



Δ18

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

**ΤΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ
ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ
ΤΗΣ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
& ΤΗΣ ΕΥΡΥΤΕΡΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ:
ΟΙ ΑΠΟΨΕΙΣ ΤΟΥ Α.Π.Θ.**

**Πρακτικά 2^{ου} Συνεδρίου
Συμβουλίου Περιβάλλοντος Α.Π.Θ.**



Θεσσαλονίκη
1 - 4 Ιουνίου 2006

Παρακολούθηση της ρύπανσης του Θερμαϊκού κόλπου με οργανοχλωριωμένα παρασιτοκτόνα, πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs) και πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs)

A. Καμαριανός, Ε. Καραμανλής και Ι. Δόσης

Εργαστήριο Οικολογίας και Προστασίας Περιβάλλοντος
Κτηνιατρική Σχολή
Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Περίληψη

Η εργασία αφορά αποτελέσματα της παρακολούθησης της ρύπανσης του Θερμαϊκού κόλπου με οργανοχλωριωμένα παρασιτοκτόνα, πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs) και πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs) από το 1991 έως το 2004. Για το σκοπό αυτό διενεργούνται δειγματοληψίες νερού, ιζημάτων και μυδιών από έξι αντιπροσωπευτικούς σταθμούς του κόλπου. Για την απομόνωση, την ταυτοποίηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των ουσιών χρησιμοποιήθηκαν αεριοχρωματογραφικές τεχνικές. Από τα αποτελέσματα των αναλύσεων διαπιστώθηκε η παρουσία των οργανοχλωριωμένων παρασιτοκτόνων: BHC-α, HCB, BHC-β, Lindane, BHC-δ, Heptachlor, Heptachlor epoxide, Dieldrin, Endrin, Aldrin, DDT (και οι μεταβολίτες DDE και DDD), PCBs και των PAHs. Οι συγκεντρώσεις των παραπάνω ουσιών που ανιχνεύθηκαν βρέθηκαν χαμηλές και στα πλαίσια της συνήθους ρύπανσης και δεν αποτελούν κίνδυνο για τους υδρόβιους οργανισμούς και τη Δημόσια υγεία, παρά το γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις των PCBs παρουσιάζουν αυξητικές τάσεις, ιδιαίτερα ορισμένες περιόδους.

Λέξεις κλειδιά: Οργανοχλωριωμένα παρασιτοκτόνα, πολυχλωριωμένα διφαινύλια, πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες, Θερμαϊκός κόλπος.

Εισαγωγή

Τα οργανοχλωριωμένα παρασιτοκτόνα (OCs), τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs) και οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) είναι κατηγορίες τοξικών και καρκινογόνων ουσιών που έχουν μελετηθεί σε σημαντικό βαθμό τις τελευταίες δεκαετίες και συνεχίζουν να συγκεντρώνουν το ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας. Τα υδάτινα οικοσυστήματα αποτελούν σημαντικούς αποδέκτες των ουσιών αυτών. Η κλειστή λεκάνη του Θερμαϊκού κόλπου δέχεται μεγάλες ποσότητες αστικών, βιομηχανικών, αγροτικών αποβλήτων, αλλά και τα ανεπεξέργαστα ή μερικώς επεξεργασμένα βιομηχανικά απόβλητα της Θεσσαλονίκης. Το Εργαστήριο Οικολογίας και Προστασίας Περιβάλλοντος της Κτηνιατρικής Σχολής του Α.Π.Θ. με μια σειρά ερευνητικών εργασιών έχει καταδείξει το πρόβλημά της ρύπανσης του Θερμαϊκού κόλπου, αλλά και γενικότε-

ρα του Β. Αιγαίου με τις ουσίες αυτές (Kamarianos, 1981; Kilikidis et al., 1981; Iosifidou et al., 1982; Κιλικίδης και συν., 1984; Κιλικίδης και συν., 1993; Kilikidis et al., 1994; Καμαριανός και Κιλικίδης, 1997; Καμαριανός και συν., 2002). Έτσι, στα πλαίσια της παρακολούθησης των επιπέδων ρύπανσης στα νερά, στα ιζήματα και στα μύδια (*Mytilus Galloprovincialis*) του Θερμαϊκού κόλπου, συγκεντρώθηκαν παλαιότερα δημοσιευμένα αλλά και πρόσφατα αδημοσίευτα στοιχεία του Εργαστηρίου μιας τα οποία και παραθέτονται στην εργασία αυτή.

