. S. Lopez, N. Abarca and R. Meléndez, 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*, vol. 6, no. 1, 2013, pp. 126-137.
 16. S. Fowler and R. Cavanagh, *Sharks, Rays and Chimaeras: The Status of the Chondrichthyan Fishes : Status Survey*. Gland, Switzerland: IUCN, 2005.
 17. D. Nalluri, Z. Baumann, D. Abercrombie, D. Chapman, C. Hammerschmidt and N. Fisher, Methylmercury in dried shark fins and shark fin soup from American restaurants, *Science of The Total Environment*, vol. 496, 2014, pp. 644-648.
 18. S. Vannuccini, *Shark utilization, marketing, and trade*. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1999.

19. P. Govind and S. Madhuri, Heavy metals causing toxicity in animals and fishes, *Research Journal of Animal, Veterinary and Fishery Sciences*, vol. 2, no. 2, 2014, pp. 17-23.
20. F. Korkmaz Görür, R. Keser, N. Akçay and S. Dizman, Radioactivity and heavy metal concentrations of some commercial fish species consumed in the Black Sea Region of Turkey, *Chemosphere*, vol. 87, no. 4, 2012, pp. 356-361.
21. L.G. Cockerham, B.S. Shane, *Basic Environmental Toxicology*, CRC Press, 1994, pp 11-15.
22. J.O. Nriagu, A history of global metal pollution, *Science, New Series*, vol. 272, no.5259, 1996, pp.223-224.
23. M. Schmitt-Jansena, U. Veitb, G. Dudelc, R. Altenburgera, An ecological perspective in aquatic ecotoxicology: Approaches and challenges, *Basic and Applied Ecology*, vol.9, no.4, 2008, pp. 337-345.
24. S. N. Luoma, G.W. Bryan, A statistical study of environmental factors controlling concentrations of heavy metals in the burrowing bivalve *Scrobicularia plana* and the polychaete *Nereis diversicolor*, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, vol.15, no.1, 1982, pp. 95-108.
25. D.J. Rodier, M.G. Zeeman, *Ecological Risk Assessment. Basic Environmental Toxicology*, CRC Press, 1994.
26. Μ. Σκούλλος, Π.Σίσκος, *Χημεία Περιβάλλοντος*, Εκδ. Συμμετρία, 2010
27. Methodology for Deriving Ambient Water Quality Criteria for the Protection of Human Health (2000) Technical Support Document Volume 2: Development of National Bioaccumulation Factors, *Epa.gov*, 2003; <https://www.epa.gov/sites/production/files/2018-10/documents/methodology-wqc-protection-hh-2000-volume2.pdf>.
28. J. Zhou, S. Salvador, Y. Liu and M. Sequeira, Heavy Metals In The Tissues Of Common Dolphins (*Delphinus Delphis*) Stranded On The Portuguese Coast, *Science of The Total Environment*, vol.273, no.1-3, 2001, pp.61-76.
29. A. Türkmen, M. Türkmen, Y. Tepe and M. Çekiç, Metals in tissues of fish from Yelkoma Lagoon, northeastern Mediterranean, *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 168, no. 1-4, 2009, pp. 223-230.

30. J. Cameron and A. Heath, Water Pollution and Fish Physiology, *Copeia*, vol. 1988, no. 2, 1988, p. 513.
31. F. Siegel, *Environmental geochemistry of potentially toxic metals*. Berlin: Springer, 2002, pp. 27-44.
32. J. Nouri, A. H. Mahvi, G.R. Jahed and A. A. Babaei, Regional distribution pattern of groundwater heavy metals resulting from agricultural activities, *Environmental Geology*, vol.55, no.6, 2008, pp.1337-1343.
33. J. J. Mortvedt, Heavy metal contaminants in inorganic and organic fertilizers, *Nutrient cycling in Agroecosystems*, vol. 43, no.1-3, 1995, pp. 55-61.
34. E.G. Bellinge and B.R. Benham, The levels of metals in dock-yard sediments with particular reference to the contributions from ship-bottom paints, *Environmental Pollution*, vol.15, no.1, 1970, pp. 71-81.
35. B.J. Alloway and D.C. Ayres, *Chemical Principles of Environmental Pollution*, CRC Press Inc., 1997
36. L. Mart, H. Rützel, P. Klahre, L. Sipos, U. Platzek, P. Valenta and H.W. Nürnberg, Comparative studies on the distribution of heavymetals in the oceans and coastal waters, *The Science of the Total Environment* , vol.26, 1982, pp. 1-17.
37. F.R. Siegel, *Environmental geochemistry of potentially toxic metals*, Springer 2002, pp. 45-59
38. P.O. Scokart, K. Meeus-Verdinne and R. Borger, Mobility of heavy metals in polluted soils near zinc smelters, *Water, Air, & Soil Pollution*, vol. 20, no.4, 1983, pp. 451-463
39. S. M. Ullricha, T.W. Tanton and S. A. Abdrashitovab, Mercury in the Aquatic Environment: A Review of Factors Affecting Methylation, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 31, no.3, 2001, pp. 241-293
40. J.S. Thayer, Methylation: Its role in the environmental mobility of heavy elements, *Applied Organometallic Chemistry*, Vol.3, no.2, 1989, pp. 123-128.
41. Κ. Φυτιάνος, *Η ρύπανση των θαλασσών*, University Studio Press, Θεσσαλονίκη, 1996

