

## VLERËSIMI I NIVELEVE TË DISA NDOTËSVE KLORORGANIKË NË MOSTRAT E TOKAVE BUJQËSORE DHE BIMËT QË RRITE NË TO

\*GASHI V.<sup>1</sup>, NURO A.<sup>2</sup>, MAÇI A.<sup>3</sup>, BEGOLLI B.<sup>1</sup>, HAVOLLI V.<sup>1</sup>, SADIKU V.<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Instituti i Bujqësisë dhe Ushqimit, Pejë, Kosovë

<sup>2</sup>Universiteti i Tiranës, Fakulteti i Shkencave të Natyrës, Departamenti i Kimisë

<sup>3</sup>Universiteti Bujqësor i Tiranës, Fakulteti i Bujqësisë dhe Mjedisit

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

### Përmbledhje

Kontaminimi i tokës është një nga faktorët më të rëndësishëm që ndikojnë në cilësinë e prodhimeve bujqësore. Përdorimi i pajisjeve të rënda bujqësore, aplikimet e agrokimikateve, emisioneve nga industritë etj, gjenerojnë një numër të madh të ndotësve, të cilët pas depozitimit në tokë mund të ndikojnë cilësinë e kulturave bujqësore. Ky punim paraqet të dhënat e marra për pesticidet klororganike dhe PCB në shtatë mostra të tokës bujqësore dhe bimëve pranë Pejës, Kosovë në Shtator 2014. Mostrat e tokës janë marrë në thellësi 0-30 cm në një sipërfaqe 1m<sup>2</sup>. Në po këtë sipërfaqe janë mbledhur dhe mostrat e bimëve. Në metodën analitike u kombinua ekstraktimi me ultratinguj me pastrimin në hidrolizë acide dhe kollonë florisili. Analiza e klororganikëve në mostrat e tokave dhe bimëve u realizua me anë të teknikës të kromatografisë të gaztë duke përdorur detektor të kapjes të elektroneve. Kollona kapilare Optima-5 (60m x 0,33mm x 0.25µm) u përdor për ndarjen e pesticideve dhe PCB. U vërejt prania e pesticideve klororganike dhe PCB në të gjitha mostrat e studiuara. Këto fakte reflektojnë praninë e pesticideve për shkak të përdorimeve të mëparshme të tyre dhe faktorët atmosferikë si faktor kryesor i pranisë të PCB në sipërfaqet bujqësore në Kosovë.

### Abstract

Soil contamination is one of most important factors influencing the quality of agricultural products. Usage of heavy farm equipment, application of agrochemicals, emissions of industries, etc, all generate a number of pollutants, which after deposition in soil may influence crop quality. Thus, input of these contaminants into the agricultural areas should be carefully monitored. This paper presents the data obtained for organochlorinated pesticides and PCB in the seven soils and plant samples of agricultural areas near Peja, Kosovo in September 2014. Representative soil samples were collected from 0-30 cm top layer of the soil for an area of 1m<sup>2</sup>. In the same area were chosen plant samples. In the analytical method were combined ultrasonic bath extractions, acid hydrolyze and a Florisil column for samples clean-up. The analysis of the organochlorinated pesticides and PCB in soil and plant samples was performed by gas chromatography technique using electron capture detector (GC/ECD). Optima-5 (60m x 0.33mm x 0.25µm) capillary column was used for isolation and determination of organochlorinated pesticides and PCB. In all studied samples were found organochlorinated pesticides and PCB. These facts reflect the presence of pesticides

because their previous use and atmospheric factor as main factor for PCB levels in agricultural areas in Kosovo.

**Fjalëkyçe:** Pesticidet klor-organike, PCB, mostra toke, mostra bime, GC/ECD.

## Hyrje

Pesticidet mund të arrijnë në tokë nga mënyra të ndryshme. Aplikimi i tyre i drejtpërdrejtë në tokë kryhet normalisht për kontrollin e barërave të këqija, insekteve, ose mikroorganizmave. Pesticidet mund të arrijnë në tokë në mënyrë indirekte, kur fraksionet e pesticideve të aplikuara në pjesën ajrore të bimëve (në kontrollin e barërave të këqija, dëmtuesit e kulturave, apo sëmundjeve të ndryshme) të bjerë në tokë gjatë aplikimit, nëpërmjet kulturave të mëparshme, nëpërmjet ujit për ujitje, ose nga depozitimi atmosferik. Sapo hyjnë në tokë, pesticidet mund të pësojnë një seri transformimesh dhe ti nënshtrohen procesit të shpërndarjes.