Μεθοδολογία

Τα επίπεδα της ρύπανσης του Θερμαϊκού κόλπου καταγράφηκαν σε έξι σταθμούς δειγματοληψίας και αφορούσαν οργανοχλωριωμένα παρασιτοκτόνα (OCs), πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs) και πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs). Ο πρώτος σταθμός (S1) τοποθετήθηκε στην είσοδο του λιμένα της Θεσσαλονίκης, ο δεύτερος (S2) στην περιοχή της Χαλάστρας, ο τρίτος (S3) κοντά στις εκβολές των ποταμών Αξιού και Αλιάκμονα, ο τέταρτος (S4) στην περιοχή της Αγ. Τριάδας – Ν.Επιβατών, ο πέμπτος (S5) στην περιοχή των ακτών της Ν.Μηχανιώνας και ο έκτος (S6) στην είσοδο και ανοιχτά του Θερμαϊκού κόλπου, ο οποίος αποτέλεσε και τον σταθμό αναφοράς. Οι δειγματοληψίες ήταν εποχιακές και αφορούσαν νερά, ιζήματα και μύδια (*Mytilus galloprovincialis*). Οι τεχνικές που εφαρμόστηκαν για την απομόνωση των OCs, των PCBs και των PAHs ήταν αυτές των APHA (1989), Κιλικίδης και συν. (1993), USEPA (1984), Καμαριανός (1981) και Iosifidou et al. (1982). Η απομόνωση των ουσιών από τα δείγματα περιελάμβανε την τεχνική της εκχύλισης στερεάς φάσης (solid phase extraction) με χρήση στηλών Florisil ή C18. Η ταυτοποίηση και ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με αέριο-χρωματογραφία.

Αποτελέσματα και συζήτηση

Στην Εικόνα 1 δίνονται συγκεντρωτικά οι μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις για όλο τον Θερμαϊκό κόλπο για την κάθε κατηγορία ουσιών χωριστά: HEPT (Heptachlor και Heptachlor epoxide), ΣDDT (op-DDT, pp-DDT και οι μεταβολίτες τους op-DDE, pp-DDE, op-DDD και pp-DDD), ΣDRINs (Aldrin, Dieldrin και Endrin), BHCs (BHC-α, -β, -δ και Lindane), HCB, ΣPCBs (PCB-28, 52, 101, 138, 153, 180) και PAHs, σε δείγματα νερού, ιζήματος και μυδιών (διαγράμματα Α, Β και Γ αντίστοιχα). Από τα αποτελέσματα που αφορούν τα οργανοχλωριωμένα παρασιτοκτόνα στα νερά και στα ιζήματα, υψηλότερες συγκεντρώσεις παρουσιάζουν τα BHCs και ακολουθούν τα ΣDDT και το HCB. Αντίθετα, στα μύδια υψηλότερες τιμές παρουσιάζονται αρχικά στα ΣDDT. Η διαφορά είναι πιθανό να οφείλεται στο διαφορετικό βαθμό βιοσυσσώρευσης των ουσιών, λαμβάνοντας υπόψη το υψηλό ποσοστό λίπους που έχουν τα μύδια. Η απότομη αύξηση των επιπέδων των ΣDDTs στα ιζήματα το 2004 χρήζει περαιτέρω παρακολούθησης στα επόμενα χρόνια για να διαπιστωθούν τα αίτια που οδήγησαν σε αυτή την δραστική αύξηση.