42. D.J. Phillips, The chemistries and environmental fates of trace metals and organochlorines in aquatic ecosystems, *Marine Pollution Bulletin*, vol. 31, 1995, pp. 193-200.
43. M.H. Depledge and P.S. Rainbow, Models of regulation and accumulation of trace metals in marine invertebrates, *Comp. Biochem. Physiol.*, vol. 97C, 1990, pp.1-7.
44. E. Pelletier, *Metal speciation and bioavailability in aquatic systems*. J. Wiley, 1995.
45. Θ. Βλαχόγιαννη και Α. Βαλαβανίδης, *Δοκιμασίες Τοξικότητας και Οικοτοξικότητας σε Υδρόβιους Οργανισμούς*, Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2010, σελ 2.
46. S.N. Luoma, Bioavailability of Trace Metals to Aquatic Organisms: A Review, *The Science of the Total Environment*, vol. 28, 1983, pp. 1-22
47. A. Boudou and F. Ribeyre, Aquatic Ecotoxicology: From the Ecosystem to the Cellular and Molecular Levels, *Environmental Health Perspectives*, vol.105, no.1, 1997, pp. 21-35.
48. B. van Hattum, K.R. Timmermans and H. A. Govers, Abiotic and biotic factors influencing in situ trace metal levels in macroinvertebrates in freshwater ecosystems, *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol.10, no.2, 1991, pp. 275-292
49. A. Kungolos, P. Samaras , V. Tsiridis, M. Petala and G. Sakellaropoulos, Bioavailability and Toxicity of Heavy Metals in the Presence of Natural Organic Matter, *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, vol. 41, 2006, pp. 1509–1517
50. G. Mance, *Pollution threat of heavy metals in aquatic environments*, Elsevier Applied Science, 1987
51. S. Jensen and A. Jernelov, Biological Methylation of Mercury in Aquatic Organisms, *Nature*, vol. 223, 1969, pp. 753 – 754.
52. W.B. Neely, D.R. Branson and G.E. Blau, Partition Coefficient to Measure Bioconcentration Potential of Organic Chemicals in Fish, *Environmental Science Technology*, vol. 8, no.13, 1974, pp.1113-1115.