Këto procese transformimi mund të kenë origjinë biotike ose abiotike dhe shkaktojnë degradimin e pesticideve përmes mekanizmave të tillë si oksidimi, reduktimi, apo hidroliza. Shpërndarja e pesticideve në sipërfaqet bujqësore mund të jetë me origjinë nga procese të ndryshme, të tilla si volatilizimi, kullimi, sipërfaqja e tokës, dhe thithja nga bimët. Në këto procese, vetitë fiziko-kimike të pesticideve dhe ekuilibri adsorbim-desorbim në tokë përfaqësojnë edhe faktorët kryesorë të këtij procesi. Fati i ndotësve organikë, kryesisht pesticideve dhe produkteve të degradimit të tyre në tokë do të varet nga faktorë të ndryshëm, të tilla si praktikat bujqësore, klima, si dhe lloji i tokës.

Pesticidet si dhe produktet e tyre të degradimit ose transformimit mund të shkaktojnë efekte toksike për njeriun dhe mjedisin, duke e bërë të nevojshme vlerësimin nëse aplikimi i tyre mund të shkaktojë rrezik të një niveli të lartë. Si rrjedhojë, shumë vende të zhvilluara kanë rregulluar përdorimin e pesticideve në bujqësi (Erickson, 2001; Robertson & Hansen, 2000; Di Muccio, 1996; Nuro & Marku, 2011). Pesticidet u aplikuan masivisht dhe intensivisht tek bimët dhe kafshët deri në vitet 90' në Kosovë. Kjo sot pasqyrohet nga ndotja e gjerë e mjedisit ku këto janë aplikuar. PCB-ve janë përdorur në Kosovë si vajra në transformatorët elektrikë. Në studime të ndryshme kryesisht me natyrë mjedisore këta ndotës vihet re të jenë të pranishëm në nivele relativisht të larta.

## Materiali dhe metodat

### 2.1. Marrja e mostrave të tokës

Mostrat e tokës dhe gjethet e bimëve janë marrë në 7 stacione në sipërfaqe bujqësore në zona bujqësore rreth qytetit të Pejës, Kosovë. Mostrat u morrën në muajin shtator 2014. Sipërfaqet bujqësore janë zgjedhur kryesisht sipërfaqe të hapura. Marrja e mostrave është realizuar sipas normave të marrjes të tokës në

një sipërfaqe 1 m<sup>2</sup> dhe në thellësi deri 30 cm. Në këto sipërfaqe janë marrë gjithashtu dhe pjesë ajrore të bimëve (kërcell dhe gjethe).

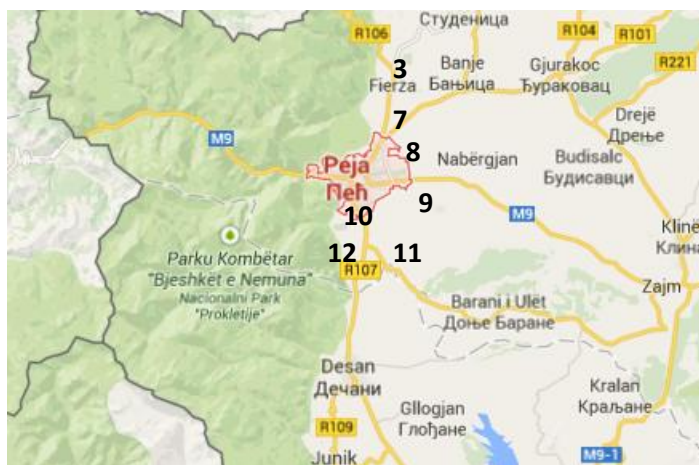


Figura 2. Stacionet e marrjes të mostrave të tokës dhe bimëve

## 2.2. Përgatitja e enëve dhe reaktivëve

Silikaxheli, florisili dhe sulfati i natriumit vendosen për aktivizim në 250°C për 8 orë. Silikaxheli u trajtua me 45% në masë me acid sulfurik. Florisili u trajtua me 4% në masë me ujë të distiluar. Pastrimi i enëve me anë të larjes, disa shpëlarjeve me ujë të rrjedhshëm, me ujë të distiluar dhe me solvent ekstraktimi duke i bërë të përshtatshme për analizën e niveleve gjurmë.

