

26 ΟΚΤ 2004



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΕΘΝΙΚΗΣ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΕΠΕΑΕΚ

ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ
ΣΥΓΧΡΗΜΑΤΟΔΟΤΗΣΗ
75% ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ
25% ΕΘΝΙΚΟΙ ΠΟΡΟΙ



ΠΑΙΔΕΙΑ ΜΠΡΟΣΤΑ
2^ο Επιχειρησιακό Πρόγραμμα
Εκπαίδευσης και Αρχικής
Επαγγελματικής Κατάρτισης

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΙΓΑΙΟΥ
ΤΜΗΜΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΠΜΣ «ΓΕΩΡΓΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ»**



Αρ. εις. 06

**«Επίπεδα τοξικών μετάλλων και οργανοχλωριωμένων
ενώσεων στο συκώτι άγριων πουλιών της Ελλάδας»**

Λυκοκανέλλος Γεώργιος
(ΑΜ 145/200327)

115364

ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:
Ακριώτης Τριαντάφυλλος

Μυτιλήνη Σεπτέμβριος 2004

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	4
A. Εισαγωγή	
1. Σκοπός της παρούσας εργασίας.....	5
2. Τα πουλία ως δείκτες ρύπανσης και περιβαλλοντικών αλλαγών.....	5
B. Βιβλιογραφική ανασκόπηση	
1. Βαρέα Μέταλλα.....	9
1.1 Πρόσληψη των μετάλλων από τα πουλιά.....	10
1.2 Τοξικότητα των μετάλλων στα πουλιά.....	12
1.3 Μόλυβδος.....	12
1.3.1 Ο Μόλυβδος στο περιβάλλον.....	12
1.3.2 Πρόσληψη από τα πουλιά.....	13
1.3.3 Τοξικές επιδράσεις στα πουλιά.....	15
1.4 Υδράργυρος.....	16
1.4.1 Ο Υδράργυρος στο περιβάλλον.....	16
1.4.2 Πρόσληψη από τα πουλιά.....	18
1.4.3 Τοξικές επιδράσεις στα πουλιά.....	19
1.5 Κάδμιο.....	20
1.5.1 Το κάδμιο στο περιβάλλον.....	20
1.5.2 Πρόσληψη από τα πουλιά.....	21
1.5.3 Τοξικές επιδράσεις στα πουλιά.....	21
1.6 Ψευδάργυρος.....	22
1.6.1 Ο ψευδάργυρος στο περιβάλλον.....	22
1.6.2 Πρόσληψη από τα πουλιά.....	22
1.6.3 Τοξικές επιδράσεις στα πουλιά.....	23
1.7 Χαλκός.....	23
1.7.1 Ο χαλκός στο περιβάλλον.....	23
1.7.2 Πρόσληψη από τα πουλιά και τοξικές επιδράσεις.....	24
2. Οργανικοί ρύποι.....	25
2.1 Πρόσληψη των ρύπων από τους οργανισμούς.....	25
2.2 Συμπεριφορά των ρύπων στους ορφανισμούς.....	27
2.3 Αποθήκευση των ρύπων στους οργανισμούς.....	29
2.4 Μεταβολισμός και αποβολή.....	30
2.5 Βιοσυγκέντρωση.....	31
3. Οργανοχλωριωμένες ενώσεις.....	33
3.1 Κατηγορίες.....	33
3.2 Φυσιολογικές αντιδράσεις.....	34
3.3 Τοξικότητα.....	34
3.4 Τοξικές επιδράσεις στα πουλιά.....	38
4. PCBs (Πολυχλωριωμένα διφαινύλια)	41
4.1 Τοξικότητα.....	42
4.2 Συμπτώματα τοξικότητας σε πουλιά.....	43
Γ. Περιγραφή της έρευνας.....	44
Δ. Αποτελέσματα.....	48
Ε. Σχολιασμός.....	57
1. Μόλυβδος.....	57
2. Υδράργυρος.....	59
3. Κάδμιο.....	60
4. Ψευδάργυρος.....	60

5. Χαλκός.....	61
6. Οργανοχλωριωμένες ενώσεις.....	61
6.1 Ομάδα του DDT.....	61
6.2 Dieldrin, κυκλοδιένια και υπόλοιπες οργανοχλωριωμένες ενώσεις.....	62
6.3 PCBs.....	62
ΣΤ. Συμπεράσματα.....	63
Ζ. Παράρτημα.....	68
Πηγές.....	77

Περίληψη

Τις τελευταίες δεκαετίες, ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως η γεωργία και η βιομηχανία έχουν αποτελέσει πηγή ρύπανσης για πολλά φυσικά οικοσυστήματα. Αποδέκτης της ρύπανσης αυτής υπήρξε και ο άνθρωπος. Τα εκατοντάδες θύματα δηλητηριάσεων, σε ανεπτυγμένες βιομηχανικά χώρες, που προήρθαν ύστερα από έκθεση σε τοξικά μέταλλα τεκμηριώνουν τον παραπάνω ισχυρισμό.

Στην παρούσα εργασία εξετάζονται οι συγκεντρώσεις πολλών οργανοχλωριωμένων ενώσεων αλλά και των τοξικών μετάλλων μολύβδου, υδραργύρου, καδμίου, ψευδαργύρου και χαλκού που ανιχνεύτηκαν στο συκώτι αγριών πουλιών της Ελλάδας. Η ερμηνεία των τιμών αυτών έχει ιδιαίτερη σημασία αφού δεν εκτιμάται μόνο το επίπεδο της ρύπανσης από τοξικές ουσίες σε πληθυσμούς πουλιών, αλλά μπορούμε και να εξάγουμε συμπεράσματα και για το σύνολο της ρύπανσης που έχει δεχτεί το περιβάλλον στη χώρα μας, τις τελευταίες δεκαετίες, από τοξικά μέταλλα και οργανικούς ρύπους. Κάτι τέτοιο είναι εφικτό διότι έχει αποδειχτεί ότι τα πουλιά θεωρούνται πολλοί καλοί δείκτες των όποιων περιβαλλοντικών αλλαγών.

Η ανάλυση των αποτελεσμάτων έδειξε ότι, για τα μέταλλα υπήρξαν μεμονωμένα δείγματα ρύπανσης από τον μόλυβδο και τον υδράργυρο. Κάτι τέτοιο μπορεί να θεωρηθεί εν μέρει αναμενόμενο, αφού τα μολύβδινα σκάγια χρησιμοποιούνται ευρέως στη χώρα μας στο κυνήγι άγριων θηραμάτων ενώ και ο υδράργυρος, στην οργανική κυρίως μορφή του, έχει ανιχνευτεί κατά περιόδους σε υδατικά οικοσυστήματα της χώρας μας, οπότε είναι σχετικά εύκολο, να περάσει μέσω της τροφικής αλυσίδας, σε ψαροφάγα κυρίως πουλιά. Αυτό όμως που προκαλεί εντύπωση είναι η ανίχνευση πολλών οργανοχλωριωμένων ενώσεων που έχουν αποσυρθεί εδώ και χρόνια (όπως το DDT) σε πάρα πολλά δείγματα, σε μη τοξικά επίπεδα παντως στις περισσότερες των περιπτώσεων. Κάτι τέτοιο αποδεικνύει για άλλη μια φορά την εμμονή και παραμονή των συγκεκριμένων ρύπων στο περιβάλλον ή την ικανότητά τους να ανακυκλώνονται (PCBs) με διάφορους μηχανισμούς.

A. Εισαγωγή

1. Σκοπός της παρούσας εργασίας

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να προσδιορισθούν τα επίπεδα τοξικών μετάλλων καθώς και οργανοχλωριωμένων ενώσεων στο συκώτι αγρίων πουλιών της Ελλάδας. Ο συγκεκριμένος ιστός επιλέχθηκε λόγω της ιδιαίτερης σημασίας και της καταλληλότητάς του για τον προσδιορισμό των αντίστοιχων ουσιών. Τα επίπεδα των τιμών πιθανώς να μας οδηγήσουν σε χρήσιμα συμπεράσματα σχετικά με τις επιπτώσεις των μετάλλων και των ενώσεων που ανιχνεύτηκαν στις διάφορες λειτουργίες, ή και την επιβίωση ακόμα, πληθυσμών αγρίων πουλιών στη χώρα μας. Λόγω έλλειψης μελετών, με τέτοια στοιχεία, για τα πουλιά της Ελλάδας, τα όποια συμπεράσματα εξήχθησαν με βάση τα αποτελέσματα αντίστοιχων μελετών που έχουν πραγματοποιηθεί παγκοσμίως.

Η ερμηνεία των συγκεντρώσεων που μετρήθηκαν δεν περιορίζεται μόνο στα υπό μελέτη είδη. Μπορεί να γίνει συσχέτιση με το βαθμό ρύπανσης που έχουν υποστεί τα φυσικά οικοσυστήματα του τόπου μας, με μία επικείμενη μείωση της βιοπικουλότητας της εκάστοτε περιοχής των δειγμάτων μας ή και το βαθμό επικινδυνότητας για την ανθρώπινη υγεία. Κάτι τέτοιο είναι εφικτό διότι πολλές από τις ανιχνεύσιμες ουσίες έχει αποδειχθεί ότι βιοσυσσωρεύονται και βιομεγενθύνονται μέσω της τροφικής αλυσίδας, με αποτέλεσμα να εμφανίζουν αυξημένη εμμονή στο περιβάλλον. Τα πούλια θεωρούνται πολύ καλοί δείκτες τέτοιων φαινομένων για λόγους που αναλύουμε παρακάτω.

2. Τα πούλια ως δείκτες ρύπανσης και περιβαλλοντικών αλλαγών

Η ενότητα αυτή βασίζεται σε κάποιες παραπομπές^{1,3,4,7}, οπότε και δεν αναφέρονται συνεχώς. Άλλες πηγές αναφέρονται κανονικά.

Η χρήση των πουλιών ως δείκτες των αλλαγών που πραγματοποιούνται στο περιβάλλον είναι γνωστή από τα αρχαία χρόνια. Ο Αριστοτέλης το 342 π.Χ. χαρακτηριστικά αναφέρει ότι με βάση τη συμπεριφορά των γερανιών (*Grus grus*) γινόταν πρόγνωση των καιρικών φαινομένων. Επιπλέον είναι γνωστό ότι, από το 17^ο αιώνα και έπειτα, οι ψαράδες θεωρούν τα θαλασσοπούλια ως δείκτες για την αλίευση υγιών πληθυσμών ψαριών.

Στις μέρες μας τα πουλιά θεωρούνται ως πολύ καλοί (και σε ορισμένες περιπτώσεις οι μοναδικοί) οργανισμοί-δείκτες για την παρακολούθηση των περιβαλλοντικών αλλαγών. Επιστήμονες που ασχολούνται με τη βιολογία της διατήρησης αλλά και ορνιθολόγοι παρατηρούν και καταγράφουν τις αλλαγές που υφίστανται πληθυσμοί και βιοκοινότητες πουλιών στο μέγεθος του πληθυσμού, στην αναπαραγωγική του δραστηριότητα, στις συνήθειες του, στην συμπεριφορά του με σκοπό:

- Να εξάγουν συμπεράσματα για το ενδιαίτημα των ειδών που μελετούν
- Να παρακολουθούν την ποιότητα των υδάτων
- Να εξακριβώσουν την κατάσταση της υγείας υδρόβιων οργανισμών
- Να ανιχνεύσουν οργανικούς και ανόργανους ρύπους στο περιβάλλον όπως οργανοχλωριωμένες ενώσεις, βαρέα μέταλλα, ραδιενεργά στοιχεία.

Ειδικότερα τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν τα πουλιά σε σύγκριση με άλλους οργανισμούς όσον αφορά τη χρήση τους ως δείκτες ρύπανσης είναι τα ακόλουθα :

- Τα πουλιά είναι εύκολα αναγνωρίσιμοι οργανισμοί γεγονός που καθιστά ευκολότερη τη μελέτη τους . Πολλά είδη έχουν ταυτοποιηθεί και ταξινομηθεί οπότε σπάνια υπάρχουν αμφιβολίες για την ταυτότητα των υπό μελέτη ειδών. Επίσης πολλά είδη επιστρέφουν στον τόπο αναπαραγωγής τους σε ετήσια βάση , με αποτέλεσμα η επιστημονική κοινότητα αλλά και ευαισθητοποιημένοι φορείς (πανεπιστημιακά ιδρύματα, κυβερνητικές και μη οργανώσεις) να έχουν στη διάθεση τους μια αξιόπιστη βάση δεδομένων
- Οι οργανισμοί αυτοί, στα πεδία της βιολογίας, οικολογίας, της συμπεριφοράς καθώς επίσης και της εξελικτικής τους πορείας έχουν μελετηθεί εκτενώς, έτσι ώστε η γνώση που έχει συγκεντρωθεί να επιτρέπει τη χρησιμοποίησή τους ως βιοδείκτες, με μειωμένες πιθανότητες λανθασμένων ερμηνειών. Επιπλέον προτιμώνται από άλλα ζώα σε οικολογικά μοντέλα πρόβλεψης και σε διάφορα case studies αφού, για άλλους οργανισμούς απαιτούνται πολλά χρόνια συλλογής παρόμοιων δεδομένων προκειμένου να ξεκινήσει η μελέτη, γεγονός που καθιστά το όλο εγχείρημα χρονοβόρο και ασύμφορο οικονομικά
- Βρίσκονται στην κορυφή της τροφικής αλυσίδας, γεγονός που τα κάνει κατάλληλα για δείκτες των οποιοδήποτε αλλαγών που συμβαίνουν κατά μήκος της τροφικής αλυσίδας λόγω ρύπανσης. Χαρακτηριστικές τέτοιες αλλαγές μπορεί να είναι η μείωση του πληθυσμού ψαροφάγων πουλιών λόγω αντίστοιχης μείωσης της ιχθυοπανίδας. Ένα άλλο τέτοιο παράδειγμα έχουμε με τα βιοσυσσωρεύσιμα οργανοχλωριωμένα : Η μείωση του πληθυσμού καθώς και η μειωμένη αναπαραγωγική επιτυχία σε είδη όπως τα *Haliaeetus leucocephalus*, *Pandion haliaet* και *Pelecanus occidentalis* (είδη αετών και πελεκάνων αντίστοιχα) ανέδειξε το DDT ως παγκόσμια απειλή για το περιβάλλον (και το άνθρωπο εμμέσως) παρόλο που οι μέχρι τότε κλινικές μελέτες καθώς και η εκτεταμένη χρήση του επί σειρά ετών δεν είχαν αναδείξει προβλήματα οξείας τοξικότητας για τον άνθρωπο και τα θηλαστικά
- Οι κοινότητες και οι πληθυσμοί πουλιών και ειδικότερα χαρακτηριστικά όπως η συμπεριφορά και η αναπαραγωγική επιτυχία τους , συχνά αντανακλούν την σταθερότητα ενός οικοσυστήματος. Έτσι η μακροχρόνια παρακολούθηση τέτοιων πληθυσμών μπορεί να δώσει ερμηνεία σε ζητήματα που αφορούν άλλους οργανισμούς του οικοσυστήματος (για παράδειγμα μείωση πληθυσμού ψαριών) και οι οποίοι οφείλονται σε ανθρωπογενή (έντονη γεωργική δραστηριότητα με χρήση χημικών λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων) είτε σε φυσικά αίτια (ανοξικές συνθήκες στο βυθό μιας λίμνης επί παραδείγματι). Με τον τρόπο αυτό έχουμε και παράπλευρες ωφέλειες αφού ασκούνται πιέσεις για μια πιο φιλοπεριβαλλοντική κατανομή και διαχείριση των χρήσεων γης
- Το ενδιαφέρον της παγκόσμιας κοινότητας για τα πουλιά θεωρείται αρκετά υψηλό. Υπάρχουν πάρα πολλές οργανώσεις ανά τον κόσμο (κυβερνητικές και μη) αλλά και πολλοί ευαισθητοποιημένοι πολίτες ή

απλοί χομπίστες που τα μελετούν και ενδιαφέρονται για αυτά. Μόνο στη Βόρεια Αμερική υπάρχουν 60 εκατομμύρια πολίτες που ασχολούνται με την παρακολούθηση των πουλιών ή με παρεμφερείς δραστηριότητες (απασχόληση σε εθελοντικά προγράμματα) και που διαθέτουν δισεκατομμύρια δολάρια ετησίως στους διαφόρους οργανισμούς και οργανώσεις. Θεωρείται μάλιστα ως η δεύτερη σε σειρά προτίμησης ενασχόληση μετά την κηπουρική! Δεν είναι τυχαίο λοιπόν ότι η Rachel Carson κατάφερε το 1962 με το βιβλίο της *Silent spring* να ευαισθητοποιήσει την αμερικανική κοινή γνώμη για την επικινδυνότητα του DDT, περιγράφοντας με γλαφυρό τρόπο τον αφανισμό πληθυσμών, αρπακτικών κυρίως πουλιών, εξαιτίας της εκτεταμένης χρήσης του τελευταίου

- Επίσης η μεγάλη διάρκεια ζωής τους είναι ένα πλεονέκτημα, αφού μπορεί να γίνει παρακολούθηση των περιβαλλοντικών πιέσεων σε μεγάλο εύρος χρόνου, παρέχοντας παράλληλα τη δυνατότητα μέτρησης σε διάστημα ενός χρόνου ή και περισσότερο (αν και είναι σαφώς πιο δύσκολο να διαπιστωθούν μικρού μεγέθους και χρονικού διαστήματος αλλαγές)
- Επιπλέον η ικανότητα πτήσης και μετακίνησής τους σε διάφορα μέρη επιτρέπει την παρακολούθηση σε ευρεία κλίμακα του χώρου, το εύρος της οποίας εξαρτάται από το επιλεγόμενο είδος
- Τέλος να επισημάνουμε τη μεγάλη βάση δεδομένων που προκύπτει από συλλογές μουσείων με εκθέματα όπως είναι φτερά, ή κελύφη από αυγά, πουλιών. Τα στοιχεία αυτά που μπορούν να αξιοποιηθούν συγκρίνοντας το επίπεδο ρύπανσης των δειγμάτων των μουσείων (πολλά από τα οποία έχουν χρονολογηθεί πέρα των 150 χρόνων από σήμερα) με τα σημερινά επίπεδα ρύπανσης, εξάγοντας έτσι χρήσιμα συμπεράσματα

Πάραυτα η χρήση των πουλιών ως βιοδείκτες δεν μπορεί να θεωρηθεί πανάκεια. Σε πολλές περιπτώσεις παρακολούθησή τους μπορεί να μας οδηγήσει σε λανθασμένες ερμηνείες. Φέρ' ειπείν το γεγονός ότι μεταναστεύουν είναι ένας τέτοιος ανασταλτικός παράγοντας διότι υπάρχει αυξημένη πιθανότητα τα άτομα που έρχονται σε έναν τόπο να διαφέρουν από χρόνο σε χρόνο και να αντιπροσωπεύουν διαφορετικές περιοχές. Επιπλέον δημιουργούνται προβλήματα σε προγράμματα παρακολούθησης περιβαλλοντικών αλλαγών όταν πουλιά από διαφορετικές περιοχές περνούν από το χρόνο δειγματοληψίας σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα, με αποτέλεσμα το δείγμα μας να μην είναι αντιπροσωπευτικό.

Ένα άλλα πρόβλημα που δημιουργεί η πτητική τους ικανότητα είναι η δυνατότητα επιλογής του οικοτόπου τους. Και αυτό διότι απομακρύνονται από το βίοτοπο που ενδεχομένως θέλουμε να μελετήσουμε όταν οι περιβαλλοντικές αλλαγές που πραγματοποιούνται δεν είναι ευνοϊκές για αυτά.

Τέλος να τονίσουμε ότι την ικανότητά τους να ρυθμίζουν τις συγκεντρώσεις κάποιων ουσιών στους ιστούς τους, όπως για παράδειγμα ορισμένα μέταλλα, αλλά και το λίπος του σώματός τους σε βαθμό μεγαλύτερο από ότι άλλοι οργανισμοί (από ότι τα ασπόνδυλα για παράδειγμα). Το γεγονός αυτό δεν μας επιτρέπει να βγάλουμε συμπεράσματα με ακρίβεια για το επίπεδο των τιμών των ρύπων που έχουν δεχτεί και γενικότερα μπορούμε να πούμε ότι δεν έχουμε μία ολοκληρωμένη εικόνα για τις περιβαλλοντικές πιέσεις που δέχονται. Το πρόβλημα είναι εντονότερο όταν θέλουμε να κάνουμε εκτίμηση ρύπων στο περιβάλλον με βάση τη συγκέντρωσή τους στους ιστούς των πουλιών. Εάν πρόκειται για μέταλλα (τα οποία τα επίπεδα στο σώμα των

πουλιών ελέγχονται από διάφορους μηχανισμούς) ή ενώσεις που έχουν την τάση να συσσωρεύονται στο λίπος (όπως είναι οι οργανοχλωριωμένες ενώσεις) τότε η εξαγωγή των όποιων συμπερασμάτων είναι σαφώς πιο δύσκολη και θα πρέπει να ληφθούν πολλοί παράμετροι υπ' όψιν.

B. Βιβλιογραφική ανασκόπηση

1. Βαρέα Μέταλλα

Η ενότητα αυτή βασίζεται σε κάποιες παραπομπές^{1,8,9}, οπότε και δεν αναφέρονται συνεχώς. Άλλες πηγές αναφέρονται κανονικά.

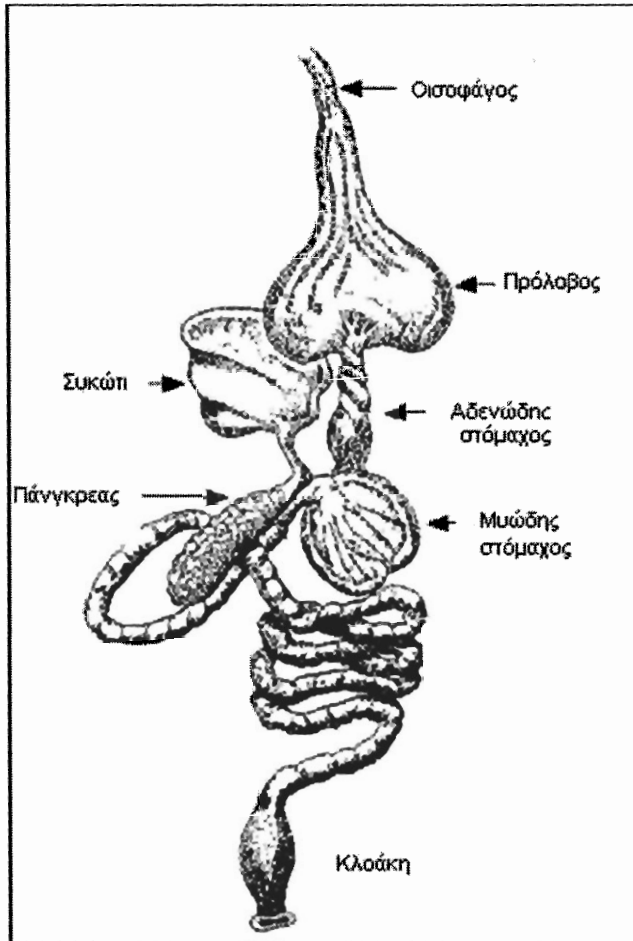
Ως βαρέα μέταλλα ορίζουμε τα μέταλλα εκείνα που έχουν μοριακό βάρος μεγαλύτερο από του ασβεστίου, δηλαδή άνω του 40. Τα μέταλλα αποτελούν δομικά συστατικά του εξωτερικού φλοιού της γης. Σε μικρές συγκεντρώσεις μάλιστα, μέταλλα όπως ο ψευδάργυρος και ο σίδηρος, είναι απαραίτητα ιχνοστοιχεία πολλών οργανισμών ανά την υφήλιο. Πάραυτα η παρουσία βαρέων μετάλλων σε υψηλές συγκεντρώσεις και σε μεγάλες εκτάσεις οφείλεται περισσότερο σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες παρά σε φυσικές διεργασίες (όπως είναι για παράδειγμα μια υποθαλάσσια ηφαιστιογενή δραστηριότητα). Πιο συγκεκριμένα παρατηρούμε ότι από την έναρξη της βιομηχανικής επανάστασης (στα μέσα του 1800) και έπειτα, η εξόρυξη μετάλλων, με σκοπό τη χρήση τους από τον άνθρωπο, αύξησε δραματικά τη διαθεσιμότητα τοξικών μετάλλων στο περιβάλλον. Στις μέρες μας η ρύπανση που προέρχεται από τα βαρέα μέταλλα έχει πάρει μεγάλη έκταση καθώς σοβαρές περιπτώσεις περιβαλλοντικής ρύπανσης από τα βαρέα μέταλλα, έχουν διαπιστωθεί, τις τελευταίες δεκαετίες, σε χώρες βιομηχανικά ανεπτυγμένες όπως είναι η Ιαπωνία, η Σουηδία και το Ιράκ. Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι σε ετήσια βάση, το επίπεδο τοξικότητας που προέρχεται από τα βαρέα μέταλλα λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, είναι μεγαλύτερο από τη ρύπανση που προκαλούν αθροιστικά οργανικοί ρύποι και πυρηνικά απόβλητα!

Τα περισσότερα βαρέα μέταλλα έχουν την ικανότητα να συγκεντρώνονται και να συσσωρεύονται μέσα στο σώμα των οργανισμών και στις τροφικές αλυσίδες. Σε αντίθεση όμως με τους οργανικούς ρύπους (όπως είναι πολλά φυτοφάρμακα) που είναι λιποδιαλυτοί, τα βαρέα μέταλλα είναι υδροδιαλυτά. Έτσι αντί να συσσωρεύονται παντού στο σώμα όπου υπάρχει λιπώδης ιστός, αυτά έχουν την τάση να σχηματίζουν συγκεκριμένες ενώσεις μέσα στο σώμα και να συσσωρεύονται σε συγκεκριμένα όργανα ή ιστούς. Κάτι τέτοιο έχει ως αποτέλεσμα να μην είναι πάντοτε ομαλή η βιοσυσσωρευση βαρέων μετάλλων κατά μήκος μιας τροφικής αλυσίδας, αφού μπορεί να παρεμβαίνει κάποιος κρίκος στον οποίο η συσσωρευση να μην λειτουργεί.

1.1 Πρόσληψη των μετάλλων από τα πουλιά

Η ενότητα αυτή βασίζεται σε κάποιες παραπομπές^{1,3,10,11}, οπότε και δεν αναφέρονται συνεχώς. Άλλες πηγές αναφέρονται κανονικά.

Τα μέταλλα, όπως και οι υπόλοιποι ρύποι, προσλαμβάνονται κυρίως μέσω του γαστρεντερικού συστήματος, προερχόμενες κυρίως από την τροφή και το νερό αλλά



και από το νερό του περιβάλλοντος (σε μικρές ποσότητες όμως).² Ειδικότερα, παρατηρούμε ότι, λόγω έλλειψης δοντιών στα πουλιά ώστε να μασούν την τροφή τους προτού την καταπιούν, το πεπτικό τους σύστημα είναι προσαρμοσμένο να δέχεται αμάσητη την τροφή. Τα κυριότερα μέρη αυτού του συστήματος είναι ο οισοφάγος, ο πρόλοβος, το στομάχι με δύο θαλάμους (αδενώδης και κυρίως ή μυώδης στομάχος), το συκώτι, το πάγκρεας, ο δωδεκαδάκτυλος, το έντερο και η κλοάκη. Τα όργανα αυτά είναι εξειδικευμένα ώστε να δέχονται διάφορους τύπους τροφής με ποικίλες πρακτικές λήψης της. Στην εικόνα 1 φαίνονται τα μέρη αυτού του συστήματος.

Εικόνα 1: Το πεπτικό σύστημα των πουλιών

Δεδομένης της ικανότητας πτήσης καθώς και των υψηλών

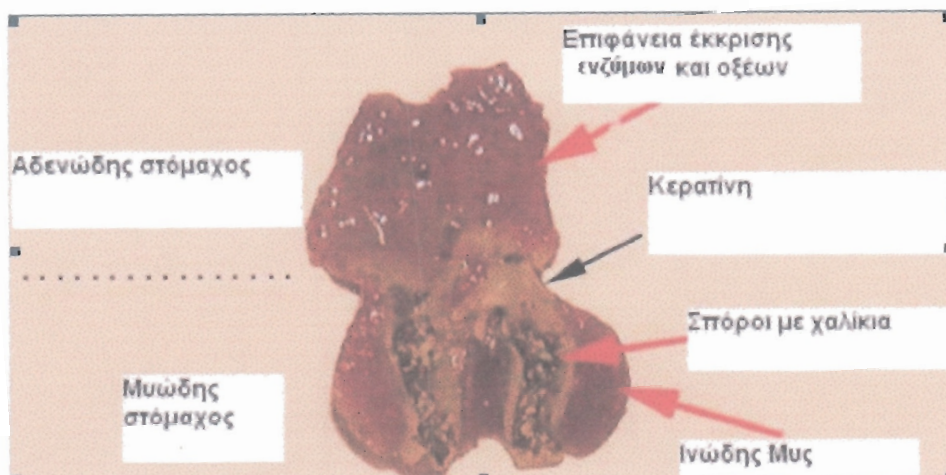
μεταβολικών ρυθμών των πουλιών, το πεπτικό τους σύστημα είναι προσαρμοσμένο να αποσπά θρεπτικά συστατικά και ενέργεια σε μικρές ποσότητες και σε μικρό χρονικό διάστημα.

Τα σημαντικότερα μέρη για τη ρύπανση από βαρέα μέταλλα είναι οι δύο θάλαμοι του στομάχου. Ο αδενώδης θάλαμος παραλαμβάνει την τροφή από τον οισοφάγο και είναι περισσότερο ανεπτυγμένος στα θαλασσοπούλια καθώς και στα αρπακτικά και λιγότερο σε πουλιά που τρέφονται με έντομα ή νέκταρ. Από αυτόν εκκρίνονται όξινα γαστρικά υγρά (PH 0,2-1,2) τα οποία είναι μίγμα υδροχλωρικού οξέως και ενζύμων (πεψινογένης). Το αποτέλεσμα της διαδικασίας αυτής είναι να δημιουργείται ένα ευνοϊκό για τη χώνευση περιβάλλον. Το κυρίως στομάχι, που λειτουργικά αναλογεί στους γομφίους των θηλαστικών, είναι μία μυϊκή κατασκευή που στοχεύει στην κονιορτοποίηση και την χώνευση της σκληρής τροφής (μπορεί να αλέσει οστά, και φτερά μεταξύ άλλων).

Πολλά πουλιά έχουν στον κυρίως θάλαμο του στομάχου σωματίδια άμμου, χαλικιών ή βότσαλων. Αυτά χρησιμοποιούνται ως βοηθητικό της άλεσης της τροφής σε σποροφάγα κυρίως πουλιά. Τα σωματίδια αυτά μπορούν να παραμείνουν στο

χώρο αυτό για μήνες και συνδέονται άμεσα με την πρόσληψη μολύβδου, αφού τα πουλιά συχνά καταπίνουν κυνηγητικά μολύβδινα σκάγια μπερδεύοντάς τα με χαλίκια, για λόγους που θα αναλύσουμε σε επόμενο κεφάλαιο (Εικόνα 2).

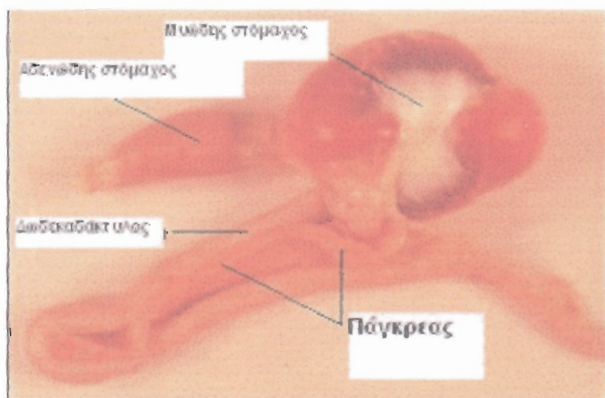
Εικόνα 2: Σωματίδια άμμου στο στομάχι πουλιού



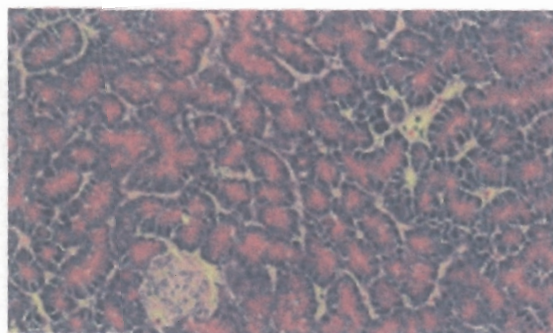
Όταν τα σκάγια φτάσουν στην περιοχή του στομάχου, ο μολύβδος διαλυτοποιείται, χάρη στις χαμηλές τιμές του PH που επικρατούν, με αποτέλεσμα την εισαγωγή του στο αίμα.

Σημαντικό ρόλο έχει και το συκώτι, ο οποίος είναι και ο ιστός τον οποίο χρησιμοποιήσαμε για να ανιχνεύσουμε τα μέταλλα στην παρούσα εργασία. Το συκώτι στα πουλιά είναι αρκετά ανεπτυγμένο σε σύγκριση με άλλους οργανισμούς (θηλαστικά), ιδιαίτερα στα σαρκοφάγα πτηνά. Λειτουργεί ως αποθηκευτικός χώρος λίπους και υδρογονανθράκων. Επίσης παράγει μαζί με το πάγκρεας εκκρίσεις χολής οι οποίες δρα ως γαλακτωματοποιητές που διασπών τα μακρομόρια του λίπους, σε απλούστερες ενώσεις, ώστε να μπορούν να αποικοδομηθούν πλήρως με τη βοήθεια των αντίστοιχων ενζύμων. Οι εκκρίσεις αυτές, επίσης βοηθούν στην πέψη υδατανθράκων και πρωτεϊνών, καθώς και συμβάλλουν στην δημιουργία ενός πιο ουδέτερου PH στον οργανισμό, το οποίο είναι χαμηλό λόγω των όξινων εκκρίσεων της περιοχής του στομάχου.

