

# ANALIZA E DISA NDOTËSVE ORGANIKË NË MOSTRAT E UJIT TË PIJSHËM NË ULTËSIRËN JUG-PERËNDIMORE TË SHQIPËRISË

NURO A., PINE O., MARKU E.

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

e-mail: [aurel.nuro@fshn.edu.al](mailto:aurel.nuro@fshn.edu.al)

## Përmbledhje

Në këtë studim janë përcaktuar pesticidet klororganike, PCB, PAH dhe BTEX në mostrat e ujit të pijshëm në disa qytete dhe qendra të banuara nga Ultësira Jug-Perëndimore e Shqipërisë. Pesticidet klororganike janë kimikate që janë përdorur për qëllime bujqësore. PCB janë përdorur kryesisht për qëllime industriale. PAH dhe BTEX janë ndotës organikë të cilët janë të ndikuar mjaft nga industria e nxjerrjes dhe e përpunimit të naftës, transporti automobilistik, etj. Karakteristikë e këtyre ndotësve është qëndrueshmëria dhe toksiteti i tyre. 25 mostra të ujit të pijshëm u morrën në 8 stacione të ndryshme në Prill 2015. Pesticidet klororganike dhe PCB janë ekstraktuar duke përdorur teknikën Lëng-Lëng (L-L) në prani të heksanit si tretës organik dhe një kolonë florisili për pastrimin e ekstraktit. Analiza e klororganikëve u realizua me anë të teknikës të GC/ECD. PAH u ekstraktuan me teknikën L-L duke përdorur diklormetan si tretës organik. Ekstraktimi dhe injektimi i BTEX u realizua me teknikën HS-SPME duke përdorur një fibër me PDMS. PAH dhe BTEX u përcaktuan me teknikën GC/FID. U vërejt prania e ndotësve organikë në të gjitha mostrat e studiuara. Këto fakte reflektojnë praninë e tyre për shkak të përdorimeve të mëparshme të tyre, industria e naftës, transporti, faktorët atmosferikë, etj.

## Abstract

In this study were determine organochlorinated pesticides, PCB, PAH and BTEX in drinking water samples from areas of South-Western, Albania. Organochlorinated pesticides are chemical used for agricultural purposes. PCBs were used for industrial purposes. PAH and BTEX are organic pollutants that are affected mainly by extraction and refining of petroleum industry, transport, etc. Characteristic of these pollutants is their stability and higher toxicity. 25 drinking water samples were taken in different 8 stations in April 2015. Organochlorinated pesticides and PCBs were extracted using Liquid-Liquid (L-L) technique assisted with hexane as organic solvent and a florisil column for clean-up procedure of samples. Analyzes of the chlorinated pollutants was performed by GC/ECD. PAH were extracted by L-L technique assisted with dichloromethane as organic solvent. Extraction and injection of BTEX was performed using HS-SPME technique in a PDMS fiber. PAH and BTEX were determined by the technique GC/FID. It was noted the presence of organic pollutants in all the studied samples. These facts reflect their presence because of their previous uses, oil industry, automobilist transport, atmospheric factors, etc.