## 2.3. Trajtimi i mostrave të tokës për analizën e ndotësve klororganike

Mostrat e tokës u lanë të thahen në ajër. 10 g mostër toke e tharë në ajër merret në një erlenmajer me vëllim 100 ml. Aty shtohen 50 ml përzierje heksan/diklormetan në raport 3/1 dhe 5 gram sulfat natriumi anhidër për largimin e gjurmëve të ujit. Mostrat e tokës u ekstraktuan duke përdorur banjo me ultratinguj dhe solvent organikë për 60 minuta në 40°C. Pastrimi i mostrave të tokës u bë fillimisht me hidrolizën e makromolekulave me silikaxhel të trajtuar me acid sulfurik. Ekstrakti u pastrua më tej në kollonë florisili. Eluimi u realizua me 10 ml heksan/diklormetan në raport 4/1. Sasia e solventit u përqëndrua në rrymë azoti deri në 2 ml. Mostrat u injektuan në aparatën GC/ECD (Beltran *et al*, 2000; Muir & Sverko, 2006).

## 2.4. Trajtimi i mostrave të bimëve për analizën e ndotësve klororganike

Mostrat e bimëve u thanë në ajër dhe në hije përpara analizës. 5g mostër e bimëve e tharë u blua me 5 gram sulfat natriumi anhidër për largimin e ujit dhe homogjenizimin e mostrave të bimëve. 10 gram homogjenizat merret në një elenmajer me vëllim 100 ml. Aty shtohen 50 ml përzierje heksan/diklormetan në

raport 3/1 dhe. Mostrat e bimëve u ekstraktuan duke përdorur banjo me ultratinguj dhe solvent organikë për 60 minuta në 40°C. Pastrimi i mostrave të bimëve u bë fillimisht me hidrolizën e makromolekulave me silikaxhel të trajtuar me acid sulfurik. Ekstrakti u pastrua më tej në kollonë florisili. Eluimi u realizua me 10 ml hekzan/diklormetan në raport 4/1. Sasia e solventit u përqëndrua në rrymë azoti deri në 2 ml. Mostrat u injektuan në aparatën GC/ECD (Beltran *et al*, 2000; Muir & Sverko, 2006).

## 2.5. Analiza gaz kromatografike

Për përcaktimin e pesticideve klor-organike dhe PCB-ve në mostrat e tokës dhe të bimëve u përdor teknika GC/ECD. Aparati GC DANI 1000 i pajisur me injector split/splitless, kollonë kapilare dhe dedektor ECD (Electron Capture Detector) me bërthamë <sup>63</sup>Ni u përdor për analizë. Parametrat e punës u optimizuan fillimisht për të izoluar dhe përcaktuar në mënyrë sasiore në nivele gjurmë ndotësit klororganikë. Analiza e pesticideve klor-organike dhe PCB-ve u realizua njëkohësisht. Injektori split/splitless u mbajt në temperaturën 280°C, prurja e gazit në kollonë ishte 1 ml/min azot. Kollona kapilare ishte e Optima 5 me përmasa 60 m x 0.33 mm x 0.25 um. Furra fillimisht u mbajt 70°C për dy minuta, me 5°C/min temperature u rrit deri në 240°C ku u mbajt për 5 minuta. Me 10°C/min temperature u rrit në 300°C ku u mbajt për 5 minuta. Dedektori ECD u mbajt në 300°C me 25 ml/min azot si gaz mbartës. Analiza cilësore dhe sasiore u realizua duke përdorur standartin Top Mix 40. Mënyra me standard të jashtëm me tre pika kalibrimi (50, 100 dhe 250 ng/ml) u përdor për analizën e ndotësve klororganikë në mostrat e tokës dhe bimëve (Nuro & Marku, 2011).

## Rezultatet dhe diskutime

7 mostra toke të sipërfaqeve bujqësore dhe të bimëve që ndodhen në këto sipërfaqe janë analizuar në Institutin e Bujqësisë dhe Ushqimit në Pejë. Në këto mostra janë përcaktuar pesticidet klororganike, mbetjet e tyre dhe PCB. Analiza është realizuar me anë të teknikës gaz kromatografike me dedektor ECD e rekomanduar në literaturë (Nuro & Marku, 2011, 2012). Rezultatet e ndotësve klororganikë në mostrat e tokës dhe bimëve janë dhënë në nivelet ng/g mostër toke dhe bime. Në Figurën 2 është dhënë totali i pesticideve klororganike në mostrat e tokës.

