

PËRCAKTIMI I PËRQENDRIMEVE TË PESTICIDEVE KLOR-ORGANIKE DHE POLIKLORBIFENILEVE NË MOSTRA PESHKU NGA JUGU I SHQIPËRISË

Aurel NURO

Universiteti i Tiranës, Fakulteti i Shkencave të Natyrës, Departamenti i Kimisë.
nuroaurel@yahoo.co.uk

Elda MARKU

Universiteti i Tiranës, Fakulteti i Shkencave të Natyrës, Departamenti i Kimisë

Bilal SHKURTAJ

Universiteti i Vlorës "Ismail Qemali", Fakulteti i Edukimit, Departamenti i Shkencave Natyrore

Përmbledhje

Të dhënat e raportuara në këtë studim kanë të bëjnë me përcaktimin e përqendrimeve dhe shpërndarjes të ndotësve klor-organikë në peshq të marrë në stacione të ndryshme në Jug të Shqipërisë. Mostrat u morën nga 22 lloje peshqish, nga të cilat 14 nga Gjiri i Vlorës, 8 nga Deti Jon (Dhërmi), 3 nga Laguna e Orikumit dhe 5 lloje nga Laguna e Nartës. Disa specie ishin të njëjta për të gjithë stacionet. Mostrat e peshqve u morën në Gusht-Shtator 2012.

Për analizën e mostrave të peshqve u përdor një metodë analitike ku u kombinua ekstraktimi me ultratinguj me procedurën e pastrimit me silicagel me 45% acid sulfurik dhe Florisil me 5% ujë. Komponentet e kloruara organike të dedektuara ishin HCHs (izomerët a-, b-, γ-dhe d-HCH) dhe DDT dhe metabolitët e saj (o, p-DDE, p, p-DDE, p, p-DDD, p, p-DDT), heptaklorbenzeni (HCB), heptaklori, heptaklor epoxidi, metoksiklori dhe mireksi. Analiza e PCB-ve është bazuar në përcaktimin e shtatë markuesve PCB (IUPAC Nr. 28, 52, 101, 118, 138, 153 dhe 180). Komponentet klor-organike u përcaktuan duke përdorur gaz kromatograf të pajisur me dedektor me kapje elektronesh. Këto komponime janë përcaktuar në indet e muskujve dhe të gjitha rezultatet janë shprehur në një bazë të peshës të njomë të indit të analizuar. Në mostrat e peshkut, pesticidet klor-organike të dedektuar më shpesh për të gjitha mostrat e ishin metabolitët e pesticideve klor-organike (Heptachlorepoxidi dhe p, p-DDE) e ndjekur nga b-HCH. PCB kishin shpërndarje të ndryshme në stacione të ndryshme. Përqendrimet më të larta ishin të dukshme për pjesën volatile të tyre. Përqendrimet e pesticideve klor-organike dhe PCB në mostrat e peshkut të studiuara ishin në përqendrime të krahasueshme me nivelet e raportuara për mostrat e peshqve të Detit Mesdhe.

Fjalë kyç: Pesticide klor-organike, PCB, Gaz kromatografi, *Mostra* peshku

1. Hyrje

Republika e Shqipërisë gjendet në Evropën Juglindore, në pjesën perëndimore të Gadishullit Ballkanik. Ajo laget nga dy detet Adriatik dhe Jon. Mjedisi detar dhe bregdetar përbën burimet e vlerave të larta ekonomike dhe ekologjike për vendin. Ndotja e ujërave detare nga metalet e rënda dhe POP (Persistent Organic Pollutants), është pasojë e depozitimeve nga lumenjtë e ndryshëm që derdhen në det jo vetëm në vendin tonë por dhe nga vendet e tjera. Mbishfrytëzimi i faunës ujore dhe degradimi i zonave bregdetare janë të tjera probleme të dukshme në zonat bregdetare.