Τέλος, το πάγκρεας (Εικόνα 3), εκτός των παραπάνω, παράγει τις ορμόνες ινσουλίνη και γλυκαγόνη, οι οποίες είναι αυτές που ρυθμίζουν το επίπεδο του σακχάρου στο αίμα. (Εικόνα 4: Τα λευκόχρωμα κύτταρα της φωτογραφίας είναι που παράγουν τις ορμόνες αυτές)



Εικόνα 3 : Το Πάγκρεας



Εικόνα 4 : Ιστός από Πάγκρεας:

1.2 Τοξικότητα των μετάλλων στα πουλιά

Η ενότητα αυτή βασίζεται σε κάποιες παραπομπές^{1,3,4,5,6,10,11,12,20}, οπότε και δεν αναφέρονται συνεχώς. Άλλες πηγές αναφέρονται κανονικά.

Τα μέταλλα έχουν ποικίλες τοξικές επιδράσεις τόσο σε όργανα όσο και ιστούς. Δεν είναι μόνο ο μόλυβδος υπεύθυνος για φαινόμενα δηλητηρίασης σε πουλιά. Τόσο ο ψευδάργυρος όσο και το κάδμιο και ο υδράργυρος έχουν αποδειχθεί τοξικά σε πληθυσμούς πουλιών ενώ σε λιγότερο βαθμό άλλα μέταλλα όπως ο χαλκός.

Η σημαντικότερη δράση τους φαίνεται να είναι η ικανότητά τους να δεσμεύονται από πρωτεΐνες και ένζυμα των πτηνών και να παρεμποδίζουν ή να μεταβάλλουν έπειτα τις βιολογικές τους λειτουργίες.

Ειδικότερα η δηλητηρίαση από μέταλλα προξενεί αρκετές αλλαγές στο κεντρικό νευρικό σύστημα όπως αλλαγή της νευροφυσιολογικής συμπεριφοράς, νέκρωση του εγκεφάλου, έως και νέκρωση. Επίσης στο περιφερειακό νευρικό σύστημα προκαλεί διαφόρων ειδών παράλυση, στο αίμα αναιμία και μειωμένη σύνθεση της αιμογλοβίνης και στο νεφρό αντίστροφη πορεία της λειτουργίας του και καταστροφή των ιστών. Τέλος μπορεί να παρουσιασθούν προβλήματα στα οστά, στειρότητα ή υπογεννητικότητα, θνησιμότητα ή μειωμένη ανάπτυξη στους νεοσσούς, ενώ και οι επιδράσεις στο ανοσοποιητικό σύστημα, με μειωμένη παραγωγή αντισωμάτων είναι δυσμενής.

Να αναφέρουμε πάντως ότι σε ορισμένες περιπτώσεις τα συμπτώματα είναι αντιστρέψιμα. Κατάλληλη διατροφή εμπλουτισμένη σε ασβέστιο, χορήγηση αντιδοτών όπως το ασβεστόυχο EDTA η μέχρι και χειρουργική επέμβαση στην περιοχή του στομάχου σε περίπτωση κατάποσης μεγάλου κομματιού θραύσματος μόλυβδου είναι ενέργειες που μπορούν να μειώσουν την ένταση τέτοιων συμπτωμάτων (ή και ακόμη και να τα εξαλείψουν τελείως).

1.3 Μόλυβδος

Η ενότητα αυτή βασίζεται σε κάποιες παραπομπές^{1,3,4,5,6,13}, οπότε και δεν αναφέρονται συνεχώς. Άλλες πηγές αναφέρονται κανονικά.

1.3.1. Ο Μόλυβδος στο περιβάλλον

Ο μόλυβδος (Pb) είναι ένα μη απαραίτητο, πολύ τοξικό μέταλλο του οποίου οι περισσότερες γνωστές επιδράσεις στα βιολογικά συστήματα είναι συνήθως δηλητηριώδης. Έχει ατομικό αριθμό 82 και βρίσκεται στην IV κύρια ομάδα του περιοδικού πίνακα... Ο μόλυβδος είναι αρκετά διαδεδομένος πάνω στη Γη, σε ποικιλία πετρωμάτων. Πάραυτα η μέση συγκέντρωσή του στο φλοιό της γης είναι μόνο 1,6g/100Kg εδάφους, γεγονός που το καθιστά ένα από τα σπανιότερα στοιχεία (36^η θέση στη σχετική λίστα με τα στοιχεία που αποτελούν τον φλοιό της γης). Τα κυριότερα ορυκτά στα οποία και συναντάται είναι ο γαληνίτης (PbS από τον οποίο και εξορύσσεται), ο κερουσίτης (PbCO₃) καθώς και ο αγγλεζίτης (PbSO₄). Ο μόλυβδος εμφανίζεται τόσο σε ανόργανες (Pb⁺² και σπανιότερα Pb⁺⁴) όσο και σε οργανικές μορφές. Αν και οι οργανικές μορφές του είναι λιπιδιαλυτές, οπότε

μπορούν και συσσωρεύονται, οι ανόργανες είναι εκείνες που δημιουργούν τα σημαντικότερα προβλήματα ρύπανσης στο περιβάλλον. Στις περισσότερες περιπτώσεις πάντως και σε αντίθεση με άλλες τοξικές ουσίες, ο μόλυβδος δε φαίνεται να βιοσυσσωρεύεται στην τροφική αλυσίδα (Pain 1995).

Ο μόλυβδος χρησιμοποιείται εδώ και 7000 χρόνια από τον άνθρωπο. Είναι γνωστό ότι στην αρχαία Αίγυπτο κατασκεύαζαν με αυτόν βαρίδια και άγκυρες καθώς και οικιακά σκεύη. Στην αρχαία Ρώμη δε, είχαμε πολλά κρούσματα δηλητηριάσεων από μόλυβδο, αφού πολλά σκεύη της εποχής για τρόφιμα, κρασί και νερό περιείχαν το τοξικό αυτό στοιχείο. Τα συμπτώματα των δηλητηριάσεων αυτών σχετιζόνταν με αρνητικές επιδράσεις στο νευρικό σύστημα, αφού με τη χρήση τέτοιων σκευών γινόταν κατάποση διαλυμένων ιόντων μολύβδου. Στις μέρες μας η παγκόσμια παραγωγή μολύβδου υπολογίζεται σε πάνω από 4 εκατομμύρια τόνους το έτος. Για την παραγωγή αυτή ευθύνονται κυρίως τα βιομηχανικά λύματα των εργοστασίων καθώς και εξατμίσεις των αυτοκινήτων. Πάντως η διάδοση της χρήσης καταλυτών και αμόλυβδης βενζίνης στα αυτοκίνητα φαίνεται ότι είναι μέτρα που συνέβαλαν στη μείωση της απελευθέρωσης του μολύβδου στο περιβάλλον (Paasivitra 1991).

Τέλος να αναφέρουμε ότι οι κύριες μορφές μολύβδου που φαίνεται να επηρεάζουν τους οργανισμούς είναι :

- Φυσικά κοιτάσματα, όπως παλιά ορυχεία μολύβδου (σε σπάνιες όμως περιπτώσεις)
- Οργανικός μόλυβδος (κυρίως αλκυλιωμένος) από εξατμίσεις αυτοκινήτων
- Σωματίδια καθαρού μολύβδου και ιδιαίτερα σκάγια κυνηγετικών φυσιγγίων και βαρίδια ψαρέματος

1.3.2 Πρόσληψη από τα πουλιά

Στα πουλιά ο μόλυβδος μπορεί να εισέλθει διαμέσου της αναπνευστικής οδού όπως επίσης από την τροφή και το νερό. Κυρίως όμως παραλαμβάνεται από τα ίδια τα πουλιά “εμμέσως” από την τροφή τους. Και αυτό διότι μέσα στο στομάχι πολλών ειδών πουλιών (κυρίων σποροφάγων) υπάρχουν κόκκοι άμμου ή χαλικιού τα οποία είναι απαραίτητα για την άλεση της τροφής και προσλαμβάνονται τακτικά και σκόπιμα από αυτά (και όχι κατά λάθος) σε ανάμειξη με την τροφή τους. Έτσι σκάγια και μικρά βαρίδια ψαρέματος προσλαμβάνονται από πολλά πουλιά επειδή συγχέονται με σωματίδια τροφής (σπόρους)(Εικόνες 8 και 9).



Εικόνα 8: Καλαμπόκι και μολύβδινα σκάγια στο στομάχι χήνας

Έπειτα τα σωματίδια μολύβδου αλέθονται εντός του κυρίως στομάχου των πτηνών και με την επίδραση οξέων του στομάχου μετατρέπονται σε αφομοιώσιμες μορφές. Ο ρυθμός απορρόφησης από το έντερο εξαρτάται τόσο από τις φυσικές όσο και από τις χημικές ιδιότητες της τροφής, δηλαδή από

τη σκληρότητα της τροφής, το μέγεθος των σωματιδίων ή την παρουσία άλλων ουσιών στην τροφή. Ο απορροφημένος πλέον μόλυβδος φαίνεται να συγκεντρώνεται

στα οστά των πτηνών, ιστός που είναι ενδεικτικός της μακροχρόνιας, χαμηλών δόσεων έκθεση. Ωστόσο, αν θέλουμε να εξάγουμε συμπεράσματα για μια πιο πρόσφατη ρύπανση, ανιχνεύουμε το μόλυβδο στο αίμα, στο συκώτι και σπανιότερα στο νεφρό. Και αυτό διότι το μέταλλο καταναλώνεται στους μαλακούς αυτούς ιστούς και βρίσκεται σε ισορροπία με το αίμα.

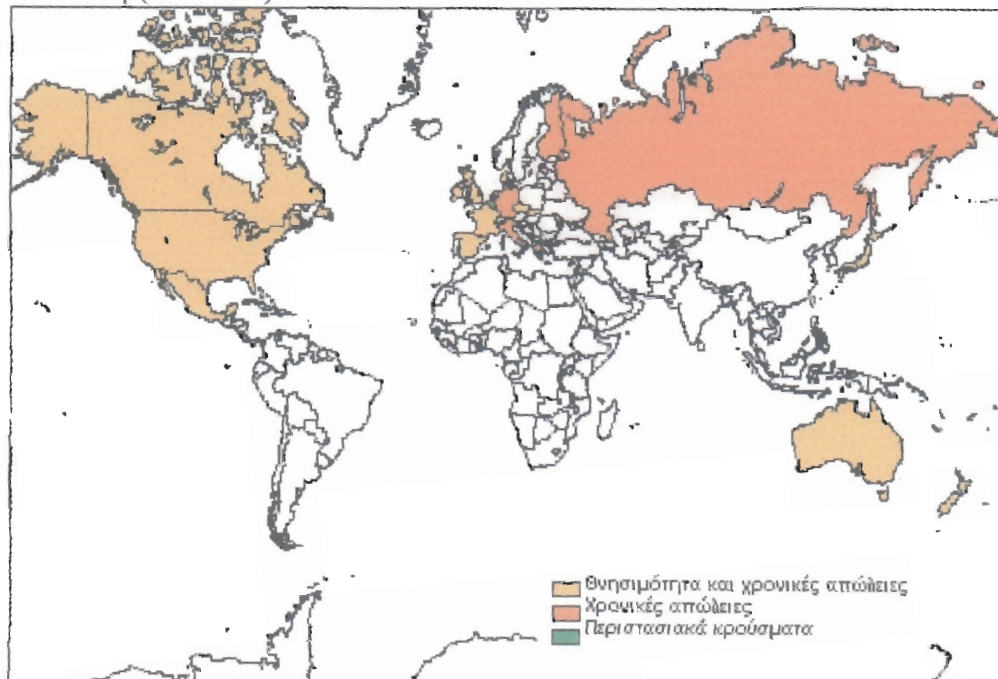
Εικόνα 9: Βαρίδια ψαρέματος που βρέθηκαν σε στομάχι πτηνού δηλητηριασμένο από μόλυβδο



Η εμφάνιση του στα φτερά των πουλιών δε πρέπει ωστόσο να συνδέεται με υψηλές συγκεντρώσεις του μετάλλου εντός του σώματος, αφού έχει διαπιστωθεί ότι σε πολλές τέτοιες περιπτώσεις προέρχεται από έκθεση στο περιβάλλον και κατευθείαν εναπόθεση πάνω στο πέτρωμα. Επίσης ο μόλυβδος ελάχιστα μεταφέρεται στα αυγά των πουλιών (Furness 1993).

Η απορρόφηση πάντως του μολύβδου από τα πουλιά επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, με σημαντικότερο παράγοντα την παρουσία ή μη ασβεστίου στη διατροφή. Σε πειραματικές συνθήκες έχει αποδειχθεί ότι πουλιά που τρέφονταν με τροφή χαμηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο, αλλά εμπλουτισμένη με μόλυβδο, πέθαναν σε διάστημα 5 εβδομάδων. Αντίθετα σε περιπτώσεις που το ασβέστιο βρισκόταν στην καθημερινή διατροφή τους σε υψηλές συγκεντρώσεις αυτά επιβίωσαν για χρονικό διάστημα μεγαλύτερο των 10 εβδομάδων.

Ως ενδεικτικό παράδειγμα ρύπανσης εξ' αιτίας του μολύβδου να αναφέρουμε ότι στη Βρετανία, σημαντικό πρόβλημα μολυβδίασης έχει παρατηρηθεί από βαρίδια που χρησιμοποιούνται στο ψάρεμα ψαριών γλυκού νερού και τα οποία είτε χάνονται, είτε απορρίπτονται στις όχθες των ποταμών και λιμνών. Πάντως, σε παγκόσμιο επίπεδο, το πρόβλημα αυτό δεν είναι τόσο σημαντικό όσο το πρόβλημα από μολύβδινα σκάγια σε άλλα είδη. (Εικόνα 5)



Εικόνα 5: Χώρες που έχουν αναφέρει κρούσματα δηλητηρίασης από μόλυβδο

Μόνο στη Βόρεια Αμερική εκτιμάται ότι είχαν εκτεθεί στο μόλυβδο το 1991 1,6 με 2,4 εκατομμύρια υδρόβια πουλιά! Γενικότερα μπορούμε να χωρίσουμε σε δύο τις ομάδες των πουλιών που είναι ευάλωτα στην κατανάλωση μολύβδινων σκαγιών :

- Πάπιες, χήνες, κύκνοι, μπεκατσίνια, σκαλίδρες και άλλα μέλη της τάξης Charadriiformes, νερόκοτες και άλλα είδη της οικογένειας Rallidae και περιστεροειδή της τάξης Columbiformes, τα οποία άμεσα προσλαμβάνουν τα σκάγια σε περιοχές όπου υπάρχουν σε μεγάλες πυκνότητες στο έδαφος ή το ίζημα και
- Αρπακτικά (τάξεις Accipitriformes και Falconiformes) τα οποία και τρέφονται με τα προσβεβλημένα θύματα. Ας σημειωθεί ότι τα σκάγια που έχουν σημειωθεί στο σώμα των πουλιών δε φαίνεται να προκαλούν προβλήματα τοξικότητας στα ίδια τα πουλιά που τα φέρουν, αλλά, πάντως να είναι τοξικά για θηρευτές που τρέφονται με αυτά.

1.3.3 Τοξικές επιδράσεις στα πουλιά

Ο μόλυβδος έχει γενική δράση στον οργανισμό, επενεργώντας στο μοριακό επίπεδο όπου και αναστέλλει τη δράση πολλών ενζύμων. Χαρακτηριστική είναι η επίδρασή του στην αφυδάτωση του αμινολεβουλινικού οξέος (ALAD). Το ένζυμο αυτό συμμετέχει στην σύνθεση της αιμοσφαιρίνης.



Εικόνα 7: Χήνα με παράλυση του λαιμού

Στα πουλιά η δηλητηρίαση από μόλυβδο προκαλεί νευρο-μυϊκές, που περιλαμβάνουν και παράλυση στο πεπτικό σύστημα. Σε χαμηλή δοσολογία ο μόλυβδος προκαλεί χρόνια δηλητηρίαση με συμπτώματα όπως ληθαργικότητα (Εικόνα 6), αδυναμία, παράλυση του λαιμού (Εικόνα 7) ή

των άκρων και απώλεια βάρους. Αυτή η κατάσταση μπορεί να οδηγήσει στο θάνατο, πιθανώς από ασιτία, επειδή το κυρίως στομάχι δεν μπορεί να αλέσει την τροφή αποτελεσματικά ή επειδή αποφράσσεται ο πρόλοβος. Σε χρόνια δηλητηρίαση ο μόλυβδος μπορεί να προκαλέσει μειωμένη γονιμότητα ή και να εμποδίσει τις μεταναστευτικές κινήσεις. Σε υψηλή δοσολογία συνήθως επέρχεται γρήγορα ο θάνατος, χωρίς εμφανή εξωτερικά συμπτώματα (Pain 1995).



Εικόνα 6: Αλμπατρός με πεσμένα φτερά και εμφανή σημάδια αδυναμίας

Άλλα συμπτώματα που έχουν παρατηρηθεί σε πουλιά δηλητηριασμένα από μόλυβδο (υδρόβια κυρίως) είναι απώλεια των μυϊκών ιστών του στο στήθος, απουσία ή μειωμένη παρουσία λίπους στον εντερικό χώρο, εκκρίσεις οξέων χολής σκουροπράσινου χρωματισμού, διάρροια, εμετός. Λιγότερο εμφανή είναι παθολογικές αλλαγές που συμβαίνουν σε εσωτερικά

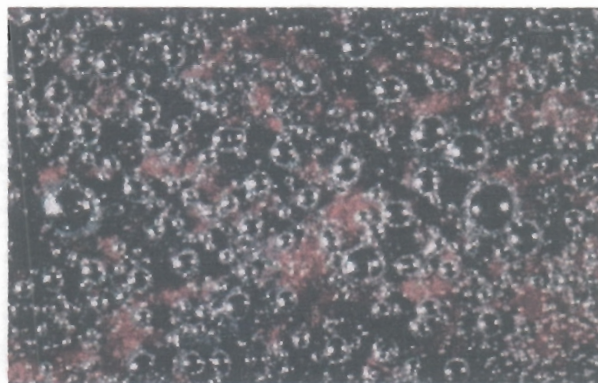
όργανα όπως το συκώτι, τα νεφρά, η σπλήνα ενώ και η καρδιά εμφανίζεται ωχρή και πλαδαρή.

1.4 Υδράργυρος

Η ενότητα αυτή βασίζεται σε κάποιες παραπομπές ^{1,3,4,5,6,14,15,16}, οπότε και δεν αναφέρονται συνεχώς. Άλλες πηγές αναφέρονται κανονικά.

1.4.1 Ο Υδράργυρος στο περιβάλλον

Ο υδράργυρος είναι ένα βιολογικά μη σημαντικό, τοξικό, βαρύ μέταλλο. Συναντάται σε υγρή μορφή σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Έχει ατομικό αριθμό 80 και βρίσκεται στην II δευτερεύουσα ομάδα του περιοδικού πίνακα. Η μεταλλουργία του βασίζεται στη φρύξη του κιννάβαρι (HgS)(Εικόνα10). Στη φύση συναντάται σε μικρές ποσότητες στα εδάφη (20-150 ppb) αλλά κοντά σε κοιτάσματα του, το ποσοστό συμμετοχής του στη διαμόρφωση του πετρώματος μπορεί να φτάσει το 80%. Πολλά μέταλλα μπορούν να διαλυθούν στον υδράργυρο σχηματίζοντας αμαγάλματα, ενώ υπάρχουν περισσότερες από 100 οργανικές και ανόργανες ενώσεις του.



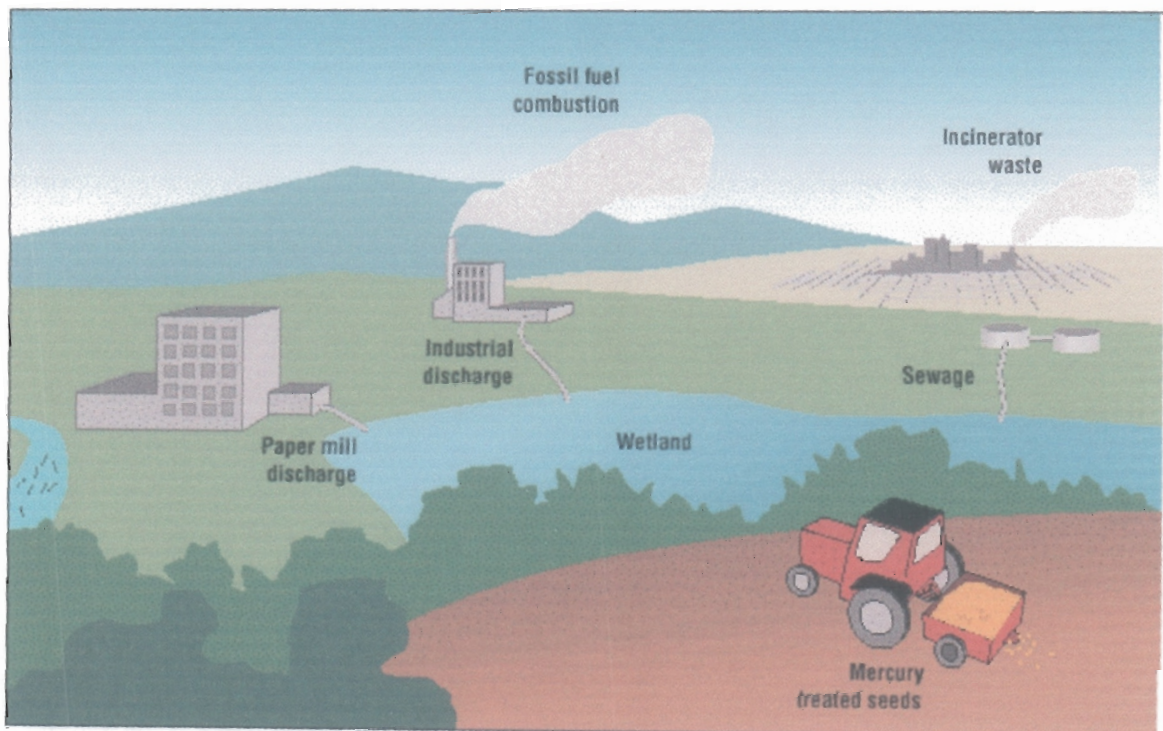
Εικόνα 10:Σφαιρίδια Υδραργύρου πάνω σε κινναβαρίτη
Ωστόσο, οι περισσότερες σημαντικές ενώσεις στις οποίες οι οργανισμοί εκτίθενται μπορούν να χωρισθούν σε 3 κατηγορίες :

- Στον μεταλλικό Υδράργυρο (που είναι πολύ πτητικός) και που αναφέρεται ως ατμός υδραργύρου όταν βρίσκεται στην ατμόσφαιρα και ως μεταλλικός υδράργυρος στην υγρή του μορφή. Ο ατμός υδρογόνου διαλύεται περισσότερο στο αίμα και την αιμοσφαιρίνη από ότι στο νερό.
- Στα ανόργανα ιόντα υδραργύρου μαζί με τα άλατα που σχηματίζει, όπως είναι ο μονοσθενής καθώς και ο δισθενής χλωριούχος υδράργυρος.
- Στις οργανικές ενώσεις του υδραργύρου που έχουν χρησιμοποιηθεί ή και που χρησιμοποιούνται σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως η βιομηχανία και η γεωργία. Θεωρούνται έως οι πλέον τοξικές από τις παραπάνω. Να αναφέρουμε πάντως ότι η στα υδατικά οικοσυστήματα ο ανόργανος υδράργυρος εύκολα μπορεί να μετατραπεί σε οργανικό μέσω βακτηριακής δραστηριότητας, διαδικασίας γνωστής και ως μεθυλίωση. Η μεθυλίωση διευκολύνεται από όξινες συνθήκες ή από αυξημένη διαθεσιμότητα της οργανικής ύλης σε νερό-πλημμυριζόμενες περιοχές καθώς και επηρεάζεται από άλλους παράγοντες όπως είναι η συγκέντρωση του θείου, η ποσότητα του διαλυμένου οξυγόνου καθώς επίσης και από την αναλογία της ιλύς στη μηχανική σύσταση του εδάφους. Πραγματοποιείται στο νερό, το ίζημα ή στο έδαφος ενώ τα ψάρια συσσωρεύουν μεθυλιωμένο υδράργυρο από τα νερό ή την τροφή τους. Ο μεθυλιωμένος υδράργυρος είναι περισσότερο διαλυτός στο νερό από τον μονοσθενή χλωριούχο υδράργυρο αλλά λιγότερο σε σύγκριση με τον δισθενή χλωριούχο υδράργυρο.

Ο υδράργυρος είναι γνωστός από από τα αρχαία χρόνια. Με βάση τον θειούχο υδράργυρο (κιννάβαριτης) παρασκεύαζαν κόκκινο χρώμα από το 700 π.χ. και μετά.

Επίσης είναι γνωστό ότι οι Ρωμαίοι χρησιμοποιούσαν σκλάβους για την εξόρυξη του θειούχου υδραργύρου, οι οποίοι σύντομα παρουσίαζαν συμπτώματα δηλητηρίασης εξαιτίας της τοξικότητας του (υδραργυρισμός) και απεβίωναν σε διάστημα 3 ετών. Επίσης ο υδράργυρος χρησιμοποιήθηκε κατά την εξόρυξη χρυσού για τον αποχρωματισμό του χρυσού από τα αδρανή υλικά, όπου και εκεί οι εργάτες εμφάνισαν παρόμοια συμπτώματα. Στις μέρες μας η εκτεταμένη χρήση του υδρογόνου έχει ως αποτέλεσμα τη ρύπανση σε παγκόσμια κλίμακα. Αρνητικά σημάδια ρύπανσης στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία είχαμε την Ιαπωνία (Κόλπος Μιναμάτα, 1956. Πιθανώς πάνω από 3000 θύματα εξαιτίας διάχυσης τον κόλπο μεθυλιούχου υδραργύρου, προερχόμενο από βιομηχανική δραστηριότητα. Ο υδράργυρος έφτασε στους ανθρώπινους οργανισμούς μέσω της τροφικής αλυσίδας, καταναλώνοντας ψαριά που κολυμπούσαν στα ρυπασμένα ύδατα), σε αγροτικές περιοχές στη Σουηδία, τον Καναδά, το Ιράκ και αλλού.

Αναλυτικότερα υπολογίζεται ότι πάνω από 12000 τόνοι εισάγονται στο βιολογικό και γεωλογικό κύκλο σε ετήσια βάση, τη στιγμή που μόλις 800 τόνοι υδραργύρου ελευθερώνονται από τα πετρώματα μέσω φυσικής διάβρωσης. Οι κύριες πηγές υδραργύρου προέρχονται από την καύση ορυκτών καυσίμων και τη μετέπειτα ατμοσφαιρική μεταφορά των ρύπων, την αύξηση των επιπέδων του υδραργύρου σε λιμναίους οργανισμούς λόγω όξινσης καθώς και την αύξηση των επιπέδων του υδραργύρου σε νέες τεχνητές λίμνες. Να τονίσουμε πάντως ότι πριν το 1980 οι κύριες πηγές του υδραργύρου ήταν σημειακές πηγές (βιομηχανία), η χρήση του υδραργύρου στην εξόρυξη χρυσού καθώς και η χρήση οργανικού υδραργύρου στην επικάλυψη σπόρων ως προστατευτικό. (Εικόνα 11)



Εικόνα 11: Κύριες πηγές του υδραργύρου

1.4.2 Πρόσληψη από τα πουλιά.

Ο υδράργυρος, μετά την απαγόρευση της χρήσης του στην γεωργία αποτελεί κίνδυνο για τα υδρόβια κυρίως πουλιά. Προσλαμβάνεται μέσω της τροφικής αλυσίδας με πιο συνηθισμένη μορφή αυτή του μεθυλοϋδραργύρου, η οποία είναι και η πλέον τοξική μορφή. Ειδικότερα η ρύπανση προέρχεται από την κατανάλωση ψαριών τα οποία και έχουν ως βιότοπο υδατικό περιβάλλον που έχει ρυπανθεί από υδράργυρο. Τα ψάρια συγκεντρώνουν στον οργανισμό τους τον υδράργυρο είτε απ' ευθείας από το νερό είτε εμμέσως από την κατανάλωση φυτοπλαγκτού. Ειδικότερα, για το φυτοπλαγκτόν και τους πλαγκτονικούς οργανισμούς στο σύνολό τους, έχει διαπιστωθεί από έρευνες ότι παρουσιάζεται το φαινόμενο της βιομεγένθυνσης: η συγκέντρωση του υδραργύρου σε αυτούς είναι μέχρι και ένα εκατομμύριο φορές μεγαλύτερη από αυτήν του νερού!

Στα πουλιά ο υδράργυρος συγκεντρώνεται με τη σειρά συκώτι>νεφρά>μύες πουλιών. Υπάρχουν ωστόσο μηχανισμοί απομάκρυνσης του υδραργύρου από το σώμα τους. Η απομάκρυνση πραγματοποιείται με απέκκριση, απόθεση στα φτερά κατά την περίοδο αλλαγής του πετρώματος, όπως επίσης με απόθεση στα αυγά από τα ενήλικα, θηλυκά άτομα του πληθυσμού.

Να επισημάνουμε πάντως ότι, πολλές φορές, στο συκώτι και στα νεφρά ορισμένων ψαροφάγων πουλιών, έχουν ανιχνευτεί ποσότητες ανόργανου μορφής υδραργύρου, τη στιγμή που η διατροφή τους περιείχε την οργανική μορφή. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στην απομεθυλίωση του μεθυλιωμένου υδραργύρου, διαδικασία που

πραγματοποιείται στο συκώτι. Επιπλέον προστατευτικό ρόλο στη ρύπανση από τον υδράργυρο φαίνεται να παίζει η παρουσία Σεληνίου (Se).

Εικόνα 12: Είδη πουλιών πιο ευάλωτα στη ρύπανση από υδράργυρο



Ψαροφάγα πουλιά του γένους *Gavia*



Καλαβάτικα πτηνά: Κοινός ερωδιός, Νυχτοκοράκας, Μεγάλος γαλαζός ερωδιός



Πελεκάνοι: Λευκός και καφέ πελεκάνος



Κορμοράνοι: Διάσφορος Κορμοράνος



Ψαροφάγες παπες: Κοίνα είδη και είδη με κοκκίνη στήθος



Γιάρροι: *Larus argentatus*



Θαλάσσιπούλια του πελάγους: Είδη του γένους *puffinus*



Αρπακτικά: Αετός *haliaeetus leucocerhalus*, ψαραετοί, χρυσαετοί και κουκουβάγιες



Ορνιθόδη πτηνά: Φασιανοί με λαιμό δακτυλιόμορφο, περίδικες, αφριόγαλοικαι ορτύκια

1.4.3 Τοξικές επιδράσεις στα πουλιά

Κλινικά στοιχεία για δηλητηρίαση από τον υδράργυρο έχουμε τόσο από μελέτες πεδίου όσο και από εργαστηριακές μελέτες τοξικότητας, με χορήγηση τροφής εμπλουτισμένη με υδράργυρο. Στην πρώτη περίπτωση έχουμε πολλά παραδείγματα όπου πληθυσμοί πουλιών ή μεμονωμένα άτομα παρουσίασαν συμπτώματα οξείας ή χρόνιας τοξικότητας ύστερα από έκθεση τους στον υδράργυρο. Ειδικότερα θάνατοι διαφόρων ειδών αρπακτικών πουλιών έχουν συνδεθεί με υψηλές συγκεντρώσεις του υδραργύρου σε ιστούς όπως το συκώτι και τα νεφρά. Σε θαλασσοπούλια εκτός από θνησιμότητα έχει αναφερθεί αλλοίωση των αναπαραγωγικών αλλά και των εσωτερικών οργάνων, νεφροτοξικά συμπτώματα. (Nicholson and Osborn 1983), διαταραχές του ανοσοποιητικού και ενδοκρινούς συστήματος, μη φυσιολογική ανάπτυξη των εμβρύων¹⁷. Επίσης αυξημένη συγκέντρωση του μετάλλου σε φτερά Χρυσαιτών συνδέθηκε με μειωμένη αναπαραγωγή πληθυσμού τέτοιων πουλιών (Furness 1989). Τέλος υψηλά επίπεδα υδραργύρου έχουν συνδεθεί με χαμηλή γονιμότητα αυγών σε θαλασσοπούλια. (Fimreite 1974). (Πίνακας 1)

Στην δεύτερη περίπτωση έχουν αναφερθεί συμπτώματα όπως ρίγη, αδυναμία, εκτραχυμένα και “σηκωμένα” φτερά, πεσμένα βλέφαρα. Πάντως πειραματική έκθεση πουλιών σε υψηλά επίπεδα υδραργύρου έχει οδηγήσει σε άμεσο θάνατο εντός της μίας ώρας, με λίγα σημάδια που να υποδηλώνουν δηλητηρίαση. Αντίθετα σε έρευνες πεδίου η δηλητηρίαση ήταν πιο “ύπουλη”. Σημάδια αδυναμίας και άλλα προειδοποιητικά σημάδια οδήγησαν τελικά στο θάνατο. (Πίνακας 2)

ΠΙΝΑΚΑΣ 1 : Αποτελέσματα έκθεσης σε υδράργυρο σε πληθυσμούς άγριων πουλιών		
Τοποθεσία	Είδος	Αποτέλεσμα
Σουηδία	Φασιανοί, περδικές, περιτέρια, καρακάξες, σπουρίτια Γερακι, αετός	ΘΗΝΣΙΜΟΤΗΤΑ
Ολλανδία	Διαφορά αρπακτικά	Νοσηρότητα και θνησιμότητα
Καναδάς	Γένος θανά (υδροβίο είδος), γαλοπούλα Γαρόνια	Θνησιμότητα
Σκωτία ΗΠΑ Καναδάς	Χρυσαιτός Άετος haliaetus leuccephalus Γένος Gavia	Μικρή Ανοπαραγωγική Επιτυχία

ΠΙΝΑΚΑΣ 2: Τοξικές επιδράσεις του υδραργύρου έπειτα από έκθεση σε πειραματικές μελέτες.	
Είδος	Αποτελέσματα
Φασιανοί	Μειωμένο βάρος αυγών και μειωμένη γονιμότητα
Φαρόνι	Αλλοιώσεις στα νεφρά
Άγριόπατια	Αλλοιώσεις στον εγκέφαλο, σκελετική δυσμορφία, μειωμένο μέγεθος φωλιάς και εμβρυακή ανάπτυξη, αλλαγές στη συμπεριφορά

1.5 Κάδμιο

Η ενότητα αυτή βασίζεται σε κάποιες παραπομπές^{1,3,4,5,6,14,15,16}, οπότε και δεν αναφέρονται συνεχώς. Άλλες πηγές αναφέρονται κανονικά.