Niveli më i lartë u gjet për mostrën 12 me 108.4 ng/g ndërsa më i ulëti për mostrën 10 me 4.2 ng/g. niveli mesatar për pesticidet klororganike dhe mbetjet e tyre në mostrat e tokës është 37.8 ng/g. Në Figurën 3 jepet totali i pesticideve në mostrat e bimëve të marra në të njëjtat stacione. Vihet re se mostra më e ndotur është 8gj me 71.2 ng/g ndërsa mostra më pak e ndotur është mostra 11 gj me 2.7 ng/g. Niveli mesatar i pesticideve në mostrat e bimëve ishte 21.1 ng/g. Bie në sy se në të gjitha mostrat e tokës dhe bimëve në stacionet e përzgjedhura u gjetën

pesticide dhe mbetje të tyre. Prania e pesticideve duhet të jetë pasojë e përdorimeve të mëparshme të tyre në këto sipërfaqje. Duhet thënë se këto stacione kanë qënë dhe janë në përdorim si sipërfaqje bujqësore.

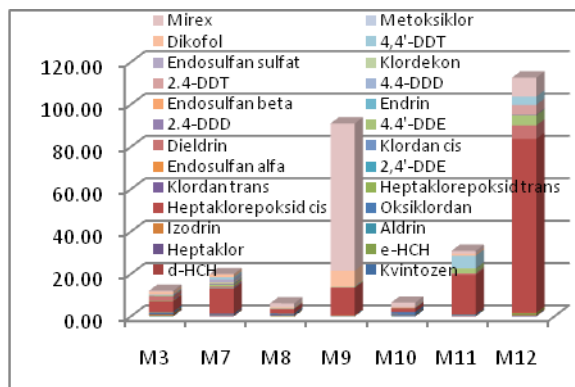


Figura 2. Totali i pesticideve klororganike në mostrat e tokës

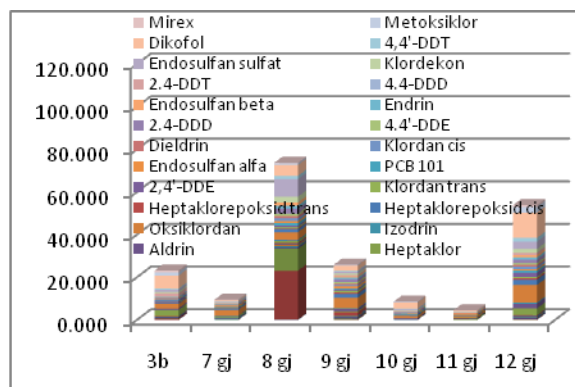


Figura 3. Totali i pesticideve klororganike në mostrat e bimëve

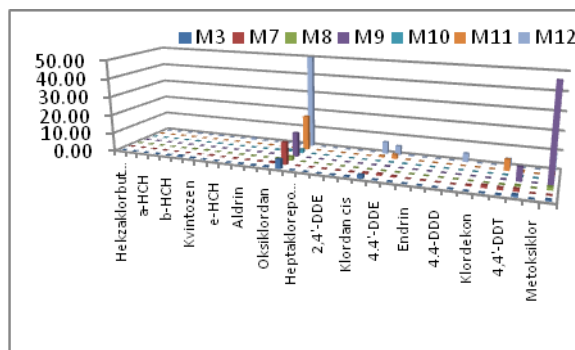
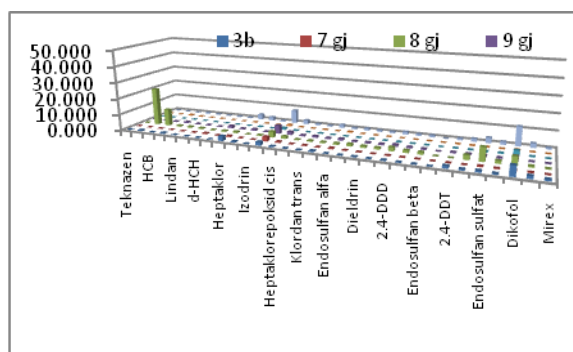
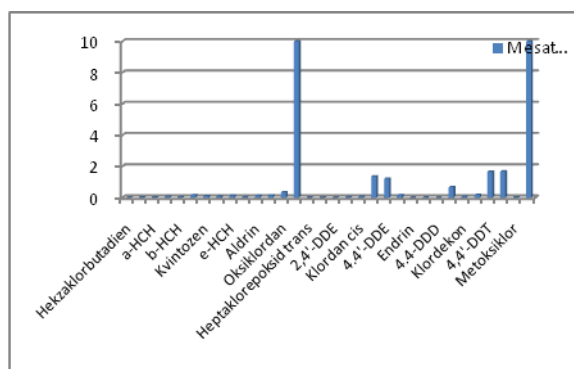