Llojet më të zakonshme të peshqve që gjenden në Detin Adriatik janë: *Engraulis encrasicolus* (Linnaeus, 1758), *Lithognathus mormyrus* (Linnaeus, 1758), *Solea vulgaris* (Quensel, 1806), *Mullus barbatus* (Linnaeus, 1758), *Mugil cephalus* (Linnaeus, 1758), *Trachurus trachurus* (Linnaeus, 1758), *Belone belone gracilis* (Laës, 1839), *Dicentrarchus labrax* (Linnaeus, 1758), *Lichia amia* (Linnaeus, 1758), *Sardina pilchardus sardina* (Günther, 1868), *Merluccius merluccius* (Linnaeus, 1758), *Oncorhynchus mykiss* (Ealbaum, 1792), *Sphyraena sphyraena* (Linnaeus, 1758), *Scomber japonicus* (Houttuyn, 1780), *Boops boops* (Linnaeus, 1758), etj.

Pesticidet janë komponime që konsiderohen si një e keqe e pashmangshme. Përdorimi i tyre është mjaft efikas në prodhimet bujqësore, por gjithashtu ato sjellin mjaft probleme sepse janë mjaft të qëndrueshme dhe shkaktojnë demtime në ekuilibrat mjedisore duke përfshirë dhe hallka të ndryshme të zinxhirit ushqimor (Di Muccio, 1996; Gray, 2002). Shumica e tyre janë prokancerogjene. Në Shqipëri pesticidet klororganike që janë përdorur më shpesh janë DDT, Lindani, heptaklorbenzeni (HCB), etj. Përdorimi i tyre në vendin tonë u ndalua pas viteve 90' megjithatë si kudo ndikimi i tyre do të ndihet dhe për dekada me radhë. Kjo është e lidhur kryesisht me qëndrueshmërinë e tyre, kalimin e tyre në ujërat sipërfaqësore dhe nëntokësorë, sedimentimi, biokoncentrimi i tyre në biotë, etj. Të gjithë këta faktorë ndikojnë në praninë e këtyre komponimeve në mjaft ekosisteme dhe kryesisht

ato detare. Shpëlarjet e tokave nga shirat, derdhjet pa kriter të mbetjeve industriale dhe mosmenaxhimi i mirë i mbetjeve të pesticideve pas viteve 90' në vendin tonë krijojnë terrenin e përshtatshëm të "ardhjes" të pesticideve në mjediset detare. Deti Adriatik dhe Jon si pjesë e Detit Mesdhe janë të mbyllur dhe si të tillë kanë përqëndrime më të larta të ndotësve të ndryshëm krahasuar me Oqeanin Botëror.

Përzierjet komerciale të PCB-ve janë përdorur për një numër shumë të madh aplikimesh, si: vajra dielektrike në kondensatorë, transformatorë, shkëmbyes të nxehtësisë, etj. PCB-të janë kimikisht mjaft të qëndrueshëm dhe rezistentë ndaj degradimeve mikrobiale, fotokimike, kimike dhe ndaj nxehtësisë. Struktura e tyre me masë molekulare relativisht të madhe dhe me atome klori i bën të jenë pak polare dhe të tretshëm në yndyrna (Safe, 1994; Erickson, 2001; Postor et al, 2002). Përqëndrimet e PCB-ve kanë treguar se rriten duke u ngjitur në shkallët e zinxhirit ushqimor. Peshku, mishi dhe produktet ditore janë dhe burimet kryesore të ndotjes së organizmit të njeriut me to. PCB-të shkaktojnë efekte toksike në riprodhim, zhvillim dhe funksionet endokrine. Efektet toksike të PCB-ve varen nga shkalla e tyre e klorimit dhe nga pozicionet e kloreve në unazat e bifenilit. Vlerësimi i toksicitetit për të bëhet njëllor si për dioksinat duke u bazuar në konceptin e faktorëve të toksicitetit. Për konxhenierët "jo-dioxine-like" për shkallën e toksicitetit zakonisht vlerësohet shuma e shtatë PCB-ve markuese. Incidenti Belg ishte rasti më i rëndë i ndotjes së produkteve ushqimore me PCB në Europë në dy dekadat e fundit. Në Shqipëri PCB janë përdorur kryesisht në vajrat e transformatorëve, pas 90', por burimi i ndotjes është kryesisht me origjinë ajrore me dominimin e PCB volatile si Aroclor 1240, 1254 (Koci, 1997).