53. Λ.Χ. Μαργαρίτης Β.Κ. Γαλανόπουλος, Κ.Ε. Κεραμάρης, Ε.Σ.Μαρίνος, Ι.Σ. Παπασιδέρη, Δ.Ι. Στραβοπόδης και Ι.Π. Τρουγκάκος, *Βιολογία Κυπάρου*, Ιατρικές Εκδόσεις Λίτσας, σελ. 252-262
54. A. Tessier and D. Turner, *Metal speciation and bioavailability in aquatic systems*. J. Wiley, 1995.
55. J. H. R. Kaegi and A.Schaeffer, Biochemistry of metallothionein, *Biochemistry*, vol.27,no.23, 1988, pp. 8509–8515.
56. G. Roesijadi, Metallothioneins in metal regulation and toxicity in aquatic animals, *Aquatic toxicology*, vol.22, 1992, pp. 81-114.
57. J.C. Amiarda, C. Amiard-Triqueta, S. Barkab, J. Pellerinc and P.S. Rainbow, Metallothioneins in aquatic invertebrates: Their role in metal detoxification and their use as biomarkers, *Aquatic Toxicology*, vol. 76 , 2006, pp. 160–202.
58. P. A. Cox, *Elements on the Earth*, Oxford University Press, 1995, pp.105-280.
59. H. Glove, Effects of iron deficiency on Isochrysisgalbana (chrysophyceae) and Phaedodactylumtricornutum (bacillariophyceae), *Journal of Phycology*, Vol.3, no.3, 1977, pp.208–212.
60. R. A. Freeman and W. H.Everhart, Toxicity of Aluminum Hydroxide Complexes in Neutral and Basic Media to Rainbow Trout, *Transactions of the American Fisheries Society*, vol.100, no.4, 1971, pp. 644-658.
61. R. W. Gensemer and R. C. Playle, The Bioavailability and Toxicity of Aluminum in Aquatic Environments, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol.29, no.4, 1999 pp. 315-450
62. P. J. Lasier, P. V.Winger and K. J. Bogenrieder, Toxicity of Manganese to Ceriodaphniadubia and Hyalellaazteca, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol.38, 2000, pp.298–304.
63. M. Ahsanullah, Acute toxicity of cadmium and zinc to seven invertebrate species from Western Port, Victoria, *Australian Journal of Marine and Freshwater Research*, vol. 27, no.2,1976, pp. 187 – 196.
64. J. B. Sprague, Measurement of Pollutant Toxicity to Fish – III: Sublethal effects and “safe” concentrations, *Water Research Pergamon Press*, Vol. 5, 1971, pp. 245-266.

65. J. W. Hunt, B. S. Anderson, B. M. Phillips, R.S. Tjeerdema, H. M. Puckett, M. Stephenson, D. W. Tucker and D. Watson, Acute and chronic toxicity of nickel to marine organisms: Implications for water quality criteria, *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 21, no.11, 2002, pp. 2423-2430.
66. L.G.Vardanyan and B.S.Ingole, Studies on heavy metal accumulation in aquatic macrophytes from Sevan (Armenia) and Carambolim (India) lake systems, *Environment International*, vol.32, 2006, pp. 208 – 218.
67. A. Bahar Yilmaz, Levels of heavy metals (Fe, Cu, Ni, Cr, Pb, and Zn) in tissue of Mugil cephalus and Trachurusmediterraneus from Iskenderun Bay, Turkey, *Environmental Research*, vol.92, 2003, pp. 277–281.
68. M.Canli and G.Atli, The relationships between heavy metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) levels and the size of six Mediterranean fish species, *Environmental Pollution*, vol.121, 2003, pp. 129–136.
69. M. Grosell, R. Gerdes, K.V. Brix, M. Grosell, R. Gerdes and K.V. Brix, Influence of Ca, humic acid and pH on lead accumulation and toxicity in the fathead minnow during prolonged water-borne lead exposure, *Comparative Biochemistry and Physiology, Part C*, vol.143, 2006, pp. 473–483.
70. M. Kramarova, P. Massanyi, J. Slamecka, F. Tataruch, A. Jancova, J. Gasparik, M. Fabis, J. Kovacik, R. Toman, J. Galova and R. Jurcik, Distribution of Cadmium and Lead in Liver and Kidney of Some Wild Animals in Slovakia, *Journal of Environmental Science and Health*, vol.40, 2005, pp. 593–600.
71. R. Leggett, An age-specific kinetic model of lead metabolism in humans, *Environmental Health Perspectives*, vol. 101, no. 7, 1993, pp. 598-616.
72. M. Barwick and W. Maher, Biotransference and biomagnification of selenium copper, cadmium, zinc, arsenic and lead in a temperate seagrass ecosystem from Lake Macquarie Estuary, NSW, Australia, *Marine Environmental Research*, vol.56, no.4, 2003, pp. 471–502.
73. P. Chandra and K. Kulshreshtha, Chromium accumulation and toxicity in aquatic vascular plants, *The Botanical Review*, vol. 70, no.3, 2004, pp. 313-327