Figura 4. Shpërndarja e pesticideve në mostrat e tokës

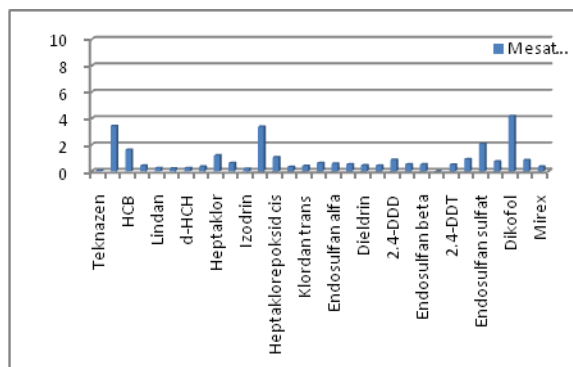
Nivelet e gjetura në mostrat e tokës janë në nivele shumë më të larta se në mostrat e bimëve gjë që është e pritshme për proceset e kalimit të këtyre ndotësve nga toka tek bima. Në Figurën 4 jepet shpërndarja e pesticideve klororganike në mostrat e tokës dhe në Figurën 5 shpërndarja e tyre në mostrat e bimëve. Vihet re një shpërndarje e njëjtë e tyre për shkak të origjinës të njëjtë. Në Figurën 6 jepet profili i pesticideve klororganike dhe mbetjeve të tyre në mostrat e tokës.



**Figura 5.** Shpërndarja e pesticideve në bimë



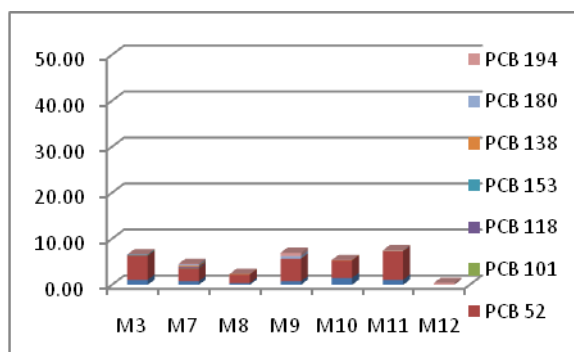
**Figura 6.** Profili i pesticideve klororganike në mostrat e tokës



**Figura 7.** Profili i pesticideve klororganike në mostrat e bimëve

Niveli më i lartë ishte për Heptaklorepoksid>Mirex>DDT> DDE. Në Figurën 7 jepet profili i pesticideve klororganike në mostrat e bimëve. Profili i gjetur tek këto mostra ishte Dikofoli>Heptaklorepoksid>Lindan>Endosulfan sulfat. Kjo është e lidhur me përdorimet e mëparshme, të kohëve të fundit, qëndrueshmërinë dhe vetitë fiziko-kimike të pesticideve.

Në Figurën 8 jepet totali i PCB në mostrat e tokës. Niveli mesatar i tyre ishte 5.2 ng/g. Niveli maksimal ishte për mostrën 11 (7.1 ng/g) dhe minimum për mostrën 12 (0.4 ng/g). Në Figurën 9 jepet totali i PCB në mostrat e bimëve. Niveli mesatar i tyre në bimë ishte 11.3 ng/g. Maksimumi ishte për mostrën M3b dhe M12 gj me 47.3 ng/g kurse minimum për mostrën 11 me 4.8 ng/g. Ka një nivel më të lartë të PCB tek mostrat e bimëve krahasuar me mostrat e tokës. Kjo duhet të jetë e lidhur kryesisht me faktorët atmosferikë që ndikojnë në nivelet e PCB. Kjo qartëson dhe mos-korrelimin e niveleve maksimale dhe minimale midis mostrave të tokës dhe të bimëve. Në figurën 10 dhe 11 jepen shpërndarjet e PCB respektivisht në mostrat e tokës dhe bimëve. Vihet re një shpërndarje e njëjtë e PCB në të dy llojet e mostrave ku bie në sy prania në nivele të larta e PCB volatile.