**Fjalëkyçe:** Analiza uji; Pesticidet klor-organike; PCB; PAH; BTEX; Gaz kromatografi.

## Hyrje

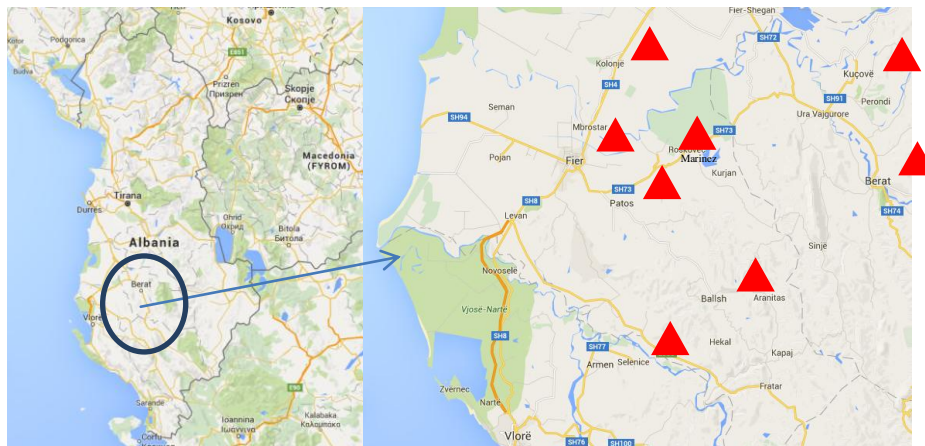
Ultësira Perëndimore e Shqipërisë është rajoni i cili zë pjesën perëndimore të Shqipërisë përgjatë Detit Adriatik, nga Hani i Hotit në veri e deri në Vlorë në jug me gjatësi 205 km dhe gjerësi 10-60 km. Sipërfaqja e ultësirës së bashku me zonat kodrinore është 25% e territorit të Shqipërisë. Për shkak të depozimit të materialit të lumenjve në grykëderdhje të tyre, kufijtë e Ultësirës zgjerohen vazhdimisht në drejtim të detit. Llogaritet se gjatë 50 viteve të fundit Ultësira është rritur në drejtim të detit për 35 km<sup>2</sup>. Kjo zonë ka klimë mesdhetare. Ultësira Perëndimore ka rezerva të mëdha ujore nga rrjedhat e poshtme të lumenjve (Drin, Mat, Erzen, Ishëm, Shkumbin, Seman, Vjosë, Shushicë), uji i të cilëve shfrytëzohet për ujitje, furnizimin e popullsisë me ujë të pijshëm dhe për industrinë. Pas vitit 1960 u bë tharja e tyre dhe u përfituan toka të reja. Nga tharja e kënetave të Hoxharës, Tërbufit, Durrësit, Kakariqit, Bregut të Matit, e të Zadrimës u përfituan më se 50.000 ha tokë e cila përbën dhe fushat më të mëdha në vendint tonë. Këto zona toke të fituara janë përdorur për qëllime bujqësore sidomos zona e Myzeqesë (e quajtur si hambari i Shqipërisë) e cila shtrihet në Jug të Ultësirës Perëndimore. Kjo zonë gjithashtu është e njohur edhe për industrinë e nxjerrjes dhe përpunimit të naftës sidomos në shtrirjen e saj Patos-Marinzë.

Pesticidet klor-organike, PCB, PAH dhe BTEX janë ndotës organikë të cilët janë të përhapur në shumë ekosisteme në mbarë botën. Arsye kryesore janë aplikimet e tyre, depozitimet atmosferike, industrinë e ndryshme, transporti urban, etj. Pesticidet klororganikë janë përdorur gjerësisht në vendin tonë për qëllime bujqësore (Marku *et al.*, 2001). Përdorimi i pesticideve klororganike në zonën e Ultësirës Jug-Perëndimore është bërë në mënyrë më intensive sepse përveç qëllimeve bujqësore ato janë përdorur dhe për të luftuar insekte që shkaktojnë sëmundje të ndryshme përfshirë malarjen. PCB janë përdorur kryesisht pas viteve 90` si vajra ftohës tek transformatorët elektrikë (Battershill, 1994; Wells & Hess, 2000). Përdorime të tyre hasen dhe në industrinë e nxjerrjes dhe përpunimit të naftës tek mjetet mbështetëse të saj, etj. Faktorët atmosferikë janë një tjetër element i rëndësishëm për praninë e tyre në vendin tonë dhe në veçanti në këtë zonë. PAH dhe BTEX janë ndotës organikë të cilët janë të ndikuar mjaft nga industria e nxjerrjes dhe e përpunimit të naftës. Kjo zonë është mjaft e ndikuar nga kjo industri për shkak të mos menaxhimeve sidomos të mbetjeve të kësaj industrie të cilat përgjithësisht shkarkohen pa trajtime paraprake. Karakteristikë e këtyre ndotësve është qëndrueshmëria dhe toksiciteti i tyre prandaj është e rëndësishme vlerësimi i niveleve të tyre në ujin e pijshëm në zonën e Ultësirës Jug-Perëndimore ku prania e tyre është e pritshme.

## Materiali dhe metodat

### 2.1. Marrja e mostrave të ujit të pijshëm në Ultësirën Jug-Perëndimore

Mostrat e ujit të pijshëm janë marrë në 25 stacione të ndryshme të Ultësirës Jug-Perëndimore të Shqipërisë në muajin Prill 2015. Mostrat janë marrë pas incidentit të shpërthimit të dy puseve të nxjerrjes të naftës në Marinzë. Stacionet e ujit të pijshëm ishin: Fier (4 stacione), Ballsh (3 stacione), Marinzë (3 stacione), Kuçovë (4 stacione), Kolonjë/Lushnjë (1 stacion), Berat (4 stacione), Patos (4 stacione), Selenicë/Vlorë (2 stacione).