Metoda EN 1528 është një metodë standarde e Komunitetit Europian e rekomanduar dhe në Standardin Shqiptar për përcaktimin e pesticideve klor-organikë dhe poliklor bifenileve (PCB) në matrica me përmbajtje yndyre. Kjo metodë është e ndërtuar nga katër pjesë ku përkrahuhet natyra e mostrave që mund të hetohen, mjete të ndryshme të paratrajtit të mostrave, ekstraktimi i ndotësve klor-organikë nga mostrat e yndyrës (disa teknika ekstraktimi përfshirë ekstraktimin me aparatit Soxhlet, me mikrovalë, etj.). Pastrimi i matricës jepet në pjesën e tretë të këtij standardi dhe në pjesën e fundit të tij jepen metodat konfirmuese për vlefshmërinë e teknikës së zgjedhur. Metoda EN 1528 është një përmbledhje e teknikave (tharje, ekstraktim, pastrim, etj.) që mund të përdoren në hapa të ndryshëm të punës në hetimin e pesticideve klororganikë dhe PCB-ve nga matricat me përmbajtje yndyre. Kombinimi dhe harmonizimi i këtyre teknikave nuk duhet të ndikojë në rezultatin përfundimtar të punës dhe kjo është një kërkesë e rëndësishme në këtë metodë.

2 Materiale dhe metoda

2.1 Solucionet standarte dhe reaktivët kimikë

Tretësirat stok (stok solution. ang) për pesticidet dhe PCB-të të dyja me përqëndrim 2mM janë dhuruar nga IAEA/MEL-Monaco. Tretësirat standarte për pesticidet klororganike dhe PCB-të u përgatitën në

mënyrë të pavarur në n-hekzan. Ato u ruajtën në frigorifer në temperaturë -4°C.

n-Hexani dhe diklormetani ishin të përshtatshëm për analiza mikrogjurmë marrë nga Merck, Gjermani. Acidi sulfurik, sulfati i natriumit anhidër, Florisili (≥ 400 mesh ASTM) dhe silikageli (60-100 mesh ASTM) janë marrë nga Merck, Gjermani (të përshtatshëm për analizën gaz kromatografike të mbetjeve të pesticideve; RPE analytical grade). Na₂SO₄ anhidër, Florisili dhe silikageli përpara përdorimit të tyre u ekstraktuan në ekstraktor sokset për 8 orë me përzierjen n-hekzan/diklormetan 3/1 (v/v). Silikageli dhe florisili u aktivizuan në furrë për 8 orë në temperatura përkatësisht 250 dhe 180°C.

2.2 Marrja dhe trajtimi i mostrave të biotës

Marrja e mostrave të peshkut, është bërë sipas Metodikes: MAP No.7, rev. 2, 1984 dhe UNEP/MED Wg.128/2, 1997. Përzgjedhja e tyre është bërë në mënyrë rastësore nga rrjetat e peshkatarëve në Gjirin e Vlorës, Lagunen e Nartës, Lagunen e Orikumit, Karaburun dhe Dhërmi. Mostrat e peshkut u morën në Gusht-Shtator 2012. Ato u transportuan në ambient të ftohtë në -20°C. Të dhënat për mostrat e marra në analizë janë dhënë në tabelën 1.