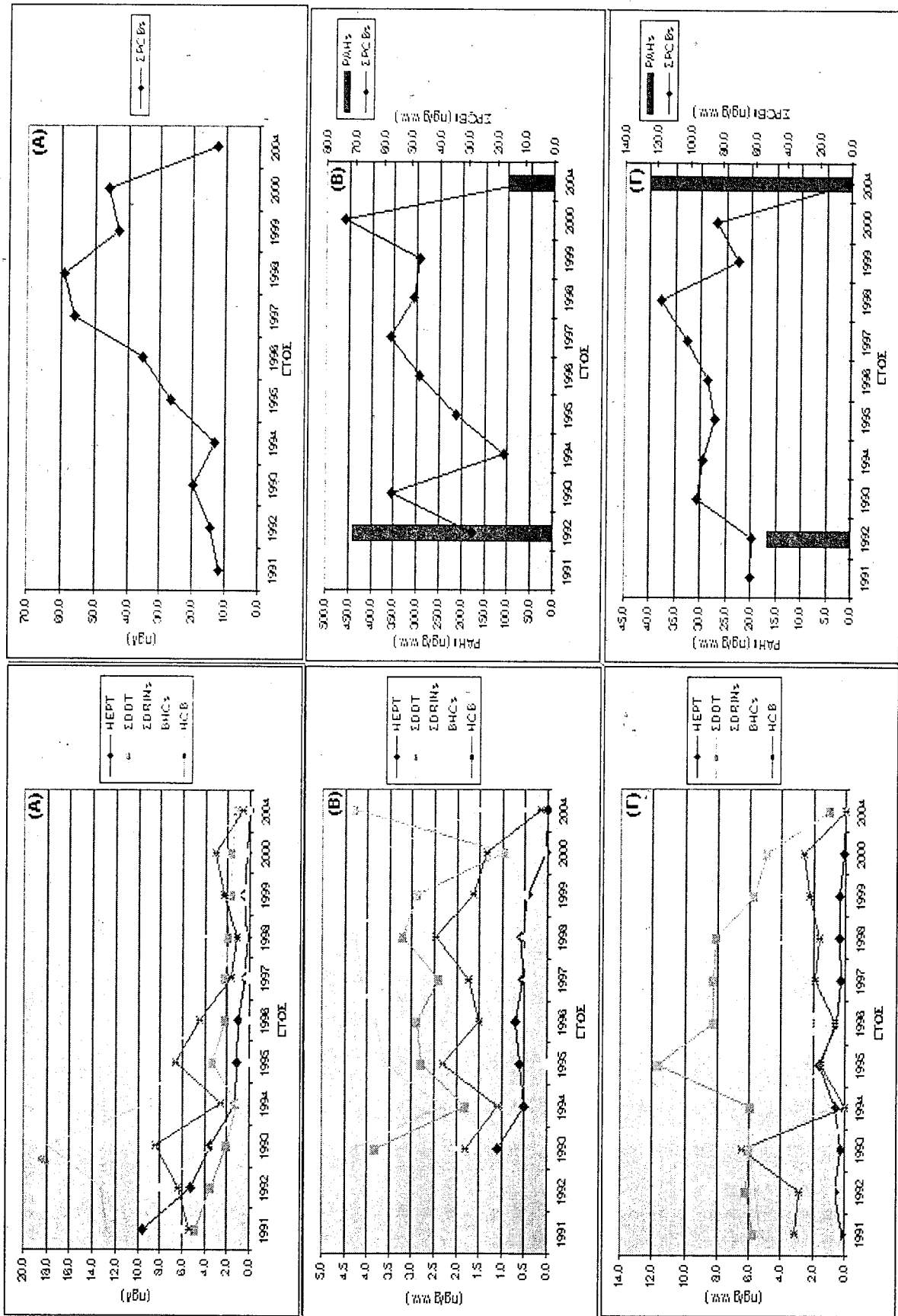
Οι τιμές των PAHs, που παρουσιάζονται για τα ιζήματα το 2004 είναι περίπου 4 φορές χαμηλότερα σε σχέση με αυτές που καταγράφηκαν το 1992, γεγονός που επιβε-

βαιώνει τη μείωση της ρύπανσης του κόλπου του Θερμαϊκού. Οι συγκεντρώσεις στα μύδια κινούνται σε παρόμοια επίπεδα, ελαφρώς αυξημένες από το 1992 στο 2004. Πρέπει να σημειωθεί ότι σε σύγκριση με τιμές συνολικών PAHs από παλαιότερη μελέτη μυδιών του Θερμαϊκού (Iosifidou et al., 1982), υπήρξε σημαντική πτώση των επιπέδων των PAHs.