**Figura 1.** Stacionet e marrjes të mostrave të ujit të pijshëm në Ultësirën Jug-Perëndimore të vendit tonë

## 2.2. Analiza GC/ECD e ndotësve klororganike në ujin e pijshëm

Për ekstraktimin e pesticideve klor-organike dhe PCB, në një hinkë ndarëse u morrën 1L mostër uji i pijshëm dhe 40 ml heksan. Hekzani ndahet nga faza ujore, mbledhet në një gotë kimike ku shtohen dhe 5 g sulfat natriumi anhidër për largimin e gjurmëve të ujit. Ekstrakti kalohet në kolonë florisili dhe 20 ml n-heksan/diklormetan (4:1) u përdor si tretës eluimi. Eluati u avullua deri në 2 ml duke përdorur Kuderna-Danish dhe u injektua në aparatit e gaz kromatografit HP 6890 Series II të pajisur me dedektor ECD. Ndarja e pesticideve klor-organike dhe PCB u realizua në kolonën Rtx-5 me përmasa 30m x 0.25mm x 0.25um. Injektori split/splitless i aparatit u vendos në 280°C ndërsa dedektori ECD në 300°C. Furra e aparatit ishte fillimisht në 70°C për 2 minuta, me 5°C/min temperatura rritet në 250°C ku lihet për 20 min dhe në fund me 10°C/min në 300°C ku mbahet për 10 minuta. Analiza gazkromatografike e pesticideve klororganike dhe PCB u realizua njëkohësisht duke përdorur përzjerjen standarde Top MIX 40 (Corcia, 1999; Mucco, 1999; US/EPA 1995; US/FDA 1999).

### 2.3. Analiza GC/FID e PAH në ujin e pijshëm

Për përcaktimin e PAH u morrën 1L mostër uji në një hinkë ndarëse ku u shtuan 40 ml diklormetan si solvent ekstraktues. Pas ndarjes të fazës organike nga faza ujore duke përdorur hinkën ndarëse. Diklormetanit iu shtuan 5 g sulfat natriumi anhidër për largimin e gjurmëve të ujit. Solventi u avullua duke përdorur Kuderna-Danish deri në 2 ml dhe u injektua në aparatit e gaz kromatografit Varian 450 të pajisur me dedektor FID. Ndarja e PAH u realizua në kolonën VF-1ms me përmasa 30m x 0.33mm x 0.25um. Injektori PTV i aparatit u vendos në 280°C ndërsa dedektori FID në 300°C. Furra e aparatit ishte fillimisht në 50°C për 2 minuta, me 5°C/min temperatura rritet në 250°C ku lihet 5 min dhe në fund me 10°C/min në 300°C ku mbahet për 5 minuta. Analiza gazkromatografike e PAH u realizua duke përdorur përzierjen standarde EPA 525 (Ogan *et al.*, 1999).