74. D. Taylor, B.G. Maddock and G. Mance, The acute toxicity of nine 'grey list' metals (arsenic, boron, chromium, copper, lead, nickel, tin, vanadium and zinc) to two marine fish species: Dab (*Limanda limanda*) and grey mullet (*Chelon labrosus*), *Aquatic Toxicology*, vol. 7, no.3, 1985, pp. 135-144.
75. R. Schmidt and W. Forster, Copper in the marine environment-Part I, *R C Critical Reviews in Environmental Control*, vol. 8, no. 1-4, 1977, pp. 101-152.
76. E.A. Woolson, Arsenical pesticides 168th meeting of the American Chemical Society, Atlantic City, New Jersey, United States: *American Chemical Society*, vol.7, 1975, p.1
77. R.J. Sullivan, National air pollution control administration Publication No. APTD 69-26, *US Environmental Protection Agency*, Raleigh, NC, 1969, pp. 60.
78. J.O. Nriagu, J.M. Azcue and J.O. Nriagu, *Arsenic in the Environment. Part 1: Cycling and Characterization*, John Wiley and Sons, Inc, New York, 1990, pp. 1-15
79. A. Gomez-Camirero et al., *Environmental Health Criteria 224: Arsenic and Arsenic Compounds*, 2nd ed. 2001.
80. Interim Primary Drinking Water Standards, U.S. Environmental Protection Agency, *Federal Register*, vol.40, 1975.
81. K.J. Irgolic, H. Greschonig, and A.G. Howard.. Arsenic. in *Encyclopedia of Analytical Science*, London: Academic 1995 pp 168-184.
82. P.L Smedley and D.G Kinniburgh, A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, *Applied Geochemistry*, vol.17, no.5, 2002, pp. 517-568.
83. K. Rittle, J. Drever and P. Colberg, Precipitation of arsenic during bacterial sulfate reduction, *Geomicrobiology Journal*, vol. 13, no. 1, 1995, pp. 1-11.
84. D. Newman, D. Ahmann and F. Morel, A brief review of microbial arsenate respiration, *Geomicrobiology Journal*, vol. 15, no. 4, 1998, pp. 255-268.
85. D. Nordstrom, C. Alpers, C. Ptacek and D. Blowes, Negative pH and Extremely Acidic Mine Waters from Iron Mountain,

- California, *Environmental Science & Technology*, vol. 34, no. 2, 2000, pp. 254-258.
86. L. Chan, D. Drummond, J. Edmond and B. Grant, On the barium data from the Atlantic GEOSECS expedition, *Deep Sea Research*, vol. 24, no. 7, 1977, pp. 613-649.
 87. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, Food and Agriculture Organization of the United Nations & World Health Organization, *Evaluation of certain food additives and contaminants : thirty-third report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives [meeting held in Geneva from 21 to 30 March 1988]*, World Health Organization, 1989; <https://apps.who.int/iris/handle/10665/39252>
 88. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, World Health Organization & Food and Agriculture Organization of the United Nations, *Evaluation of certain food additives and contaminants : forty-first report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives [meeting held in Geneva from 9 to 18 February 1993]*, World Health Organization, 1993; <https://apps.who.int/iris/handle/10665/36981>
 89. S. Satarug and M. Moore, Adverse Health Effects of Chronic Exposure to Low-Level Cadmium in Foodstuffs and Cigarette Smoke, *Environmental Health Perspectives*, vol. 112, no. 10, 2004, pp. 1099-1103.
 90. S. Satarug, S. Garrett, M. Sens and D. Sens, Cadmium, Environmental Exposure, and Health Outcomes, *Environmental Health Perspectives*, vol. 118, no. 2, 2010 pp. 182-190.
 91. IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans. *Chlorinated Drinking-Water; Chlorination by-Products; Some Other Halogenated Compounds; Cobalt and Cobalt Compounds*. Lyon (FR), International Agency for Research on Cancer; 1991; <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK506913/>
 92. L. Friberg, G. Nordberg and V. Vouk, *Handbook on the toxicology of metals*, 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 1986, pp. 211-232.
 93. J. Milford and C. Davidson, The Size of Particulate Trace Elements in the Atmosphere—A Review, *Journal of the Air Pollution Control Association*, vol. 35, no. 12, 1985, pp. 1249-1260.