Lloji	Cop	Pesha (g)	Gjatesia (cm)
Gjiri i Vlores			
vop	1	50	17
koc	1	50	22
merluc	2	155	20
barbun	2	55	15
saragua	1	40	13
qefull	2	75	13
lutrin	1	45	14
mur	1	35	13
oktapod	1	140	34
koc deti	1	135	25
stavri	1	90	19
oktapod	1	180	36
levrek karaburun rezervat	1	410	28
agar karaburun rezervat	2	19	13
koc karaburun rezervat	1	420	30
Laguna e Orikumit			
saragua	1	60	13
qefull	2	35	12
koc	2	95	12
Laguna e Nartes			
koc	1	75	17
ngjale	1	40	25
saragua	1	70	12
qefull	1	75	20
qefull	3	95	16

Dhermi			
karkalec	2	25	12
kallamar	1	70	14
gjel	1	35	12
merluc	3	80	13
karas	1	35	10
karkalec deti i eger	1	75	17
sepie	1	35	12
gafore	1	90	12

Tabela 1. Të dhënat e mostrave

2.3 Trajtimi paraprak i mostrave të peshqve

Trajtimi i mostrave të peshqve për përcaktimin e pesticideve klor-organike dhe PCB-ve u krye bazuar në metodën EN 1528/1/2/3/4. Nga mostrat e peshkut me anën e një thike metalike u morën indet muskulore. Ato u morën sipas gjatësisë së mostrave të peshkut dhe për të dyja anët, për mostrat që përfaqësoheshin nga një individ. Për mostrat me disa individë indet muskulore u morën në të njëjtën mënyrë për të gjithë individët. Indi i peshkut u peshua për secilin rast për analizën e mëtejshme.

Indi bluhet dhe homogjenizohen me sulfat natriumi anhidër në raport 1/5 në havan porcelain për largimin e ujit (EN 1528/1).

Për ekstraktimin e ndotësve klor-organikë nga mostrat e peshqve u përdor ekstraktimi me ultratinguj në temperaturë 30°C për 30 minuta. Solventi ekstraktues që u përdor ishte përzierja heksan/diklormetan (3/1 në vëllim). Para ekstraktimit u shtua 10ul TCB, i përdorur si standard i brëndshëm. Ekstarktimi bazohet në metodën e përshkruar sipas EN 1518/2.

Ekstarktit i shtohen 5gr silikagel të trajtuar me 45% në masë acid sulfurik për hidrolizën e molekulave me masë molekulare të madhe të cilat pengojnë analizën kromatografike. Me anë të një hinke mbi të cilën kemi vendosur një letër filtri të dendur ndajmë ekstraktin nga mostra dhe silikageli. Shpëllajmë më përzierje 20ml heksan/diklormetan (3/1). Homogjenizati i ngurtë dhe masa e silikagelit ngelet në letrën e filtrit ndërsa eluati së bashku me analitin dhe yndyrnat tashmë të hidrolizuara mblidhet në Kuderna-Danish (Schantz et al, 1993; Petrick et al, 1998). Vendosim Kuderna-Danish në bllokterm dhe avullohet deri në 5 ml.

Pastrimi P ërfundimtar bëhet duke përdorur një kollonë qelqi të mbushur me 2 g Florisil të trajtuar me 4 % ujë. Mbushja e kolonës bëhet në të njomë, duke përdorur Hekzanin (solventin më pak polar). Vendosim në fund të kolonës një Kuderna-Darnish dhe e kalojmë me kujdes mostrën (5ml e përqendruara) në faqet e kolonës pa krijuar turbullirë në sipërfaqen e silikagelit. Shpëllajmë me 10 ml heksan/diklormetan (4/1). Eluatin e avullojmë në 1 ml (EN 1528/3/4) gati për të injektuar në aparatën e gaz kromatografit.