### 2.4. Analiza GC/FID e BTEX në ujin e pijshëm

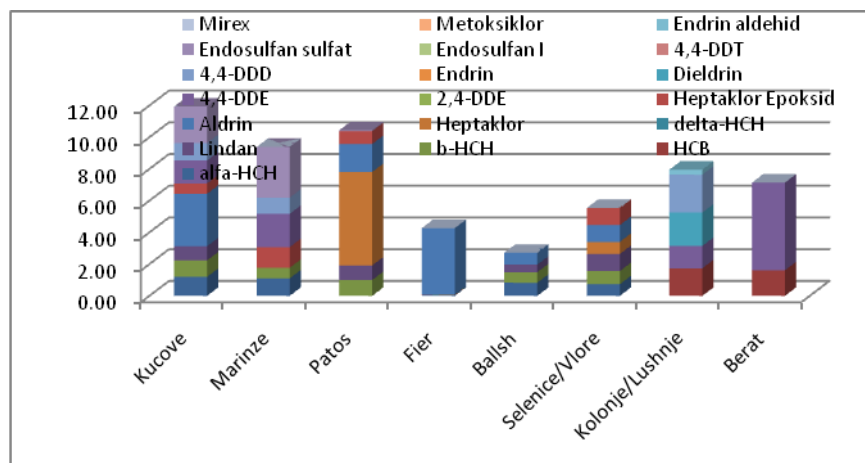
Për përcaktimin e BTEX u morrën 5 ml mostër uji në një shishe SPME me vëllim 10 ml. Shishet janë të pajisura me tapë tefloni të përshtatshme për analizën e tyre me anë të teknikës Head-space (HS). Shiringa manuale e ekstraktimit në fazë të ngurtë (solid phase microextraction – ang - SPME) e pajisur me fibër 100 um PDMS (Polydimethyl siloxane - ang) e cila futet nëpërmjet tapës të teflonit në pjesën e sipërme të mostrës. Shishja vendoset në një Banjo Mari në temperaturë 50°C për 90 minuta. Pas procesit të adsorbimit shiringa transferohet në aparatit e gaz kromatografit Varian 450 të pajisur me dedektor FID ku realizohet injektimi direkt i tyre. Procesi i desorbimit në 280°C për 10 sekonda. Ndarja e BTEX u realizua në kolonën VF-1ms me përmasa 30m x 0.33mm x 0.25um. dedektori FID u vendos në 280°C. Furra e aparatit ishte fillimisht në 60°C për 2 minuta, me 5°C/min temperatura rritet në 150°C dhe në fund me 10°C/min në 250°C ku mbahet për 2 minuta. Analiza gazkromatografike e BTEX u realizua duke përdorur përzierjen standarde të individëve të benzen, toluen, etilbenzen dhe o-, p- dhe m-ksilene të tretur në metanol (Ho-Sang Shin, 2012, Mendez *et al.*, 2000).

### Rezultatet dhe diskutime

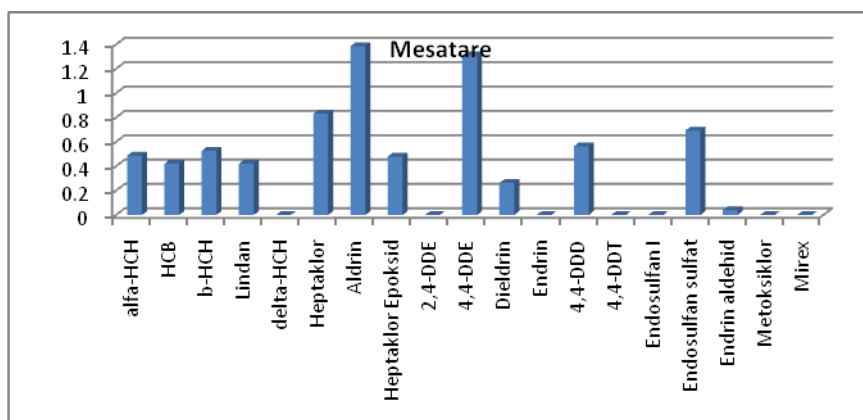
Përcaktimi i pesticideve klororganike dhe PCB-ve në mostrat e ujit të pijshëm nga disa zona të banuara të Ultësirës Jug-Perëndimore u realizua me anë të teknikës GC/ECD. Kjo teknikë është e rekomanduar në literaturë sepse nivelet e dedektimit arrijnë në nivelet ppb (ug/L) që e bëjnë të përshtatshme për analizën e këtyre ndotësve në mostrat e ujit të pijshëm. Në Figurën 2 jepet totali i pesticideve klororganike në mostrat e ujit të pijshëm nga kjo zonë. Niveli mesatar i ndotjes ishte 4.8 ug/L. Niveli më i lartë u dedektua në mostrën Kuçovë (12.1 ug/L), Patos (10.1 ug/L) dhe Marinzë (8.8 ug/L). Niveli më i ulët ishte për mostrën Ballsh me 2.4 ug/L. Në Figurën 3 jepet profili i individëve të pesticideve klororganike në mostrat e ujit të pijshëm. Vihet re që nivelet më të