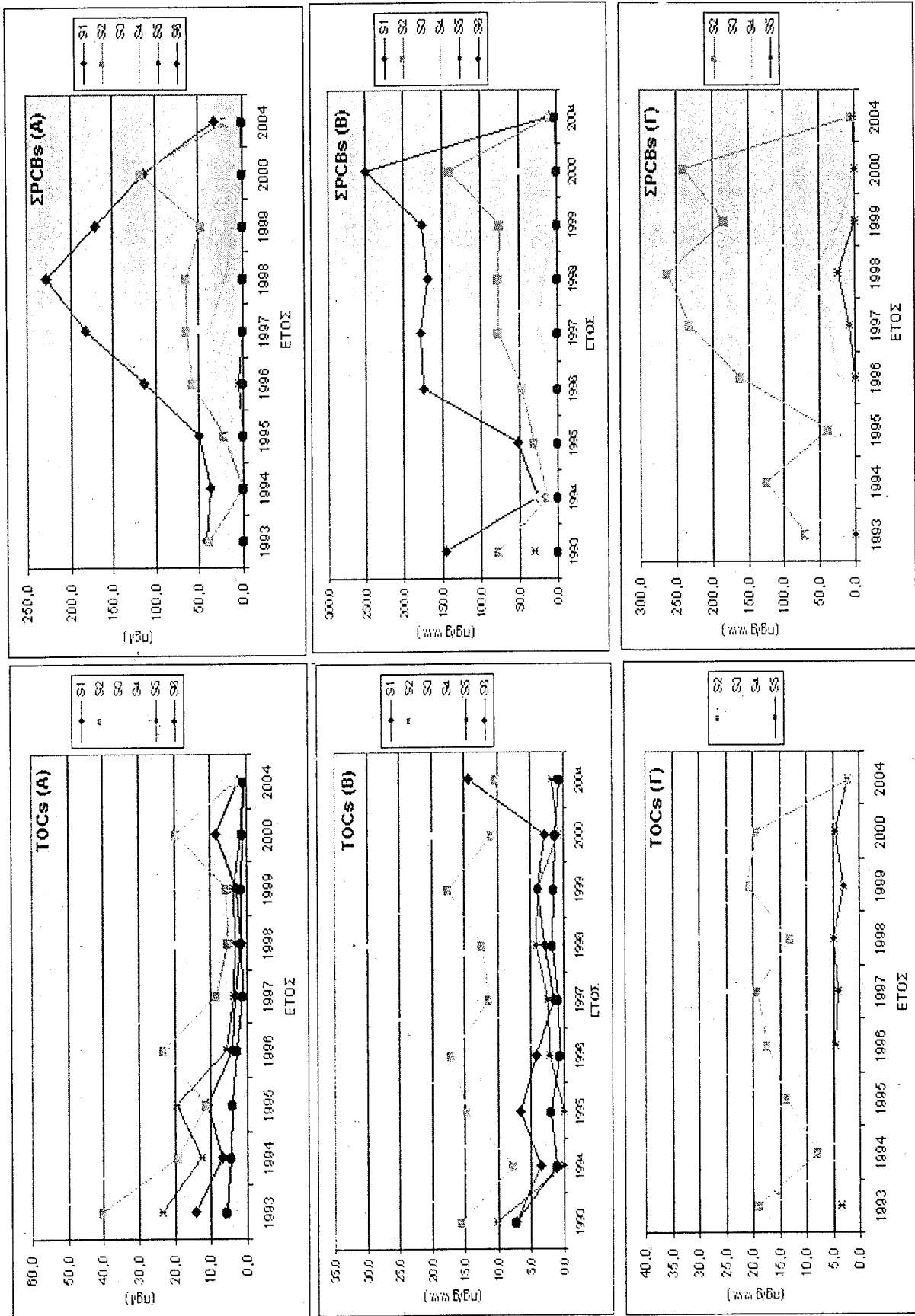
Οι συγκεντρώσεις των ΣPCBs δείχνουν μια τάση αύξησης των επιπέδων τους μέχρι το 1998 και για τα τρία είδη δειγμάτων με απότομη πτώση των τιμών το 2004. Παρόλα αυτά θα πρέπει να εξακολουθήσει η παρακολούθηση των επιπέδων των ΣPCBs, για να επιβεβαιωθεί ότι η ρύπανση του Θερμαϊκού κόλπου βρίσκεται πράγματι σε αποδρομή.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της παρούσης μελέτης με στοιχεία προγενέστερων ερευνητικών εργασιών (Kilikidis et al., 1981; Κιλικίδης και συν., 1984) διαπιστώνεται ότι οι τιμές των OCs και των PCBs για τα νερά και τα ιζήματα βρίσκονται σε παραπλήσια επίπεδα, τουλάχιστον για τα έτη έως το 1996. Συγκρίνοντας τα επίπεδα στα μύδια παρατηρείται ελαφρά μείωση στα OCs και δραστική μείωση στις συγκεντρώσεις των PCBs. Η μεγάλη αυτή μείωση θα πρέπει να αποδοθεί στον περιορισμό της χρήσης των ουσιών τα τελευταία χρόνια.