94. L. King, Retention of Metals by Several Soils of the Southeastern United States, *Journal of Environmental Quality*, vol. 17, no. 2, 1988, pp. 239-246.
95. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, US Public Health Service, *ATSDR's Toxicological Profiles*, Lewis Publishers, CRC Press Inc, Boca Raton, Florida 1997.
96. Y. Zhu, Effects of External Potassium Supply on Compartmentation and Flux Characteristics of Radiocaesium in Intact Spring Wheat Roots, *Annals of Botany*, vol. 84, no. 5, 1999, pp. 639-644.
97. P. White and M. Broadley, Tansley Review No. 113, *New Phytologist*, vol. 147, no. 2, 2000, pp. 241-256.
98. W. Rühm, S. Yoshida, Y. Muramatsu, M. Steiner and E. Wirth, Distribution patterns for stable ¹³³Cs and their implications with respect to the long-term fate of radioactive ¹³⁴Cs and ¹³⁷Cs in a semi-natural ecosystem, *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 45, no. 3, 1999, pp. 253-270, 1999.
99. T. Ban-Nai, Y. Muramatsu and K. Yanagisawa, Transfer of some selected radionuclides (Cs, Sr, Mn, Co, Zn and Ce) from soil to root vegetables, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 241, no. 3, 1999, pp. 529-531.
100. P. Meunier, R. Lorenc, I. Smith and A. Roces-Varela, Strontium ranelate: new efficient antiosteoporotic agent for treatment of vertebral osteoporosis in postmenopausal women, *Osteoporosis International*, vol. 13, no. 3, 2002, p. 6.
101. P. Meunier, C. Roux, E. Seeman, S. Ortolani and J. Badurski, The effects of strontium ranelate on the risk of vertebral fracture in women with postmenopausal osteoporosis, *Obstetrics & Gynecology*, vol. 103, no. 5, 1, 2004, pp. 459-468.
102. J. Reginster, A. Sawicki, J.P. Devogelaer and J.M. Padrino, Strontium ranelate reduces the risk of hip fracture in women with postmenopausal osteoporosis, *Osteoporosis International*, vol.13, no.3, 2002.
103. C. Comar and F. Bronner, *Mineral Metabolism*, A Academic Press, vol.2, New York,1964, pp. 523-572.

104. M. Fleischer, Recent estimates of the abundances of the elements in the earth's crust, *U.S. Geological Survey Circular*, 1953, p. 285.
105. H. Bowen and J. Dymond, Strontium and barium in plants and soils, *Proceedings of the Royal Society of London. Series B - Biological Sciences*, vol. 144, no. 916, 1955, p. 355.
106. C.L. Comar and F. Bronner, *Mineral metabolism. An advanced treatise*, Academic Press, New York, 1969, pp. 235-320.
107. M. Chevolut, J. Ellis, G. Hoarau, A. Rijnsdorp, W. Stam and J. Olsen, Population structure of the thornback ray (*Raja clavata* L.) in British waters, *Journal of Sea Research*, vol. 56, no. 4, 2006, pp. 305-316.
108. M. Chevolut, G. Horarau, A. Rijnsdorp, W. Stam and J. Olsen, Phylogeography and population structure of thornback rays (*Raja clavata* L., Rajidae), *Molecular Ecology*, vol. 15, no. 12, 2006, pp. 3693-3705.
109. J. Ellis, The IUCN Redlist of Threatened Species, 2005; <https://www.iucnredlist.org/>
110. G. Hewitt, Post-glacial re-colonization of European biota, *Biological Journal of the Linnean Society*, vol. 68, no. 1-2, 1999, pp. 87-112.
111. C. Cunningham and T. Collins, Beyond area relationships: Extinction and recolonization in molecular marine biogeography, *Molecular Approaches to Ecology and Evolution*, 1998, pp. 297-321.
112. M. Stehmann M and D. Bürkel, *Fishes of the North-Eastern Atlantic and Mediterranean*, 1994, pp.163–196.
113. P. Walker, Sensitive skates or resilient rays? Spatial and temporal shifts in ray species composition in the central and north-western North Sea between 1930 and the present day, *ICES Journal of Marine Science*, vol. 55, no. 3, 1998, pp. 392-402.
114. P. Walker, G. Howlett and R. Millner, Distribution, movement and stock structure of three ray species in the North Sea and eastern English Channel, *ICES Journal of Marine Sciences*, vol.54, 1997, pp.797–808.
115. H. Heessen, Development of elasmobranch assessments(DELASS), Netherlands Institute for Fisheries Research RIVO, 2004.
116. N. Dulvy and J. Reynolds, Predicting Extinction Vulnerability in Skates, *Conservation Biology*, vol. 16, no. 2, 2002, pp. 440-450, 2002.