larta ishin për pesticidet ciklopentadienikë (aldrina, dieldrin, endosulfanet, heptakloret). Këto komponime kanë qëndrueshmëri tepër të lartë por nivelet e tyre duhet të jenë kryesisht për shkak të përdorimeve të mëparshme të tyre. Kjo është e lidhur me nivelet më të larta të metabolitëve të pesticideve ciklopentadienikë. Nuk përjashtohen përdorime të kohëve të fundit të këtyre pesticideve në zonat ujëmbledhëse përkatëse. Lindani dhe izomerët e tij zënë vendin e dytë për sa i takon niveleve të ndotjes. Përdorimet e mëparshme të Lindanit dhe kimia e HCH sidomos tretshmëria në ujë, qëndrueshmëria, depozitimet në shtresat gjeologjike apo ujrat nëntokësore janë arsyt kryesore. DDT nuk u dedektua në asnjë nga mostrat e marrë në analizë. Është e dukshme prania e metabolitëve të saj DDE dhe DDD të cilat flasin për ndikimin e përdorimeve të mëparshme të saj në këtë zonë. Në të gjitha mostrat e marra në analizë nivelet e pesticideve klororganike nuk i kalojnë nivelet e lejuara sipas Direktivës të EU 98/83/EC.

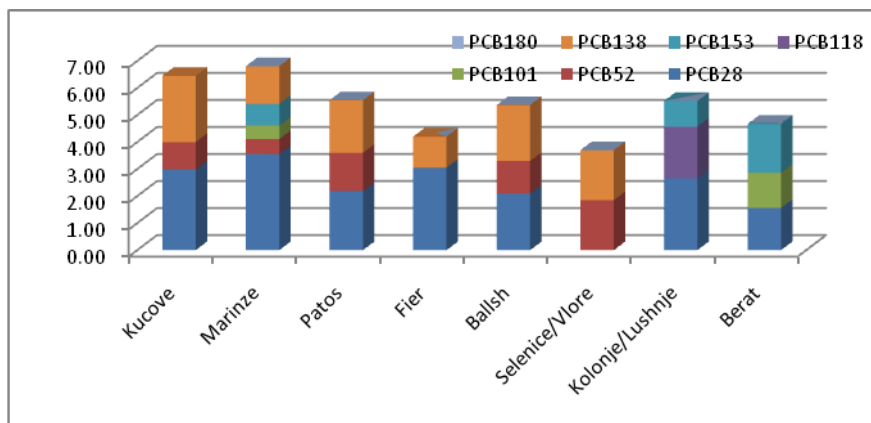
Në Figurën 3 jepet totali i PCB në mostrat e ujit të pijshëm nga disa zona të banuara të Ultësirës Jug-Perëndimore. Niveli më i lartë ishte për mostrën Marinze me 6.6 ug/L. Niveli më i ulët ishte për mostrën Selenicë (Vlorë) me 3.4 ug/L. Prania e PCB volatile duhet të jetë pasojë e depozitimeve atmosferike. Kjo vihet re nga nivelet e larta të PCB 28 dhe PCB 52 (Figura 4). Profili i tyre ishte PCB 138 > PCB 28 > PCB 52. Nivelet e larta të PCB 138 duhet të jetë pasojë e derdhjeve aksidentale apo të qëllimshme nga vajrat e transformatorëve elektrikë apo nga pajisje të tjera si gjeneratorë, kompresorë, etj të cilët përdoren shpesh në industri të ndryshme sidomos në atë të nxjerrjes të naftës. Në të gjitha mostrat e marra në analizë nivelet e PCB nuk i kalojnë nivelet e lejuara sipas Direktivës të EU 98/83/EC.



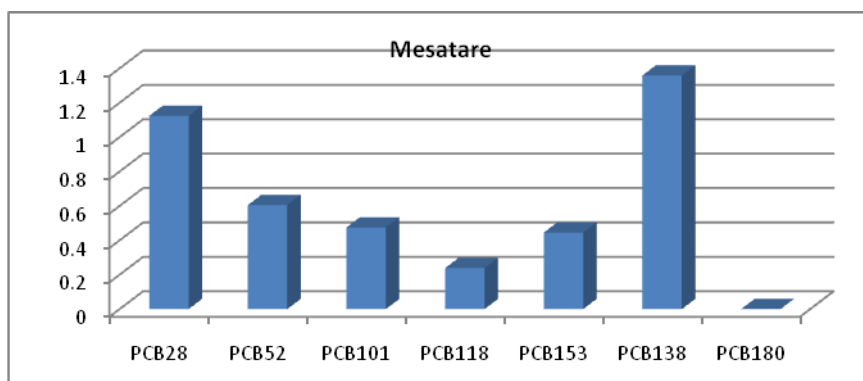
**Figura 2.** Totali i pesticideve klororganike (ug/L) në mostrat e ujit të pijshëm