Στην Εικόνα 2 δίνονται οι μέσες ετήσιες τιμές των συνολικών OCs και PCBs για κάθε σταθμό δειγματοληψίας στον Θερμαϊκό κόλπο ξεχωριστά και αφορούν τα ίδια δείγματα νερού, ιζήματος και μυδιών (διαγράμματα Α, Β και Γ αντίστοιχα). Υψηλότερες συγκεντρώσεις για το σύνολο των οργανοχλωριωμένων παρασιτοκτόνων (TOCs) (Α, Β και Γ) σημειώνονται στο σημείο S3 και ακολουθεί το σημείο S2, τα οποία είναι το σημείο εκβολών από τα ποτάμια του Αξιού και του Αλιάκμονα και η περιοχή της Χαλάστρας αντίστοιχα. Επιβεβαιώνεται με τον τρόπο αυτό η ρύπανση του Θερμαϊκού κόλπου με οργανοχλωριωμένα παρασιτοκτόνα από τα φερτά υλικά των απορροών των ποταμών στην περιοχή λόγω των αγροτικών δραστηριοτήτων. Αντίθετα, στο σημείο S1, που αντιστοιχεί στην είσοδο του λιμένα της Θεσσαλονίκης, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις παρουσιάζονται στο σύνολο των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (ΣPCBs), σε νερά και ιζήματα, γεγονός που υποδηλώνει την επίδραση των δραστηριοτήτων του λιμένα και των βιομηχανιών της περιοχής. Αναφορικά με τις συγκεντρώσεις των PCBs και σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία κρίνεται ότι η ρύπανση του Θερμαϊκού είναι ελαφρά έως μέτρια, λαμβάνοντας υπόψη τις συγκεντρώσεις για μετρίως ρυπασμένους κόλπους που δίνονται από διάφορους συγγραφείς μεταξύ 30 και 100 ng/g w.w. και μεταξύ 100 και 2200 ng/g w.w. για έντονα ρυπασμένους (Sericano et al., 1990; Kannan et al., 1991; Ravoni et al., 1991). Σύμφωνα με τις οδηγίες της US Environmental Protection Agency (2002) για τα επιφανειακά νερά, οι συγκεντρώσεις των PCBs θα πρέπει να είναι χαμηλότερες από 14 ng/l. Οι τιμές για τον Θερμαϊκό κόλπο παρουσιάζουν κάποιες διακυμάνσεις γύρω από το όριο αυτό κατά τα έτη 1991-1994, ενώ στη συνέχεια από το 1995-2000 καταγράφονται τιμές αρκετά υψηλότερες. Τέλος, το 2004 οι τιμές επανέρχονται κάτω από το όριο των 14ng/l. Οι μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις για PCBs σε εδώδιμα ψάρια και οστρακοειδή από την US Food and Drug Administration (2001) κυμαίνονται στα 2000ng/g wet weight. Κανένα από τα αποτελέσματα των μυδιών της παρούσης μελέτης, δεν υπερβαίνει το όριο αυτό. Από το 1999 η οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης 1999/788/EC έχει θέσει το όριο των PCBs σε κρέας, αυγά, πουλερικά και παρόμοια προϊόντα στα 200ng/g λίπους. Το ποσοστό λίπους των μυδιών που μελετήθηκαν από τον Θερμαϊκό κόλπο κυμαινόταν στο 2,5%. Σύμφωνα με αυτό, όλα τα αποτελέσμα-