1.5.1 Το κάδμιο στο περιβάλλον

Το κάδμιο είναι ένα τοξικό, μη απαραίτητο για τους περισσότερους οργανισμούς μέταλλο. Έχει ατομικό αριθμό 48 και βρίσκεται στην II δευτερεύουσα ομάδα του περιοδικού πίνακα. Συνήθως συναντάται σε προσμίξεις στα ορυκτά του ψευδαργύρου σε συγκέντρωση 3 κιλών ανά τόνο ψευδαργύρου, ενώ τα καθαρά ορυκτά του είναι πολύ σπάνια. Σε φυσικές συνθήκες βρίσκεται σε πολύ χαμηλά επίπεδα στην επιφάνεια της Γης και κατέχει την 67^η θέση στην κατανομή των μετάλλων στον φλοιό της υδρόγειου.

Οι ποσότητες του καδμίου που καταλήγουν στο περιβάλλον έχουν ανθρωπογενή προέλευση σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90%. Η συνολική ποσότητα που υπάρχει στον πλανήτη υπολογίζεται σε 9 εκατομμύρια τόνους, από τους οποίους η παγκόσμια παραγωγή κυμαίνεται στους 15 με 20 χιλιάδες τόνους το χρόνο. Ωστόσο την τελευταία δεκαετία παρατηρείται μείωση στις παραγόμενες ποσότητες λόγω περιορισμού και αντικατάστασης πολλών χρήσεων του. Ειδικότερα το κάδμιο χρησιμοποιείται σε επιμεταλώσεις (34% της παγκόσμιας κατανάλωσης), σε μπαταρίες νικελίου-καδμίου (15%), ως σταθεροποιητής σε χλωριούχο πολυβινύλιο (PVC, 15%), σε κράματα και υλικά συγκόλλησης μετάλλων (8%) και σε άλλες ειδικές χρήσεις (Paasivirta 1991). Ελάχιστο από αυτό το κάδμιο ανακυκλώνεται, ενώ υψηλές συγκεντρώσεις καδμίου συνδέονται με βιομηχανικές εκπομπές, ιδιαίτερα εξόρυξη και επεξεργασία μετάλλων όπως ο μόλυβδος και ο ψευδάργυρος, αφού εκεί το κάδμιο συναντάται ως πρόσμιξη. Επιπρόσθετα, η απόρριψη λυμάτων (μεταξύ των οποίων και χωνεμένης ιλύς από βιολογικό καθαρισμό), η καύση απορριμμάτων και η χρήση υπερφωσφορικών λιπασμάτων με προσμίξεις καδμίου προκαλούν τόσο τοπική όσο και ευρύτερης εμβέλειας ρύπανση (Friberg 1986).

Η τοξική δράση του καδμίου εμφανίστηκε στην Ιαπωνία το 1947 όπου πολλοί θάνατοι σημειώθηκαν εξ' αιτίας δηλητηρίασης από το συγκεκριμένο μέταλλο. Εκτός από θνησιμότητα παρατηρήθηκαν συμπτώματα όπως αλλοιώσεις του σκελετού, κατάγματα οστών, σοβαρές παθήσεις στα νεφρά και το συκώτι που συνοδεύονταν από ισχυρούς πόνους. Στην αρχή θεωρήθηκε ως ασθένεια που ονομάστηκε εξ' αιτίας των πόνων αυτών Itai Itai (It hurts It hurts, στα Ιαπωνικά το Itai είναι επιφώνημα πόνου). Πολύ αργότερα τα αίτια αποδόθηκαν στην αυξημένη παρουσία καδμίου σε ορυζώνες, που προήρθε από τα βιομηχανικά απόβλητα χυτηρίου ψευδαργύρου.

Το κάδμιο συναντάται στο περιβάλλον σε ελεύθερη μορφή αλλά σε οργανικές ή και ανόργανες ενώσεις. Η βιοδιαθεσιμότητα του είναι αυξημένη στην ελεύθερη μορφή του, ενώ φαίνεται να μειώνεται στις οργανικές και ανόργανες μορφές του. Γενικά μπορούμε να πούμε ότι η διαθεσιμότητα του μετάλλου αυτού είναι μειωμένη σε αλατούχα περιβάλλοντα ενώ εμφανίζεται αυξημένη σε όξινα υδατικά περιβάλλοντα¹⁷.

Το κάδμιο συσσωρεύεται στους μικροοργανισμούς, τα φυτά, τα ζώα. Συγκεκριμένα σε ολιγοτροφικούς υδατικούς οργανισμούς η συγκέντρωσή του είναι ιδιαίτερα υψηλή. Παρ' αυτά η συσσώρευση αυτή δε φαίνεται να μεταφέρεται από τον ένα κρίκο της αλυσίδας στον άλλο με ταυτόχρονη βιομεγέθυνση του ρύπου. (Wren 1995)

1.5.2 Πρόσληψη από τα πουλιά.

Το κάδμιο προσλαμβάνεται στα πουλιά κυρίως μέσω της τροφής, ενώ από την αναπνευστική οδό εισέρχονται πολύ μικρότερες ποσότητες, παρόλο που θεωρείται περισσότερο αποδοτική στην απορρόφηση από ότι η γαστρεντερική. Η δράση του καδμίου συσχετίζεται με την παρεμπόδιση ενζύμων που εξαρτώνται από τον ψευδάργυρο (Friberg 1986).

Οι συγκεντρώσεις του καδμίου σε ιστούς πουλιών είναι συνήθως αυξημένες στα νεφρά, ελαττωμένες στο συκώτι και πολύ σπάνια ανιχνεύεται στους μυς.. (Nicholson 1981; Thomson 1990). Μάλιστα σε πληθυσμούς άγριων πουλιών η αναλογία συγκέντρωσης καδμίου στα νεφρά και το συκώτι κυμαίνεται από 1:2 έως 1:10 (Lee 1987; Thompson 1990; Lock 1992). Πάραυτα προτείνεται η τοξικολογική ανάλυση του συκωτιού (Scheuhammer 1987) προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα για ενδεχόμενη ρύπανση από το εν λόγω μέταλλο, αφού στον ιστό αυτό η παρουσία του είναι πιο σταθερή, πιθανά εξ' αιτίας της αντοχής που παρουσιάζει το συκώτι στις τοξικές επιδράσεις του καδμίου. Παρουσία του καδμίου στα φτερά, δεν θεωρείται ενδεικτικό σημάδι ρύπανσης, καθώς, σε πολλές περιπτώσεις, έχει αποδειχθεί ότι τα υψηλά επίπεδα του μετάλλου στα φτερά οφείλονταν σε εναπόθεση από την ατμόσφαιρα στην επιφάνεια των φτερών και δεν προέρχονταν από υψηλή συγκέντρωση στο σώμα (Hahn 1991).

Στα νεφρά των πουλιών το κάδμιο δεσμεύεται από μία ειδική πρωτεΐνη, τη μεταλλοθειονίνη. Με τη δέσμευση του καθίσταται αδύναμο για τον οργανισμό. Όμως δεν αποβάλλεται παρά με πολύ αργό ρυθμό και συνεπώς έχει την τάση να συγκεντρώνεται εκεί κατά τη διάρκεια της ζωής του οργανισμού.

1.5.3 Τοξικές επιδράσεις στα πουλιά

Από κλινικές μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί τα νεφρά πουλιά φαίνεται να είναι περισσότερο ευάλωτα στην τοξική επίδραση του καδμίου. Σε πληθυσμούς αγρίων πουλιών πάντως δεν έχουν καταγραφεί πολλά κρούσματα θνησιμότητας αλλά σε αρκετές περιπτώσεις υπάρχουν προειδοποιητικά σημάδια αυξημένων τιμών στο σωμα τους.

Συμπτώματα τοξικότητας εμφανίζονται συχνά στα νεφρά των πουλιών. Όταν η συγκέντρωση του καδμίου φτάσει τα 100-200 PPM υγρού βάρους η προστατευτική ικανότητα της μεταλλοθειονίνης αρχίζει να μειώνεται και παρουσιάζεται νεφροπάθεια και ειδικότερα πρωτεϊνουρία, γλυκοζουρία, νέκρωση ιστού στα νεφρά και αύξηση του καδμίου στα ούρα (Wren 1995).

Άλλα συμπτώματα τοξικότητας που έχουν παρατηρηθεί είναι τα ακόλουθα :

- Διαταραχές στη συμπεριφορά (Heinz 1983)
- Διαταραχές στην ανάπτυξη των οστών: Σημάδια οστεοπόρωσης, αδυναμία σχηματισμού ασβεστίου, αδυναμία στη σύνθεση κολλαγόνου (Miyahara 1982; Kaji 1986, 1988)
- Καταστολή της παραγωγής αυγών. Τα θαλασσοπούλια παρουσιάζονται πιο ανθεκτικά πάντως σε αυτήν την επίδραση από ότι άλλα είδη πουλιών.
- Λέπτυνση του κελύφους των αυγών. (Leach 1979)

- Αλλοιώσεις των αναπαραγωγικών οργάνων, μειωμένη παραγωγή σπέρματος. (White 1978).
- Αναιμία, καρδιακή υπερτροφία, υπερπλασία οστών. (Cain 1983).
- Αλλοιώσεις στον επιθήλιο του δωδεκαδάκτυλου. (Scheuhammer 1987)
- Παρενέργειες στον μεταβολισμό, απώλεια βάρους, ανορεξία. (DiGiulio and Scalon 1984).
- Φαινόμενα τερατογέννεσης. (Schowing,1984)

1.6 Ψευδάργυρος

Η ενότητα αυτή βασίζεται σε κάποιες παραπομπές^{3,4,6,18,19} οπότε και δεν αναφέρονται συνεχώς. Άλλες πηγές αναφέρονται κανονικά.

1.6.1 Ο ψευδάργυρος στο περιβάλλον

Ο ψευδάργυρος είναι ένα μέταλλο που θεωρείται απαραίτητο για την διεκπεραίωση διαφόρων βιολογικών λειτουργιών από τους οργανισμούς. Πάραυτα σε υψηλές συγκεντρώσεις έχει τοξικές επιδράσεις.

Το στοιχείο αυτό έχει ατομικό αριθμό 30 και βρίσκεται στην ΙΙ δευτερεύουσα ομάδα του περιοδικού πίνακα. Συναντάται στα περισσότερα ορυκτά του φλοιού της Γης, ενώ η μέση συγκέντρωση του εκτιμάται στα 70 mg/Kgr. Η παγκόσμια παραγωγή σε ψευδάργυρο υπολογίζεται στους 8,4 εκατομμύρια τη στιγμή που οι φυσικές εκπομπές στην ατμόσφαιρα εκτιμώνται στους μόλις 360.000 τόνους.

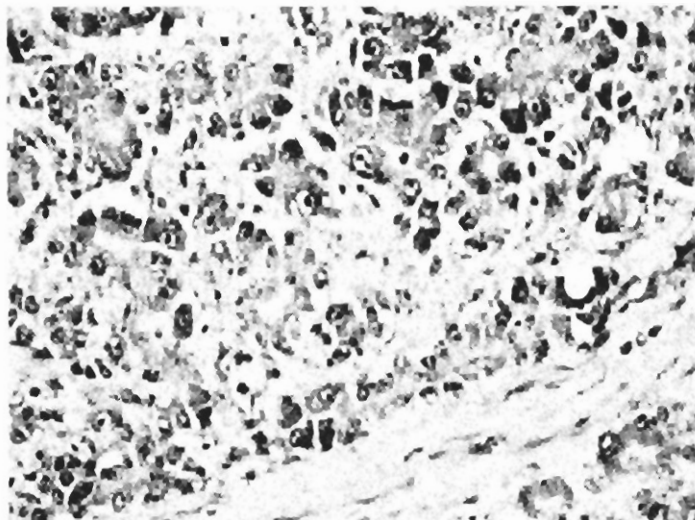
Οι κυριότερες πηγές εκπομπής θεωρούνται τα υγρά απόβλητα, οι εκπεμπόμενες σκόνες από τους τόπους παραγωγής, τα εργοστάσια παραγωγής ενέργειας και η καύση γαιανθράκων. Τέλος να αναφέρουμε ότι η χρησιμοποιείται για το γαλβανισμό ατσάλιου, σιδήρου, καλωδίων την παρασκευή κραμάτων, χρωμάτων καθώς και φυτοπροστατευτικών ουσιών, με ελάχιστες όμως ποσότητες από τα παραπάνω να ανακυκλώνονται.

1.6.2 Πρόσληψη από τα πουλιά

Τα πουλιά προσλαμβάνουν τον ψευδάργυρο κυρίως μέσω της τροφής. Συνήθως έχουμε κρούσματα δηλητηρίασης ύστερα από κατάποση υλικών χρωματισμού, από σκουριασμένα κλουβιά κατασκευασμένα από γαλβανισμένο μέταλλο, από οξειδωμένα σκεύη ταΐσματος κ.α. Τα κρούσματα έχουν καταγραφεί κυρίως σε πουλιά που τελούν υπό αιχμαλωσία παρά σε άγριους πληθυσμούς. Ο υδράργυρος έχει μια τάση να συσσωρεύεται κυρίως σε ιστούς όπως τα νεφρά, το πάγκρεας, το συκώτι. Υπάρχουν μηχανισμοί ελέγχου του επιπέδου του ψευδαργύρου στο σώμα τους (η μεταλλοθειονίνη δρα περιοριστικά όπως και στην περίπτωση του καδμίου) αλλά με πρόσληψη ψευδαργύρου συγκέντρωσης πάνω από 3000 mg/Kg αυτοί αναστέλλονται. Στην περίπτωση αυτή ο οργανισμός δε μπορεί συγκρατήσει τα επίπεδα του ψευδαργύρου και παρατηρείται αύξηση των συγκεντρώσεων του στα νεφρά και στο πάγκρεας πρωτίστως και λιγότερο στο συκώτι.

1.6.3 Τοξικές επιδράσεις στα πουλιά

Κοινά συμπτώματα τοξικότητας από ψευδάργυρο περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων γαστρεντερικά προβλήματα, αφυδάτωση, απώλεια βάρους, αδυναμία, αναιμία, κυάνωση, υπεργλυκαιμία, πτώση των φτερών, δυσλειτουργία του ανοσοποιητικού συστήματος, αλλοιώσεις ιστών (στο πάγκρεας κυρίως, Εικόνα 13). Κατά την οξεία τοξικότητα παρουσιάζεται λήθαργος, απώλεια βάρους, διάρροια, έλλειψη ισορροπίας και τελικώς θάνατος. Τέλος σε χρόνια τοξικότητα έχουν αναφερθεί συμπτώματα όπως λήθαργος, δυσφαγία και κατάθλιψη.



Εικόνα 13: Ιστός από πάγκρεας χήνας. Τα κύτταρα φαίνονται αποδιοργανωμένα και με δυσπλασίες εξαιτίας της υψηλής συγκέντρωσης ψευδαργύρου

1.7 Χαλκός

Η ενότητα αυτή βασίζεται σε κάποιες παραπομπές^{3,4,6,21} οπότε και δεν αναφέρονται συνεχώς. Άλλες πηγές αναφέρονται κανονικά.

1.7.1 Ο Χαλκός στο περιβάλλον

Ο χαλκός είναι μέταλλο γνωστό εδώ χιλιετηρίδες και είναι απαραίτητο στοιχείο για τις βιολογικές λειτουργίες πολλών οργανισμών. Έχει ατομικό αριθμό 29 και βρίσκεται στην I δευτερεύουσα ομάδα του περιοδικού πίνακα των στοιχείων. Συναντάται στη φύση τόσο στη μεταλλική του μορφή, όσο και σε ορυκτά σε μεγάλες ποσότητες στο φλοιό της Γης.

Η παγκόσμια παραγωγή του χαλκού από τους 0,5 εκατομμύρια τόνους του 1900 υπολογίζεται σε πάνω από 7 εκατομμύρια στις μέρες μας. Η κατεργασία του χαλκού περιλαμβάνει πολλά στάδια αφού απαιτείται μεγάλη καθαρότητα (>99,9%) προκειμένου να τεθεί κατάλληλος για τις διάφορες χρήσεις του. Οι κυριότερες από αυτές είναι : ηλεκτρικός εξοπλισμός, δίκτυα άρδευσης, κράματα, φαρμακευτικά και φυτοπροστατευτικά προϊόντα, χρώματα κ.α. Μεγάλο μέρος του (30%) ανακυκλώνεται αν και τα τελευταία χρόνια παρατηρείται αντικατάσταση των χρήσεων του από άλλα υλικά όπως το αλουμίνιο και ο υαλοβάμβακας.

1.7.2 Πρόσληψη από τα πουλιά και τοξικές επιδράσεις

Ο χαλκός είναι απαραίτητο στοιχείο για τα πουλιά. Συμμετέχει στις λειτουργίες των ενζύμων και στον μεταβολισμό του οξυγόνου. Μάλιστα σε περιπτώσεις πολύ χαμηλής συγκέντρωσής του σε ιστούς πουλιών έχουν αναφερθεί κρούσματα αναιμίας.

Η απορρόφησή του γίνεται μέσω της γαστρεντερικής οδού και φαίνεται να συγκεντρώνεται στο συκώτι, εγκέφαλο και τα νεφρά. Υπάρχει μία συσχέτιση, των επιδράσεων στον οργανισμό, από τα στοιχεία κάδμιο, ψευδάργυρο και χαλκό αφού το επίπεδο καθενός εξ' αυτών στο σώμα ελέγχεται από την παραγόμενη μεταλλοθειονίνη. Έτσι υψηλές συγκεντρώσεις καδμίου και ψευδαργύρου μπορεί να επηρεάζουν την πρόσληψη του χαλκού και αντίστροφα. (Aarseth και Norseth 1986). Πάντως υψηλές συγκεντρώσεις του τελευταίου, σε ιστούς πουλιών, έχουν προκαλέσει βλάβες στο συκώτι κυρίως, αν και περιπτώσεις δηλητηρίασης ύστερα από έκθεση σε υψηλά επίπεδα χαλκού σπάνια αναφέρονται.²²

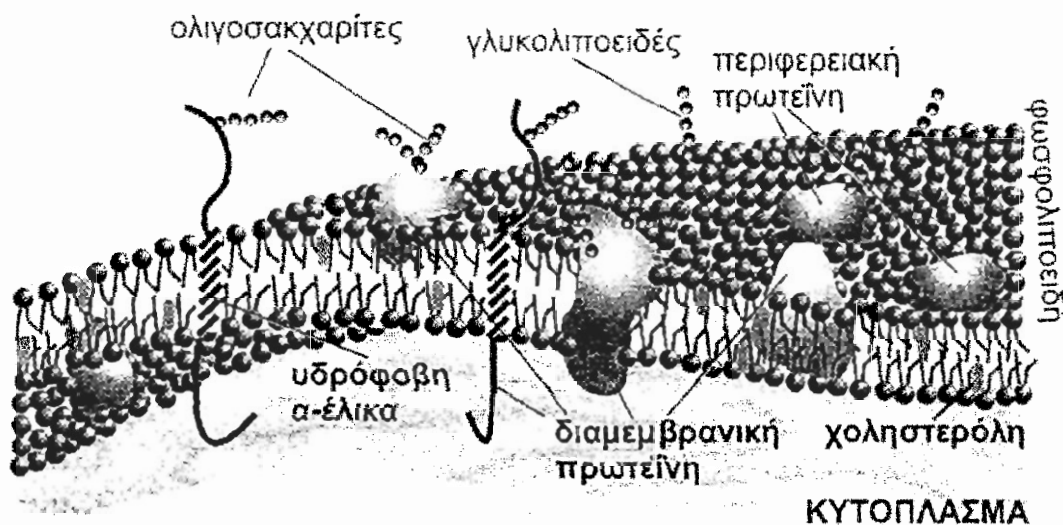
2. Οργανικοί ρύποι

Η ενότητα αυτή βασίζεται σε μία παραπομπή² οπότε και δεν αναφέρεται συνεχώς. Άλλες πηγές αναφέρονται κανονικά.

2.1 Πρόσληψη των ρύπων από τους οργανισμούς

Οι σημαντικότεροι τρόποι πρόσληψης των ρύπων από τους διάφορους οργανισμούς παρουσιάζονται περιληπτικά στον Πίνακα 3. Η μετακίνηση ενός οργανικού μορίου στο εσωτερικό ενός οργανισμού είναι συνήθως αποτέλεσμα παθητικής απορρόφησης του διαμέσου των βιολογικών μεμβρανών που αποτελούν το φυσικό εμπόδιο διέλευσης των ουσιών προς το εσωτερικό του κυττάρου (Εικόνα 16).

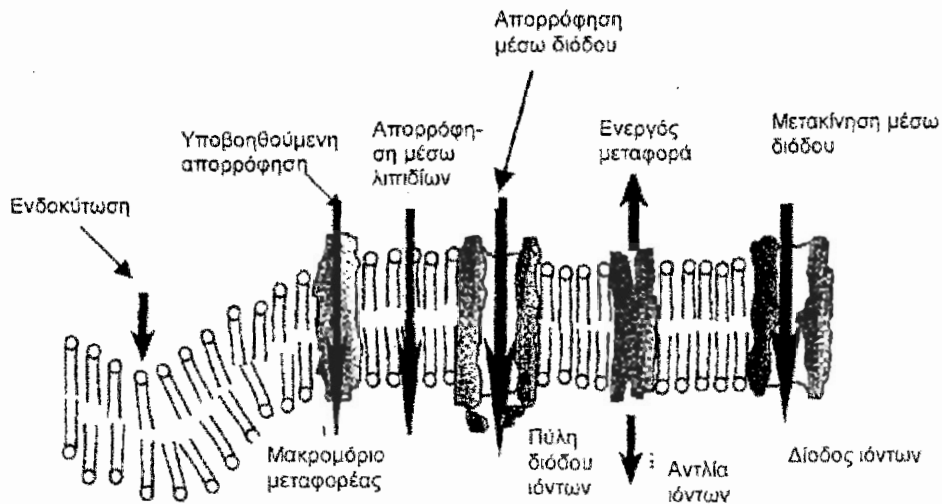
Με παθητική απορρόφηση, οι ουσίες διαπερνούν τις μεμβράνες των φυτών και δερμίδα των εντόμων την επιδερμίδα και τους βλεννογόνους του στομάχου, την τραχεία και τους πνεύμονες. Επίσης με ένα μηχανισμό “μαζικής μεταφοράς” μπορούν οι πολύ λιπόφιλες ουσίες να περάσουν την κυτταρική μεμβράνη διαλυμένες στα λιπίδια του αίματος. Η δυνατότητα απορρόφησης μιας ουσίας διαμέσου των βιολογικών μεμβρανών εξαρτάται πρωτίστως από τη σχέση μεταξύ της λιποφυλικότητας και της υδατοδιαλυτότητας της ουσίας.



Εικόνα 16: Μορφή κυτταρικής μεμβράνης ζωικού κυττάρου

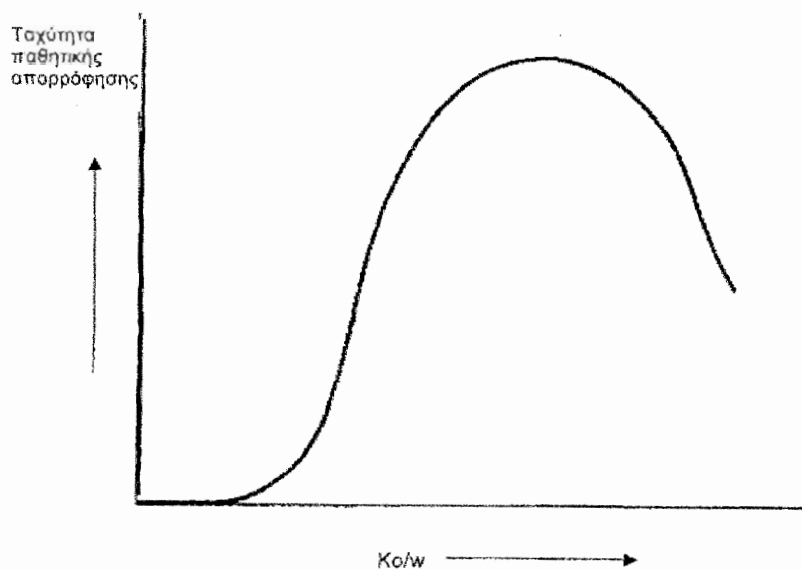
Ουσίες απόλυτα υδατοδιαλυτές όπως και ουσίες απόλυτα λιποδιαλυτές έχουν μεγάλη δυσκολία να διαπεράσουν τις βιολογικές μεμβράνες. Η σχέση μεταξύ της λιποφυλικότητας και της υδατοδιαλυτότητας μιας ουσίας εκφράζεται με τον “Συντελεστή Κατανομής” της ουσίας στο διφασικό σύστημα οκτανόλη / νερό. Η οκτανόλη είναι ένας οργανικός διαλύτης που δεν αναμειγνύεται με το νερό αλλά σχηματίζει ένα διφασικό σύστημα. Ο συντελεστής κατανομής μιας ουσίας (K_{ow} ή $\log K_{ow}$) στο διφασικό σύστημα είναι το κλάσμα των ποσοτήτων της ουσίας που διαλύονται στην οκτανόλη και στο νερό αντίστοιχα, όταν μια συγκεκριμένη ποσότητα της προστεθεί σε ίσους όγκους οκτανόλης / νερού σε συγκεκριμένο PH και θερμοκρασία.

Το διφασικό αυτό σύστημα είναι ένα σύστημα προσομοίωσης όλων των ζωντανών οργανισμών (οκτανόλη = λιπώδης ιστός, νερό = νερό του οργανισμού ή κυτταρικό νερό) ακόμη και του κυττάρου ή της κυτταρικής μεμβράνης. Η κυτταρική μεμβράνη έχει μια μοναδική δομή ισορροπίας μεταξύ των λιπόφιλων και υδρόφιλων ομάδων. Στο εξωτερικό μέρος της μεμβράνης βρίσκονται στραμμένες οι υδρόφιλες ομάδες, στο εσωτερικό οι λιπόφιλες και στο εσωτερικό πάλι οι λιπόφιλες (Εικόνα 17).



Εικόνα 17: Κυτταρική μεμβράνη

Μία ουσία λοιπόν, προκειμένου να διαπεράσει αυτό το φυσικό εμπόδιο με παθητική απορρόφηση (χωρίς κατανάλωση ενέργειας), θα πρέπει να είναι κυρίως λιπόφιλη αλλά δεν θα πρέπει να είναι και απόλυτα υδρόφοβη, ώστε να διαπεράσει το πρώτο στρώμα της μεμβράνης. Για το λόγο αυτό παρατηρούμε ότι ουσίες με μια μέση τιμή λιποφιλικότητας, δηλαδή συντελεστή κατανομής, $\log K_{ow}$ περίπου 3, είναι τελικά αυτές που επιτυγχάνουν με μεγαλύτερη επιτυχία τη μετακίνησή τους διαμέσου των βιολογικών μεμβρανών (Εικόνα 18).



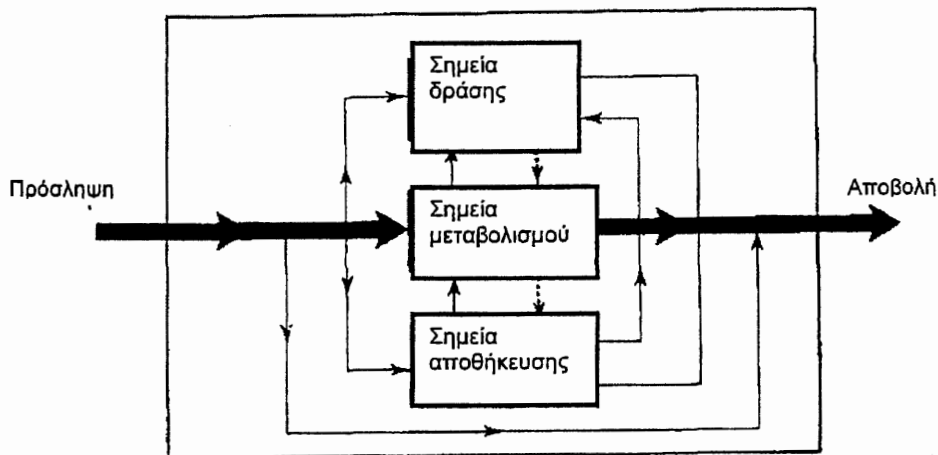
Εικόνα 18: Παθητικά απορρόφηση ουσιών δια μέσου των βιολογικών μεμβρανών

Πίνακας 3: Πρόσληψη των ρύπων από τους οργανισμούς

Τύπος οργανισμού	Οδός πρόσληψης	Πηγές έκθεσης στο ρύπο
Σπονδυλωτά εδάφους	Γαστρεντερικό σύστημα Επιδερμίδα Πνεύμονες	Τροφή και νερό Ρυπασμένες επιφάνειες Σταγονίδια, σωματίδια και ατμοί στον αέρα
Ασπόνδυλα εδάφους	Γαστρεντερικό σύστημα Δερμίδα (έντομα) Τοιχώματα του σώματος (σαλιγκάρια, σκουλήκια) Τραχεία	Τροφή και νερό Ρυπασμένες επιφάνειες Ρυπασμένο περιβάλλον (πχ έδαφος) Σταγονίδια, σωματίδια και ατμοί στον αέρα
Ψάρια	Βράγχια Επιδερμίδα Γαστρεντερικό σύστημα	Ρύποι στο νερό αιωρούμενοι ή σε διάλυση Τροφή κυρίως
Υδρόβια θηλαστικά και πουλιά	Γαστρεντερικό σύστημα	Τροφή και νερό Μικρές ποσότητες από το νερό περιβάλλοντος
Αμφίβια	Γαστρεντερικό σύστημα Επιδερμίδα	Τροφή και νερό Νερό περιβάλλοντος
Υδρόβια ασπόνδυλα	Πεπτικό σύστημα Επιφάνειες αναπνοής	Κυρίως τροφή και νερό Ρύποι στο νερό του περιβάλλοντος, αιωρούμενοι ή διαλυμένοι
Φυτά	Φύλλα Ρίζες	Ρύποι σε σταγονίδια, σωματίδια ή ατμοί Ρύποι διαλυμένοι στο νερό του εδάφους

2.2 Συμπεριφορά των ρύπων στους οργανισμούς

Ιδιαίτερης σημασίας όσον αφορά την πρόσληψη και την συμπεριφορά των ρύπων στους οργανισμούς έχουν οι λιπόφιλες ουσίες (χαμηλής διαλυτότητας στο νερό). Η τύχη ενός ρύπου στους οργανισμούς μπορεί να περιγραφεί με το ακόλουθο γενικό σχηματικό μοντέλο (Εικόνα 14).



Εικόνα 14: Γενικό μοντέλο συμπεριφοράς λιπόφιλων ρύπων στους οργανισμούς

Στο σχήμα αυτό περιγράφονται οι μετακινήσεις του ρύπου, οι αλληλεπιδράσεις και οι βιομετατροπές που μπορεί να συμβούν μετά την έκθεση του οργανισμού. Μετά την πρόσληψη του ρύπου από έναν οργανισμό μπορούμε να προσδιορίσουμε τέσσερα κύρια σημεία δράσης του στον οργανισμό :

1. Σημεία τοξικής δράσης τα οποία αφορούν τις αλληλεπιδράσεις της τοξικής ουσίας με τα ενδογενή μακρομόρια του οργανισμού (π.χ. πρωτεΐνες ή DNA) ή με δομικά στοιχεία (π.χ. μεμβράνες). Η αλληλεπίδραση αυτή συμβαίνει σε μοριακό επίπεδο και μεταφράζεται με εκδήλωση γενικευμένου τοξικού αποτελέσματος σε επίπεδο οργανισμού (δράση της χημικής ουσίας πάνω στον οργανισμό).
2. Σημεία μεταβολισμού όπου βρίσκονται τα ένζυμα υπεύθυνα για το μεταβολισμό των ρύπων. Συνήθως ο μεταβολισμός των ουσιών οδηγεί σε μείωση της τοξικότητας τους, σε αύξηση της πολικότητας (αύξηση της υδατοδιαλυτότητας και διευκόλυνση της αποβολής). Αξίζει να σημειωθεί ότι σημαντικός αριθμός ρύπων δεν υπάκουει σε αυτόν τον κανόνα. (δράση του οργανισμού πάνω στη χημική ουσία)
3. Σημεία αποθήκευσης όπου ο ρύπος βρίσκεται σε σχετικά αδρανή κατάσταση χωρίς να εξασκεί κάποια δράση πάνω στον οργανισμό αλλά ούτε και οργανισμός δρα πάνω στο ρύπο.
4. Σημεία αποβολής της μητρικής ουσίας ή των προϊόντων βιομετατροπής της (μεταβολιτών). Μετά από την έκθεση οργανισμών της ξηράς σε λιπόφιλους ρύπους, η αποβολή τους εξαρτάται σχεδόν αποκλειστικά από τον σχηματισμό προϊόντων βιομετατροπής.

Από τις ανωτέρω λειτουργίες περισσότερες από μία συμβαίνουν ταυτόχρονα και σε περισσότερα από ένα σημείο του οργανισμού. Για παράδειγμα, μία λιπόφιλη ουσία μπορεί να αποθηκευτεί στον λιπώδη ιστό ενώ ταυτόχρονα να διαπερνά τις κυτταρικές μεμβράνες. Επίσης ένας στόχος μιας νευροτοξίνης μπορεί να είναι τόσο στο κεντρικό όσο και στο περιφερικό νευρικό σύστημα (π.χ. χολινεστεράση).