**Figura 3.** Profili i pesticideve kloroganike (ug/L) në mostrat e ujit të pijshëm



**Figura 4.** Totali i PCB (ug/L) për mostrat e ujit të pijshëm



**Figura 5.** Profili i PCB (ug/L) për mostrat e ujit të pijshëm

Në Figurën 5 jepet totali i PAH në mostrat e ujit të pijshëm nga disa zona të banuara të Ultësirës Jug-Perëndimore. Për të gjitha mostrat u dedektua prania e PAH. Niveli më i lartë me PAH u dedektua në mostrat Patos (1.6 ug/L), Kuçovë (1.4 ug/L) dhe Marinzë (1.36 ug/L). Niveli më i ulët ishte për mostrën Ballsh (0.5 ug/L). Profili i individëve të PAH (Figura 6) në mostrat e ujit të pijshëm ishte: acenaftaleni > antraceni > pireni > fenantreni > benzo (k) fluorantreni. Në pjesën më të madhe të mostrave PAH e tjera thuajse nuk u dedektuan. Nivelet dhe profili i PAH në mostrat e ujit është i lidhur me industrinë e nxjerrjes dhe përpunimit të naftës në këtë zonë. Nivelet më të larta u vërejtën në stacionet e Patos dhe Marinzë gjë që sqaron këtë fakt. Këto zona janë të njohura për numrin e madh të puseve të çjimit për nxjerrjen e naftës dhe gazit natyror. Në të gjitha mostrat e marra në analizë nivelet e PAH nuk i kalojnë nivelet e lejuara sipas Direktivës të EU 98/83/EC.

Në Figurën 8 jepet totali i BTEX për mostrat e ujit nga zonat e Ultësirës Jug-Perëndimore. BTEX u dedektuan në rreth 70% të mostrave të analizuar. Niveli më i lartë me BTEX u dedektua në mostrën Kuçovë me 1.55 ug/L ndërsa në Kolonjë/Lushnjë, Berat, Selenicë/Vlorë, BTEX nuk u dedektuan. Profili i BTEX në mostrat e ujit të pijshëm është dhënë në Figurën 9. Profili i tyre ishte: benzen > toluen > etilbenzen > p-ksilen. Në pjesën më të madhe të mostrave meta dhe orto ksileni thuajse nuk u dedektuan. Prania e BTEX në mostrat e ujit të pijshëm është e ndikuar nga industria e nxjerrjes të naftës në këtë zonë. Nivelet më të larta të gjetura në Patos-Marinzë e konfirmojnë këtë fakt. Nuk përjashtohet ndikimi i shtresave gjeologjike, transporti automobilistik, etj. Në të gjitha mostrat e marra në analizë nivelet e pesticideve klororganike, PCB, PAH dhe BTEX nuk i kalojnë nivelet e lejuara sipas Direktivës të EU 98/83/EC.