Εικόνα 1. Μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις οργανοχλωριωμένων παρασιτακτόνων (OCs), πολυχλωριωμένων διφαινυλιών (ΣPCBs) και PAHs στον Θερμαϊκό κόλπο. (Α): Νερά, (Β): Ιζήματα, (Γ): Μύδια



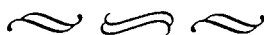
Εικόνα 2. Μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις των συνολικών οργανοχλωριωμένων παρασπυκτόνων (TOCs) και πολυχλωριωμένων διαφινυλίων (ΣPCBs) ανά στάθμιο δειγματοληψίας στον Θερμαϊκό κόλπο. (Α): Νερά, (Β): Ιζήματα, (Γ): Μύδια

τα που αφορούν τα μύδια υπερβαίνουν κατά πολύ το όριο της οδηγίας αυτής. Το όριο όμως αυτό δεν περιλαμβάνει τα ψάρια και τα οστρακοειδή, για τα οποία δεν έχουν θεσπιστεί ακόμη κάποια όρια από την Ευρωπαϊκή Κοινότητα. Όσον αφορά τα οργανοχλωριωμένα παρασιτοκτόνα στα μύδια σύμφωνα με τις οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης 93/57/EC; 97/41/EC; 99/65/EC; 99/71/EC για κατανάλωση προϊόντων από τον άνθρωπο, και ανάλογα με την κατηγορία περιεκτικότητας σε λίπος (2,5% για τα μύδια του Θερμαϊκού κόλπου), τα όρια έχουν ως εξής: ΣDRINs: <6ng/g w.w., ΣDDTs: <50ng/g w.w., HCB: <10ng/g w.w., BHCs: <10ng/g w.w., HEPT: <4ng/g w.w. Σε όλες τις περιπτώσεις οι τιμές που παρουσιάζονται είναι χαμηλότερες από τα όρια αυτά. Τα αποτελέσματα αυτά αποδίδονται κατά κύριο λόγο στην απαγόρευση παραγωγής και χρήσης των ουσιών αυτών και όλα τα στοιχεία καταδεικνύουν πως ο Θερμαϊκός κόλπος βρίσκεται σε αποδρομή με τάσεις συνεχούς μείωσης των συγκεντρώσεων. Περαιτέρω παρακολούθηση των επιπέδων συγκεντρώσεων απαιτείται για την επιβεβαίωση της συνέχισης της αποδρομής, ενώ σε αντίθετη περίπτωση βασικός στόχος θα είναι ο εντοπισμός των πηγών ρύπανσης και η λήψη των απαραίτητων μέτρων για την αποτροπή της ρύπανσης των ευαίσθητων παράκτιων οικοσυστημάτων και την προστασία της δημόσιας υγείας.