2.4 Aparatura dhe analiza gazkromatografike

Përdorëm aparatën hp 6890 series ii, i pajisur me dedektor me kapje elektronesh (ecd) me bërthamë

63ni dhe me injektor split/splitless. Ndarja e pesticideve klororganike dhe pcb-ve u krye me kolonën kapilare rtx-5 (30m gjatësi x 0.33Mm diametër të brëndshëm x 0.25Mm film), e përshtatshme për ndarjen e komponimeve klororganike (van der hoff and van zoonen, 1999). Temperatura e injektorit dhe e dedektorit u vendosën respektivisht në 2800c dhe 3200c. Mënyra e injektimit u zgjodh splitless. Gaz mbartës dhe gaz ndihmës u përdor azoti me prurje totale 25ml/min. Temperatura fillestare e furrës u mbajt 600c për 4min pastaj u rrit në 2000c me 200c/min. Pas kësaj në 2800c me 40c/min dhe së fundi në 3000c me 30c/min. U injektua për çdo mostër një vëllim prej 2µl. Për vlerësimin sasior u përdor si standart i brëndshëm tcb (triklor-2,4,5-bifenili).

3 Rezultate dhe diskutime

Të dhënat e marra nga analiza gaz kromatografike për pesticidet klor-organike dhe PCB-të në mostra peshku nga Gjiri i Vlorës, Deti Jon (Dhërmi), Laguna e Orikumit dhe Laguna e Nartës janë dhënë në figurat e mëposhtme. Llojet e mostrave të analizuara janë nga llojet më të zakonshme që do të ishin përfaqësues për këtë zonë studimi. Analizat janë kryer bazuar në normat europiane (EN 1528) dhe standarte ndërkombëtare EPA 8081 dhe EPA 603. Interpretimi i të dhënave është bërë mbi bazën e rezultateve mesatare të marra për llojet e organizmave të marrë në analizë fillimisht për totalin e tyre dhe më pas për secilin nga grupet e veçanta të tyre. Interpretimi për PCB-të është bërë bazuar në shtatë indikatorët e tyre.

Totali për pesticidet klor-organike në mostra peshku nga Gjiri i Vlorës, Deti Jon (Dhërmi), Laguna e Orikumit dhe Laguna e Nartës është dhënë në Figurën 1. Niveli mesatar i totalit të pesticideve klor organike në mostrat e studjuara ishte respektivisht 18.9 ng/g, 12.0 ng/g, 15.1 ng/g dhe 7.1 ng/g f.w. Niveli maksimal ishte për mostrën saragua të marrë në Gjirin e Vlorës me 31.2 ng/g f.w. Nivelet më të ulta të ndotjes ishin për mostrat karkalec deti i egër me 1.62 ng/g f.w. Vihet re se sasitë e pesticideve klor-organike gjenden në nivele më të larta në Gjirin e Vlorës > Lagunen e Nartës > Laguna e Orikumit > Deti Jon (Dhërmi). Këto nivele janë të lidhura me habitatën dhe mënyrën e ushqimit të llojeve të marra në analizë. Shpërndarja e pesticideve klor-organikë është dhënë në Figurën 2. Bie në sy nivelet e heptaklorit, klordanit dhe lindanit të cilat gjenden thuajse në të gjitha mostrat e marra në analizë. Kjo është e lidhur me habitatën e njëjtë dhe mjedisin e njëjtë për këto organizma. Prezenca e pesticideve klor-organikë është e krahasueshme me nivelet e raportuara për mostra biote të Detit Adriatik. Nivelet e gjetura janë rrjedhojë e përdorimeve të pesticideve klor-organike në të shkuarën si dhe ciklin e tyre në mjediset marine. Ciklet ujore dhe rrymat detare luajnë një rol të rëndësishëm si në nivelet e pesticideve klor-organike dhe në shpërndarjen e tyre. Nivelet e gjetura për pesticidet klor-organike janë në nivele të lejueshme nëse marrim në konsideratë përdorimin e tyre si produkte ushqimore.