117. ARKive Images of Life on Earth, 2006; <https://www.wildscreen.org/arkive-closure/>
118. ICES-Fish Map, 2005; <https://www.ices.dk/explore-us/projects/EU-RFP/EU%20Repository/ICES%20FishMap/ICES%20FishMap%20species%20factsheet-thornback.pdf>
119. Fishbase, 2010; <https://www.fishbase.se/search.php>
120. I. Jardas, A contribution to our knowledge of the biology and ecology of the thorn-back ray (*Raja clavata* L.) and brown ray (*Raja miraletus* L.) in the Adriatic. *Acta Adriatica Institute of Oceanography Ribarstvo*, vol.15, 1973, pp.1-42.
121. A. Wheeler, *Key to the fishes of northern Europe*. London: Warne, 1978.
122. A. Nottage and E. Perkins, Growth and maturation of roker *Raja clavata* L. in the Solway Firth, *Journal of Fish Biology*, vol.23, 2006, pp.43-48.
123. M. Smith, *The elasmobranch husbandry manual*. Columbus, Ohio: Ohio Biological Survey, 2004.
124. J. Ellis, and S. Shackley, Observations On Egg-Laying In The Thornback Ray, *Journal of Fish Biology*, vol.46, np. 5, 1995, pp.903-904.
125. M. Holden and M. Vince, Age validation studies on the centra of *Raja clavata* using tetracycline, *ICES Journal of Marine Science*, vol.35, 1973, pp.13-17.
126. A. Kalmijn, The electric sense of sharks and rays, *Journal of Exploratory Biology*, vol.55, 1971, pp.371-383.
127. O. Lowenstein, A Functional Interpretation of the Electron-Microscopic Structure of the Sensory Hairs in the Cristæ of the Elasmobranch *Raja clavata* in Terms of Directional Sensitivity, *Nature*, vol.184, 1959, pp.1807-1808.
128. O. Lowenstein , M. Osborne and J. Wersall, Structure and Innervation of the Sensory Epithelia of the Labyrinth in the Thornback Ray (*Raja clavata*), *Biological Sciences*, vol.160, 1964, pp.1-12.
129. O. Lowenstein and T. Roberts, The equilibrium function of the otolith organs of the thornback ray (*Raja clavata*). *Journal of Physiology*, vol.110, 1950, pp.392-415.

130. K. Maruska, Morphology of the Mechanosensory Lateral Line System in Elasmobranch Fishes: Ecological and Behavioral Considerations. *Environmental Biology of Fishes*, vol.60, 2001, pp.47-75.
131. G. Parker, The function of the lateral line organs in Fishes, *Bulletin of the Bureau of Fisheries*, vol.24, 1905, pp.185-204.
132. P. Malanotte-Rizzoli and A. Hecht, Large-scale properties of the eastern mediterranean - A review, *Oceanologica Acta*, vol.11, 1988, pp.323-335.
133. B. Galil, A. Zenetos, A sea change exotics in the Eastern Mediterranean Sea. In Invasive Aquatic Species of Europe, *Distribution, Impacts and Management*, 2002, pp.325-336.
134. R. Danovaro, A. Dinet, G. Duineveld and A. Tselepides, 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*, vol.44, 1999, pp.287–312.
135. L. Ignatiades, S. Psarra, V. Zervakis, K. Pagou, E. Souvermezoglou, G. Assimakopoulou and O. Gotsis-Skretas, Phytoplankton size-based dynamics in the Aegean Sea (Eastern Mediterranean). *Journal of Marine Systems*, vol.3, 2002, pp.11-28.
136. I. Siokou-Frangou, S. Zervoudaki, E. Christou, V. Zervakis and D. Georgopoulos, Variability of mesozooplankton spatial distribution in the North Aegean Sea, as influenced by the Black Sea waters outflow, *Journal of Marine Systems*, vol.78, 2009, pp.557-575.
137. M. Tzali , S. Sarantis, A. Mantziafou, N. Skliris, Modelling the impact of Black Sea water inflow on the North Aegean hydrodynamics. *Ocean Dynamics*, vol.60, 2010, pp.585-596.
138. Foster Wheeler Italiana (FWI), Έργο Εκσυγχρονισμού – Αναβάθμισης Διυλιστηρίου Ελευσίνας, Μελέτη Περιβαλλοντικών Επιπτώσεων, 2007.
139. M. Pantazidou, S. Kapniaris, A. Katsiri and A. Christidis, Pollutant trends and hazard ranking in Elefsis Bay, Greece, *Desalination*, vol.210, no.1–3, 2007, pp.69–82.
140. Κ. Καπίρης, Ο Σαρωνικός Κόλπος και η ιχθυοπανίδα του, ΕΛΚΕΘΕ.
141. Π. Παπαδάτος, Δ. Βαββάς, Γ. Θεοχαράτος, Α. Μαυράκης και Α. Χρηστίδης, Συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα αιωρούμενα