**Figura 8.** Totali i PCB në mostrat e tokës

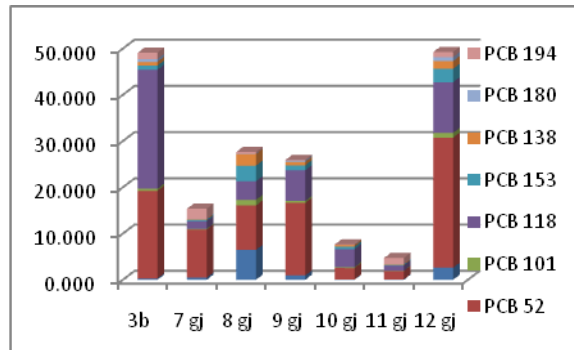


Figura 9. Totali i PCB në mostrat e bimëve

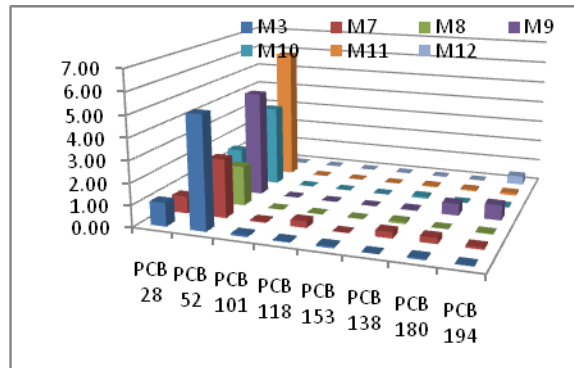


Figura 10. Shpërndarja e PCB në mostrat e tokës

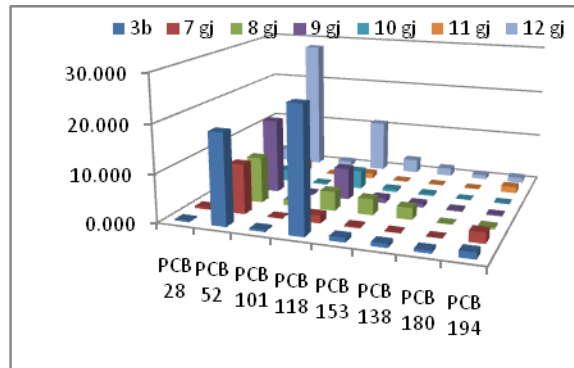
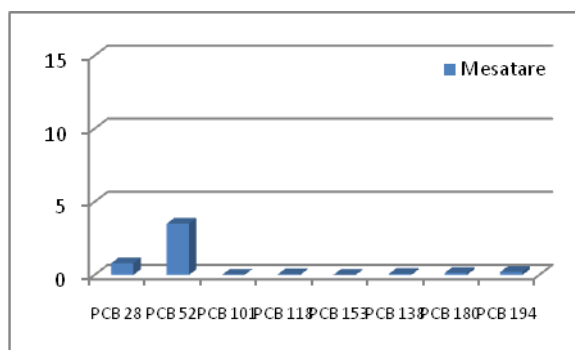


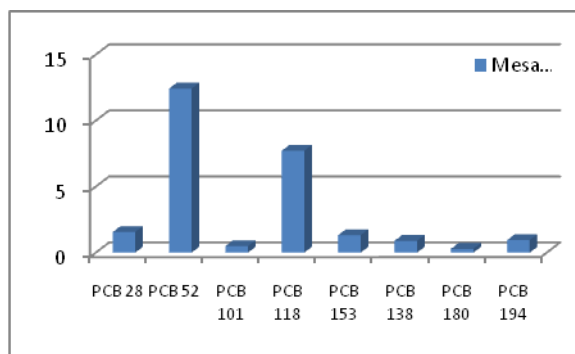
Figura 11. Shpërndarja e PCB në mostrat e bimëve





**Figura 12.** Profili i PCB në mostrat e tokës

Në Figurën 12 jepet profili i PCB në mostrat e tokës i ndërtuar thujse vetëm nga PCB 52 dhe PCB 28, përfaqësues të konxhenierëve volatilë. Në Figurën 13 jepet profili i PCB në mostrat e bimëve ku vihet re që konxhenierët volatilë janë në nivele më të larta por këtu nuk mungojnë dhe PCB 118, 194, 153 dhe 138. Prania e tyre është e lidhur dhe me proceset e akumulimit të tyre në bimë përveç faktorit atmosferik që përsëri duket që mbizotëron.