Οι ρύποι μετά από την είσοδο τους στους οργανισμούς μεταφέρονται προς τα σημεία δράσης τους μέσω του αίματος και της λέμφου για τα σπονδυλωτά και της αιμολέμφου για τα ασπόνδυλα. Η μεταφορά τους στο εσωτερικό των οργάνων μπορεί

να συμβεί με παθητική απορρόφηση δια μέσου των μεμβρανών ή στην περίπτωση μορίων με πολύ υψηλή λιποφιλικότητα, μετά από διάλυση τους στις λιποπρωτεΐνες. Η αποθήκευση των λιπόφιλων ρύπων στο λιπώδη ιστό βραχυπρόθεσμα μπορεί να είναι ευνοϊκή για το οργανισμό διότι καθιστά την ουσία ανενεργή, απομακρύνοντας την από το στόχο της, και με το τρόπο αυτό αποφεύγεται η πρόκληση τοξικών δράσεων. Μακροπρόθεσμα όμως, η σταδιακή απελευθέρωση της μπορεί να οδηγήσει σε χρόνιες τοξικές δράσεις. Για τους οργανισμούς της ξηράς ο μοναδικός τρόπος απομάκρυνσης των λιπόφιλων ρύπων είναι η μετατροπή τους προς υδατοδιαλυτούς προκειμένου να αποβληθούν μέσω των ούρων. Στους υδρόβιους οργανισμούς υπάρχει και η δυνατότητα άμεσης απομάκρυνσης των ρύπων με την απελευθέρωση τους στο υδάτινο περιβάλλον (Π.χ. κατά μήκος των βράγχων στα ψάρια).

Στα πουλιά η πρόσληψη των ρύπων γίνεται κυρίως έκθεση μέσω της τροφής, αφού βρίσκονται στην κορυφή της τροφικής αλυσίδας. Η πρόσληψη των ρύπων δια μέσου του νερού θεωρείται πολύ μικρού ενδιαφέροντος, διότι δε διαθέτουν βράγχια και η επιδερμίδα τους δε θεωρείται ιδιαίτερα περάτη σε σύγκριση με εκείνη των αμφιβίων. Μια άλλη οδός μεταφοράς είναι όμως και αυτή από τους γονείς στους απογόνους τους. Λιπόφιλες ουσίες μπορούν να περάσουν στα αυγά και στη συνέχεια στον εκκολαπτόμενο οργανισμό.

2.3 Αποθήκευση των ρύπων στους οργανισμούς

Οι ρύποι μετά την είσοδο τους στους οργανισμούς μπορεί να αποθηκευτούν σε σημεία που δεν τους επιτρέπουν να αλληλεπιδρούν με τις φυσιολογικές βιοχημικές λειτουργίες των οργανισμών και δεν είναι μεταβολίσιμοι. Τέτοια σημεία ιδιαίτερης σημασίας είναι το αποθηκευτικό λίπος, οι λιποπρωτεΐνες καθώς και οι κυτταρικές μεμβράνες. Η συσσώρευση στο αποθηκευτικό λίπος αφορά κυρίως τις λιπόφιλες ουσίες ενώ κάποιες από αυτές συνδέονται με τις πρωτεΐνες του πλάσματος (π.χ. σύνδεση warfain με αλβουμίνη). Η ποσότητα του αποθηκευτικού λίπους των σπονδυλωτών ποικίλει σημαντικά ανάλογα της ηλικίας, του φύλου, των συνθηκών διαβίωσης και του βιολογικού τους κύκλου. Ο ταχύς μεταβολισμός του λίπους έχει πολλές φορές σαν αποτέλεσμα την απελευθέρωση αποθηκευμένων ουσιών στην κυκλοφορία του αίματος. Έτσι, βραχυπρόθεσμα η αποθήκευση των οργανικών ρύπων στο λιπώδη ιστό μπορεί να μειώσει την τοξικότητα τους, η απελευθέρωση τους όμως μπορεί να προκαλέσει τοξικές δράσεις.

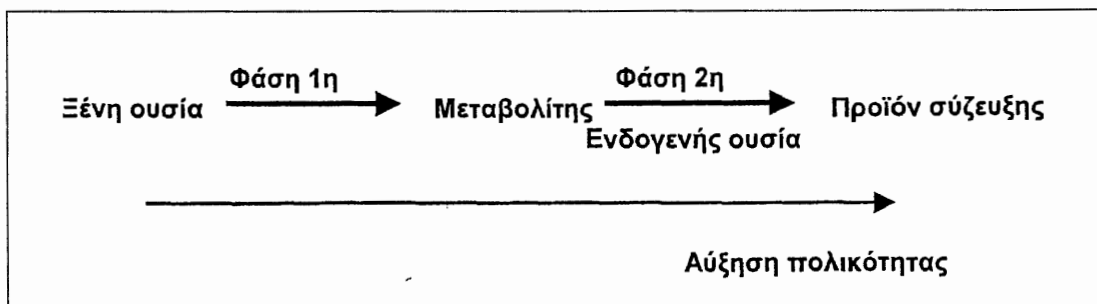
Το πρόβλημα της καθυστερημένης εκδήλωσης τοξικών συμπτωμάτων φαίνεται πολύ χαρακτηριστικά από της επιδράσεις του dieldrin σε πάπιες στην Ολλανδία κατά την δεκαετία του '60. Στη διάρκεια της περιόδου αναπαραγωγής πολλές θηλυκές πάπιες βρέθηκαν νεκρές, φαινόμενο που δεν παρατηρήθηκε στις αρσενικές πάπιες. Στην αρχή της αναπαραγωγικής περιόδου, οι θηλυκές πάπιες σχηματίζουν μεγάλες ποσότητες αποθηκευτικού λίπους το οποίο καταναλώνουν κατά την διάρκεια της ωοτοκίας και της εκκόλαψης. Στην περίπτωση αυτή σημαντικές ποσότητες dieldrin αποθηκεύονταν στο λίπος λόγω έκθεσης των πουλιών σε ρυπασμένη τροφή. Η συγκέντρωση του dieldrin στο λίπος ήταν 15-20 φορές μεγαλύτερη από τους άλλους ιστούς όπως το ήπαρ ή ο εγκέφαλος. Κατά την διάρκεια της κατανάλωσης του αποθηκευμένου λίπους απελευθερώθηκαν μεγάλες ποσότητες dieldrin στο αίμα και η συγκέντρωση του από 0,02 μg/l έφτασε στα 0,5 μg/l με αποτέλεσμα τα πουλιά να εμφανίσουν τοξικά συμπτώματα και θάνατο λόγω συσσώρευσης του dieldrin στον εγκέφαλο τους. Παρόμοια φαινόμενα, έντονης αύξησης των επιπέδων λιπόφιλων

ρύπων στο αίμα των ζώων σε περιόδους κατανάλωσης του αποθηκευτικού τους λίπους, έχουν παρατηρηθεί σε πολλές περιπτώσεις με αντίστοιχη εκδήλωση ανεπιθύμητων επιδράσεων.

2.4 Μεταβολισμός και αποβολή

Ο μεταβολισμός των περισσοτέρων ξένων ουσιών στους διάφορους οργανισμούς συμβαίνει σε δύο φάσεις. Στην αρχική φάση (Φάση 1^η) οι βιομετατροπές που γίνονται στην ουσία αφορούν αντιδράσεις οξειδωσης, υδρόλυσης, ενυδάτωσης ή αναγωγής. Στις περισσότερες περιπτώσεις οδηγούν σε ένα μεταβολίτη που περιέχει στο μόριο του μια πολική υδροξυλομάδα (R-OH). (Εικόνα 15)

Εικόνα 15



Η εισαγωγή της ομάδας αυτής είναι απαραίτητη για τις περισσότερες αντιδράσεις σύνδεσης του μεταβολίτη με τις “ενδογενείς ουσίες” οι οποίες παίζουν το ρόλο του “μεταφορέα” των ξένων ουσιών προς τους δρόμους αποβολής τους. Η σύνδεση αυτή και ο σχηματισμός του αντίστοιχου προϊόντος σύζευξης αποτελεί τη δεύτερη φάση βιομετατροπής ή μεταβολισμού. Αυτές οι δύο φάσεις μαζί οδηγούν στη σταδιακή αύξηση της πολικότητας των ουσιών, έτσι πολλά από τα σχηματιζόμενα σύμπλοκα έχουν τελικά ικανοποιητική πολικότητα ώστε να είναι δυνατή η διάλυση τους στα ούρα ή τη χολή με αποτέλεσμα την απέκκριση τους. Στις περισσότερες περιπτώσεις οι βιομετατροπές οδηγούν σε μείωση της τοξικότητας. Σε κάποιες περιπτώσεις όμως οδηγούν στο σχηματισμό δραστικών μεταβολιτών που μπορούν να συνδεθούν με τα κυτταρικά μακρομόρια. Αυτό συμβαίνει κατά την οξείδωση των οργανοφωσφορικών μορίων των εντομοκτόνων όπως τα malathion, parathion, dimethoate και άλλα από τα οποία δημιουργούνται οξόνες οι οποίες είναι εκείνες που δεσμεύουν το ένζυμο ακετυλοχολινεστεράση του κεντρικού νευρικού συστήματος με αποτέλεσμα την διακοπή της μετάδοσης των νευρικών ερεθισμάτων και τον θάνατο.

2.5 Βιοσυγκέντρωση

Μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες των οργανικών ρύπων είναι να βιοσυγκεντρώνονται με αποτέλεσμα να βρίσκονται στους οργανισμούς σε πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από την συγκέντρωση που απαντάται στο περιβάλλον που διαβιούν ή στην τροφή τους. Η παρατηρούμενη βιοσυγκέντρωση ενός ρύπου σε έναν οργανισμό είναι το αποτέλεσμα της πρόσληψης του ρύπου, των βιομετατροπών που υφίσταται ο ρύπος στους οργανισμούς και του βαθμού που αυτός αποβάλλεται. Προκειμένου να παρατηρηθεί βιοσυγκέντρωση ή βιοσυσσώρευση ενός ρύπου σε έναν οργανισμό θα πρέπει το ποσό που σταδιακά προσλαμβάνεται να είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο που βιομετατρέπεται και αποβάλλεται. Ο βαθμός βιοσυγκέντρωσης ενός ρύπου εξαρτάται από:

A) τα χημικά χαρακτηριστικά του ρύπου

- πολικότητα ή συντελεστή κατανομής σε οκτανόλη / νερό
- μοριακό βάρος
- . την συγκέντρωση του στο περιβάλλον
- . την βιοδιαθεσιμότητα του

Η βιοδιαθεσιμότητα μας δείχνει το μέρος της συνολικής ποσότητας του ρύπου που είναι διαθέσιμη να ιτροσληφθεί από τους οργανισμούς.

B) τα χαρακτηριστικά του οργανισμού

- φυσιολογία
- βιοχημεία
- γενετικά χαρακτηριστικά

Οι τρεις αυτές παράμετροι καθορίζουν τη δυνατότητα του οργανισμού να προσλαμβάνει να βιομετατρέψει και να αποβάλλει ένα ρύπο.

Παράμετροι όπως η ηλικία και το φίλο ενός οργανισμού καθορίζουν την ενζυμική του πληρότητα και την εξειδίκευση, αντίστοιχα για τον καθορισμό της βιοσυγκέντρωσης μιας ουσίας.

Γ) οικολογικά χαρακτηριστικά

Δ) συμπεριφορά του οργανισμού

Οι οικολογικές συνθήκες επιδρούν στις συνήθειες του οργανισμού και στον τρόπο διαβίωσης του, παράμετροι που έχουν άμεση επίδραση στο βαθμό βιοσυγκέντρωσης ενός ρύπου μέσω του βαθμού έκθεσης του οργανισμού και της βιοδιαθεσιμότητας της ουσίας.

E) Περιβαλλοντικές συνθήκες

- θερμοκρασία
- ΡΗ
- αλατότητα του νερού
- χημικά χαρακτηριστικά του νερού
- σχηματισμός επιφανειακού φιλμ στις υδάτινες επιφάνειες

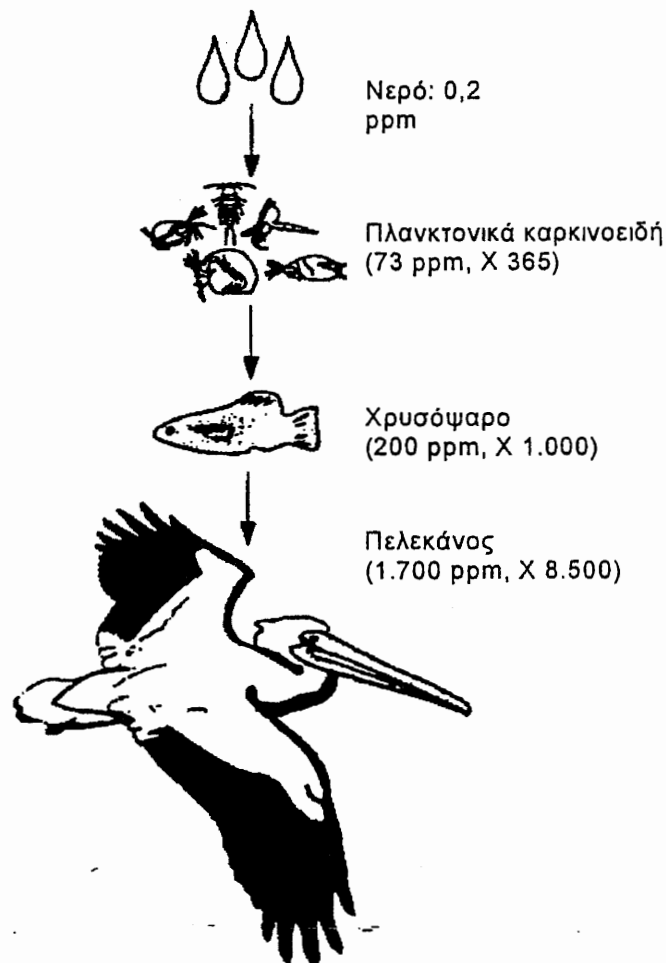
Η θερμοκρασία έχει σαφή επίδραση στη φυσιολογία και στις βιοχημικές διαδικασίες που συμβαίνουν σε έναν οργανισμό. Το ΡΗ του νερού επηρεάζει δραστικά την πολικότητα του διαλυμένου ρύπου και κατά συνέπεια το βαθμό βιοσυσσώρευσης του. Η αλατότητα του νερού επιδρά άμεσα στο βαθμό βιοσυσσώρευσης. Αυξανόμενη της αλατότητας του νερού παρατηρείται δραστική

μείωση της τάσης βιοσυσώρευσης των ουσιών. Ο σχηματισμός επιφανειακού φιλμ από οργανικούς ρύπους ή αιωρούμενων σωματιδίων είναι επίσης καθοριστικής σημασίας για την πρόσληψη τους, κυρίως από τα ψάρια μέσω των βραγχίων τους.

Η βιοσυσώρευση ενός ρύπου προσδιορίζεται από το συντελεστή βιοσυγκέντρωσης ο οποίος είναι ο λόγος της συγκέντρωσης του ρύπου στον οργανισμό προς την συγκέντρωση στο περιβάλλον του ή στην τροφή του, όταν το σύστημα φτάσει σε κατάσταση ισορροπίας.

Οι μέγιστες συγκεντρώσεις αναμένονται στα αρπακτικά είδη που βρίσκονται υψηλά στην τροφική πυραμίδα. Σημαντικό ρόλο στο βαθμό βιομεγέθυνσης του ρύπου, εκτός από την αρχική του συγκέντρωση, παίζει ο χρόνος έκθεσης του αρπακτικού είδους στη ρυπασμένη τροφή. Ειδικά όμως για τα πουλιά που τρέφονται με υδρόβιους οργανισμούς έχει παρατηρηθεί ότι η συγκέντρωση του ρύπου μπορεί να φτάσει και 50 φορές το μέσο όρο της συγκέντρωσης που υπήρχε στην τροφή τους. Το φαινόμενο αυτό εξηγείται κυρίως με την επιλεκτική συλλογή τροφής, όπου φαίνεται ότι καταναλώνουν κατά προτίμηση άτομα που φέρουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις ρύπων (Κακή φυσική κατάσταση = ευκολότερο θήραμα) καθώς και λόγω της ελλιπούς ενζυμικής δραστηριότητάς τους όσον αφορά τα οξειδωτικά ένζυμα (Εικόνα 19).

Εικόνα 19: Βιομεγέθυνση στο Τοχαρην (γεωργικό φάρμακο)



Σημαντικό πρόβλημα βιοσυσσώρευσης ρύπων έχει επίσης παρατηρηθεί σε πουλιά από την κατανάλωση σπόρων που είχαν επενδυθεί με γεωργικά φάρμακα όπως τα dieldrin και eldrin. Η εμμόνη και η λιποφιλικότητα οργανικών ρύπων σε συνδυασμό με την ενζυμική ανεπάρκεια κάποιων ειδών αρπακτικών πουλιών έχει οδηγήσει από οξέα τοξικά συμπτώματα έως και εξαφάνιση κάποιων ειδών.

Αντίθετα με τους έμμοτους οργανικούς λιπόφιλους ρύπους, οργανικοί λιπόφιλοι ρύποι με μικρό χρόνο ημιζωής όπως είναι οι πολικυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες δε βιοσυσσωρεύονται στους οργανισμούς κυρίως λόγω ταχείας βιομετατροπής τους και μεταβολισμού. Παρόλα αυτά δεν μπορούμε να ισχυριστούμε ότι είναι μικρότερης επικινδυνότητας για τους οργανισμούς λόγω της μεταβολικής ενεργοποίησης που μπορούν να υποστούν πολλοί από αυτούς οδηγώντας σε προϊόντα αυξημένης τοξικότητας σε σχέση με τον αρχικό ρύπο.

3. Οργανοχλωριωμένες ενώσεις

Η ενότητα αυτή βασίζεται σε κάποιες παραπομπές^{1,2,5,23}, οπότε και δεν αναφέρονται συνεχώς. Άλλες πηγές αναφέρονται κανονικά.

Τα οργανοχλωριωμένα είναι μια μεγάλη ομάδα εντομοκτόνων, η οποία αποτελεί ίσως τον πιο γνωστό περιβαλλοντικό ρύπο, σαν αποτέλεσμα των γεωργικών δραστηριοτήτων και της προστασίας της δημόσιας υγείας. Όλα ξεκίνησαν το 1879 με τη σύνθεση του DDT (2-χλωρο-2-φαινιλο-3-χλωρο-αιθάνιο). Ο Paul Müller πρώτος ανακάλυψε την εντομοκτόνο δράση του και πήρε βραβείο Νόμπελ για το λόγο αυτό το 1948, αφού το DDT συνέβαλλε μεταξύ άλλων στο καταπολεμηθεί η ελονοσία σε παγκόσμιο επίπεδο.

Στα οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα συμπεριλαμβάνονται η ομάδα του DDT, κυκλοδιένια, τα εξαχλωροκυκλοεξάνια καθώς και άλλες ενώσεις που αναφέρουμε αναλυτικά σε επόμενο κεφάλαιο. Κοινό χαρακτηριστικό γνώρισμα όλων αυτών είναι :

- Η τοξικότητα τους
- Η εμμόνη τους στο περιβάλλον
- Οι λιποφιλικές τους ιδιότητες που προκαλούν συσσώρευση στο σώμα των διάφορων οργανισμών με τελικές συνέπειες θνησιμότητα, μείωση αναπαραγωγικής επιτυχίας και άλλες επιπτώσεις που αναφέρουμε αναλυτικά παρακάτω

3.1. Κατηγορίες

Οι οργανοχλωριωμένες ενώσεις μπορούν να διακριθούν βάση χημικού τύπου στις εξής κατηγορίες:

1. DDT και 10 άλλα ανάλογα
2. HCH: 8 ισομερή μεταξύ των οποίων και το γ-ισομερές (lindane).
3. Κυκλοδιένια και παρόμοιες ενώσεις
4. Toxaphene και συγγενικές ενώσεις
5. Mirex και chlordecone

3.2 Φυσιολογικές αντιδράσεις

Είναι αποδεδειγμένο ότι υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των οργανισμών όσον αφορά το ρυθμό μεταβολισμού από το ήπαρ των οργανοχλωριωμένων ενώσεων. Αυτές οι διαφορές έγκεινται στο ρυθμό μεταβολής τους σε υδατοδιαλυτές μορφές, δηλαδή σε μορφές που μπορούν να απεκκριθούν.

Επιπρόσθετα πολλές οργανοχλωριωμένες ενώσεις έχουν βρεθεί να επηρεάζουν τη δράση των οιστρογόνων. Ειδικότερα, αυξάνουν τη δράση ενζύμων που προκαλούν υδροξυλίωση των στεροειδών, όπως για παράδειγμα το DDT σε πουλιά προκαλεί καταστροφή των αναπαραγωγικών ορμονών που ελέγχουν το μεταβολισμό ασβεστίου. Γενικότερα έχει βρεθεί ότι οι οργανοχλωριωμένες ενώσεις έχουν αρνητικές επιδράσεις στην έκκριση του θυρεοειδούς και των παρανεφριδίων, στη μεταναστατευτική κατάσταση των πουλιών, στις βιογενείς αμίνες, στο ανοσοποιητικό σύστημα και άλλες φυσιολογικές λειτουργίες. Ελάχιστες από τις επιπτώσεις αυτές έχουν δοκιμαστεί στο πεδίο. Ωστόσο υπάρχει πολύ καλή γνώση σχετικά με τις επιπτώσεις των οργανοχλωριωμένων ενώσεων σε τελικά αποτελέσματα όπως θνησιμότητα, αναπαραγωγική ικανότητα και λέπτυνση του κελύφους των αυγών

Τέλος να επισημάνουμε ότι στη δράση μίας οργανοχλωριωμένης ένωσης, όπως και κάθε τοξικής ουσίας, σε συνδυασμό με άλλες οργανοχλωριωμένες ενώσεις ή άλλες ουσίες μπορεί να παρατηρηθεί συνεργεία (πολλαπλασιαστική σχέση), ενίσχυση (αύξηση τοξικότητας όταν συνυπάρχει με άλλη ουσία τοξική ή μη), ανταγωνισμός, (μία τοξική ουσία μειώνει τη δραστηριότητα μίας άλλης) και απλή προσθετικότητα.

3.3 Τοξικότητα

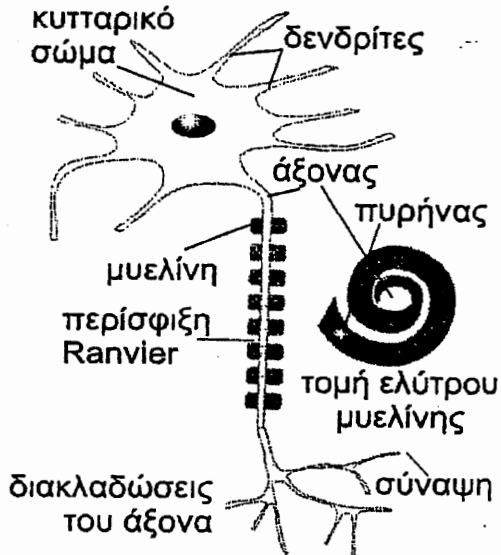
Μέσα στον οργανισμό, τα μόρια των οργανοχλωριωμένων ενώσεων ενώνονται και δρουν πάνω σε δέκτες (δηλαδή μόρια ή τμήματα μορίων). Αυτό προκαλεί την ονομαζόμενη βιοχημική αλλοίωση, που είναι το πρώτο βήμα στην δράση μιας τοξικής ουσίας, πριν εμφανιστούν οποιαδήποτε συμπτώματα. Ως παράδειγμα να αναφέρουμε ότι το DDT επιδρά στη μεμβράνη του άξονα των νεύρων.

Ο βαθμός τοξικότητας επηρεάζεται από πληθώρα παραγόντων :

- Το φύλο και την ηλικία
- Αποθητικότητα (επιρροή από τη γεύση και οσμή της τροφής)
- Τρόπος έκθεσης
- Σκεύασμα
- Αλληλεπίδραση με άλλους ρύπους
- Πιέσεις/stress : ανεπάρκεια τροφής, καιρικές συνθήκες, μετανάστευση, αναπαραγωγή, χειμερία νάρκη, πτερόρροια, ενόχληση
- Είδος

Ανθεκτικότητα σε οργανοχλωριωμένες ενώσεις έχει αναφερθεί ήδη από το 1947 σε βάτραχους, ψάρια και πιο συχνά σε ασπόνδυλα. Σε πουλιά ή θηλαστικά μόνο μία πιθανή περίπτωση ανθεκτικότητας έχει καταγραφεί, αυτή του *Microtus pinetorum* στο endrin. Σε πολλές περιπτώσεις έχει βρεθεί ότι η ανθεκτικότητα σε μία ένωση συνοδεύεται από ανθεκτικότητα σε άλλες συγγενικές (“δια-ανθεκτικότητα”-cross resistance).

Γενικά οι οργανοχλωριωμένες ενώσεις ασκούν μη μεταβολικές επιδράσεις στα νεύρα. Η δράση τους στο νευρικό σύστημα είναι αποτέλεσμα της απορυθμιστικής επίδρασης που έχουν στην κυτταρική μεμβράνη του άξονα του νευρικού κυττάρου. (Εικόνα 22)

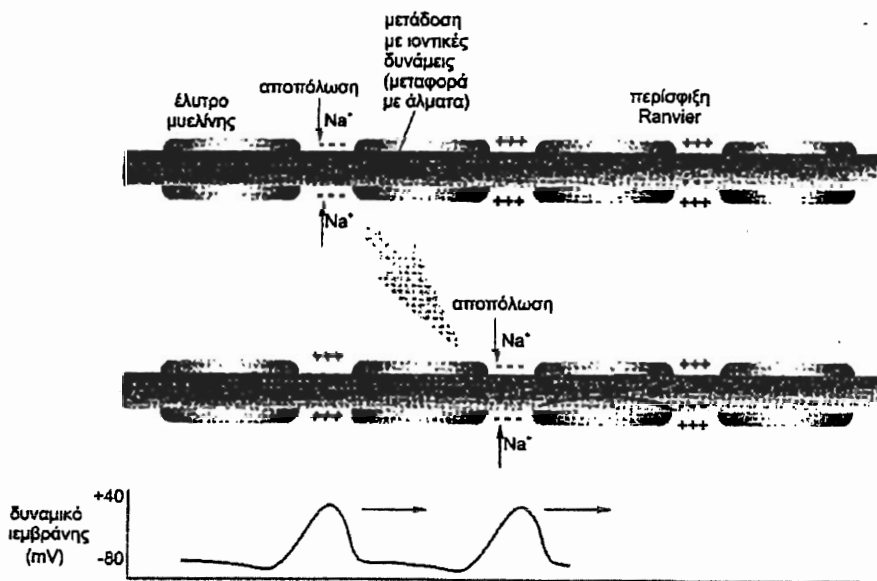


Εικόνα 22: Δομή του νευρικού κυττάρου

Το DDT προκαλεί ανωμαλίες στην περατότητα της μεμβράνης ιδίως στα ιόντα νατρίου και ασβεστίου με αποτέλεσμα μετά από ένα νευρικό ερέθισμα να συμβαίνουν συνεχείς εκπολώσεις της κυτταρικής μεμβράνης και να μην μπορεί το κύτταρο να επανέλθει σε κατάσταση ηρεμίας. Το lindane έχει εντονότερη επίδραση στο νευρικό σύστημα, δρα σαν

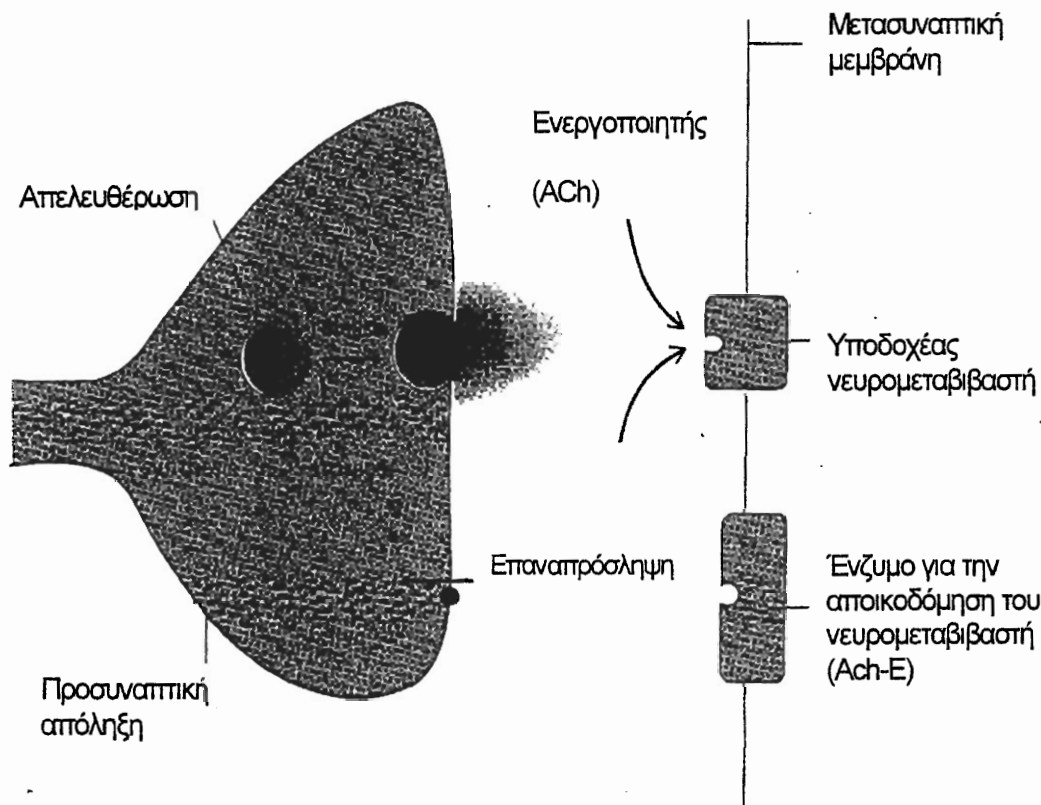
ερεθιστικό προκαλώντας επιπροσθέτως, συσσώρευση της ακετυλοχολίνης. Για την αντιμετώπιση των δηλητηριάσεων και από τις δύο αυτές ομάδες, χορηγείται ατροπίνη.

Για τα aldrin και dieldrin είναι πιθανό ότι επιδρούν στη περατότητα της αξονικής μεμβράνης του νευρικού κυττάρου στα ιόντα χλωρίου. Κοινό για όλα τα ανωτέρω είναι ότι επηρεάζουν την ταχύτητα μεταβολισμού της μεμβράνης, του νευρικού κυττάρου λόγω επίδρασης σε ενζυμικά συστήματα (ATP - ase) μειώνοντας παράλληλα την κατανάλωση οξυγόνου. (Εικόνα 20)



Εικόνα 20: Μετάδοση νευρικού σήματος

Στο σύνολο τους πάντως, οι ομάδες των οργανοχλωριωμένων ενώσεων έχουν σα στόχο τους το νευρικό σύστημα τη δέσμευση του ενζύμου χολινεστεράση (AChE), υπεύθυνου για τη ταχεία υδρόλυση του νευρομεταβιαστή ακετυλοχολίνη (ACh). Η ACh είναι χημικός μεταβιαστής νευρικών ερεθισμάτων για τη διέγερση και εκδήλωση προγραμματισμένων ενεργειών - ανταποκρίσεων των μυών και οργάνων. Αποτέλεσμα της δέσμευσης του ενζύμου AChE είναι η συσσώρευση μεγάλων ποσοτήτων ACh στις συνάψεις και η εκδήλωση σε μεγάλη ένταση και διάρκεια μουσκαρινικών και νικοτινικών δράσεων (Εικόνα 21)



Εικόνα 21: Δομή της νευρικής σύναψης

Τα οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα αποτελούν μεγάλη απειλή για την δημόσια υγεία και το περιβάλλον. Οι κίνδυνοι δεν προέρχονται από τις λίγες περιπτώσεις οξείας δηλητηρίασης που μπορεί να παρατηρηθούν από τη χρήση τους, αλλά από την έμμοσή τους και τη μεγάλη λιποφιλικότητα τους που έχει σαν αποτέλεσμα να ακολουθούν μια βιολογική αλυσίδα που οδηγεί στην βιοσυγκέντρωση και βιομεγέθυνση τους. Επίσης, προκαλούν μόνιμες βλάβες και σε πολλές περιπτώσεις είναι καρκινογόνα.

Τα οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα αφού αποθηκευτούν στους λιπώδεις ιστούς, προσβάλλουν χωρίς υπερβολή όλα τα όργανα του σώματος, αρχίζοντας από το αιμοποιητικό σύστημα (εκφυλισμός του μυελού των οστών), τον εγκέφαλο (εκφυλιστικής φύσεως αλλοιώσεις) με εμφάνιση συμπτωμάτων επιληψίας (χειριστές με επανειλημμένη έκθεση), το κυκλοφοριακό (διόγκωση καρδιάς και νέκρωση μυοκαρδίου από δόση 0,01 mg/gr DDT καθώς και αιμορραγίες σε όλο το σώμα), του πνεύμονες προκαλώντας συρρίκνωση. Τέλος κύριος στόχος τους είναι το ήπαρ και τα

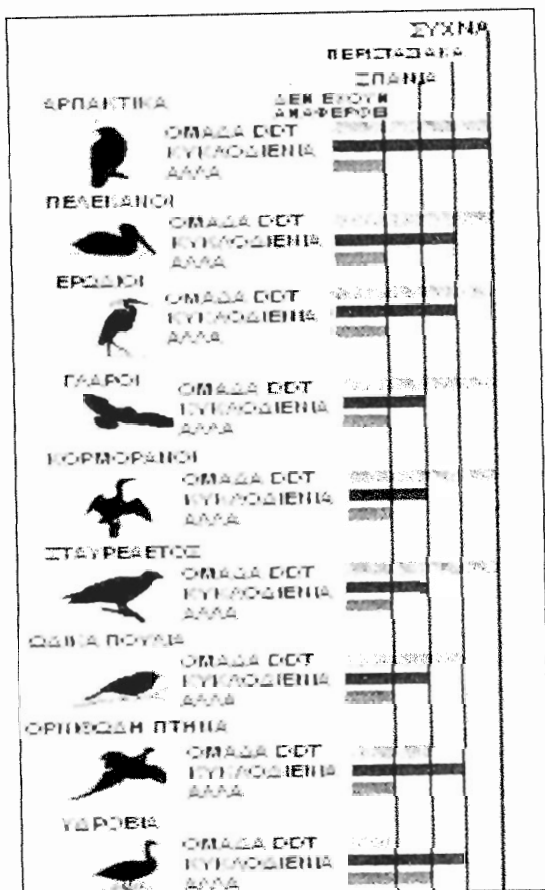
νεφρά όπου προκαλούν εκφυλιστικής φύσεως αλλοιώσεις στα ηπατικά και νεφρικά κύτταρα έως και τελική νέκρωση των οργάνων.