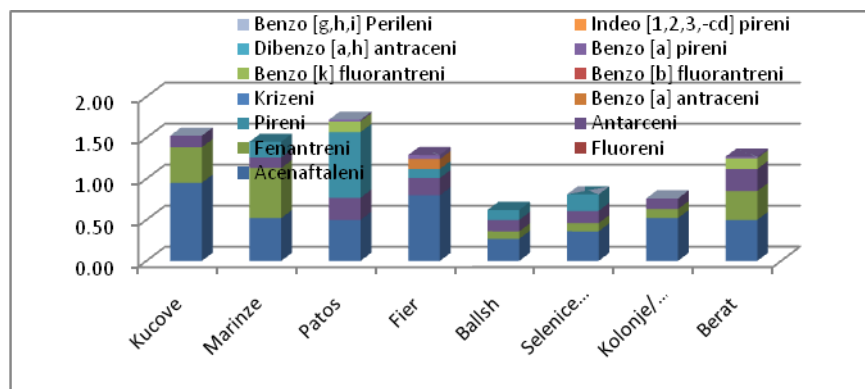
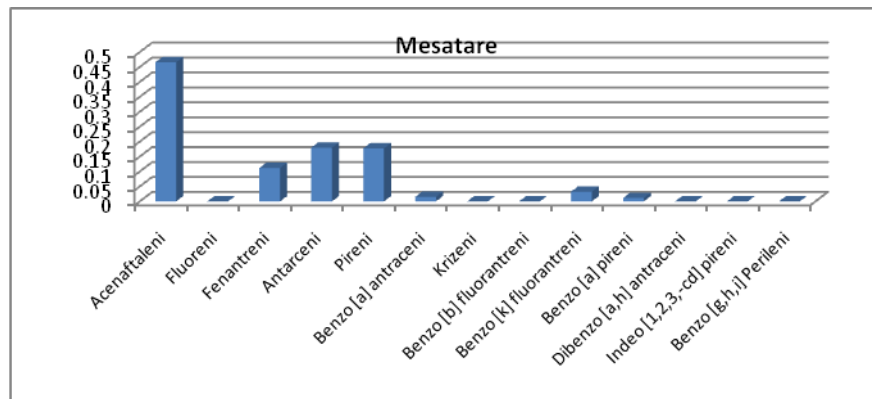
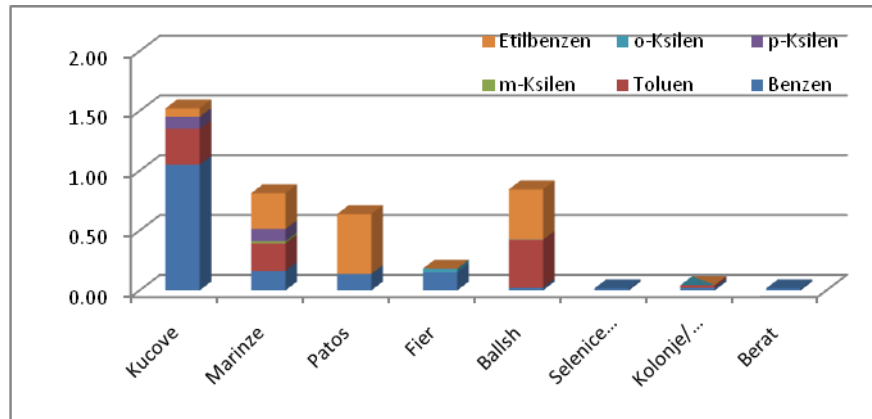


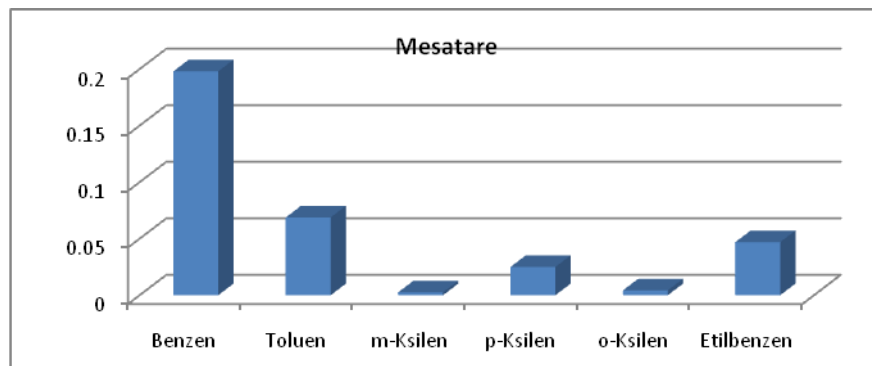
Figura 6. Totali i PAH (ug/L) në mostrat e ujit të pijshëm