Në Figurën 4 janë dhënë nivelet e PCB-ve markuese për mostrat e peshqve të marrë në analiza. Niveli mesatar i tyre ishte me 11.7 ng/g. Në mostrën sepie

ato nuk u dedektuan ndërsa maksimumi ishte përsëri për mostrën saragua me 33.7 ng/g. Këto nivele janë të krahasueshme me nivelet e raportuara në studime të tjera të kryera në detin Adriatik dhe Jon. Në Figurën 4 është dhënë shpërndarja e PCB-ve markuese në mostrat e peshqve. Vihet re se nivelet më të larta i takojnë PCB 138 dhe PCB 153. Këto PCB janë indikatorë të cilët kanë aftësi bioakumuluese më të madhe. Kjo është dhe arsyeja kryesore se pse këta gjenden në nivele më të larta se të tjerët. PCB 52 dhe PCB 28 gjithashtu vihet re të jenë në nivele të larta. Këta janë përfaqësues të PCB-ve volatile. Këto janë raportuar dhe në studime të tjera si pjesë e depozitimeve atmosferike të PCB-ve në vendin tonë. Nivelet e PCB-ve janë në nivele të lejueshme nëse marrim në konsideratë përdorimin e tyre si produkte ushqimore.

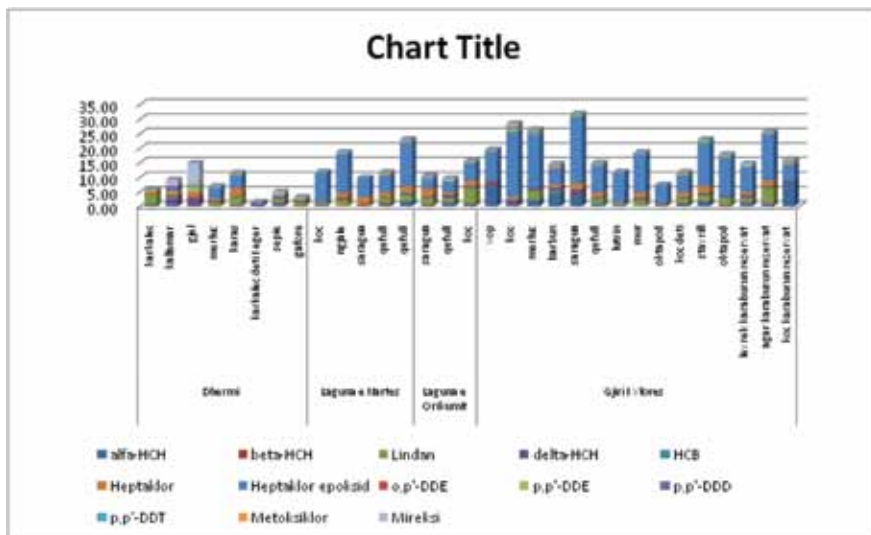


Figura 1. Nivelet e pesticideve klor-organike në mostrat e peshqve të marra nga Gjiri i Vlorës, Deti Jon (Dhërmi), Laguna e Orikut dhe Laguna e Nartës

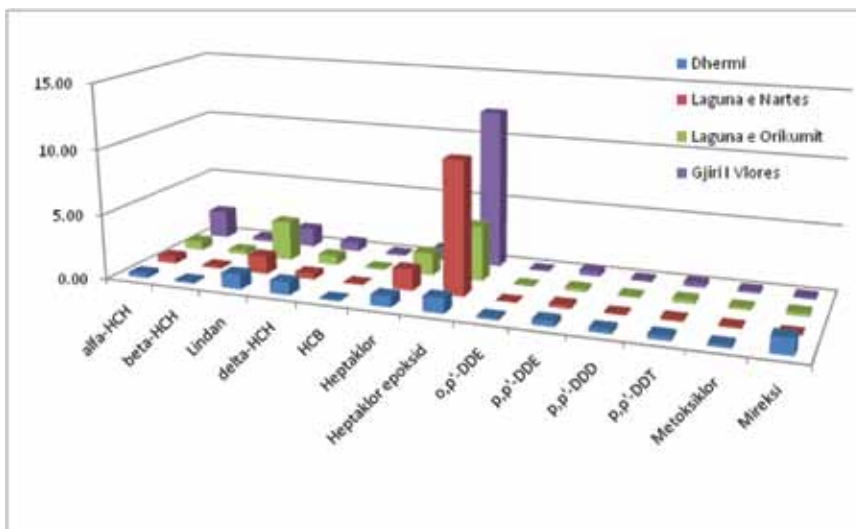


Figura 2. Shpërndarja e pesticideve klor-organike në mostrat e peshqve të marra nga Jugu i Shqipërisë