Για το DDT έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι προκαλεί μεγαλύτερη αύξηση καρκίνων στη 2η και 3η γενιά παρά τα αρχικά δηλητηριασμένα ζώα. Επίσης από πειράματα με ανοσολογικές μεθόδους προκύπτει ότι τα οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα προκαλούν εξασθένηση του ανοσοποιητικού συστήματος.

Όσον αφορά το περιβάλλον, το πιο έμμοно της ομάδας είναι το DDT και οι μεταβολίτες του, το DDE και DDD. Το DDT έχει χρόνο ημιζωής στο περιβάλλον 10 χρόνια ενώ το DDE μπορεί να μείνει αναλλοίωτο για δεκαετίες. Το ίδιο έμμοно είναι και το lindane και το heptachlor. Λιγότερο έμμοно είναι το aldrin και dieldrin. Αν και η πλειοψηφία των οργανοχλωριωμένων εντομοκτόνων έχει απαγορευθεί, σε κάποιες χώρες χρησιμοποιούνται ακόμη διότι είναι χαμηλού κόστους, αποτελεσματικά και με μεγάλη διάρκεια δράσης. Η μεγαλύτερη χρήση του DDT πού γίνεται σήμερα είναι στις αναπτυσσόμενες τροπικές χώρες για τον έλεγχο των πληθυσμών των κουνουπιών.

Ο σοβαρότερος λόγος των προβλημάτων που έχουν παρατηρηθεί στους οργανισμούς μη στόχους από τα οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα και ιδιαίτερα από το DDT προέκυψαν λόγω την ανεξέλεγκτης χρήσης τους. Αποτέλεσμα ήταν η ρύπανση ποταμών, λιμνών ακόμη και της θάλασσας. Σε πολλές περιπτώσεις το DDT εφαρμοζόταν κατευθείαν στα υδάτινα σώματα. Η βιοσυσσωρευση του σταδιακά οδήγησε σε τεράστιες συγκεντρώσεις στους οργανισμούς. Παράδειγμα είναι τα μύδια που μπορούν από 0,01 ppm στο θαλασσινό νερό να φτάσουν στους ιστούς τους σε συγκέντρωση 700 ppm. Επίσης η *Daphnia* μπορεί να βιοσυγκεντρώσει το DDT από 0,0005 ppm στο νερό στα 50 ppm στο σώμα της. Αυτή η διαδικασία, όπως είναι προφανές, συνεχίζεται σε όλη την τροφική αλυσίδα και φτάνει σε τοξικά επίπεδα τουλάχιστον στα είδη που βρίσκονται στην κορυφή της τροφικής πυραμίδας. Η βιοσυγκέντρωση των οργανοχλωριωμένων μορίων στο λιπώδη ιστό συμβαίνει λόγω της λιποφιλικότητας τους (μεγάλη διαλυτότητα στα λίπη). Αυτό οδηγεί στην σταδιακή συγκεντρωση στο λιπώδη ιστό από όπου η αποικοδόμηση είναι πολύ αργή. Σε περιπτώσεις κατανάλωσης του αποθηκευμένου λίπους απελευθερώνονται υψηλές συγκεντρώσεις στο αίμα με την εκδήλωση τοξικών συμπτωμάτων.

Επιδράσεις των οργανοχλωριωμένων εντομοκτόνων παρατηρήθηκαν σε αρπακτικά είδη πουλιών όπου τα προβλήματα αναπαραγωγής οδήγησαν σε δραστική μείωση των πληθυσμών. Αυτό συνέβη λόγω διαταραχής του μεταβολισμού του ασβεστίου ο οποίος οδήγησε στο σχηματισμό πολύ λεπτού κελύφους των αυγών τους. Ακόμη, έντονες επιδράσεις παρατηρήθηκαν στη συμπεριφορά των πουλιών με αποτέλεσμα να καταστρέφουν τις φωλιές τους. Παρόμοιες επιδράσεις έχουν παρατηρηθεί ακόμη και σε πτηνοτροφεία όπου χρησιμοποιείτο πριονίδι από ξυλεία στην οποία είχε γίνει εφαρμογή οργανοχλωριωμένων εντομοκτόνων.



3.4 Τοξικές επιδράσεις στα πουλιά

Εικόνα 22 : Αναφορές σε θνησιμότητα, αναπαραγωγική επιτυχία και σε άλλες ενδείξεις τοξικότητας οργανοχλωριωμένων ενώσεων σε διάφορα είδη πουλιών

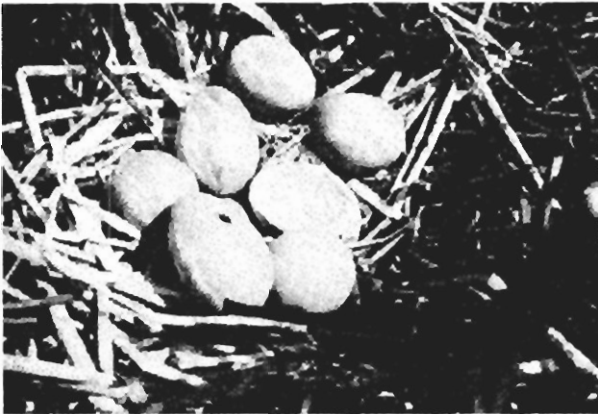
Οξεία τοξικότητα που προκλήθηκε από έκθεση σε οργανοχλωριωμένες ενώσεις έχει αναφερθεί για πολλά είδη πουλιών. Πάραυτα η τοξικότητα στα πουλιά των ενώσεων αυτών διαφέρει σε κάθε μία δραστική ουσία όπως και από είδος σε είδος (Εικόνες 22 και Πίνακας 3). Γενικά μπορούμε να πούμε ότι όσο περισσότερο βρίσκεται ένα είδος στην κορυφή της τροφικής αλυσίδας, τόσο αυξημένες πιθανότητες έχει να επηρεαστεί από τις οργανοχλωριωμένες ενώσεις που υπάρχουν στον περιβάλλον. Έτσι πιο ευάλωτα παρουσιάζονται τα ψαροφάγα πουλιά και τα αρπακτικά. Επιπλέον η βιομεγένθυση που παρουσιάζει στο περιβάλλον το DDT έχει αποδειχθεί

θανατηφόρα για πολλά είδη πουλιών, μεταξύ των οποίων και ο κοκκινολαίμης. Κάτι τέτοιο συνέβη διότι φύλλα ψεκασμένα με DDT έπεφταν στο έδαφος το φθινόπωρο, καταναλώνονταν από γαιοσκώληκες και μέσω της τροφικής αλυσίδας προσλαμβάνονταν από τα πουλιά. Ειδικότερα τα συμπτώματα που παρατηρούνται ύστερα από έκθεση των πουλιών σε οργανοχλωριωμένες ενώσεις είναι τα ακόλουθα :

- Διαταραχή στη συμπεριφορά: Λήθαργος, ραθυμία, κατάθλιψη, έλλειψη συνεργασίας μυών και νευρικού συστήματος (ataxia), σπασμοί και τρεμούλιασμα, έλλειψη ενδιαφέροντος για φροντίδα της φωλιάς και εγκατάλειψή της, βίαιο χτύπημα των φτερών, σπασμοί των μυών με τέντωμα του κορμού προς τα πίσω ώστε να γίνεται άκαμπτο. (Εικόνες 23 Α και Β)
- Αναπαραγωγή : Θνησιμότητα εμβρύων, μειωμένη εκκόλαψη αυγών, μειωμένη παραγωγή αυγών, λέπτυνση του κελύφους των αυγών, σπάσιμο του κελύφους κατά την εκκόλαψη. (Εικόνα 24)
- Παθολογικά συμπτώματα : Εξωτερική αδυναμία, απώλεια μυϊκού και λιπώδη ιστού, απόφραξη των πνευμόνων, νεφρών και ιδιαίτερα του συκωτιού (έχει παρατηρηθεί κυρίως από δηλητηρίαση με dieldrin σε φασιανούς), μειωμένη μάζα του συκωτιού και της σπλήνας και άλλες μικροσκοπικές αλλαγές που δεν είναι εύκολο να διαγνωσθούν
- Ανοσοποιητικό σύστημα : Μειωμένη ικανότητα του να καταπολεμά παθογόνους μικροοργανισμούς
- Διαταραχή του αδένου εκροής αλάτων από το DDE

Δραστική Ουσία	Σκοπός της Εφαρμογής	Τρόπος Έκθεσης	Ομάδα πουλιών που εκτέθηκαν	Είδη που εμφάνισαν σημάδια τοξικότητας	Τοποθεσία και χρονική περίοδος
DDT	Ψεκασμός Για υγειονομικούς σκοπούς	Βιομεγέθυνση στην τροφική αλυσίδα(στην ξηρά)	Σπουργίτια	Κοκκινολαίμης και άλλα μικρόσωμα πουλιά	Νέα Αγγλία, τέλη δεκαετίας 1940
DDE	Ψεκασμός Για εξολόθρευση κουνουπιών	Βιομεγέθυνση στην υδάτινη τροφική αλυσίδα	Πτηνά οικογένειας Podicipitidae	Πτηνά οικογένειας Podicipitidae	Λίμνη Clear, Καλιφόρνια, Δεκαετία 1950
Aldrin	Εφαρμογή σε σπόρους ρυζιού για καταπολέμηση των εχθρών του	Κατάποση τέτοιων σπόρων με ταυτόχρονη μείωση του αποθηκευμένου λίπους λόγω μετανάστευσης ή stress	Υδροβία πουλιά	Πάπιες, ποταμίσιες πάπιες, χήνες	Τέξας, δεκαετία 1970
Heptachlor	Καταπολέμηση εχθρών σε σπόρους σιταριού	Κατάποση τέτοιων σπόρων	Υδροβία πουλιά	Χήνα του Καναδά	Όρεγκον, δεκαετία 1970
Toxaphene	Καταπολέμηση εντόμων στην γεωργία και εφαρμογή στην διαχείριση της αλιείας	Άμεση έκθεση ύστερα από κατάποση τέτοιων σπόρων αλλά έμμεση μετά τη διαδικασία της απορρόφησης(μεταβολισμός).	Υδροβία πουλιά	Πάπιες και είδη του γένους Fulica Είδη του γένους Anas και <i>Anas platyrhynchos</i>	Καλιφόρνια και Νεμπράσκα, Δεκαετία 1960
Dieldrin	Καταπολέμηση εντόμων στη γεωργία	Βιομεγέθυνση στην τροφική αλυσίδα	Αρπακτικά	Αετός <i>Haliaeetus leucocephalus</i> , γεράκι <i>Falco peregrinus</i> (Πετρίτης)	Σε πολλές περιοχές των Η.Π.Α. τις δεκαετίες 1960 και 1970
Endrin	Καταπολέμηση των τρωκτικών σε οπωράνες	Άμεση επαφή με τον ψεκασμό, μείωση του αποθηκευμένου λίπους λόγω μετανάστευσης ή stress, βιομεγέθυνση	Ορνιθώδη πτηνά, Αρπακτικά, Χήνες	Ορτύκι, πέρδικα <i>Alectoris graeca chukar</i> , γεράκι <i>Accipiter gentiles</i> , γεράκι <i>Accipiter cooperii</i> , κουκουβάγια <i>Tyto alba</i> , χήνα του Καναδά	Ουάσιγκτον, τις δεκαετίες 1960,1970 και 1980
Chlordane	Καταπολέμηση τερμιτών και εντόμων του εδάφους (σε ξηρή μορφή)	Βιομεγέθυνση στην τροφική αλυσίδα	Αρπακτικά πουλιά και σπουργίτια	Κουκουβάγια <i>Bubo virginianus</i> , κρικινέζι, κόρακας, κοκκινολαίμης	Νέα Υόρκη, Μέριλαντ και Νιου Ζέρσεϊ τη δεκαετία του 1980

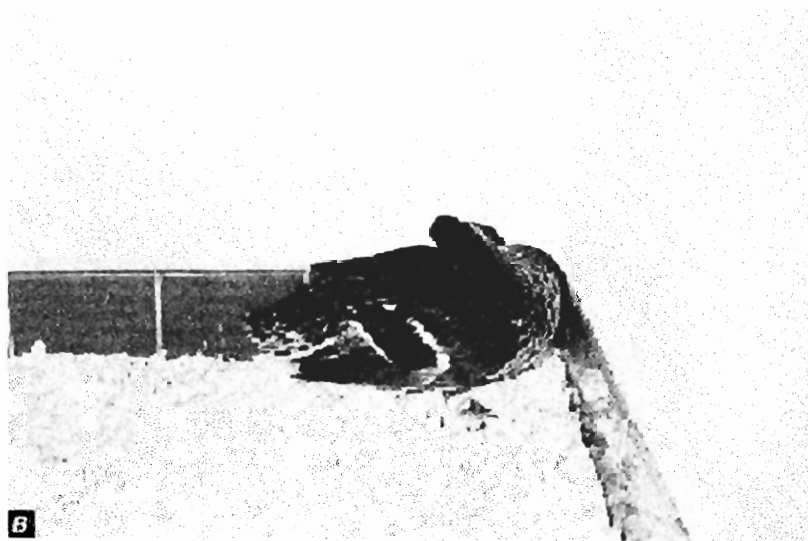
Πίνακας 3: Περιπτώσεις θνησιμότητας πληθυσμού πτηνών εξ' αιτίας των οραγοχλωριωμένων ενώσεων στις Η.Π.Α.



Εικόνα 24: Λέπτυνση στο κέλυφος αυγών και σπάσιμο κατά την εκκόλυψη



Εικόνα 23: Διαταραχές στον κεντρικό νευρικό άξονα που προήρθαν από ύστερα έκθεση σε οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα Α) σε φασιανό και Β) σε αγριόπαπια



4. PCBs (Πολυχλωριωμένα διφαινύλια)

Η ενότητα αυτή βασίζεται σε κάποιες παραπομπές^{1,4,5,24,25}, οπότε και δεν αναφέρονται συνεχώς. Άλλες πηγές αναφέρονται κανονικά.

Τα PCBs είναι βιομηχανικά παράγωγα με βιομηχανική αλλά και εμπορική χρήση (Πίνακας 4). Πρόκειται για αδρανείς και σταθερές όταν θερμανθούν ενώσεις, με ικανότητα να αναμιγνύονται με άλλες οργανικές ενώσεις και αν αποικοδομούνται με αργούς ρυθμούς. Η δομή τους είναι συγγενική με αυτήν του DDT. Χαρακτηρίζονται ως αρωματικοί χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες που περιέχουν ένα ή περισσότερους δακτύλους βενζολίου. Η τοξικότητα των ενώσεων αυτών σχετίζεται άμεσα με την αναλογία των ατόμων χλωρίου στο μόριό τους και αναγράφεται στην εμπορική ονομασία των ενώσεων αυτών. Για παράδειγμα ονομασία Aroclor 1221 υποδηλώνει ότι η δομή του μορίου της ένωσης αυτής του περιέχει 12 άτομα άνθρακα και 21% χλώριο.

Όπως και οι άλλες οργανοχλωριωμένες ενώσεις, έτσι και τα PCBs συσσωρεύονται στο λίπος των οργανισμών (λιποφιλία) και βιομεγεθύνονται κατά μήκος της τροφικής αλυσίδας (Εικόνα 25). Σε γενικές γραμμές η εμμόνη των ενώσεων αυτών αυξάνει όσο αυξάνεται η το ποσοστό του χλωρίου στο μόριό τους.

Τα PCB είναι ρύποι που συναντώνται στο περιβάλλον σε αφθονία. Μάλιστα, ξεπερνούν, σε παγκόσμιο επίπεδο, τις συγκεντρώσεις των άλλων οργανοχλωριωμένων ρύπων, με εξαίρεση τα προϊόντα πετρελαίου. Στο περιβάλλον εισήλθαν κυρίως από τα βιομηχανικά απόβλητα των εργοστασίων (ρύπανση υδάτινων οικοσυστημάτων κυρίως αλλά και εκταφιασμός του σε χωματερές). Μια άλλη πηγή τους στο περιβάλλον αποτέλεσε και η ανάμειξη τους με άλλες οργανοχλωριωμένες ενώσεις (dieldrin, endrin και άλλες) ως πρόσθετα, με σκοπό να αυξηθεί η αποτελεσματικότητα των τελευταίων αλλά και η υπολειμματική τους διάρκεια, τις δεκαετίες 1950 και 1960.

Το 1978 η παραγωγή των PCB διακόπηκε. Στις μέρες μας εμφανίζεται από φυσική ανακύκλωση κυρίως αλλά και σε σημεία απόρριψης υλικών από βιομηχανίες αυτοκινήτων, ηλεκτρικών συσκευών (παράνομη απόθεση) όπως και σε χώρους εκταφής επικίνδυνων αποβλήτων.

Πίνακας 4 : Χρήσεις των PCBs

Χρήσεις στη Βιομηχανία σε	Προϊόντα που περιέχουν πρόσθετα με PCBs
1. Λάδια μηχανής, υδραυλικά υγρά, υγρά μηχανών άλεσης	1. Σύρματα και καλώδια στρωμάτων
2. Αγωγούς θέρμανσης, μονωτικά υλικά	2. Μονωτικά ασβεστίου-βάμβακος
3. Πλαστικοποιητές	3. Μελάνια εκτυπωτών και πολυγράφου
4. Διηλεκτρικά υλικά στεγανοποίησης	4. Προπαρασκευαστικά υλικά για την παρασκευή κίβδηλων φύλλων χρυσού
5. Διηλεκτρικά μέσα	5. Διαλύτες βαφών γυάλινων ή κεραμικών επιφανειών
6. Επικαλυπτικά στρωμάτων	6. Υφάνσεις στην εξωτερική επένδυση αντιτυρικών στολών και σε τέντες
	7. Αδιάβροχες επενδύσεις υφάσματος σε χαρτιά, ξύλα, τούβλα, τσιμέντο
	8. Άσφαλτος, σκεπές
	9. Οδοντιατρικά νήματα
	10. Φτηνά κοσμήματα
	11. Πολυστερένιο, πολυαιθυλένιο, νεοπρένιο, πολυβουτάνιο, σιλικόνη, λάστιχα κρεπ για σόλες
	12. Υλικά βαφής

4.1 Τοξικότητα

Τα θηλαστικά, ιδιαίτερα τα μινγκ, είναι πιο ευαίσθητα στην έκθεση από PCBs από ότι τα ασπόνδυλα ή τα πουλιά. Τα πουλιά είναι πιο ευαίσθητα σε ενώσεις με ποσοστό χλωρίωσης από 42 έως 54 τοις εκατό αν και οξεία τοξικότητα σπάνια αναφέρεται. Κυρίως επηρεάζονται θαλασσοπούλια όπως κορμοράνοι που βρίσκονται στην κορυφή της τροφικής αλυσίδας και τρέφονται με ψάρια που έχουν προσλάβει τα PCBs στον οργανισμό τους από το πλαγκτόν των ωκεανών. (Εικόνα 25)

Εργαστηριακές μελέτες πάντως έχουν αποδείξει ότι :

Εικόνα 25: Συντελεστής βιομεγένθυση; οργανοχλωριωμένων ενώσεων σε ψάριο *Lagus argentatus*
 Η έκθεση στις ενώσεις έγινε μέσω της τροφικής αλυσίδας

Δραστική ουσία	Συντελεστής βιομεγένθυσης
2,3,7,8-TCDD*	21
1,2,3,7,8-PeCDD	10
1,2,3,6,7,8-HxCDD	16
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	>6
OCDD	>8
2,3,7,8-TCDF	<0.65
2,3,4,7,8-PeCDF	4
1,2,3,4,7,8-, 1,2,3,4,6,7-HxCDF	>4
1,2,3,6,7,8-HxCDF	>4
Total PCBs	32
2,3,3',4,4'-PeCB	20
2,3',4,4',5-PeCB	31
2,2',3,4,4',5-HxCB	42
3,3',4'-TrCB	0.6*
3,3',4,4'-TeCB	1.6*
3,3',4,4',5-PeCB	29*
3,3',4,4',5,5'-HxCB	46*
Hexachlorobenzene	20
DDE	34
Mirex	30
Polomirex	94
β-HCH	10
Octachlorostyrene	8
Oxychlorane	60
trans-Nonachlor	3
cis-Nonachlor	5
DDT	2
Heptachlor epoxide	30
Dieldrin	7

- Η δόση που χρειάζεται για να εμφανιστεί θνησιμότητα μειώνεται καθώς αυξάνει η διάρκεια της έκθεσης
- Πιο ευαίσθητο μέρος των οργανισμών είναι το αναπαραγωγικό σύστημα
- Το αμέσως πιο ευάλωτο είναι η διαδικασία ανάπτυξης.

Επιπρόσθετα να αναφέρουμε ότι τα PCBs φαίνεται να είναι επηρεάζουν ένζυμα που βρίσκονται στο συκώτι των πουλιών και να προκαλούν αύξηση του μεταβολισμού των ορμονών. Εικάζεται επίσης ότι οι ενώσεις αυτές προκαλούν λέπτυνση του κελύφους των αυγών σε κορμοράνους και πελαργούς και ανωμαλίες στο αναπαραγωγικό σύστημα. Σε πειραματικές συνθήκες παρόμοια συμπτώματα έχουν αναφερθεί και για άλλα είδη όπως ορτύκια, κότες, φασιανούς και περιστέρια. Είναι δύσκολο όμως να εξαχθούν απόλυτα συμπεράσματα καθώς στους οργανισμούς των πτηνών αυτών

ανιχνεύτηκαν και άλλες κατηγορίες οργανοχλωριωμένων ενώσεων και που πιθανώς να ευθύνονται αυτές για τις τοξικές αυτές επιδράσεις ή να δρουν συνεργιστικά με τα PCBs.

Τέλος να επισημάνουμε ότι η συγκέντρωση οργανοχλωριωμένων ενώσεων όπως τα PCBs επηρεάζεται από παράγοντες όπως η γενική κατάσταση του οργανισμού (φυσιολογία του) και σε μικρότερο βαθμό από το φύλο ή την ηλικία (κυρίως για τα αρπακτικά πουλιά). Ειδικότερα η συσσώρευση λίπους στον οργανισμό φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο καθώς μείωση του αποθηκευτικού λίπους φαίνεται να κινητοποιεί τη δράση των οργανοχλωριωμένων ενώσεων μέσα στον οργανισμό και να αυξάνει τη συγκέντρωσή τους σε ιστούς οργάνων όπως είναι το συκώτι. (Cooke et al.,1979;Subramanian et al.,1986;Lambeck et al.,1991;Newton et al.,1992;Elliott et al.,1996;Kenntner et al.,2003). Έτσι τη δεκαετία του 1990, σε τοξικολογική ανάλυση που έγινε σε νεκρά πουλιά με μικρό ποσοστό αποθηκευτικού λίπους (*accipiter nisus*, κρικινέζια καθώς και ερωδιοί) βρέθηκε αυξημένη συγκέντρωση των PCBs στο συκώτι τους, ποσοστό έως και 30 φορές μεγαλύτερο από τα επίπεδα που ανιχνεύτηκαν σε πληθυσμούς

πουλιών του ίδιου φύλου και ηλικίας, αλλά που περιείχαν λιπώδη ιστό σε μεγαλύτερη αναλογία στον οργανισμό τους.

4.2 Συμπτώματα τοξικότητας σε πουλιά

Συμπτώματα τοξικότητας που έχουν αναφερθεί για πουλιά ύστερα από έκθεση τους σε PCBs είναι τα ακόλουθα:

- Συμπτώματα συμπεριφοράς: Λήθαργος, ραθυμία, κατάθλιψη, έλλειψη συνεργασίας μυνών και νευρικού συστήματος (ataxia). Σπασμοί και τρεμούλιασμα, έλλειψη ενδιαφέροντος για φροντίδα της φωλιάς και εγκατάλειψή της.
- Συμπτώματα που σχετίζονται με την αναπαραγωγή: Θνησιμότητα των εμβρύων ως αποτέλεσμα της μειωμένης εκκόλαψης των αυγών, μειωμένη παραγωγή αυγών, λέπτυνση του κελύφους των αυγών
- Παθολογικά συμπτώματα : Συσσώρευση υγρών εντός της περικαρδίου κύστης ή του υδροπερικαρδίου, υπερβολική έκκριση υγρών ή οίδημα στους ιστούς οργάνων και όργανα. Επίσης ατροφία του σάκου που βρίσκεται μεταξύ τένοντα και ιστών, της σπλήνας και άλλων λεμφοειδών ιστών. Τέλος διογκούμενο παρατηρείται το συκώτι καθώς και σκληρό και ανοικτού χρώματος ενώ και τα πόδια και το ράμφος εμφανίζουν δυσμορφίες (στην περίπτωση έκθεσης του πτηνού στην τοξική ουσία σε εμβρυακό στάδιο ανάπτυξης)
- Συμπτώματα που σχετίζονται με το ανοσοποιητικό σύστημα: Μειωμένη άμυνα του οργανισμού ενάντια σε παθογόνα
- Άλλα συμπτώματα : Απώλεια βάρους, εξασθένηση

Γ. Περιγραφή της έρευνας

Στην παρούσα εργασία αυτό προσδιορίστηκαν τις συγκεντρώσεις των μετάλλων και ενώσεων που φαίνονται στον Πίνακα 5. Τα μέταλλα επιλέχθηκαν μεταξύ των πλέον τοξικών στοιχείων, ενώ δύο (Χαλκός και Ψευδάργυρος) συναντώνται εκ του φυσικού στους οργανισμούς, με την έννοια ότι συνιστούν απαραίτητα ιχνοστοιχεία για τη λειτουργία συγκεκριμένων ενζύμων, αλλά τα οποία μπορεί να βρεθούν σε αυξημένες συγκεντρώσεις λόγω ρύπανσης από ανθρώπινες δραστηριότητες και τότε να εμφανίσουν τοξικές επιπτώσεις. Οι οργανοχλωριωμένες ενώσεις μπορούν να συνοψιστούν σε δύο βασικές κατηγορίες, ανάλογα με την πηγή ρύπανσης και τη χημική τους μορφή. Η πρώτη κατηγορία είναι τα πολυχλωριωμένα διφαινόλια (PCB), ενώσεις που κυρίως χρησιμοποιήθηκαν στη βιομηχανία και οικιακές συσκευές και έχουν διαρρεύσει στο περιβάλλον κυρίως από αυτές τις πηγές. Η δεύτερη κατηγορία αφορά μια ποικιλία ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν στη γεωργία, ως επί το πλείστον ως εντομοκτόνα. Όλες αυτές οι οργανοχλωριωμένες ενώσεις έχουν, σε συνδυασμό με τη μεγάλη διάρκεια παραμονής τους, την ικανότητα να συγκεντρώνονται στους οργανισμούς, χωρίς ιδιαίτερη επιλεκτικότητα. Τα μέταλλα που εξετάστηκαν επίσης έχουν την ικανότητα βιοσυγκέντρωσης, αν και σε ποικίλο βαθμό, ανάλογα και με το στοιχείο αλλά και το είδος του οργανισμού.

Πίνακας 5. Κατάλογος στοιχείων (μετάλλων) και οργανοχλωριωμένων ενώσεων των οποίων οι συγκεντρώσεις προσδιορίστηκαν στο πλαίσιο του παρόντος προγράμματος.

Μέταλλα	
	Κάδμιο (Cd)
	Χαλκός (Cu)
	Μόλυβδος (Pb)
	Ψευδάργυρος (Zn)
	Υδράργυρος (Hg)
Πολυχλωριωμένα διφαινόλια	
	PCB-20
	PCB-28
	PCB-52
	PCB-101
	PCB-118
	PCB-138
	PCB-153
	PCB-180
Ομάδα DDT (και ανάλογα)	
	4,4-DDT
	4,4-DDD
	4,4 DDE
	methoxychlor

Κυκλοεξάνια	
	α-BHC
	β-BHC
	γ-BHC (lindane)
	δ-BHC
Κυκλοδιένια	
	aldrin
	dieldrin
	endrin
	endrin ketone
	endrin aldehyde
	heptachlor
	heptachlor epoxide
	α-chlordane
	γ-chlordane
	endosulfan I
	endosulfan II
	endosulfan sulfate

Τα δείγματα συλλέχθηκαν στο Κέντρο Περιθαλψής Αγρίων Ζώων στην Αίγινα, σύμφωνα με οδηγίες που είχαν καταγραφεί σε Πρωτόκολλο Δειγματοληψίας (Παράρτημα Α). Προήλθαν από πουλιά πού έφθασαν νεκρά ή πέθαναν μετά την άφιξή τους. Από όλα τα δυνατά δείγματα, δόθηκε προτεραιότητα στα είδη εκείνα που είναι πιο ευπρόσβλητα στη ρύπανση (βλ. και Παράρτημα Α), και συγκεκριμένα αφενός σε είδη με υψηλή θέση σε τροφικές αλυσίδες (αρπακτικά, ψαροφάγα), αφετέρου σε είδη που είναι πιθανό να βρεθούν σε συνθήκες ρυπασμένες (είδη γεωργικής γης κλπ.). Ο συνολικός κατάλογος ανά είδος και ως προς την κατάσταση ή την αιτία εισαγωγής εμφανίζεται στον Πίνακα 6.

Πίνακας 6. Ατομα από τα οποία ελήφθησαν δείγματα ιστών ως προς την κατάσταση / αιτία εισαγωγής στο ΕΚΠΑΖ.

Είδος	Δηλ	Τρα	Τρα ;	Εξα	Αλλ	Αγν	ΣΥ N
(α) Αρπακτικά / σαρκοφάγα: είδη που τρέφονται με χερσαία σπονδυλωτά							
Ορνιο (<i>Gyps fulvus</i>)	2						2
Φιδαετός (<i>Circaetus gallicus</i>)		2		2			4
Καλαμόκιρκος (<i>Circus aeruginosus</i>)		1					1
Διπλοσάινο (<i>Accipiter gentilis</i>)			1				1
Ξεφτέρι (<i>Accipiter nisus</i>)		2				1	3
Γερακίνα (<i>Buteo buteo</i>)		23	2			2	27
Βραχοκιρκίνεζο (<i>Falco tinnunculus</i>)	1	3					4

Νανογέρακο (<i>Falco columbarius</i>)	1					1	
Μαυροπετρίτης (<i>Falco eleonora</i>)		1				1	
Πετρίτης (<i>Falco peregrinus</i>)	1		1			2	
Τυτώ (<i>Tyto alba</i>)	2	1	1	1		5	
Μπούφος (<i>Bubo bubo</i>)	1				1	2	
Κουκουβάγια (<i>Athene noctua</i>)	1	1				2	
Χουχουριστής (<i>Strix aluco</i>)	1	1	1			3	
Νανόμπουφος (<i>Asio otus</i>)	1					1	
(β) Ψαροφάγα: είδη που τρέφονται με υδρόβια σπονδυλωτά							
Λαγγόνα (<i>Phalacrocorax pygmeus</i>)	1					1	
Αργυροπελεκάνος (<i>Pelecanus crispus</i>)	1					1	
Ηταυρος (<i>Botaurus stellaris</i>)	1				1	2	
Μικροτσικνιάς (<i>Ixobrychus minutus</i>)	5	3	2			10	
Νυχτοκόρακας (<i>Nycticorax nycticorax</i>)	2		1			3	
Κρυπτοτσικνιάς (<i>Ardeola ralloides</i>)		1				1	
Λευκοτσικνιάς (<i>Egretta garzetta</i>)	4			1	1	6	
Σταχτοτσικνιάς (<i>Ardea cinerea</i>)	2	2	1			5	
Πορφυροτσικνιάς (<i>Ardea purpurea</i>)	2		1			3	
Χειμωνογλάρονο (<i>Sterna sandvicensis</i>)	1					1	
(γ) Άλλα είδη (τρέφονται με ασπόνδυλα, φυτική τροφή κλπ.)							
Πελαργός (<i>Ciconia ciconia</i>)	1	2			3	6	
Φλαμίγγο (<i>Phoenicopterus ruber</i>)	1	1				2	
Σφηκιάρης (<i>Pernis apivorus</i>)	1					1	
Κιρκινέζι (<i>Falco naumanni</i>)				1		1	
Νερόκοτα (<i>Gallinula chloropus</i>)	1					1	
Μπεκάτσα (<i>Scolopax rusticola</i>)	1					1	
Γκιώνης (<i>Otus scops</i>)	3		1		1	5	
Χαλκοκουρούνα (<i>Coracias garrulus</i>)	1					1	
Τσίγλα (<i>Turdus philomelos</i>)			1			1	
Καρακάξα (<i>Pica pica</i>)	1					1	
ΣΥΝΟΛΟ	8	68	12	12	5	7	112

Επεξήγηση στηλών:	
Δηλ	Δηλητηριασμένο (ίσως ταυτόχρονα και εξαντλημένο, τραυματισμένο κλπ.)
Τρα	Μηχανική βλάβη: τραύμα, ατύχημα, πυροβολημένο
Τρα;	Πιθανώς μηχανική βλάβη, π.χ. διάσειση, αστάθεια κλπ.
Εξα	Εξαντλημένο (φαινομενικά ΜΟΝΟ από φυσικά αίτια) (συνήθως ισχνό ή αφυδατωμένο)
Αλλ	Άλλες αιτίες
Αγν	Άγνωστο

Η γεωγραφική κατανομή προέλευσης των δειγμάτων καλύπτει ολόκληρη τη χώρα αλλά όχι ομοιογενώς (Πίνακας 7). Η κατανομή τους καθορίστηκε από τη διαθεσιμότητα κατάλληλων δειγμάτων και δεν θεωρήθηκε σημαντικό κριτήριο επιλογής για τους σκοπούς της παρούσας. Τα περισσότερα άτομα προήλθαν από τη Μακεδονία και από το νότιο μισό της χώρας (Στερεά Ελλάδα, Πελοπόννησος, Νότιο Αιγαίο).