- σωματίδια του κόλπου της Ελευσίνας, *9th Symposium Oceanography & Fisheries*, vol.1, 2009.
142. ΥΠΕΧΩΔΕ, 2^ο Κοινοτικό Πλαίσιο Στήριξης – Επιχειρησιακό Πρόγραμμα «Περιβάλλον» Εταιρεία Διαχείρισης Τεχνικής Βοήθειας Ε.Π.Ε. – Εκπόνηση Συνθετικής Μελέτης Πενταετίας 1993-1997, Νέων Προδιαγραφών Εκτέλεσης και Νέου Σχεδίου Σύμβασης Τριετίας 1998-2000 του Διεθνούς Προγράμματος MED-POL για την Προστασία της Μεσογείου από την Ρύπανση, Αθήνα, Οκτώβριος 1999.
143. C. Sheppard, *Seas at the Millenium: An environmental evaluation*, Elsevier Science, 2000.
144. J. Stevens, R. Bonfil, N. Dulvy and P. Walker, The effects of fishing on sharks, rays and chimaeras (chondrichthyans), and the implication for marine ecosystems, *ICES Journal of Marine Science*, vol.57, 2000, pp.476-494.
145. Hellenic Coast Guard, <http://hcg.gr/>
146. A. Kallaniotis, P. Vidoris and G. Sylaios, Fishes species assemblages and geographical sub-areas in the North Aegean Sea, Greece, *Fisheries Research*, vol.68, 2004, pp.171-187.
147. C. Politou, S. Avadas, C. Mytilineou, A. Tursi, R. Carlucci and G. Lembo, Fisheries resources in deep waters of the Eastern Mediterranean (Greek Ionian Sea). *Journal of Northwestern Atlantic Fisheries Science*, vol.31, 2003, pp.35-46.
148. L. Santos, I. Trigueiro, V. Lemos, D. Furtunato and R. Cardoso, Assessment of cadmium and lead in commercially important seafood from São Francisco do Conde, Bahia, Brazil, *Food Control*, vol.33, 2013, pp.193-199.
149. B. Couriel, Freeze drying: past, present and future, *Journal of the Parenteral Drug Association*, vol.34, 1980, pp.352-357.
150. C. Copat, G. Arena, M. Fiore, C. Ledda, R. Fallico, S. Sciacca, M. Ferrante, Heavy metals concentrations in fish and shellfish from eastern Mediterranean Sea: consumption advisories. *Food and Chemical Toxicology*, vol.53, 2013, pp.33-37.
151. G. Batley, *Trace element speciation*, CRC Press, 2000.

152. P. Torres, R. Tristão da Cunha, C. Micaelo and A. Rodrigues, Bioaccumulation of metals and PCBs in *Raja clavata*, *Science of The Total Environment*, vol. 573, 2016, pp. 1021-1030, 2016.
153. R. Pentreath, The accumulation from sea water of ⁶⁵Zn, ⁵⁴Mn, ⁵⁸Co and ⁵⁹Fe by the thornback ray, *Raja clavata* L, *Journal of experimental marine biology and ecology*, vol.12, no.3, 1973, pp.327-334.
154. M. Türkmen, Y. Tepe, A. Türkmen, M. Sangün, A. Ateş and E. Genç, Assessment of heavy metal contamination in various tissues of six ray species from Iskenderun Bay, northeastern Mediterranean Sea, *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, vol.90, no.6, 2013, pp.702-707.
155. I. Rudneva, N. Kuz'minova, and S. Omelchenko, Trace Elements and Nitrosamines Concentration in Black Sea Elasmobranch Species, *Asian Journal of Biological and Life Sciences*, vol.1, no.1, 2012.
156. A. Özyilmaz, Tocopherol, heavy metals (Cd, Pb, Cu, Fe, Mn, Zn), and fatty acid contents of thornback ray (*Raja clavata* Linnaeus, 1758) liver oil in relation to gender and origin in the Mediterranean and Black seas. *Journal of Applied Ichthyology*, vol.32, no.3, 2016, pp.564-568.
157. A. Özyilmaz and A. Öksüz, Determination of the biochemical properties of liver oil from selected cartilaginous fish living in the northeastern Mediterranean, *Journal of Animal and Plant Sciences*, vol.25, 2015, pp.160-167.
158. G. Zauke, V. Savinov, J. Ritterhoff and T. Savinova, Heavy metals in fish from the Barents Sea (summer 1994), *Science of The Total Environment*, vol. 227, no. 2-3, 1999, pp. 161-173.
159. S. Mormede and I. Davies, Trace elements in deep-water fish species from the Rockall Trough, *Fisheries Research*, vol. 51, no. 2-3, 2001, pp. 197-206.
160. R. Pentreath, The accumulation of cadmium by the plaice, *Pleuronectes platessa* L. and the thornback ray, *Raja clavata* L. , *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, vol. 30, no. 3, 1977, pp. 223-232.