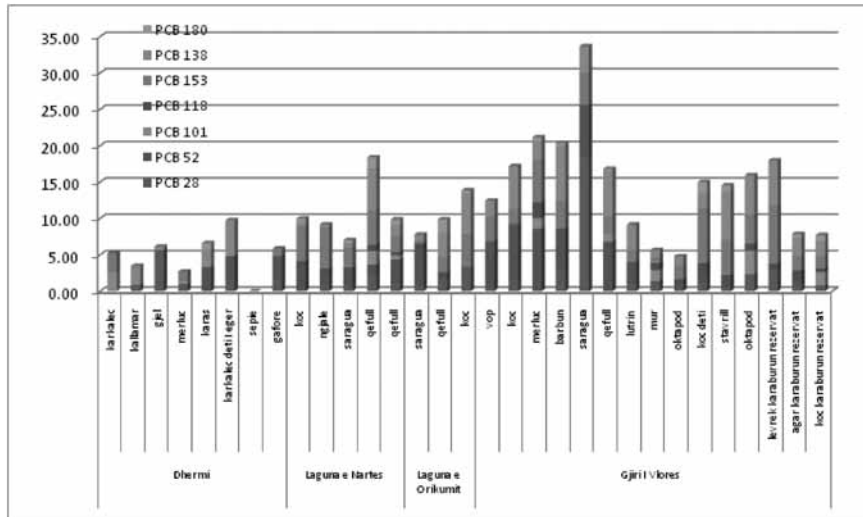


Figura 3. Nivelet e PCB-ve në mostrat e peshqve të marra nga Jugu i Shqipërisë

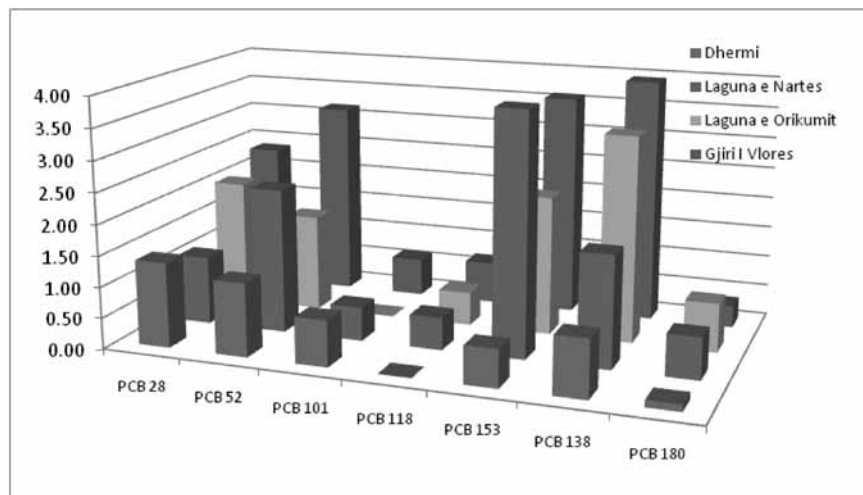


Figura 4. Shpërndarja e PCB-ve në mostrat e peshqve të marra nga Jugu i Shqipërisë