**Figura 13.** Profili i PCB në mostrat e bimëve

### Konkluzione

Mostra toke të sipërfaqeve bujqësore dhe të bimëve janë analizuar në Institutin e Bujqësisë dhe Ushqimit në Pejë bazuar në protokollet EU. Në këto mostra janë përcaktuar pesticidet klororganike, mbetjet e tyre dhe PCB me anë të teknikës GC/ECD. Niveli mesatar për pesticidet klororganike dhe mbetjet e tyre në mostrat e tokës është 37.8 ng/g ndërsa në mostrat e bimëve ishte 21.1 ng/g. Në të gjitha mostrat e tokës dhe bimëve në stacionet e përzgjedhura u gjetën pesticide dhe PCB. Duhet thënë se këto stacione kanë qënë dhe janë në përdorim si sipërfaqe bujqësore. Nivelet e gjetura në mostrat e tokës janë në nivele shumë më të larta se në mostrat e bimëve gjë që është e pritshme për proceset e kalimit

të këtyre ndotësve nga toka tek bima. Vihet re një shpërndarje e njëjtë e tyre për shkak të origjinës të njëjtë. Profili i tyre ishte Heptaklorepoksidi>Mirex>DDT>DDE>Lindan>Endosulfan sulfat. Kjo është e lidhur me përdorimet e mëparshme, të kohëve të fundit, qëndrueshmërinë dhe vetitë fiziko-kimike të pesticideve. Niveli mesatar PCB në mostra toke ishte 5.2 ng/g kurse në bimë 11.3 ng/g. Ka një nivel më të lartë të PCB tek mostrat e bimëve krahasuar me mostrat e tokës.

Kjo duhet të jetë e lidhur kryesisht me faktorët atmosferikë që ndikojnë në nivelet e PCB gjë që qartëson dhe mos-korrelimin e niveleve maksimale dhe minimale midis mostrave të tokës dhe të bimëve. Ka një shpërndarje të njëjtë të PCB në të dy llojet e mostrave ku bie në sy prania në nivele të larta e PCB volatile. Prania e konxhenierëve jo-volatile në bimë është e lidhur dhe me proceset e akumulimit të tyre në bimë përveç faktorit atmosferik që përsëri duket që mbizotëron. Nivelet e pesticideve klororganike dhe PCB në mostrat e tokës ishte më i ulët se maksimumi i lejuar prej 500 ug/kg i vendosur nga instruksionet e Projektit të administrimit dhe normat e lejuara të komponimeve të rrezikshme në tokë, Prishtina, Kosovo, 2011.

### Literatura

Administrative Project instruction in Allowing Norms of Hazardous Substances and Harmful Presence in Soil, Prishtinë, Kosovo, (2011)

Beltran J., Lopez F.J., Hernandez F. (2000): Solid-phase microextraction in pesticide residue analysis. *Journal of Chromatography A*, 885

Di Muccio, (1996): Organochlorine, Pyrethrin and Pyrethroid Insecticides: Single Class, Multiresidue Analysis of. *Pesticides. Pesticides*. 6384-6411

Erickson, M.D. (2001): Introduction: PCB properties, uses, occurrence, and regulatory history. In: Robertson, L.W., Hansen, L.G. (2000), *PCBs: Recent Advances in Environmental Toxicology and Health Effects*. The University Press of Kentucky, Lexington, Kentucky, 131–152

Muir D. and Sverko E., (2006): Analytical methods for PCBs and organochlorine pesticides in environmental monitoring and surveillance: a critical appraisal. *Trends Anal. Chem.*, 386, 769, 2006

Nuro A. and Marku E. (2011): Determination of Organochlorinated Pesticides and their Residues in soil samples of Albania agricultural areas; Proceeding book of Conference: "Chemistry and development of Albania" ISBN: 978-99956-10-41-8, ;211-216, Tirana, Albania

Nuro A. and Marku E. (2012): Study of Organochlorinated pollutants in Sediments of North Albania *International Journal of Ecosystems and Ecology Sciences (IJEES)*, Vol 2, Issue 1; 15-20