Βιβλιογραφία

- APHA (1989). Standard methods for the examination of water and wastewater, APHA, Washington DC
- Iosifidou HG, Kilikidis SD, Kamarianos AP (1982). Analysis for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from the Thermaikos gulf, Greece. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 28:535-541
- Kamarianos A. (1981). Concentrations of Polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked foods. PhD Thesis. Aristotelian University. Thessaloniki, Greece
- Καμαριανός Α και Κιλικίδης Σ. (1997). Παρακολούθηση της ρύπανσης του Θερμαϊκού κόλπου με οργανοχλωριωμένα παρασιτοκτόνα και πολυχλωριωμένα διαφαινύλια (PCBs), (1991-1996), 5^ο Συνέδριο Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας, Μόλυβος Λέσβου 1-4 Σεπτεμβρίου 1997, Πρακτικά σελ. 326-333
- Καμαριανός Α, Καραμανλής Ξ, Γαλούπη Ε. (2002). Ρύπανση ακτών της Β. Ελλάδος από οργανοχλωριωμένα παρασιτοκτόνα και πολυχλωριωμένα διαφαινύλια (PCBs), 1^ο Περιβαλλοντικό Συνέδριο Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη 1-4 Μαρτίου 2002, Πρακτικά σελ. 116-121
- Kannan N, Tanabe S, Okamoto T, Tatsukawa R, Phillips DJH. (1989). Polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments in Hong-Kong: A congener-specific approach to the study of coplanar PCBs in aquatic ecosystems. Environ. Pollut. 62:223-235
- Kilikidis SD, Psomas IE, Kamarianos AP, Panetsos AG. (1981). Monitoring of DDT, PCBs and other organochlorine compounds in marine organisms from the North Aegean Sea. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 26:496-501
- Κιλικίδης ΣΔ, Ψωμάς ΙΕ, Καμαριανός ΑΠ, Πανέτσος ΑΓ. (1984). Ρύπανση του Θερμαϊκού Κόλπου με χλωριωμένους υδρογονάνθρακες, Γεωτεχνικά, 2:65-70
- Κιλικίδης ΣΔ, Καμαριανός ΑΠ, Καραμανλής Ξ, Γιαννάκου Ο. (1993). Συγκεντρώσεις χλωριωμένων παρασιτοκτόνων και πολυχλωριωμένων διαφαινυλίων (PCBs) στα απόβλητα της πόλεως της Θεσσαλονίκης και του αποδέκτη Θερμαϊκού στην περιοχή του ανατολικού αντλιοστασίου Χαλάστρας, 8^ο Σεμινάριο για την προστασία του περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη, 23-25 Νοεμβρίου 1993, Πρακτικά σελ. 169-181

- Kiikidis SD, Kamarianos AP, Karamanlis X, Giannakou U. (1994). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in the effluents of an urban waste treatment plant and the water, sediments and mussels of the receiver Thermaikos gulf (N.Greece). *Fresenius Envir Bull* 3:293-299
- Pavoni B, Seriso A, Raccanelli S. (1991). Quantification of PCBs in environmental samples: Comparison of results obtained with different analytical instruments (GC-ECD, GC-MS) and standards. *Intern J Environ Anal Chem.* 44 :11-20
- Sericano JL, Atlas EL, Wade TL, Brooks JM. (1990). NOAA's status and trends watch program: chlorinated pesticides and PCBs in oysters (*Crassostrea virginica*) and sediments from the gulf of Mexico, 1986-1987. *Marine Environ Research* 29:161-203
- U.S. Environmental Protection Agency (1984). Method 608, Organochlorine pesticides and PCBs. 40 CFR Part 136, 43321. *Federal Register* 49, 209
- U.S. Environmental Protection Agency (2002). National Recommended Water Quality Criteria: EPA-822-R-02-047. Available from: <http://www.epa.gov/ost/pc/revcom.pdf>
- U.S. Food and Drug Administration (2001). Fish and fisheries products hazards and controls guidance. Chapter 9, Environmental Chemical Contaminants and Pesticides. Available from: <http://www.cfsan.fda.gov/~comm/haccp4i.html>



Monitoring of pollution of Thermaikos gulf by organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls (PCBs) and polyaromatic hydrocarbons (PAHs).

A. Kamarianos, X. Karamanlis and I. Dosis

Lab.of Ecology and Protection of the Environment
School of Veterinary Medicine
Aristotle University of Thessaloniki

Summary

This paper concerns results from a pollution study of Thermaikos gulf by organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls (PCBs) and polyaromatic hydrocarbons (PAHs) from 1991 to 2004. For this purpose seasonal sampling of water, sediment and mussels were scheduled, from 6 sampling stations of the gulf area. For the separation, qualitative and quantitative determination of the above substances, gas chromatographic techniques were used. From the analyses results the presence of organochlorine pesticides: BHC- α , HCB, BHC- β , Lindane, BHC- δ , Heptachlor, Heptachlor epoxide, Dieldrin, Endrin, Aldrin, DDT (and the metabolites DDE and DDD), PCBs as well as PAHs was ascertained. The concentrations of the detected substances were at low levels and from the point of view of common pollution they pose no immediate threat to aquatic organisms and public health, despite the fact that PCB concentrations are rising, especially during certain periods.

Key words: Organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls, polyaromatic hydrocarbons, Thermaikos gulf.