4 Konkluzione

Analiza e pesticideve klor-organike dhe PCB-ve markuese janë kryer bazuar në teknikën GC/ECD e përshkruar në normat europiane EN 1528. Vihet re se sasi të pesticideve klor-organike gjenden në nivele më të larta në Gjirin e Vlorës > Lagunën e Nartës > Laguna e Orikumit > Deti Jon (Dhërmi). Nivelet e heptaklorit, dhe lindanit gjenden thuajse në të gjitha mostrat e marra në analizë. Kjo është e lidhur me habitatin e njëjtë dhe mjedisin e njëjtë për këto organizma. Prezenca e pesticideve klor-organikë është e krahasueshme me nivelet e raportuara për mostra biote të Detit Adriatik. Nivelet e gjetura janë rrjedhojë e përdorimeve të pesticideve klor-organike në të shkuarën si dhe ciklin e tyre në mjediset marine. Ciklet ujore dhe rrymat detare luajnë një rol të rëndësishëm si në nivelet e pesticideve klor-organike dhe në shpërndarjen e tyre. Vihet re se nivelet më të larta i takojnë PCB 138 dhe PCB 153. Të cilët janë indikatorë me aftësi bioakumuluese të madhe. PCB 52 dhe PCB 28 gjithashtu vihet re të jenë në nivele të larta. Këta përfaqësojnë PCB-ve volatile të cilët janë raportuar dhe në studime të tjera si pjesë e depozitimeve atmosferike të PCB-ve në vendin tonë. Nivelet e gjetura për pesticidet klor-organike dhe PCB-të janë në nivele të lejueshme nëse marrim në konsideratë përdorimin e tyre si produkte ushqimore.

Literatura

- [1] Di Muccio (1996) Organochlorine, Pyrethrin and Pyrethroid Insecticides: Single Class, Multiresidue Analysis of. Pesticides. Pesticides. 6384-6411
- [2] D.Postor. J. Boix and J. Albaiges (2002) Marine, Bioaccumulation of organochlorinated Containments in three estuarine fish. Vol 32, 125-134
- [3] EN 1528-1. (2000) Part 1: Fatty Food-Determination of Pesticides and polychlorinated biphenyls [PCBs]
- [4] EN 1528-2. (2000) Part 2: Extraction of fat, Pesticides and polychlorinated biphenyls [PCBs and -Determination of Fat Content
- [5] EN 1528-3. (2000). Part 3: Clean-up methods
- [6] EN 1528-4. (2000) Part 4: Determination, Confirmatory tests, miscellaneous
- [7] Erickson, M.D., (2001) Introduction: PCB properties, uses, occurrence, and regulatory history. In: Robertson, L.W., Hansen, L.G. (Eds.), PCBs: Recent Advances in Environmental Toxicology and Health Effects. The University Press of Kentucky, Lexington, Kentucky, pp. 131-152.
- [8] Gray JS., (2002) Biomagnification in marine systems: the perspective of an ecologist. Mar Pollut Bull;45:46- 52.
- [9] G.Rene van der Hoff , P. van Zoonen (1999) Trace analysis of pesticides by gas chromatography. Journal of Chromatography A, 843 301-322
- [10] Koci, K., (1997) The trend of POP pollution in the Albanian Adriatical coast: Case study: PCBs (1992-1996) Proceedings of subregional awareness raising workshop on POPs. Slovenia
- [11] Petrick, G., Schulz, D.E. and Duinker, J.C. (1988). Clean-up of environmental samles for analysis of Organochlorine compounds by gas chromatography with electron-capture detection. J. of Chromatography, 435, 241-248.
- [12] Safe, S., (1994) Polychlorinated biphenyls (PCBs): environmental impact, biochemical and toxic responses, and implications for risk assessment. Crit. Rev. Toxicol. 24(2):87-149.
- [13] Schantz, M. M., Parris, R. M., Kurz, J., Ballschmiter, K. and Wise, S.A., (1993) Comparison of methods for the gas-chromatographic determination of PCB congeners and chlorinated pesticides in marine reference materials. Fresenius Journal of Analytical Chemistry 346. 766-778.