Πίνακας 7. Γεωγραφική κατανομή ατόμων από τα οποία ελήφθησαν δείγματα ιστών.

Περιοχή	Αριθμός ατόμων
Θράκη	1
Μακεδονία	13
Ηπειρος	5
Θεσσαλία	2
Στερεά Ελλάς	34
Ιόνιο (νησιά και θάλασσα)	2
Πελοπόννησος	18
Βόρειο Αιγαίο (Β. Σπορ., ΒΑ Αιγαίο, Θάσος, Σαμοθράκη)	1
Νότιο Αιγαίο (Κυκλάδες, Δωδεκάν., Κρήτη)	24
Άγνωστη	13

Δ. Αποτελέσματα

Οι συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν για τα μέταλλα, τα PCBs και τις οργανοχλωριωμένες ενώσεις με γεωργική χρήση παρουσιάζονται στους πίνακες 8,9 και 10 αντίστοιχα. Οι συγκεντρώσεις ποικίλουν σημαντικά, τόσο μεταξύ των ειδών, όσο και μεταξύ των διαφόρων μετάλλων και ενώσεων.

Πίνακας 8. Συγκεντρώσεις τοξικών μετάλλων επί ξηρού βάρους (mg/kg = ppm) (δίνεται ο μέσος όρος και σε παρένθεση δίνεται το εύρος των τιμών)

Είδος	Συγκέντρωση εκφρασμένη σε	Συκώτι
Κάδμιο (Cd)		
<i>Ixobrychus minutus</i>	ppm ξηρού βάρους	0.739 (0.12 - 2.25, 10)
<i>Nycticorax nycticorax</i>	ppm ξηρού βάρους	0.210 (0.11 - 0.27, 3)
<i>Egretta garzetta</i>	ppm ξηρού βάρους	0.380 (0.06 - 1.02, 5)
<i>Ardea cinerea</i>	ppm ξηρού βάρους	0.304 (0.11 - 0.72, 5)
<i>Ardea purpurea</i>	ppm ξηρού βάρους	0.095 (0.07 - 0.145, 3)
<i>Ciconia ciconia</i>	ppm ξηρού βάρους	0.354 (0.03 - 0.74, 6)
<i>Circaetus gallicus</i>	ppm ξηρού βάρους	0.133 (0.04 - 0.28, 3)
<i>Accipiter nisus</i>	ppm ξηρού βάρους	0.285 (0.14 - 0.43, 2)
<i>Buteo buteo</i>	ppm ξηρού βάρους	0.794 (0.07 - 5.29, 27)
<i>Falco tinnunculus</i>	ppm ξηρού βάρους	0.682 (0.09 - 1.41, 4)
<i>Tyto alba</i>	ppm ξηρού βάρους	0.046 (0.01 - 0.09, 5)
<i>Otus scops</i>	ppm ξηρού βάρους	1.513 (0.06 - 3.73, 4)
<i>Strix aluco</i>	ppm ξηρού βάρους	1.333 (0.02 - 2.23, 3)
Χαλκός (Cu)		
<i>Ixobrychus minutus</i>	ppm ξηρού βάρους	34.020 (7.74 - 84, 10)
<i>Nycticorax nycticorax</i>	ppm ξηρού βάρους	89.743 (13.96 - 140.87, 3)
<i>Egretta garzetta</i>	ppm ξηρού βάρους	235.044 (18.73 - 1024.13, 5)
<i>Ardea cinerea</i>	ppm ξηρού βάρους	65.100 (38.9 - 121.8, 5)
<i>Ardea purpurea</i>	ppm ξηρού βάρους	74.430 (12.05 - 194.74, 3)
<i>Ciconia ciconia</i>	ppm ξηρού βάρους	10.758 (7.84 - 14.465, 6)
<i>Circaetus gallicus</i>	ppm ξηρού βάρους	20.297 (15.08 - 26.88, 3)
<i>Accipiter nisus</i>	ppm ξηρού βάρους	16.645 (13.36 - 19.93, 2)
<i>Buteo buteo</i>	ppm ξηρού βάρους	17.373 (7.85 - 55.39, 27)
<i>Falco tinnunculus</i>	ppm ξηρού βάρους	32.167 (9.57 - 64.34, 4)
<i>Tyto alba</i>	ppm ξηρού βάρους	45.082 (19.79 - 66.53, 5)
<i>Otus scops</i>	ppm ξηρού βάρους	46.720 (19.58 - 112.39, 4)
<i>Strix aluco</i>	ppm ξηρού βάρους	21.680 (13 - 30.45, 3)
Μόλυβδος (Pb)		
<i>Ixobrychus minutus</i>	ppm ξηρού βάρους	0.452 (0.18 - 0.9, 10)
<i>Nycticorax nycticorax</i>	ppm ξηρού βάρους	0.373 (0.34 - 0.41, 3)
<i>Egretta garzetta</i>	ppm ξηρού βάρους	0.520 (0.2 - 1.39, 5)
<i>Ardea cinerea</i>	ppm ξηρού βάρους	0.922 (0.13 - 2.68, 5)
<i>Ardea purpurea</i>	ppm ξηρού βάρους	0.250 (0.22 - 0.27, 3)
<i>Ciconia ciconia</i>	ppm ξηρού βάρους	0.307 (0.17 - 0.505, 6)
<i>Circaetus gallicus</i>	ppm ξηρού βάρους	1.663 (0.23 - 4.18, 3)

Accipiter nisus	ppm ξηρού βάρους	1.005 (0.48 - 1.53, 2)
Buteo buteo	ppm ξηρού βάρους	1.290 (0.1 - 16.09, 27)
Falco tinnunculus	ppm ξηρού βάρους	0.843 (0.1 - 1.44, 4)
Tyto alba	ppm ξηρού βάρους	0.418 (0.22 - 0.58, 5)
Otus scops	ppm ξηρού βάρους	7.140 (2.38 - 14.35, 4)
Strix aluco	ppm ξηρού βάρους	0.347 (0.21 - 0.46, 3)
Ψευδάργυρος (Zn)		
Ixobrychus minutus	ppm ξηρού βάρους	540.420 (153.4 - 2245, 10)
Nycticorax nycticorax	ppm ξηρού βάρους	328.357 (190.13 - 446.94, 3)
Egretta garzetta	ppm ξηρού βάρους	223.756 (131.41 - 335.49, 5)
Ardea cinerea	ppm ξηρού βάρους	598.978 (437 - 842, 5)
Ardea purpurea	ppm ξηρού βάρους	487.023 (381 - 568, 3)
Ciconia ciconia	ppm ξηρού βάρους	285.948 (204.49 - 386.285, 6)
Circaetus gallicus	ppm ξηρού βάρους	360.457 (139.52 - 650.25, 3)
Buteo buteo	ppm ξηρού βάρους	205.843 (87 - 704.81, 27)
Falco tinnunculus	ppm ξηρού βάρους	128.920 (119.24 - 138.32, 4)
Tyto alba	ppm ξηρού βάρους	400.960 (176 - 750.56, 5)
Otus scops	ppm ξηρού βάρους	673.720 (152 - 2052.25, 4)
Strix aluco	ppm ξηρού βάρους	230.977 (140.75 - 279.26, 3)
Υδράργυρος (Hg)		
Ixobrychus minutus	ppm ξηρού βάρους	13.285 (0.37 - 90.17, 10)
Nycticorax nycticorax	ppm ξηρού βάρους	6.017 (1.58 - 14.25, 3)
Egretta garzetta	ppm ξηρού βάρους	3.642 (0.61 - 9.91, 5)
Ardea cinerea	ppm ξηρού βάρους	3.916 (1.65 - 6.26, 5)
Ardea purpurea	ppm ξηρού βάρους	2.962 (0.415 - 6.37, 3)
Ciconia ciconia	ppm ξηρού βάρους	0.527 (0.02 - 1.425, 6)
Circaetus gallicus	ppm ξηρού βάρους	9.070 (1.8 - 19.28, 3)
Buteo buteo	ppm ξηρού βάρους	0.460 (0.01 - 1.89, 27)
Falco tinnunculus	ppm ξηρού βάρους	1.100 (0.06 - 2.69, 4)
Tyto alba	ppm ξηρού βάρους	0.940 (0.02 - 2.29, 5)
Otus scops	ppm ξηρού βάρους	1.207 (0.13 - 2.36, 4)
Strix aluco	ppm ξηρού βάρους	0.773 (0.02 - 1.2, 3)

Πίνακας 9. Συγκεντρώσεις επί υγρού βάρους (μg/kg = ppb) πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (PCB) (δίνεται ο μέσος όρος και σε παρένθεση δίνεται το εύρος των τιμών)

Είδος	Συγκέντρωση εκφρασμένη σε	Συκώτι
PCB-28		
Ixobrychus minutus	ppb υγρού βάρους	149.751 (0.91 - 487.94, 10)
Nycticorax nycticorax	ppb υγρού βάρους	65.530 (5.02 - 172.31, 3)
Egretta garzetta	ppb υγρού βάρους	1.626 (0 - 6.63, 5)
Ardea cinerea	ppb υγρού βάρους	28.617 (0 - 111.39, 4)
Ardea purpurea	ppb υγρού βάρους	0.783 (0 - 2.35, 3)
Ciconia ciconia	ppb υγρού βάρους	39.263 (0 - 194.94, 6)
Circaetus gallicus	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 4)
Accipiter nisus	ppb υγρού βάρους	1.957 (0.12 - 5.14, 3)
Buteo buteo	ppb υγρού βάρους	12.151 (0 - 88.44, 12)
Falco tinnunculus	ppb υγρού βάρους	1.202 (0 - 4.12, 4)
Tyto alba	ppb υγρού βάρους	14.142 (0 - 37.15, 5)
Otus scops	ppb υγρού βάρους	8.010 (0 - 25.29, 4)
Strix aluco	ppb υγρού βάρους	0.960 (0.18 - 1.78, 3)

PCB-52		
<i>Ixobrychus minutus</i>	ppb υγρού βάρους	9.639 (0 - 55.11, 10)
<i>Nycticorax nycticorax</i>	ppb υγρού βάρους	8.130 (0.91 - 21.96, 3)
<i>Egretta garzetta</i>	ppb υγρού βάρους	0.934 (0 - 3.2, 5)
<i>Ardea cinerea</i>	ppb υγρού βάρους	1.145 (0.28 - 3.65, 4)
<i>Ardea purpurea</i>	ppb υγρού βάρους	3.160 (0.71 - 5.58, 3)
<i>Ciconia ciconia</i>	ppb υγρού βάρους	0.142 (0 - 0.78, 6)
<i>Circaetus gallicus</i>	ppb υγρού βάρους	8.648 (0 - 26.69, 4)
<i>Accipiter nisus</i>	ppb υγρού βάρους	0.417 (0 - 0.94, 3)
<i>Buteo buteo</i>	ppb υγρού βάρους	0.190 (0 - 1.15, 12)
<i>Falco tinnunculus</i>	ppb υγρού βάρους	5.113 (0 - 19.95, 4)
<i>Tyto alba</i>	ppb υγρού βάρους	0.732 (0.09 - 1.73, 5)
<i>Otus scops</i>	ppb υγρού βάρους	2.700 (0 - 9.37, 4)
<i>Strix aluco</i>	ppb υγρού βάρους	0.453 (0 - 0.87, 3)
PCB-101		
<i>Ixobrychus minutus</i>	ppb υγρού βάρους	3.107 (0 - 7.38, 10)
<i>Nycticorax nycticorax</i>	ppb υγρού βάρους	5.763 (0 - 17.29, 3)
<i>Egretta garzetta</i>	ppb υγρού βάρους	4.956 (0 - 18.72, 5)
<i>Ardea cinerea</i>	ppb υγρού βάρους	1.765 (0 - 3.45, 4)
<i>Ardea purpurea</i>	ppb υγρού βάρους	3.953 (0 - 11.86, 3)
<i>Ciconia ciconia</i>	ppb υγρού βάρους	0.247 (0 - 0.59, 6)
<i>Circaetus gallicus</i>	ppb υγρού βάρους	2.445 (0 - 5.92, 4)
<i>Accipiter nisus</i>	ppb υγρού βάρους	5.627 (0 - 15.85, 3)
<i>Buteo buteo</i>	ppb υγρού βάρους	4.356 (0 - 32.39, 12)
<i>Falco tinnunculus</i>	ppb υγρού βάρους	1.682 (0.41 - 4.49, 4)
<i>Tyto alba</i>	ppb υγρού βάρους	0.564 (0 - 1.88, 5)
<i>Otus scops</i>	ppb υγρού βάρους	0.830 (0 - 3.32, 4)
<i>Strix aluco</i>	ppb υγρού βάρους	1.030 (0 - 1.59, 3)
PCB-118		
<i>Ixobrychus minutus</i>	ppb υγρού βάρους	187.628 (8.38 - 515.67, 10)
<i>Nycticorax nycticorax</i>	ppb υγρού βάρους	541.093 (0 - 1572.36, 3)
<i>Egretta garzetta</i>	ppb υγρού βάρους	733.496 (0 - 2857.92, 5)
<i>Ardea cinerea</i>	ppb υγρού βάρους	338.502 (0 - 920.17, 4)
<i>Ardea purpurea</i>	ppb υγρού βάρους	105.800 (0 - 317.4, 3)
<i>Ciconia ciconia</i>	ppb υγρού βάρους	155.627 (0 - 652.7, 6)
<i>Circaetus gallicus</i>	ppb υγρού βάρους	1651.755 (6.32 - 6465.59, 4)
<i>Accipiter nisus</i>	ppb υγρού βάρους	101.450 (9.58 - 206.5, 3)
<i>Buteo buteo</i>	ppb υγρού βάρους	64.287 (0 - 407.9, 12)
<i>Falco tinnunculus</i>	ppb υγρού βάρους	18.460 (0 - 49.64, 4)
<i>Tyto alba</i>	ppb υγρού βάρους	10.616 (0 - 36.57, 5)
<i>Otus scops</i>	ppb υγρού βάρους	177.757 (0 - 434.12, 4)
<i>Strix aluco</i>	ppb υγρού βάρους	156.287 (27.4 - 388.86, 3)
PCB-138		
<i>Ixobrychus minutus</i>	ppb υγρού βάρους	58.212 (0 - 362.39, 10)
<i>Nycticorax nycticorax</i>	ppb υγρού βάρους	43.417 (0 - 73.72, 3)
<i>Egretta garzetta</i>	ppb υγρού βάρους	6.806 (0 - 28.13, 5)
<i>Ardea cinerea</i>	ppb υγρού βάρους	12.405 (3.49 - 22.65, 4)
<i>Ardea purpurea</i>	ppb υγρού βάρους	3.783 (0 - 11.35, 3)
<i>Ciconia ciconia</i>	ppb υγρού βάρους	58.287 (0 - 184.49, 6)
<i>Circaetus gallicus</i>	ppb υγρού βάρους	237.332 (0.3 - 913.12, 4)
<i>Accipiter nisus</i>	ppb υγρού βάρους	10.150 (1.04 - 16.94, 3)
<i>Buteo buteo</i>	ppb υγρού βάρους	22.104 (0.22 - 227.41, 12)

Falco tinnunculus	ppb υγρού βάρους	0.268 (0 - 1.07, 4)
Tyto alba	ppb υγρού βάρους	3.294 (0.96 - 10.04, 5)
Otus scops	ppb υγρού βάρους	107.015 (0 - 273.75, 4)
Strix aluco	ppb υγρού βάρους	5.827 (0 - 15.36, 3)
PCB-153		
Ixobrychus minutus	ppb υγρού βάρους	106.304 (0 - 617.1, 10)
Nycticorax nycticorax	ppb υγρού βάρους	14.543 (0 - 36.53, 3)
Egretta garzetta	ppb υγρού βάρους	54.356 (0 - 240.01, 5)
Ardea cinerea	ppb υγρού βάρους	2.080 (0 - 7.92, 4)
Ardea purpurea	ppb υγρού βάρους	20.270 (14.96 - 28.77, 3)
Ciconia ciconia	ppb υγρού βάρους	14.102 (0 - 68.53, 6)
Circaetus gallicus	ppb υγρού βάρους	15.795 (0 - 49.23, 4)
Accipiter nisus	ppb υγρού βάρους	12.857 (2.92 - 18.65, 3)
Buteo buteo	ppb υγρού βάρους	4.271 (0 - 13.57, 12)
Falco tinnunculus	ppb υγρού βάρους	6.615 (1.91 - 13.45, 4)
Tyto alba	ppb υγρού βάρους	1.518 (0 - 7.2, 5)
Otus scops	ppb υγρού βάρους	32.602 (27.53 - 39.19, 4)
Strix aluco	ppb υγρού βάρους	8.543 (0 - 22.31, 3)
PCB-180		
Ixobrychus minutus	ppb υγρού βάρους	14.640 (0 - 60.29, 10)
Nycticorax nycticorax	ppb υγρού βάρους	8.507 (0 - 25.52, 3)
Egretta garzetta	ppb υγρού βάρους	51.704 (0 - 145.67, 5)
Ardea cinerea	ppb υγρού βάρους	18.530 (5.6 - 29.79, 4)
Ardea purpurea	ppb υγρού βάρους	0.933 (0 - 2.45, 3)
Ciconia ciconia	ppb υγρού βάρους	0.578 (0 - 2.49, 6)
Circaetus gallicus	ppb υγρού βάρους	75.883 (0 - 258.35, 4)
Accipiter nisus	ppb υγρού βάρους	68.810 (1.73 - 125.5, 3)
Buteo buteo	ppb υγρού βάρους	6.509 (0 - 36.47, 12)
Falco tinnunculus	ppb υγρού βάρους	6.908 (0 - 17.86, 4)
Tyto alba	ppb υγρού βάρους	4.210 (0 - 7.42, 5)
Otus scops	ppb υγρού βάρους	214.452 (0 - 432.56, 4)
Strix aluco	ppb υγρού βάρους	31.863 (0.43 - 85.02, 3)

Πίνακας 10. Συγκεντρώσεις οργανοχλωρικών ενώσεων επί υγρού βάρους (μg/kg = ppb) δίνεται ο μέσος όρος και σε παρένθεση δίνεται το εύρος των τιμών

Είδος	Συγκέντρωση εκφρασμένη σε	Συκώτι
4,4-DDT		
Ixobrychus minutus	ppb υγρού βάρους	11.168 (0 - 32.36, 10)
Nycticorax nycticorax	ppb υγρού βάρους	17.377 (0 - 48.85, 3)
Egretta garzetta	ppb υγρού βάρους	53.456 (0 - 265.46, 5)
Ardea cinerea	ppb υγρού βάρους	12.275 (3.2 - 18.29, 4)
Ardea purpurea	ppb υγρού βάρους	3.900 (0 - 11.44, 3)
Ciconia ciconia	ppb υγρού βάρους	34.833 (0 - 186.31, 6)
Circaetus gallicus	ppb υγρού βάρους	35.533 (0 - 93.48, 4)
Accipiter nisus	ppb υγρού βάρους	50.277 (2.34 - 112.01, 3)
Buteo buteo	ppb υγρού βάρους	2.816 (0 - 15.17, 12)
Falco tinnunculus	ppb υγρού βάρους	1.215 (0 - 3.16, 4)
Tyto alba	ppb υγρού βάρους	1.742 (0 - 5.39, 5)
Otus scops	ppb υγρού βάρους	0.767 (0 - 3.07, 4)
Strix aluco	ppb υγρού βάρους	17.900 (1.9 - 43.67, 3)

4,4-DDD		
<i>Ixobrychus minutus</i>	ppb υγρού βάρους	17.929 (0 - 67.74, 10)
<i>Nycticorax nycticorax</i>	ppb υγρού βάρους	1.303 (0 - 3.91, 3)
<i>Egretta garzetta</i>	ppb υγρού βάρους	1.486 (0 - 5.13, 5)
<i>Ardea cinerea</i>	ppb υγρού βάρους	3.958 (0.91 - 10.43, 4)
<i>Ardea purpurea</i>	ppb υγρού βάρους	6.923 (1.62 - 16.23, 3)
<i>Ciconia ciconia</i>	ppb υγρού βάρους	32.003 (0 - 84.65, 6)
<i>Circaetus gallicus</i>	ppb υγρού βάρους	115.127 (0 - 406.31, 4)
<i>Accipiter nisus</i>	ppb υγρού βάρους	16.613 (3.4 - 40.89, 3)
<i>Buteo buteo</i>	ppb υγρού βάρους	8.958 (0 - 74.96, 12)
<i>Falco tinnunculus</i>	ppb υγρού βάρους	1.780 (0 - 5.2, 4)
<i>Tyto alba</i>	ppb υγρού βάρους	4.306 (0.28 - 11.16, 5)
<i>Otus scops</i>	ppb υγρού βάρους	47.502 (0 - 121.81, 4)
<i>Strix aluco</i>	ppb υγρού βάρους	0.787 (0 - 1.25, 3)
4,4 DDE		
<i>Ixobrychus minutus</i>	ppb υγρού βάρους	608.802 (0 - 1445.19, 10)
<i>Nycticorax nycticorax</i>	ppb υγρού βάρους	437.687 (37.07 - 876.64, 3)
<i>Egretta garzetta</i>	ppb υγρού βάρους	505.788 (60.85 - 1589.71, 5)
<i>Ardea cinerea</i>	ppb υγρού βάρους	1900.135 (671.07 - 3664.87, 4)
<i>Ardea purpurea</i>	ppb υγρού βάρους	3478.227 (1.73 - 10378.44, 3)
<i>Ciconia ciconia</i>	ppb υγρού βάρους	934.812 (3.07 - 2639.2, 6)
<i>Circaetus gallicus</i>	ppb υγρού βάρους	1146.235 (4.27 - 4064.26, 4)
<i>Accipiter nisus</i>	ppb υγρού βάρους	965.793 (278.51 - 2285.41, 3)
<i>Buteo buteo</i>	ppb υγρού βάρους	493.873 (0 - 2094.22, 12)
<i>Falco tinnunculus</i>	ppb υγρού βάρους	413.970 (25.9 - 1353.83, 4)
<i>Tyto alba</i>	ppb υγρού βάρους	1706.792 (147.85 - 3968.88, 5)
<i>Otus scops</i>	ppb υγρού βάρους	909.892 (279.36 - 2321.69, 4)
<i>Strix aluco</i>	ppb υγρού βάρους	7869.247 (11.29 - 18872.9, 3)
methoxychlor		
<i>Ixobrychus minutus</i>	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 10)
<i>Nycticorax nycticorax</i>	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 3)
<i>Egretta garzetta</i>	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 5)
<i>Ardea cinerea</i>	ppb υγρού βάρους	9.587 (0 - 38.35, 4)
<i>Ardea purpurea</i>	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 3)
<i>Ciconia ciconia</i>	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 6)
<i>Circaetus gallicus</i>	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 4)
<i>Accipiter nisus</i>	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 3)
<i>Buteo buteo</i>	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 12)
<i>Falco tinnunculus</i>	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 4)
<i>Tyto alba</i>	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 5)
<i>Otus scops</i>	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 4)
<i>Strix aluco</i>	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 3)
α-BHC		
<i>Ixobrychus minutus</i>	ppb υγρού βάρους	2.656 (0 - 12.96, 10)
<i>Nycticorax nycticorax</i>	ppb υγρού βάρους	3.540 (0 - 10.62, 3)
<i>Egretta garzetta</i>	ppb υγρού βάρους	7.590 (0 - 28.23, 5)
<i>Ardea cinerea</i>	ppb υγρού βάρους	0.183 (0 - 0.73, 4)
<i>Ardea purpurea</i>	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 3)
<i>Ciconia ciconia</i>	ppb υγρού βάρους	46.347 (0 - 219.1, 6)

<i>Circaetus gallicus</i>	ppb υγρού βάρους	7.710 (0 - 17.89, 4)
<i>Accipiter nisus</i>	ppb υγρού βάρους	8.793 (0.87 - 16.91, 3)
<i>Buteo buteo</i>	ppb υγρού βάρους	1.175 (0 - 9.66, 12)
<i>Falco tinnunculus</i>	ppb υγρού βάρους	2.057 (0 - 8.23, 4)
<i>Tyto alba</i>	ppb υγρού βάρους	0.004 (0 - 0.02, 5)
<i>Otus scops</i>	ppb υγρού βάρους	4.215 (0 - 12.04, 4)
<i>Strix aluco</i>	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 3)
β-BHC		
<i>Ixobrychus minutus</i>	ppb υγρού βάρους	78.579 (0 - 257.56, 10)
<i>Nycticorax nycticorax</i>	ppb υγρού βάρους	1.833 (0 - 4, 3)
<i>Egretta garzetta</i>	ppb υγρού βάρους	15.216 (0 - 40.69, 5)
<i>Ardea cinerea</i>	ppb υγρού βάρους	5.365 (0 - 19.35, 4)
<i>Ardea purpurea</i>	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 3)
<i>Ciconia ciconia</i>	ppb υγρού βάρους	0.678 (0 - 3.3, 6)
<i>Circaetus gallicus</i>	ppb υγρού βάρους	0.547 (0 - 2.03, 4)
<i>Accipiter nisus</i>	ppb υγρού βάρους	5.203 (0.74 - 8.49, 3)
<i>Buteo buteo</i>	ppb υγρού βάρους	4.904 (0 - 25.78, 12)
<i>Falco tinnunculus</i>	ppb υγρού βάρους	5.365 (0 - 19.21, 4)
<i>Tyto alba</i>	ppb υγρού βάρους	1.414 (0 - 4.47, 5)
<i>Otus scops</i>	ppb υγρού βάρους	10.463 (0 - 26.53, 4)
<i>Strix aluco</i>	ppb υγρού βάρους	1.043 (0 - 3.13, 3)
γ-BHC (lindane)		
<i>Ixobrychus minutus</i>	ppb υγρού βάρους	8.390 (0 - 41.32, 10)
<i>Nycticorax nycticorax</i>	ppb υγρού βάρους	2.770 (2.35 - 3.04, 3)
<i>Egretta garzetta</i>	ppb υγρού βάρους	2.888 (0 - 12.36, 5)
<i>Ardea cinerea</i>	ppb υγρού βάρους	2.137 (0 - 5.66, 4)
<i>Ardea purpurea</i>	ppb υγρού βάρους	0.423 (0 - 0.91, 3)
<i>Ciconia ciconia</i>	ppb υγρού βάρους	1.770 (0 - 6.23, 6)
<i>Circaetus gallicus</i>	ppb υγρού βάρους	2.255 (0 - 9.02, 4)
<i>Accipiter nisus</i>	ppb υγρού βάρους	2.450 (0.29 - 5.03, 3)
<i>Buteo buteo</i>	ppb υγρού βάρους	5.215 (0 - 50.82, 12)
<i>Falco tinnunculus</i>	ppb υγρού βάρους	14.945 (1.04 - 47.47, 4)
<i>Tyto alba</i>	ppb υγρού βάρους	1.444 (0 - 4.66, 5)
<i>Otus scops</i>	ppb υγρού βάρους	907.803 (0 - 3605.12, 4)
<i>Strix aluco</i>	ppb υγρού βάρους	0.277 (0 - 0.83, 3)
δ-BHC		
<i>Ixobrychus minutus</i>	ppb υγρού βάρους	30.373 (0 - 155.58, 10)
<i>Nycticorax nycticorax</i>	ppb υγρού βάρους	8.050 (0 - 24.15, 3)
<i>Egretta garzetta</i>	ppb υγρού βάρους	1.156 (0 - 5.78, 5)
<i>Ardea cinerea</i>	ppb υγρού βάρους	0.765 (0 - 2.55, 4)
<i>Ardea purpurea</i>	ppb υγρού βάρους	0.337 (0 - 1.01, 3)
<i>Ciconia ciconia</i>	ppb υγρού βάρους	0.177 (0 - 1.06, 6)
<i>Circaetus gallicus</i>	ppb υγρού βάρους	6.898 (0 - 23.25, 4)
<i>Accipiter nisus</i>	ppb υγρού βάρους	0.707 (0 - 1.07, 3)
<i>Buteo buteo</i>	ppb υγρού βάρους	1.032 (0 - 7.18, 12)

Falco tinnunculus	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 4)
Tyto alba	ppb υγρού βάρους	0.400 (0 - 0.95, 5)
Otus scops	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 4)
Strix aluco	ppb υγρού βάρους	0.987 (0.73 - 1.17, 3)
aldrin		
Ixobrychus minutus	ppb υγρού βάρους	45.822 (0 - 395.46, 10)
Nycticorax nycticorax	ppb υγρού βάρους	1.203 (0.92 - 1.43, 3)
Egretta garzetta	ppb υγρού βάρους	5.804 (0.15 - 26.46, 5)
Ardea cinerea	ppb υγρού βάρους	2.435 (0 - 6.29, 4)
Ardea purpurea	ppb υγρού βάρους	2.813 (0.52 - 6.67, 3)
Ciconia ciconia	ppb υγρού βάρους	0.113 (0 - 0.58, 6)
Circaetus gallicus	ppb υγρού βάρους	0.158 (0 - 0.6, 4)
Accipiter nisus	ppb υγρού βάρους	0.630 (0.24 - 1.29, 3)
Buteo buteo	ppb υγρού βάρους	3.994 (0 - 25.69, 12)
Falco tinnunculus	ppb υγρού βάρους	0.603 (0 - 2.41, 4)
Tyto alba	ppb υγρού βάρους	0.854 (0 - 2.14, 5)
Otus scops	ppb υγρού βάρους	0.290 (0 - 0.96, 4)
Strix aluco	ppb υγρού βάρους	4.843 (0 - 13.39, 3)
dieldrin		
Ixobrychus minutus	ppb υγρού βάρους	6.567 (0 - 34.87, 10)
Nycticorax nycticorax	ppb υγρού βάρους	5.277 (1.98 - 11.53, 3)
Egretta garzetta	ppb υγρού βάρους	3.390 (0 - 16.22, 5)
Ardea cinerea	ppb υγρού βάρους	0.735 (0.25 - 1.9, 4)
Ardea purpurea	ppb υγρού βάρους	0.437 (0 - 0.68, 3)
Ciconia ciconia	ppb υγρού βάρους	0.620 (0 - 2.87, 6)
Circaetus gallicus	ppb υγρού βάρους	5.625 (0 - 22.03, 4)
Accipiter nisus	ppb υγρού βάρους	1.247 (0 - 2.98, 3)
Buteo buteo	ppb υγρού βάρους	2.786 (0 - 23.22, 12)
Falco tinnunculus	ppb υγρού βάρους	14.885 (0 - 57.81, 4)
Tyto alba	ppb υγρού βάρους	1.076 (0 - 2.59, 5)
Otus scops	ppb υγρού βάρους	0.490 (0 - 1.96, 4)
Strix aluco	ppb υγρού βάρους	0.820 (0.43 - 1.26, 3)
endrin		
Ixobrychus minutus	ppb υγρού βάρους	21.951 (0 - 79.79, 10)
Nycticorax nycticorax	ppb υγρού βάρους	59.820 (0 - 176.61, 3)
Egretta garzetta	ppb υγρού βάρους	17.386 (0 - 60.55, 5)
Ardea cinerea	ppb υγρού βάρους	51.525 (11 - 95.35, 4)
Ardea purpurea	ppb υγρού βάρους	0.437 (0 - 1.31, 3)
Ciconia ciconia	ppb υγρού βάρους	0.097 (0 - 0.58, 6)
Circaetus gallicus	ppb υγρού βάρους	13.475 (0 - 50.95, 4)
Accipiter nisus	ppb υγρού βάρους	28.867 (0 - 82.2, 3)
Buteo buteo	ppb υγρού βάρους	5.720 (0 - 55.73, 12)
Falco tinnunculus	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 4)
Tyto alba	ppb υγρού βάρους	6.554 (0.84 - 10.43, 5)
Otus scops	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 4)

Strix aluco	ppb υγρού βάρους	40.393 (1.3 - 118.01, 3)
endrin ketone		
Ixobrychus minutus	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 10)
Nycticorax nycticorax	ppb υγρού βάρους	12.363 (0 - 37.09, 3)
Egretta garzetta	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 5)
Ardea cinerea	ppb υγρού βάρους	0.192 (0 - 0.77, 4)
Ardea purpurea	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 3)
Ciconia ciconia	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 6)
Circaetus gallicus	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 4)
Accipiter nisus	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 3)
Buteo buteo	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 12)
Falco tinnunculus	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 4)
Tyto alba	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 5)
Otus scops	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 4)
Strix aluco	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 3)
endrin aldehyde		
Ixobrychus minutus	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 10)
Nycticorax nycticorax	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 3)
Egretta garzetta	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 5)
Ardea cinerea	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 4)
Ardea purpurea	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 3)
Ciconia ciconia	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 6)
Circaetus gallicus	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 4)
Accipiter nisus	ppb υγρού βάρους	0.553 (0 - 1.05, 3)
Buteo buteo	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 12)
Falco tinnunculus	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 4)
Tyto alba	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 5)
Otus scops	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 4)
Strix aluco	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 3)
heptachlor		
Ixobrychus minutus	ppb υγρού βάρους	125.532 (0 - 414.85, 10)
Nycticorax nycticorax	ppb υγρού βάρους	79.130 (1.63 - 141.35, 3)
Egretta garzetta	ppb υγρού βάρους	21.524 (0 - 37.34, 5)
Ardea cinerea	ppb υγρού βάρους	50.943 (11.18 - 140.8, 4)
Ardea purpurea	ppb υγρού βάρους	0.380 (0 - 0.96, 3)
Ciconia ciconia	ppb υγρού βάρους	9.142 (0 - 53.37, 6)
Circaetus gallicus	ppb υγρού βάρους	1.520 (0 - 6.08, 4)
Accipiter nisus	ppb υγρού βάρους	41.037 (6.47 - 99.52, 3)
Buteo buteo	ppb υγρού βάρους	16.290 (0 - 128.91, 12)
Falco tinnunculus	ppb υγρού βάρους	35.737 (0 - 142.95, 4)
Tyto alba	ppb υγρού βάρους	44.766 (0 - 151.49, 5)
Otus scops	ppb υγρού βάρους	1.375 (0 - 5.35, 4)
Strix aluco	ppb υγρού βάρους	1.700 (0 - 5.1, 3)
heptachlor epoxide		
Ixobrychus minutus	ppb υγρού βάρους	6.928 (0 - 20.55, 10)