161. S. Mol, F. Karakulak and S. Ulusoy, Potential health risks due to heavy metal uptake via consumption of *Thunnus thynnus* from the northern Levantine Sea, *Toxin Reviews*, vol. 37, no. 1, 2017, pp. 56-61.
162. P. Torres, R. Tristão da Cunha and A. Rodrigues, Mid-Atlantic elasmobranchs: Suitable metal scouts?, *Marine Pollution Bulletin*, vol. 117, no. 1-2, 2017, pp. 203-213.
163. M. De Gieter, M. Leermakers, R. Van Ryssen, J. Noyen, L. Goeyens and W. Baeyens, Total and Toxic Arsenic Levels in North Sea Fish, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 43, no. 4, 2002, pp. 406-417.
164. M. Storelli and G. Marcotrigiano, Organic and inorganic arsenic and lead in fish from the South Adriatic Sea, Italy, *Food Additives and Contaminants*, vol. 17, no. 9, 2000, pp. 763-768.
165. M. Storelli, Potential human health risks from metals (Hg, Cd, and Pb) and polychlorinated biphenyls (PCBs) via seafood consumption: Estimation of target hazard quotients (THQs) and toxic equivalents (TEQs), *Food and Chemical Toxicology*, vol. 46, no. 8, 2008, pp. 2782-2788.
166. E. Nicolaus et al., Concentrations of mercury and other trace elements in two offshore skates: sandy ray *Leucoraja circularis* and shagreen ray *L. fullonica*, *Marine Pollution Bulletin*, vol. 123, no. 1-2, 2017, pp. 387-394.
167. S. Türk Çulha, L. Bat, M. Çulha, A. Efendioğlu, M. Andaç, B. Bati, Heavy metals levels in some fishes and molluscs from Särnop peninsula of the Southern black sea, Turkey, *CIESM*, vol.38, 2007.
168. T. Farrugia, A. Oliveira, J. Knue and A. Seitz, Nutritional content, mercury, and trace element analyses of two skate (*Rajidae*) species in the Gulf of Alaska, *Journal of Food Composition and Analysis*, vol. 42, 2015, pp. 152-163.
169. S. Collings, M. Johnson and R. Leah, Metal contamination of angler-caught fish from the Mersey Estuary, *Marine Environmental Research*, vol. 41, no. 3, 1996, pp. 281-297.
170. G. Barone et al., Assessment of mercury and cadmium via seafood consumption in Italy: estimated dietary intake (EWI) and target hazard

- quotient (THQ), *Food Additives & Contaminants: Part A*, vol. 32, no. 8, 2015, pp. 1277-1286.
171. M. Storelli and G. Barone, Toxic Metals (Hg, Pb, and Cd) in Commercially Important Demersal Fish from Mediterranean Sea: Contamination Levels and Dietary Exposure Assessment, *Journal of Food Science*, vol. 78, no. 2, 2013, pp. T362-T366.
 172. M. Storelli et al., Toxic Metals (Hg, Cd, and Pb) in Fishery Products Imported into Italy: Suitability for Human Consumption, *Journal of Food Protection*, vol. 75, no. 1, 2011, pp. 189-194.
 173. K. Asante et al., 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*, vol. 156, no. 3, 2008, pp. 862-873.