**Figura 7.** Profili I PAH (mg/L) për mostrat e ujit të pijshëm nga Ultësira JP



**Figura 8.** Totali i BTEX (mg/L) në mostrat e ujit të pijshëm në Ultësirën JP



**Figura 9.** Profili i BTEX (mg/L) në mostrat e ujit të pijshëm



### Konkluzione

Në të gjitha mostrat u dedektua prania e pesticideve klororganike. Nivele më të larta u dedektuan në Kuçovë, Patos dhe Marinzë ndërsa më i ulët në Ballsh. Nivelet më të larta ishin për pesticidet ciklopentadienikë > HCH > DDT. Prania e tyre është e lidhur me përdorimet e mëparshme të tyre, qëndrueshmërinë e tyre, depozitimet në shtresat gjeologjike, ujërat nëntokësore, etj. Është e dukshme prania e metabolitëve në nivele më të larta se pesticidet klororganike që sqaron ndikimin e përdorimeve të mëparshme të tyre në këtë zonë. PCB u dedektuan në mbi 80% të mostrave. Niveli më i lartë u dedektua në mostrën Marinzë ndërsa niveli më i ulët ishte për mostrën Selenicë. Profili i PCB markuese në mostrat e ujit të pijshëm ishte: PCB 138 > PCB 28 > PCB 52. Prania e PCB volatile duhet të jetë pasojë e depozitimeve atmosferike. Nivelet e larta të PCB 138 duhet të jetë pasojë e derdhjeve aksidentale apo të qëllimshme nga vajrat e transformatorëve elektrikë apo nga pajisje të tjera si gjeneratorë, kompresorë, etj të cilët përdoren shpesh në industri të ndryshme sidomos në atë të nxjerrjes të naftës.

Niveli më i lartë me PAH u dedektua në mostrat Patos, Kuçovë dhe Marinzë. Niveli më i ulët ishte për mostrën Ballsh. Profili i individëve të PAH në mostrat e ujit të pijshëm ishte: acenaftaleni > antraceni > pireni > fenantreni > benzo (k) fluorantreni. Në pjesën më të madhe të mostrave PAH e tjera thuhet nuk u dedektuan. Niveli më i lartë me BTEX u dedektua në mostrën Kuçovë ndërsa në Kolonjë/Lushnjë, Berat, Selenicë/Vlorë, BTEX nuk u dedektuan. Profili i tyre ishte: benzen > toluen > etilbenzen > p-ksilen. Në pjesën më të madhe të mostrave meta dhe orto ksileni thuhet nuk u dedektuan. Prania dhe PAH dhe BTEX në mostrat e ujit të pijshëm është e ndikuar nga industria e nxjerrjes të naftës në këtë zonë. Nivelet më të larta të gjetura në Patos-Marinzë e konfirmojnë këtë fakt. Nuk përjashtohet ndikimi i shtresave gjeologjike, transporti automobilistik, etj.

Në të gjitha mostrat e marra në analizë u dedektua prania e pesticideve klororganike, PCB, PAH dhe BTEX. Nivelet e dedektuara nuk i kalojnë në asnjë rast nivelet e lejuara sipas Direktivës të EU 98/83/EC.

### Literatura

Battershill, J.M., (1994): Review of the safety assessment of PCBs with particular reference to reproductive toxicity. Human Exp. Toxicol. 13, 581–597

Corcia A. (1999): Pesticides Analysis: Introduction. Pesticides. 6111-6113

Council Directive 98/83/EC (1998): On the quality of water intended for human consumption. Annex I. Official Journal of the European Union

Ho-Sang Shin.(2012): Determination of MTBE, TBA and BTEX in Soil by Headspace Gas Chromatography-Mass Spectrometry. Bulletin of Korean Chemistry Society 33(5), 1693–1698

Marku E., Nuro A., Myrtaj B. (2011): Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticide residues in drinking water of Tirana CITY (Albania) ; Journal of Environmental Protection and Ecology. Vol 12. No 1, 7-15

Menéndez J C F, Sánchez L. F, Uría J E S, Martínez E F, Sanz-Medel A. (2000): Static headspace, solid-phase microextraction and headspace solid-phase microextraction for BTEX determination in aqueous samples by gas chromatography. Anal Chim Acta; p. 415:9-20

Mucco A. (1999): Organochlorine, Pyrethrin and Pyrethroid Insecticides: Single class, Multiresidue Analysis of Pesticides. 6384-6414

Ogan K, Katz E, Slavin W. (1999): Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples by reversed-phase liquid chromatography. Anal Chem 51: 315-320

US Environmental Protection Agency (1995): Method 508.1, Rev 2.0. Methods for the determination of organic compounds in drinking water-supplement III (EPA/600/R-95-131).US EPA, Washington, DC

US FDA (1999): Pesticide analytical manual volume I (PAM), 3rd edn.US Food and Drug Administration, Washington, DC

Wells DE., Hess P. (2000): Determination and evaluation of chlorinated biphenyls. In: Barceló E (2007) Sample handling and trace analysis of pollutants, techniques, applications and quality assurance. Elsevier, Amsterdam; 239–285