Nycticorax nycticorax	ppb υγρού βάρους	3.077 (0 - 7.5, 3)
Egretta garzetta	ppb υγρού βάρους	18.074 (0.56 - 75.44, 5)
Ardea cinerea	ppb υγρού βάρους	4.678 (0.25 - 10.3, 4)
Ardea purpurea	ppb υγρού βάρους	1.680 (0 - 4.81, 3)
Ciconia ciconia	ppb υγρού βάρους	9.920 (0 - 48.62, 6)
Circaetus gallicus	ppb υγρού βάρους	10.680 (0 - 25.64, 4)
Accipiter nisus	ppb υγρού βάρους	3.080 (0.5 - 4.83, 3)
Buteo buteo	ppb υγρού βάρους	17.125 (0 - 174.21, 12)
Falco tinnunculus	ppb υγρού βάρους	0.718 (0 - 1.87, 4)
Tyto alba	ppb υγρού βάρους	1.142 (0 - 2.27, 5)
Otus scops	ppb υγρού βάρους	6.698 (0 - 26.79, 4)
Strix aluco	ppb υγρού βάρους	0.540 (0 - 1.62, 3)
γ-chlordane		
Ixobrychus minutus	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 10)
Nycticorax nycticorax	ppb υγρού βάρους	3.733 (0 - 11.2, 3)
Egretta garzetta	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 5)
Ardea cinerea	ppb υγρού βάρους	0.065 (0 - 0.26, 4)
Ardea purpurea	ppb υγρού βάρους	1.180 (0 - 2.04, 3)
Ciconia ciconia	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 6)
Circaetus gallicus	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 4)
Accipiter nisus	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 3)
Buteo buteo	ppb υγρού βάρους	0.019 (0 - 0.23, 12)
Falco tinnunculus	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 4)
Tyto alba	ppb υγρού βάρους	0.100 (0 - 0.5, 5)
Otus scops	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 4)
Strix aluco	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 3)
endosulfan I		
Ixobrychus minutus	ppb υγρού βάρους	4.197 (0 - 27.09, 10)
Nycticorax nycticorax	ppb υγρού βάρους	2.090 (0 - 6.27, 3)
Egretta garzetta	ppb υγρού βάρους	0.136 (0 - 0.68, 5)
Ardea cinerea	ppb υγρού βάρους	3.505 (0 - 7.24, 4)
Ardea purpurea	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 3)
Ciconia ciconia	ppb υγρού βάρους	0.240 (0 - 1.44, 6)
Circaetus gallicus	ppb υγρού βάρους	0.085 (0 - 0.34, 4)
Accipiter nisus	ppb υγρού βάρους	1.373 (0 - 4.12, 3)
Buteo buteo	ppb υγρού βάρους	6.199 (0 - 69.3, 12)
Falco tinnunculus	ppb υγρού βάρους	1.088 (0 - 4.3, 4)
Tyto alba	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 5)
Otus scops	ppb υγρού βάρους	0.368 (0 - 1.23, 4)
Strix aluco	ppb υγρού βάρους	3.190 (0 - 8.08, 3)
endosulfan II		
Ixobrychus minutus	ppb υγρού βάρους	2.446 (0 - 10.05, 10)
Nycticorax nycticorax	ppb υγρού βάρους	0.543 (0 - 1, 3)
Egretta garzetta	ppb υγρού βάρους	32.064 (0 - 109.53, 5)
Ardea cinerea	ppb υγρού βάρους	1.590 (0 - 4.68, 4)

Ardea purpurea	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 3)
Ciconia ciconia	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 6)
Circaetus gallicus	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 4)
Accipiter nisus	ppb υγρού βάρους	1.607 (0 - 4.82, 3)
Buteo buteo	ppb υγρού βάρους	0.099 (0 - 1.19, 12)
Falco tinnunculus	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 4)
Tyto alba	ppb υγρού βάρους	0.246 (0 - 0.96, 5)
Otus scops	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 4)
Strix aluco	ppb υγρού βάρους	0.360 (0 - 1.08, 3)
endosulfan sulfate		
Ixobrychus minutus	ppb υγρού βάρους	7.462 (0 - 74.62, 10)
Nycticorax nycticorax	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 3)
Egretta garzetta	ppb υγρού βάρους	2.676 (0 - 13.38, 5)
Ardea cinerea	ppb υγρού βάρους	0.410 (0 - 1.64, 4)
Ardea purpurea	ppb υγρού βάρους	0.420 (0 - 1.26, 3)
Ciconia ciconia	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 6)
Circaetus gallicus	ppb υγρού βάρους	2.660 (0 - 10.64, 4)
Accipiter nisus	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 3)
Buteo buteo	ppb υγρού βάρους	0.924 (0 - 9.55, 12)
Falco tinnunculus	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 4)
Tyto alba	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 5)
Otus scops	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 4)
Strix aluco	ppb υγρού βάρους	0.000 (0 - 0, 3)

Ε. Σχολιασμός

Από την ανασκόπηση της βιβλιογραφίας βρέθηκαν διάφορες συγκεντρώσεις υποβάθρου (δηλαδή τιμές πάνω από τις οποίες θεωρούμε ότι έχουμε ενδείξεις ρύπανσης) για τον ιστό του συκωτιού, ανάλογα με το εξεταζόμενο είδος και αλλά και συναρτήσει άλλων παραγόντων (ηλικία, φύλο, διατροφή) για το κάθε είδος. Μεγάλος όγκος βιβλιογραφίας (παλαιότερης κυρίως) εκφράζει τη συγκέντρωση των ουσιών σε ppm (parts per million) υγρού βάρους, αν και έχει αποδειχθεί ότι η επί του ξηρού βάρους ανάλυση μαλακών ιστών είναι πιο αξιόπιστη (Andrian και Stevens, 1979). Η μετατροπή των τιμών έγινε με βάση την αναλογία 1/3,4 ppm υγρού/ξηρού βάρους. Η ισοτιμία αυτή προτείνεται από πολλούς μελετητές αν και ποικίλει με τιμές από 1/3 ως 1/4. Την ισοτιμία αυτή χρησιμοποιήσαμε για την ερμηνεία των τιμών όλων ρύπων της εργασίας αυτής. Επίσης να αναφέρουμε ότι στην ερμηνεία των επιδράσεων των ρύπων στους οργανισμούς χωρίσαμε τις επιδράσεις αυτές σε 3 κατηγορίες :

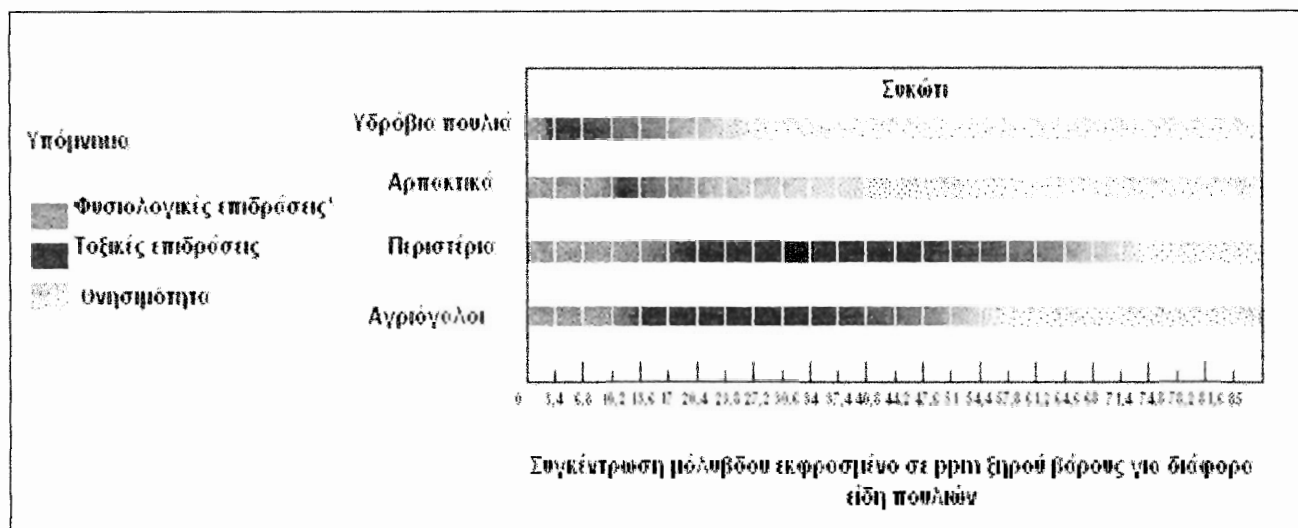
- Τις επιδράσεις που σχετίζονται με τη φυσιολογία του οργανισμού (Υποκλινικές, υποτοξικές, subclinical). Σχετίζονται με φυσιολογικές δράσεις (π.χ ενζυμική δράση ALAD στην περίπτωση του μολύβδου) δίχως εμφανή κλινικά συμπτώματα
- Τοξικές επιδράσεις: Σχετίζονται με τοξικά, κλινικά σημάδια όπως διάρροια, αδυναμία, αναιμία
- Επιδράσεις που επιφέρουν το θάνατο.

1. Μόλυβδος

Η ενότητα αυτή βασίζεται σε κάποιες παραπομπές^{3,5,13}, οπότε και δεν αναφέρονται συνεχώς. Άλλες πηγές αναφέρονται κανονικά.

Το συκώτι αποτελεί τον ιστό που χρησιμοποιείται περισσότερο για την τοξικολογική ανάλυση και ανίχνευση ρύπων όπως ο μόλυβδος στο σώμα των πουλιών. Στην εικόνα 26 παρουσιάζονται οι επιδράσεις του μολύβδου σε διάφορα είδη πουλιών όπως αυτές καταγράφηκαν έπειτα από τοξικολογική ανάλυση στο συκώτι των πουλιών.

Εικόνα 26

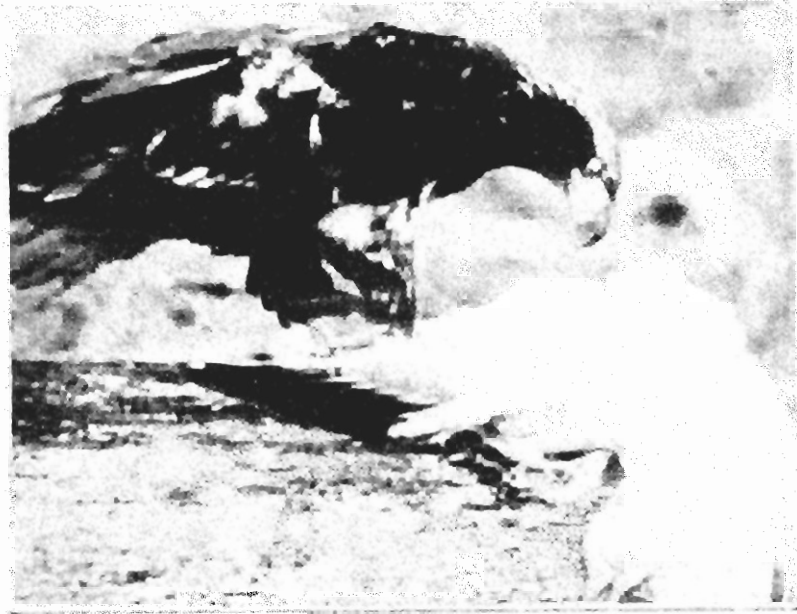


Με βάση την παγκόσμια βιβλιογραφία, που αφορά την δηλητηρίαση πουλιών από μόλυβδο, ως φυσιολογικές τιμές (background level) στο συκώτι των πουλιών θεωρούνται όσες δεν ξεπερνούν τα 2 ppm υγρού βάρους (6 με 8 ppm ξηρού). Για τα υδρόβια πουλιά υποκλινικές τιμές θεωρούνται αυτές μεταξύ των 2 και 6 ppm υγρού βάρους (περίπου 6,8 με 20, 4 ppm ξηρού), τοξικές αυτές των 6 με 15 ppm υγρού βάρους (περίπου 20,4 με 51 ppm ξηρού) και θανατηφόρες αυτές που ξεπερνούν τα 15 ppm υγρού βάρους (περίπου 51 ppm ξηρού). Για τα περιστεροειδή οι τιμές αυτές είναι αντίστοιχα 2 με 6 ppm υγρού βάρους (περίπου 6,8 με 20, 4 ppm ξηρού) οι υποκλινικές τιμές, πάνω από 6 ppm υγρού βάρους οι τοξικές συγκεντρώσεις ενώ τιμές πάνω από τα 20 ppm υγρού βάρους (περίπου 68 ppm επί του ξηρού βάρους) συγκεντρώσεις επιφέρουν το θάνατο. Για τα ορνιθώδη πτηνά ισχύει ότι και για τα υδρόβια ενώ για τα αρπακτικά (Εικόνα 27) οι τιμές αυτές είναι 2 και 4 ppm υγρού βάρους (περίπου 6,8 με 13, 6 ppm ξηρού) οι υποκλινικές τιμές, πάνω από 3 ppm υγρού βάρους οι τοξικές συγκεντρώσεις (περίπου 10,2 ppm ξηρού) και πάνω από 5 ppm υγρού βάρους (17 ppm επί του ξηρού βάρους) τιμές οδηγούν στο θάνατο.

Από τα είδη που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία (υπάρχει σχετικός πίνακας στο κεφάλαιο αποτελέσματα) όλα τα άτομα πλην δύο εμφάνισαν τιμές που θεωρούνται ως φυσιολογικές (κάτω από την τιμή υποβάθρου background

level των 2 ppm wet weight) . Εξαιρέση αποτελούν τα αρπακτικά *buteo buteo* (γερακίνα) και *otys scops* (γκιώνης). Στα μεν άτομα γερακίνας βρέθηκαν μέγιστες συγκεντρώσεις 16.09 ppm επί του ξηρού βάρους, ενώ στο γκιώνη 14.35 ppm επί του ξηρού βάρους μολύβδου. Οι συγκεντρώσεις αυτές, σύμφωνα με τα παραπάνω, προκαλούν σίγουρα τοξικές επιδράσεις στα είδη αυτά και βρίσκονται οριακά κοντά στα επίπεδα που επέρχεται θάνατος από δηλητηρίαση με μόλυβδο.

Εικόνα 27: Υδρόβιο πουλί που φέρει στο σώμα του μολύβδινα σκάγια, ως λεία για τα αρπακτικά



2. Υδράργυρος

Η ενότητα αυτή βασίζεται σε κάποιες παραπομπές^{3,5,15,26}, οπότε και δεν αναφέρονται συνεχώς. Άλλες πηγές αναφέρονται κανονικά.

Από την ανασκόπηση της βιβλιογραφίας προκύπτει ότι η τιμή υποβάθρου για ρύπανση από υδράργυρο είναι τα 0,8 ppm επί του ξηρού βάρους συγκέντρωση. Οι περισσότερες μελέτες έχουν διεξαχθεί ήταν σε εργαστηριακό επίπεδο και λίγα είναι τα συμπεράσματα που προκύπτουν από μελέτες πεδίου. Γενικά αναφέρεται ότι 68 με 102 ppm (Dry weight) στο συκώτι πουλιών μπορούν να προκληθούν πολλά τοξικά συμπτώματα έως και θάνατος, ενώ με υποκλινικά συμπτώματα έχουν συνδεθεί επίπεδα τιμών υδραργύρου της τάξης των 1 μέχρι 10 ppm. Λήψης τροφής, στο καθημερινό διαιτολόγιο των πουλιών, με περιεκτικότητα μικρότερη των 3 ppm (Dry weight) σε υδράργυρο έχει συνδεθεί, σε μελέτες πουλιών που τελούσαν υπό αιχμαλωσία, με μειωμένη αναπαραγωγική επιτυχία, μειωμένη παραγωγή και εκκόλαψη αυγών ενώ ποσότητες άνω των 10 ppm έχουν επιφέρει τοξικά συμπτώματα όπως αταξία, απώλεια βάρους μέχρι και θάνατο.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, από τα είδη που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία μόνο το *Ixobrychus minutus* φαίνεται να έχει υποστεί υψηλά επίπεδα ρύπανσης από υδράργυρο στον οργανισμό του με μέγιστη τιμή τα 90.17 ppm (Dry weight). Τα άλλα είδη φαίνεται να έχουν υποστεί ρύπανση που να συνδέεται με υποκλινικά συμπτώματα ή και να μην έχουν υποστεί καθόλου ρύπανση (τιμές κάτω από αυτές του υποβάθρου ρύπανσης).

3. Κάδμιο

Η ενότητα αυτή βασίζεται σε κάποιες παραπομπές^{3,5,26}, οπότε και δεν αναφέρονται συνεχώς. Άλλες πηγές αναφέρονται κανονικά.

Σύμφωνα με τον Scheuhammer, ενδεικτική για ρύπανση από κάδμιο(στο συκώτι) είναι τα 3 ppm (Dry weight). Πάντως σε μετρήσεις συγκέντρωσης καδμίου στο συκώτι διαφόρων πουλιών που δεν παρουσίασαν κανένα σημάδι τοξικότητας(υγιά πουλιά) βρέθηκαν τιμές που ποικίλουν ανάλογα με το είδος. Οι τιμές αυτές ήταν κάτω από 0,34 από ppm (Dry weight) οι ελάχιστες και μέχρι 108,8 οι μέγιστες (Walsh 1990). Οι μέγιστες τιμές παρατηρήθηκαν σε είδη αλμπατρός, οι ενδιάμεσες τιμές σε υδρόβια πουλιά και οι ελάχιστες σε περιστέρια.

Κάνοντας σύνδεση με τα παραπάνω καταλήγουμε στο ότι, από τα είδη που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία μόνο τα αρπακτικά *Buteo buteo* (γερακίνα) και *Otus scops* (γκιώνης) φαίνεται να έχουν υποστεί ρύπανση από κάδμιο, με μέγιστες τιμές στον οργανισμό τους, τα 5.29 και 3.73 ppm αντίστοιχα.

4. Ψευδάργυρος

Η ενότητα αυτή βασίζεται σε κάποιες παραπομπές^{3,21}, οπότε και δεν αναφέρονται συνεχώς. Άλλες πηγές αναφέρονται κανονικά.

Από την ανασκόπηση της βιβλιογραφίας δύσκολα εντοπίζουμε ενδεικτικές για ρύπανση από ψευδάργυρο τιμές, λόγω του απαραίτητου βιολογικού ρόλου του τελευταίου στους οργανισμούς, καθώς και της συνεργιστικής δράσης καδμίου, ψευδαργύρου και χαλκού.. Πάντως οι περισσότεροι μελετητές θεωρούν ως κάτω του επιπέδου ρύπανσης τιμές των 100 με 200 ppm dry weight. Ωστόσο έχουν αναφερθεί υπάρχουν περιπτώσεις όπου μικρότερες συγκεντρώσεις στο συκώτι υδρόβιων πουλιών επέφεραν συμπτώματα δηλητηρίασης, . Οι τιμές αυτές ήταν πάνω από 110 ppm για την χίνα του Καναδά (Hoffman, 1990), ενώ στην ίδια πηγή αναφέρεται ότι από πειράματα που διεξήχθησαν με υδρόβια πουλιά στο εργαστήριο αποδείχθηκε ότι συγκεντρώσεις πάνω από 1100 ppm μπορεί να επιφέρουν ακόμη και το θάνατο.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, από τα είδη που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, μόνο το είδος *Falco tinnunculus* φαίνεται να περιέχει επίπεδα ψευδαργύρου στον οργανισμό του που να θεωρούνται φυσιολογικά. Τα υπόλοιπα είδη φαίνεται να έχουν συγκεντρώσεις που σχετίζονται με τοξικά ή υποκλινικά συμπτώματα, ενώ για δύο είδη (*Otus scops* και *Icthyophaga minutus*) οι μέγιστες τιμές που ανιχνεύθηκαν θεωρούνται ιδιαίτερα υψηλές (2052,25 και 2245,1 ppm dry weight αντίστοιχα).

5. Χαλκός

Η ενότητα αυτή βασίζεται σε μία παραπομπή⁵ οπότε και δεν αναφέρεται συνεχώς.
Άλλες πηγές αναφέρονται κανονικά.

Από την ανασκόπηση της βιβλιογραφίας δεν βρέθηκαν ενδεικτικές για ρύπανση από χαλκό τιμές. Ο χαλκός αποτελεί ένα απαραίτητο συστατικό για τη σωστή βιολογική λειτουργία πολλών οργανισμών και η ικανότητα των διαφόρων ζωικών ειδών να ρυθμίζουν τις συγκεντρώσεις του στο σώμα τους, επηρεάζεται από τη συγκέντρωση άλλων μετάλλων όπως είναι ο ψευδάργυρος, ο σίδηρος, το κάδμιο.(Davis και Mertz, 1987) Πάντως συγκεντρώσεις σε συκώτι πουλιών μεταξύ 10, 2 και 102 ppm dry weight κρίνονται ως φυσιολογικές, ιδιαίτερα για υδρόβια είδη (Law, 1991).

Σύμφωνα με τα παραπάνω, από τα είδη που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, τα είδη *Otus scops* (μέγιστη τιμή 112,39 ppm dry weight), *Ardea purpurea* (μέγιστη τιμή 194,74 ppm dry weight), *Nycticorax nycticorax* (μέγιστη τιμή 140,87 ppm dry weight), *Ardea cinerea* (μέγιστη τιμή 121,8 ppm dry weight) και ιδιαίτερα το *Egretta garzetta* (μέγιστη τιμή 1024,13 ppm dry weight) πιθανώς να έχουν εκτεθεί σε ρύπανση από χαλκό.

6. Οργανοχλωριωμένες ενώσεις

Η ενότητα αυτή βασίζεται σε μία παραπομπή⁵ οπότε και δεν αναφέρεται συνεχώς.
Άλλες πηγές αναφέρονται κανονικά.

6.1 Ομάδα του DDT

Ο μεγαλύτερος όγκος βιβλιογραφίας που βρέθηκε αφορούσε ανίχνευση οργανοχλωριωμένων ρύπων σε λιπώδη ιστό, στα αυγά των πουλιών και κυρίως στον εγκέφαλο αφού έχει διαπιστωθεί ότι οι ιστοί αυτοί δίνουν αντιπροσωπευτικές για ρύπανση από τέτοιες ενώσεις ενδείξεις. Όσον αφορά το συκώτι όσον ενδεικτική τιμή ρύπανσης για τις ενώσεις που ανήκουν στην ομάδα του DDT αναφέρονται τα 10 ppm επί συγκεντρώσει υγρού βάρους(η τιμή αυτή αναφέρεται στο άθροισμα των ενώσεων αυτών στον οργανισμό τους). Θνησιμότητα έχει καταγραφεί πάντως σε πειραματικές μελέτες για διάφορα πουλιά σε μεγάλο εύρος τιμών (1 έως 254 ppm υγρού βάρους) για το DDT ενώ για το DDD οι τιμές αυτές κυμαίνονται από 30 έως 1640 ppm. Τέλος για το DDE οι αντίστοιχες τιμές είναι 2 με 104 ppm (Wuster, 1965).

Σε μελέτες πεδίου αντίστοιχα έχουν καταγραφεί θάνατοι αρπακτικών (αετών και γερακιών κυρίως) με μέση συγκέντρωση των ενώσεων αυτών στον οργανισμό τους να ξεπερνά τα 100 ppm συγκέντρωση υγρού βάρους του DDT και των μεταβολιτών του και ειδικότερα μία περίπτωση θανατωμένης γερακίνας με υπολείμματα DDT συκώτι της 34 ppm (Fuchs, 1967).

Σύμφωνα με τα παραπάνω, από τα είδη που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, δε φαίνεται να υπάρχουν ενδείξεις τοξικότητας από ενώσεις που ανήκουν στην ομάδα του DDT, για τα περισσότερα είδη τουλάχιστον. Εξάιρεση αποτελούν τα είδη *Strix aluco* (μέγιστες τιμές 18.872,9 ppb υγρού βάρους) και *Ardea purpurea* (μέγιστες τιμές 10.378,44 ppb υγρού βάρους). Εντύπωση πάντως προκαλεί το γεγονός ότι

ενώσεις της ομάδας του DDT ανιχνεύτηκαν σε μεγάλο αριθμό δειγμάτων, σε επίπεδα ικανά να προκαλέσουν υποτοξικά συμπτώματα. Αναφερόμαστε σε ενώσεις που ενώ έχουν καταργηθεί εδώ και χρόνια, πάραυτα, εξαιτίας της λιποφιλίας τους, εμφανίζουν αυξημένη έμμονη και παραμονή στο περιβάλλον.

6.2 Dieldrin, κυκλοδιένια και υπόλοιπες οργανοχλωριωμένες ενώσεις

Όσον αφορά τις τιμές υποβάθρου, 5 ppm των ενώσεων των κυκλοδιενίων (αθροιστικά, στο σύνολό τους) θεωρούνται ενδεικτικές για ρύπανση πληθυσμού πουλιών. Πάντως τιμές κάτω το 1 ppm υγρού βάρους στο συκώτι θεωρούνται υποκλινικές για υδρόβια είδη (Nebeker, 1992) και αρπακτικά (Newton 1988 ppm). Θάνατοι έχουν καταγράψει σε συγκεντρώσεις 15 έως 48 ppm υγρού βάρους για είδη χήνας (*Anser branchyrynchus*, Stanley και Bunyan 1979), 7,8 με 31,2 ppm για τη γερακίνα (*Buteo buteo*, Fuchs, 1967), 4 έως 53,9 ppm για τον Πετρίτη (*Falco peregrinus*, Bogan και Mitchell, 1973), 6 με 30 ppm για το *Falco tinnunculus*, (Newton, 1992) 5 με 21 ppm για το Ξεφτέρι (*Accipiter nisus*, Jones, 1978), 6 με 44 ppm για την κουκουβάγια Τυτώ (*Tyto alba*, (Newton, 1991) και 15 με 24 ppm υγρού βάρους για είδη περιστερών (Turtle, 1963).

Σύμφωνα με τα παραπάνω, από τα είδη που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, δε φαίνεται να υπάρχουν ενδείξεις τοξικότητας, από ενώσεις που ανήκουν στην ομάδα αυτή. Τα ίδια συμπεράσματα ισχύουν και για τις υπόλοιπες οργανοχλωριωμένες ενώσεις που προσδιορίστηκαν πλην των PCBs.

6.3 PCBs

Οι τιμές υποβάθρου των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων στο σύνολο τους (αθροιστικά στον οργανισμό δηλαδή) προσδιορίζονται, από την ανασκόπηση της βιβλιογραφίας, στα 10 ppm wet weight. Θνησιμότητα έχει αναφερθεί σε διάφορα είδη πουλιών, κυρίως σε πειραματικές μελέτες. Τα υπολείμματα στο συκώτι πουλιών που σκόπιμα είχαν εκτεθεί σε υψηλά ποσοστά PCBs προσδιορίζεται σε άνω των 250 ppm υγρού βάρους συγκέντρωση.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, από τα είδη που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, δε φαίνεται να υπάρχουν ενδείξεις τοξικότητας από ενώσεις που ανήκουν στην ομάδα αυτή. Όλες οι τιμές ήταν κάτω από τα επίπεδα ρύπανσης με μόνο το είδος *Circaetus gallicus* να πλησιάζει τα επίπεδα αυτά (συνολικό PCB κοντά στα 7 ppm wet weight). Εντύπωση πάντως προκαλεί το γεγονός ότι ανιχνεύτηκαν σε μεγάλο αριθμό δειγμάτων τη στιγμή που έχει σταματήσει η παραγωγή τους από το 1978. Έχουν καταφέρει προφανώς να κυκλώνονται, με τους μηχανισμούς που περιγράψαμε σε προηγούμενο κεφάλαιο και στο περιβάλλον της χώρας μας.

ΣΤ. Συμπεράσματα

Μια πρώτη εκτίμηση των επιπέδων οδηγεί στα κατωτέρω συμπεράσματα:

α. Πρόκληση δηλητηρίασης

Δεν φαίνεται να υπάρχει διαφοροποίηση των συγκεντρώσεων ανάλογα με την αιτία εισαγωγής / κατάσταση του ατόμου από το οποίο προήλθαν τα δείγματα. Αυτό υποδεικνύει ότι οι συγκεντρώσεις τοξικών ουσιών είναι όμοιες στα άτομα που έδειχναν συμπτώματα δηλητηρίασης και αυτά που έφτασαν στο ΕΚΠΑΖ λόγω τραυματισμού ή άλλων αιτίων. Επομένως, δεν φαίνονται να προέκυψαν δηλητηριάσεις από τα στοιχεία/ενώσεις που εξετάστηκαν. Αυτό ωστόσο δεν σημαίνει ότι τα φερόμενα ως δηλητηριασμένα πουλιά (ή και άλλα) δεν μπορεί να είχαν δηλητηριαστεί: είναι όχι μόνο δυνατό αλλά και πιθανό το ενδεχόμενο να έπασχαν όντως από δηλητηρίαση αλλά από άλλες τοξικές ουσίες οι οποίες δεν εξετάστηκαν. Επίσης η ένδειξη αυτή δεν σημαίνει αυτομάτως και ότι δεν υπήρχε οποιαδήποτε άλλη επίδραση των τοξικών ουσιών η οποία επιδρούσε στα πουλιά πριν το θάνατό τους. Αντιθέτως σε κάποιες περιπτώσεις είναι πιθανό ότι αν και η δηλητηρίαση μπορεί να μην τα οδήγησε στο θάνατο, εμμέσως προκάλεσε το θάνατό τους, π.χ. εξασθενώντας τα ή αυξάνοντας την πιθανότητα βλάβης από άλλη αιτία όπως πυροβολισμό ή ατύχημα.

Πίνακας 10. Μέσος όρος συγκεντρώσεων στο συκώτι ανά κατηγορία κατάστασης ή αιτίου εισαγωγής. Για τις οργανικές ενώσεις οι τιμές αφορούν $\mu\text{g}/\text{kg}$ υγρού βάρους και δίνονται με ακρίβεια ακέραιου αριθμού, για τα μέταλλα mg/kg ξηρού βάρους και δίνονται με ακρίβεια ενός δεκαδικού.

	Διάφορα Αίτια	Δηλητηριασμένα	Μηχανική βλάβη /τραυματισμένα
Κάδμιο (Cd)	0.4	0.3	0.7
Χαλκός (Cu)	66.5	37.5	31.8
Μόλυβδος (Pb)	0.6	1.0	1.3
Ψευδάργυρος (Zn)	314.3	408.6	308.6
Υδράργυρος (Hg)	1.7	1.1	3.7
PCB-28	49	30	20
PCB-52	4	1	3
PCB-101	2	6	4
PCB-118	185	37	333
PCB-138	44	7	41
PCB-153	27	25	30
PCB-180	39	82	29
4,4-DDT	13	12	23

4,4-DDD	15	8	22
4,4 DDE	2355	3151	1582
methoxychlor	2	0	1
α -BHC	12	3	5
β -BHC	23	1	9
γ -BHC (lindane)	3	1	78
δ -BHC	10	3	3
aldrin	17	2	4
dieldrin	4	4	3
endrin	18	12	17
endrin ketone	0	0	1
endrin aldehyde	0	0	0
heptachlor	29	28	55
heptachlor epoxide	5	1	10
γ -chlordane	0	0	0
endosulfan I	2	5	2
endosulfan II	3	1	2
endosulfan sulfate	3	1	1

β. Πρόσληψη τοξικών ουσιών

Στις περισσότερες περιπτώσεις δεν φαίνεται κάποια διαφοροποίηση ως προς τον τύπο της τροφής. Εντοπίζονται τρεις εξαιρέσεις, και οι τρεις αναμενόμενες:

- (i) Ο Μόλυβδος, που κυρίως εμφανίζεται όταν πουλιά καταναλώνουν σκάγια, είτε πρωτογενώς (π.χ. πάπιες) είτε δευτερογενώς από την τροφή που περιέχει σκάγια (αρπακτικά που τρέφονται με νεκρά ή τραυματισμένα από πυροβολισμούς θηράματα), έχει περίπου διπλάσιες έως τετραπλάσιες τιμές στα είδη που τρέφονται με χερσαία τροφή σε σχέση με τα αυτά που τρέφονται με υδρόβια.
- (ii) Ο Υδράργυρος εμφανίζει την αντίθετη συμπεριφορά, με τάση για υψηλότερες τιμές στα είδη που τρέφονται με υδρόβια τροφή σε σχέση με αυτά που τρέφονται με χερσαία.
- (iii) Οι οργανοχλωριωμένες ενώσεις ποικίλουν, με σημαντικότερο παράγοντα το συγκεκριμένο είδος τροφής κάθε είδους σε συνδυασμό με τον πιθανό τόπο όπου εκτέθηκε στις τοξικές αυτές ενώσεις.

Πίνακας 11. Μέσος όρος συγκεντρώσεων στο συκώτι ως προς τον τύπο τροφής. Για τις οργανικές ενώσεις οι τιμές αφορούν µg/kg υγρού βάρους και δίνονται με ακρίβεια ακέραιου αριθμού, για τα μέταλλα mg/kg ξηρού βάρους και δίνονται με ακρίβεια ενός δεκαδικού.

	Υδρ Ασπ	Υδρ Σπ	Χερ Ασπ	Χερ Σπ	Άλλα
Κάδμιο (Cd)	0.7	0.3	0.8	0.6	0.4
Χαλκός (Cu)	45.0	108.5	28.6	22.8	23.8
Μόλυβδος (Pb)	0.5	0.6	2.3	1.1	0.7
Ψευδάργυρος (Zn)	528.1	365.6	383.0	227.4	646.0
Υδράργυρος (Hg)	11.4	4.5	0.8	1.1	0.1
PCB-28	128	22	19	8	0
PCB-52	8	4	1	2	1
PCB-101	8	4	1	3	1
PCB-118	172	446	138	269	27
PCB-138	72	14	52	37	3
PCB-153	92	21	20	16	4
PCB-180	46	22	68	27	8
4,4-DDT	28	23	16	16	6
4,4-DDD	26	10	25	18	4
4,4 DDE	1730	1270	724	2976	115
methoxychlor	0	4	2	0	0
α-BHC	3	5	19	5	0
β-BHC	65	6	5	3	1
γ-BHC (lindane)	7	2	228	8	0
δ-BHC	24	4	0	2	2
aldrin	37	4	1	4	0
dieldrin	7	3	2	4	1
endrin	17	32	0	17	12
endrin ketone	0	2	0	0	0
endrin aldehyde	0	0	0	0	0
heptachlor	99	74	16	19	148
heptachlor epoxide	13	7	6	7	2
γ-chlordane	0	1	0	0	0
endosulfan I	4	1	0	3	1
endosulfan II	2	9	0	0	1
endosulfan sulfate	6	2	0	1	0

Επεξήγηση στηλών:

Υδρ Ασπ	Υδρόβια ασπόνδυλα (έντομα, καρκινοειδή, μαλάκια, ολιγόχαιτοι)
Υδρ Σπ	Υδρόβια σπονδυλωτά (ψάρια, αμφίβια)
Χερ Ασπ	Χερσαία ασπόνδυλα (έντομα και άλλα αρθρόποδα, μαλάκια, ολιγόχαιτοι)
Χερ Σπ	Χερσαία σπονδυλωτά (ερπετά, πουλιά, θηλαστικά)
Άλλα	Παμφάγα ή ποικιλία τροφών

γ. Συσχέτιση με μετακινήσεις

Ως προς τον τύπο μετακινήσεων που εκτελούν τα πουλιά δεν φαίνεται να υπάρχει κάποια συστηματική διαφορά. Μεταξύ των ειδών που εξετάστηκαν υπάρχουν μερικά που παραμένουν μονίμως στην Ελλάδα (μη-μεταναστευτικά), άλλα που έρχονται για να διαχειμάσουν, άλλα που έρχονται από την Αφρική για να αναπαραχθούν, άλλα περαστικά και τέλος ορισμένα που εκτελούν μικτές μετακινήσεις.

Πίνακας 12. Μέσος όρος συγκεντρώσεων στο συκώτι ως προς τον τύπο μεταναστευτικών κινήσεων. Για τις οργανικές ενώσεις οι τιμές αφορούν µg/kg υγρού βάρους και δίνονται με ακρίβεια ακέραιου αριθμού, για τα μέταλλα mg/kg ξηρού βάρους και δίνονται με ακρίβεια ενός δεκαδικού.

	Μη-μεταναστευτικά	Μεταναστευτικά
Κάδμιο (Cd)	0.5	0.6
Χαλκός (Cu)	46.3	33.3
Μόλυβδος (Pb)	0.8	1.7
Ψευδάργυρος (Zn)	319.9	310.5
Υδράργυρος (Hg)	3.8	0.8
PCB-28	41	8
PCB-52	4	2
PCB-101	4	3
PCB-118	346	83
PCB-138	46	26
PCB-153	37	10
PCB-180	34	40
4,4-DDT	25	5
4,4-DDD	21	12
4,4 DDE	1640	2624
methoxychlor	1	1
α-BHC	10	2
β-BHC	17	4
γ-BHC (lindane)	5	134

δ -BHC	7	1
aldrin	11	2
dieldrin	3	4
endrin	20	10
endrin ketone	1	0
endrin aldehyde	0	0
heptachlor	54	25
heptachlor epoxide	7	9
γ -chlordane	0	0
endosulfan I	3	1
endosulfan II	3	0
endosulfan sulfate	2	1

Παράρτημα

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Προσδιορισμός και αξιολόγηση επιπέδων τοξικών μετάλλων και ενώσεων σε άγρια πουλιά στην Ελλάδα

Πρωτόκολλο δειγματοληψίας

A. ΕΠΙΛΟΓΗ ΑΤΟΜΩΝ ΓΙΑ ΛΗΨΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Αριθμός πουλιών από τα οποία να συλλεχθούν δείγματα: τουλάχιστον 150 άτομα (έως 200;)

Κατάσταση: νεκρά (μόνο φτερά από ζωντανά αν ο αριθμός των νεκρών είναι μικρός)

Η σχεδιαζόμενη ανάλυση, ανάλογα με τα διαθέσιμα δείγματα, θα γίνει τουλάχιστον σε:

- 35 άτομα *Buteo buteo* με αιτία εισαγωγής ΠΥΡΟΒΟΛΗΜΕΝΟ ή ΕΞΑΝΤΛΗΜΕΝΟ
- 35 άτομα από ψαροφάγα είδη (Ardeiformes, Pelecaniformes, ?*Podiceps*) με αιτία εισαγωγής ΠΥΡΟΒΟΛΗΜΕΝΟ ή ΕΞΑΝΤΛΗΜΕΝΟ
- 30 άτομα από άλλα είδη ή αιτίες εισαγωγής, με προτεραιότητα στα:
 1. απειλούμενα
 2. με αιτία εισαγωγής ΔΗΛΗΤΗΡΙΑΣΜΕΝΟ
 3. Άλλα είδη επιρρεπή σε τοξικές ουσίες λόγω ικανότητας συγκέντρωσης (κορυφή τροφ. αλυσίδας) ή επιλεκτικής πρόσληψης (δηλ. τρέφονται συχνά με τραυματισμένα/ δηλητηριασμένα/νεκρά) (*Circus aeruginosus*, γύπες, άλλα πτωματοφάγα)
 4. Είδη γεωργικής γης (σποροφάγα, αρπακτικά, ...)

Η κεντρική ιδέα είναι:

α. Να εξεταστεί η κατάσταση σε πουλιά που είναι τυχαία (;) δείγματα του πληθυσμού, ως προς τοξικές επιδράσεις. Γι' αυτό επιλέγονται τα πυροβολημένα ή εξαντλημένα, παρότι οι αιτίες αυτές δεν είναι σε καμμία περίπτωση εντελώς ανεξάρτητες από π.χ. υποθανάτιες δόσεις κάποιας τοξικής ουσίας. Αυτό σε ένα είδος κοινού αρπακτικού (*Buteo*), στο οποίο μπορούμε να συγκρίνουμε και διαφορές μεταξύ των δύο φύλων ή γεωγραφικής προέλευσης και σε μια σχετικά ομοιογενή ομάδα (όλα τα ψαροφάγα που προτείνονται τρέφονται με ψάρια - και αμφίβια - γλυκού νερού, πιθανώς σε μεγάλο βαθμό τα ίδια είδη).

- Προκύπτουν (ελπίζουμε!): μέσες τιμές και διακυμάνσεις για όλο τον πληθυσμό, εκτίμηση ποσοστού ατόμων στον πληθυσμό με ανησυχητικά επίπεδα.

β. Να εντοπιστούν οι συχνότερες μορφές τοξικών ουσιών σε πουλιά στην Ελλάδα. Σε αυτό αποσκοπεί η ανάλυση επιλεκτικά και σε άτομα φερόμενα ως δηλητηριασμένα κατά την εισαγωγή τους.

- Προκύπτει: κατάλογος με ενώσεις/στοιχεία που πρέπει να μας ανησυχήσουν.

Ο προσδιορισμός των μετάλλων θα γίνει σε **συκώτι** και **νεφρά**, ενώ των οργανικών σε **λίπος** και **συκώτι** νεκρών πουλιών. Παράλληλα με τους άλλους ιστούς, θα ληφθεί δείγμα από **φτερά** από το στήθος για πιθανή ανάλυση μετάλλων στο μέλλον (συσχέτισή τους με τις τιμές σε εσωτερικά όργανα).

Επιπλέον, θα εξεταστεί το **στομάχι** και ο πρόλοβος (όταν περιέχει τροφή) για δύο λόγους. Πρώτον, για τη συσχέτιση επιπέδων Μολύβδου με πιθανή κατανάλωση "σκαγιών", δεύτερον, για να συμπληρωθούν ή (με πολύ τύχη) τεκμηριωθούν οι περιπτώσεις πιθανής οξείας δηλητηρίασης με το είδος τροφής που είχε καταναλωθεί.

B. ΠΡΙΝ ΑΠΟ ΤΗ ΛΗΨΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ/ΝΕΚΡΟΨΙΑ

Η λήψη των δειγμάτων ιστών, τόσο για τον προσδιορισμό μετάλλων όσο και για τον προσδιορισμό οργανικών, πρέπει να γίνει αμέσως ή το αργότερο λίγες ώρες μετά το θάνατο του πουλιού. Είναι επίσης σημαντικό να υπάρχει μια μέτρηση βάρους για πιθανή αναγωγή των μετρήσεων στους ιστούς στο σύνολο του βάρους του σώματος. Η μέτρηση είναι καλό να γίνει πριν τη νεκροψία/δειγματοληψία ή κάποια άλλη στιγμή (βλ. κατωτέρω).

Διατηρείται αρχείο στο ΕΚΠΑΖ όπου καταγράφονται οι κωδικοί (αριθμοί εισαγωγής) και όλα τα στοιχεία που αφορούν τα άτομα από τα οποία παίρνονται δείγματα. Κάθε άτομο αναγνωρίζεται από τον αριθμό εισαγωγής του στο Κέντρο. Για κάθε άτομο συμπληρώνεται:

- α. Το δελτίο με ατομικά στοιχεία του κάθε πουλιού
- β. Οι 6 ετικέτες, μία για κάθε αντίστοιχο δείγμα (βλ. επισυναπτόμενα)

Γ. ΛΗΨΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Γενικές παρατηρήσεις

Επειδή τα δείγματα είναι πολύ εύκολο να επιμολυνθούν, πρέπει να λαμβάνονται αυστηρά οι απαραίτητες προφυλάξεις ώστε να αποφευχθεί ο κίνδυνος αλλοίωσης. Συγκεκριμένα :

- ο συνολικός χειρισμός των δειγμάτων γίνεται με χέρια καλυμένα με χειρουργικά γάντια
- η τομή του πουλιού γίνεται πάνω σε πάγκο στρωμένο με πλαστικό κάλυμα μιας χρήσης (τραπεζομάντηλο).
- χρησιμοποιούνται πάντα τα κατάλληλα εργαλεία για τη λήψη και χειρισμό των δειγμάτων, π.χ. ανοξείδωτο χειρουργικό νυστέρι χωρίς χημική διάβρωση, λαβίδα από ανοξείδωτο ατσάλι ή επικαλυμμένη με teflon.
- δείγματα που προορίζονται για προσδιορισμό μετάλλων δεν πρέπει να έρχονται σε επαφή με μεταλλικά αντικείμενα εκτός των προηγούμενων εργαλείων (επειδή είναι απαραίτητο), και αποθηκεύονται σε πλαστικές σακούλες.

- δείγματα που προορίζονται για προσδιορισμό οργανικών δεν πρέπει να έρχονται σε επαφή με πλαστικά αντικείμενα, και αποθηκεύονται πρώτα σε περιτύλιγμα από αλουμινόχαρτο και μετά σε πλαστικές σακούλες.
- όταν χρειάζεται ζύγιση των δειγμάτων φτερών ή ιστών για να διαπιστωθεί αν το δείγμα είναι αρκετό, να γίνεται μέσα το υλικό αποθήκευσής του, δηλ. πλαστική σακούλα αν προορίζεται για προσδιορισμό μετάλλων ή αλουμινόχαρτο αν προορίζεται για προσδιορισμό οργανικών.

Κατά τη δειγματοληψία, αμέσως μόλις τοποθετηθούν τα δείγματα στο κατάλληλο περίβλημα σημαίνονται με ετικέτα που φέρει όλα τα απαραίτητα στοιχεία για την αναγνώριση τους. Η ετικέτα τοποθετείται είτε ανάμεσα στις δύο σακούλες, είτε μέσα στη σακούλα που περιέχει το περιτυλιγμένο σε αλουμινόχαρτο δείγμα. Δηλ. και στις δύο περιπτώσεις, έτσι ώστε να μην έρχεται σε επαφή με το δείγμα.

A. Φτερά

Αφαιρούνται με το χέρι φτερά από τα πλαϊνά μέρη του στήθους, συνολικού βάρους περίπου 1 g, και τοποθετούνται σε πλαστική σακούλα. Στην περίπτωση αυτή η ετικέτα τοποθετείται μέσα στη σακούλα.

B. Εσωτερικοί ιστοί

α. Από το πουλί αφαιρείται το συκώτι και χωρίζεται στα δύο. Το ένα τμήμα τοποθετείται σε διπλή πλαστική σακούλα για τον προσδιορισμό μετάλλων, ενώ το άλλο τμήμα τυλίγεται σε αλουμινόχαρτο και στη συνέχεια τοποθετείται σε πλαστική σακούλα, για τον προσδιορισμό των οργανικών. Τα δείγματα σημαίνονται με ετικέτα.

β. Αφαιρούνται από τον κοιλιακό χώρο αποθέσεις λίπους*, συνολικού βάρους τουλάχιστον 5 g. Είναι επιθυμητό οι αποθέσεις λίπους να αφαιρούνται με τη μεμβράνη που τις περιβάλλει. Το λίπος τυλίγεται σε αλουμινόχαρτο και στη συνέχεια τοποθετείται σε πλαστική σακούλα, για τον προσδιορισμό των οργανικών. Το δείγμα σημαίνεται με ετικέτα.

*αν αυτό δεν επαρκεί, εναλλακτικά 5 gr (1 κουταλάκι) από υποδόριο λίπος.
Σημειώστε αναλόγως

γ. Μετά την αφαίρεση των ιστών και την εκδορά της πλάτης, αποχωρίζεται το τμήμα της σπονδυλικής στήλης και λεκάνης πάνω στο οποίο βρίσκονται τα νεφρά, και τοποθετείται σε διπλή πλαστική σακούλα. Η απομάκρυνση των νεφρών από το τμήμα του σκελετού θα γίνει στη συνέχεια στο εργαστήριο, πριν από την ανάλυση του δείγματος. Το δείγμα σημαίνεται με ετικέτα.

δ. Το στομάχι (αδενώδης και κυρίως στόμαχος μαζί) αποχωρίζεται από τον οισοφάγο και το έντερο και τοποθετείται σε πλαστική σακούλα (για προσπάθεια ανεύρεσης σκαγιών) (μονή σακούλα αρκεί, δεν είναι απαραίτητη διπλή). Αν ο πρόλοβος περιέχει τροφή, μπαίνει κι αυτός μαζί στη σακούλα. Το δείγμα σημαίνεται με ετικέτα.

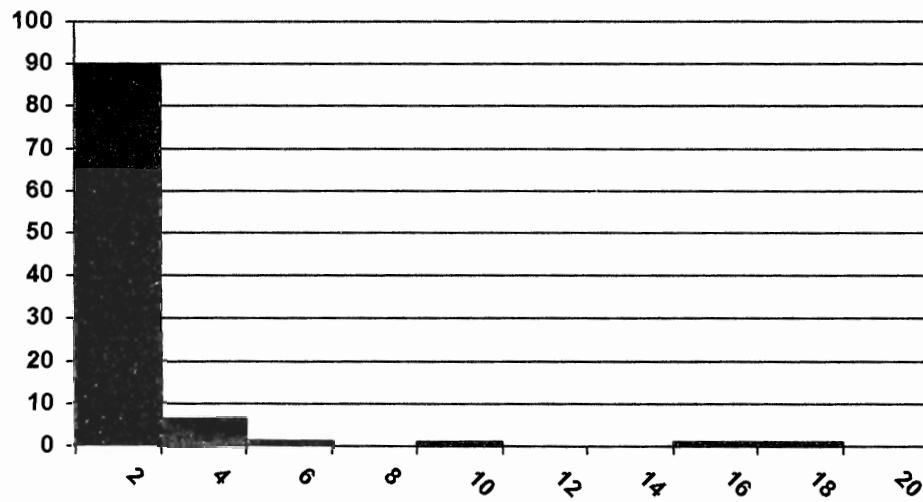
Αμέσως μετά την λήψη, τα δείγματα των εσωτερικών ιστών καταψύχονται σε καταψύκτη και παραμένουν μέχρι τη μεταφορά τους.

Δ. ΑΠΟΣΤΟΛΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

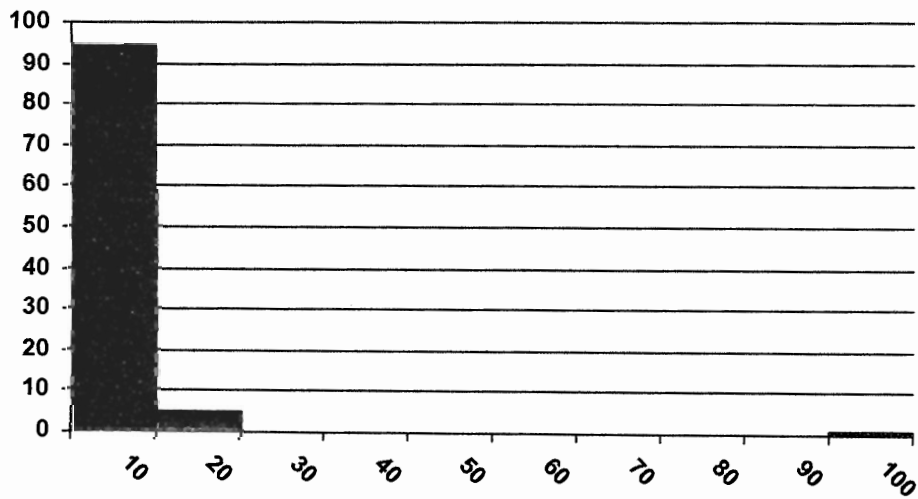
Όταν συγκεντρωθεί ικανός αριθμός δειγμάτων (από περίπου 15 - 20 άτομα) τοποθετούνται σε φορητά ψυγεία με ανάλογο αριθμό παγοκυστών και μεταφέρονται στο αντίστοιχο εργαστήριο που θα παραγματοποιήσει τις αναλύσεις ως εξής:

Ψυγείο 1 : Δείγματα για προσδιορισμό μετάλλων: συκώτι (σε πλαστική σακούλα), τμήμα λεκάνης με νεφρό, φτερά, στομάχι.

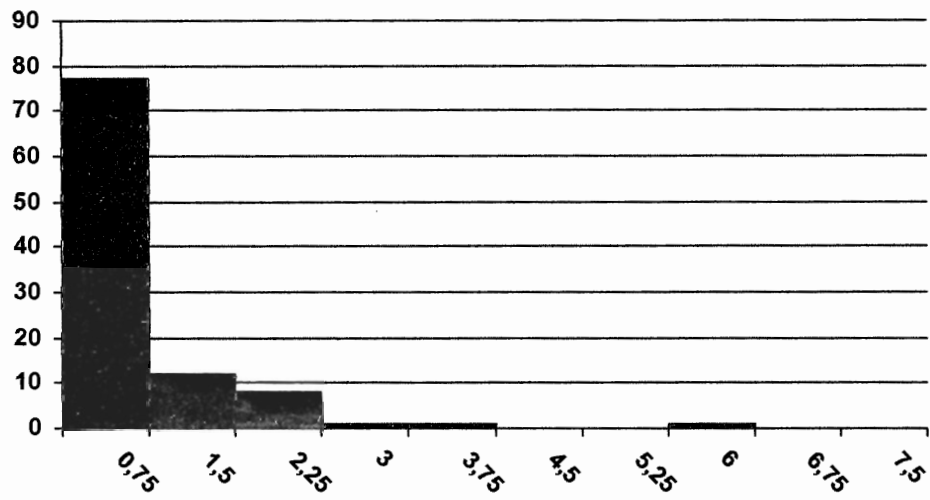
Παράρτημα 2: Κατανομή συχνοτήτων όλων των δειγμάτων



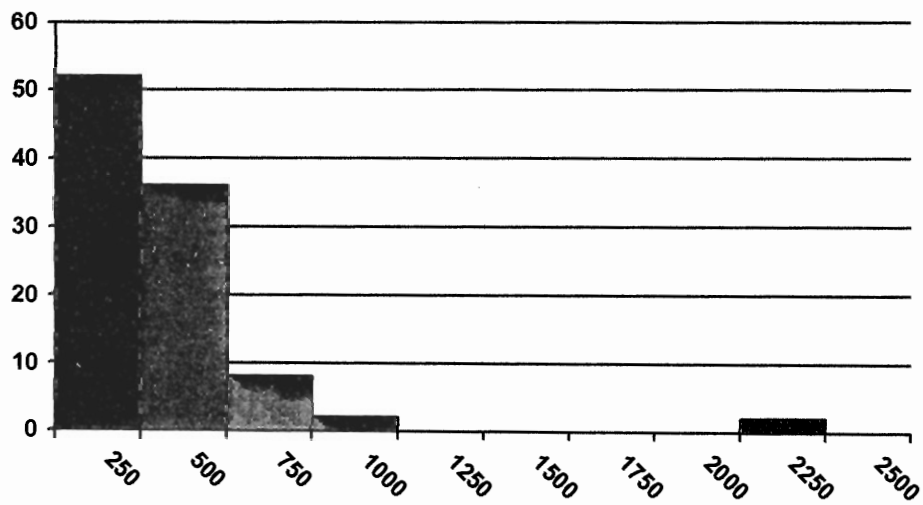
Κατανομή συχνοτήτων μολύβδου (σε ppm dry weight)



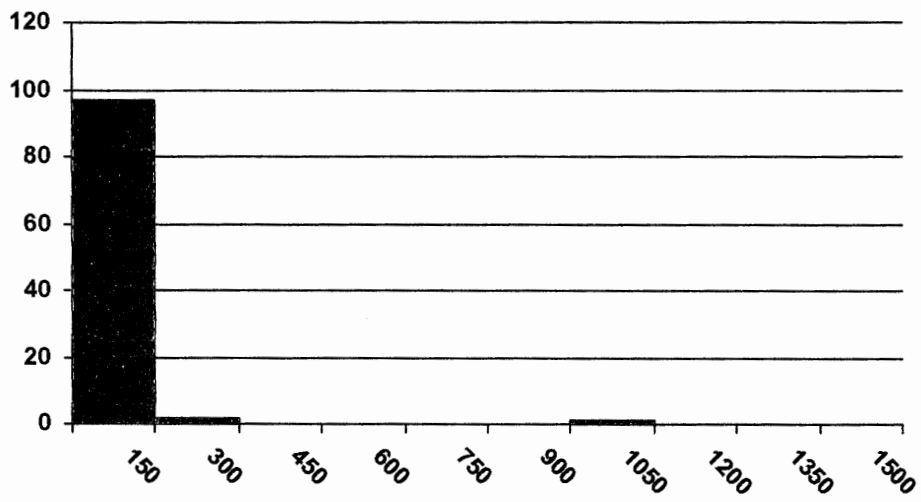
Κατανομή συχνοτήτων Υδραργύρου (σε ppm dry weight)



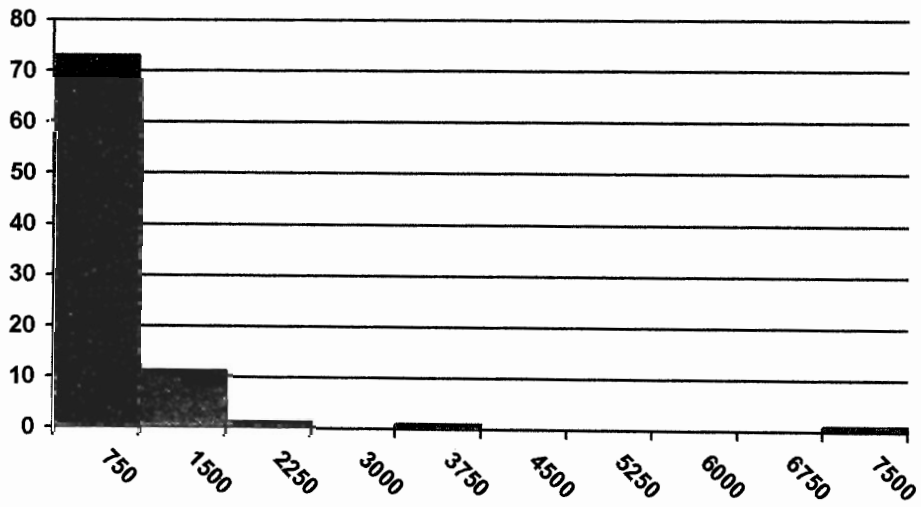
Κατανομή συχνοτήτων Καδμίου (σε ppm dry weight)



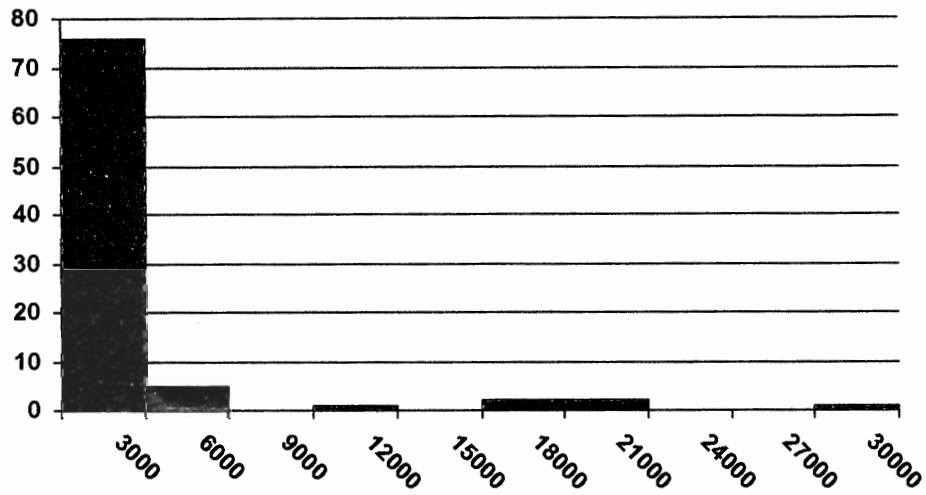
Κατανομή συχνοτήτων Ψευδαργύρου (σε ppm dry weight)



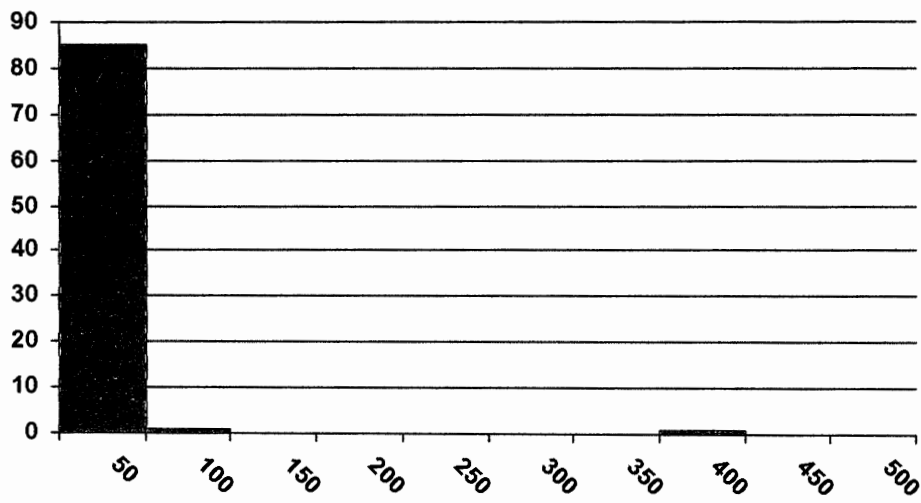
Κατανομή συχνοτήτων Χαλκού (σε ppm dry weight)



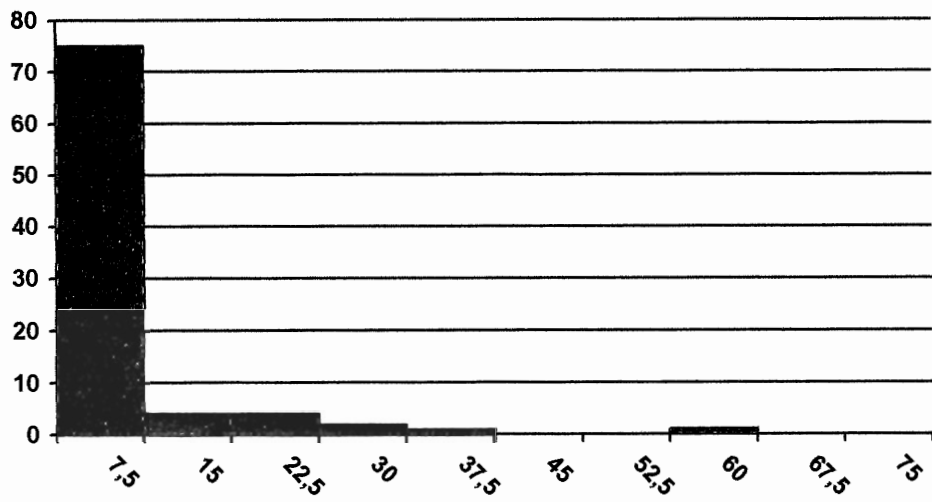
Κατανομή συχνοτήτων συνολικού PCB σε ppb wet weight



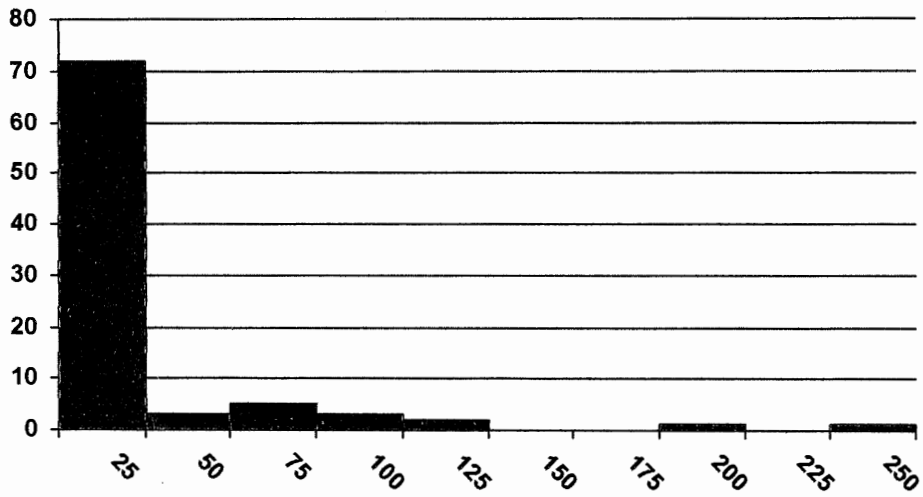
Κατανομή συχνοτήτων συνολικού DDT σε ppb wet weight



Κατανομή συχνοτήτων aldrin σε ppb wet weight



Κατανομή συχνοτήτων dieldrin σε ppb wet weight



Κατανομή συχνοτήτων endrin σε ppb wet weight

Παραπομπές

1. Ακριώτης Γ., 2001, Οικοτοξικολογία : Σημειώσεις, Μυτιλήνη
2. Μαχαίρα Κ., 2004, Τοξικολογικός Έλεγχος Φυτοπροστατευτικών Προϊόντων: Σημειώσεις, Αθήνα
3. Φακριάδης Γ., 2003, Κατανομή 5 μετάλλων σε ιστούς αρπακτικών πουλιών :Πτυχιακή Εργασία , Μυτιλήνη
4. Hoffman D.J., Rattner B.A., Burton G.A., Cairns J.J.,1995, Handbook of ecotoxicology, Lewis Publications, Boca Raton
5. Beyer W.N., Heinz G.H., Redmon-Norwood A.W., 1996, Environmental Contaminants in Wildlife: Interpreting tissue Concentrations , Lewis Publications, SETAC
6. Merian E., 1991, Metals and their compounds in the environment, VCH, Weinheim
7. <http://www.audubon.org/bird/wb.html>
8. <http://www.euronuclear.org/info/environment.htm>
9. http://www.ec.gc.ca/science/sandejan02/article1_e.html
10. <http://www.biology.eku.edu/RITCHISO/birddigestion.html>
11. <http://www.avianweb.com/diseases.htm#anatomy>
12. <http://www.cockatiels.org/articles/Diseases/metals.html>
13. http://www.nwhc.usgs.gov/pub_metadata/field_manual/chapter_43.pdf
14. <http://www.mass.gov/dep/files/mercury/hgch2.htm>
15. http://www.nwhc.usgs.gov/pub_metadata/field_manual/chapter_45.pdf
16. http://www.geo.auth.gr/106/1_elements/mercury.htm
17. <http://wildlife1.usask.ca/english/tox-8.htm>
18. www.birdsnways.com/wisdom/ww14eiii.htm
19. Louis Sileo, W. Nelson Beyer and Rafael Mateo, 2004 Pancreatitis in wild zinc-poisoned waterfowl, *Avian Pathology* 32(6),655 _ 660
20. www.vetfarm.com.au/manage/documents/Metal%20Poisoning%20in%20Birds.pdf
21. Hogstad Olav, 1996 Accumulation of cadmium, cooper and zinc in the liver of some passerine species wintering in Central Norway, in *The Science of Total Environment* 183(1996), 187-194
22. <http://www.multiscope.com/hotspot/metals.htm>
23. http://www.nwhc.usgs.gov/pub_metadata/field_manual/chapter_40.pdf
24. http://www.nwhc.usgs.gov/pub_metadata/field_manual/chapter_41.pdf
25. Claire L.Wienburg, Richard F.Shore 2004 Factors influencing liver PCB concentrations in sparrowhawks (*Accipiter nisus*), kestrels (*Falco tinnunculus*) and herons (*Ardea cinerea*) in Britain, in *Environmental Pollution* 132 (2004)41 50
26. Scheuhammer A.M., 1987, The chronic toxicity of aluminium, cadmium, mercury and lead in birds: A review, in *Environmental Pollution*, 46, 263-295