

ANALIZIMI I PESTICIDEVE DHE POLIKLORBIFENILEVE TEK VAJI I ULLIRIT ARTIZANAL NGA ZONA E VLORËS

KRISTIANA CAPO.¹, PETRIT KOTORRI²

¹Institute of Chemical Research of Catalonia, Spanjë

²Departamenti i Kimisë, Shkolla jopublike "Reald", Vlorë

e-mail: kristiana.capo@yahoo.com

Përmbledhje

Në këtë punim janë sjellë të dhënat e analizës me kromatografi të gaztë për vajin e ullirit artizanal të emërtuar si vaj ulliri "ekstra i virgjër". Pema e ullirit, *Olea Europaea*, është pjesë e Mesdheut dhe identifikon të gjithë këto vende. Ai është kultivuar prej lashtësisë edhe në vendin tonë, kryesisht në pjesën perëndimore të vendit përgjatë brigjeve të Adriatikut dhe Jonit. Të gjitha mostrat janë marrë nga zona e Vlorës, në disa stacione të ndryshme. Mostrat janë marrë në shishe plastike prej 0.5 litra, të pastra dhe të mbyllura me tapë për të penguar veprimin e oksigjenit të ajrit. Mostrat u ruajtën në ambient të pastër në pak errësirë dhe pa lagështirë për 2 ditë përpara se të bëhej transporti për analizë GS në Tiranë. Ato janë marrë në periudhën Maj-Qershor 2017. Secila mostër përpara injektimit në kolonën gaz-kromatografike është trajtuar paraprakisht për të veçuar pjesën e precipitatit nga pjesa e çngjyrosur dhe janë lënë për 5 ditë të avullojnë pasi duhet vetëm një sasi prej 1 ml nga secila mostër për tu injektuar në aparat. Përcaktimi i PCB-ve dhe komponimeve klor-organike u bënë me teknikën gaz kromatografike me dedektor me kapje elektronesh (GC/ECD) e përshtatshme për analizën e vajit të ullirit. Dedektori ECD (me kapje elektronesh) është shumë selektiv dhe i ndjeshëm nga prezenca e halogjenurëve si psh Cl⁻ (klorureve), ky lloj dedektori përdoret tek molekulat që përmbajnë klor, siç janë: PCB dhe pesticidet klor-organike. Mostrat e vajit të ullirit u injektuan në aparat GS 3700 VARIAN, kolona DB5 poliksioloksan (60m x0.25mm x0.25µm), dedektor ECD split/splitless, u përdor për ndarjen e elementëve kimik tek mostrat e vajit të ullirit të marra në studim. Profili dhe nivelet e komponimeve për mostrat e vajit të ullirit nga zona e Vlorës ishin të njëjta me studime të tjera të raportuara nga zona Mesdheut dhe e Gadishullit Ballkanik.

Fjalëkyçe: Vaj ulliri, metoda analitike me GS/ECD, ekstraktimi i vajit të ullirit.

Abstract

In this study is presented data on gas chromatography chemical analysis for the artisanal olive oil labeled as "extra virgin" olive oil. The olive tree, "*Olea Europaea*", is part of the Mediterranean and identifies all of these places. It has been cultivated since antiquity in our country, mainly in the western part of the country along the Adriatic and Ionian coasts. All samples were taken from the Vlore area, at several different stations. Samples were taken in 0.5 liter clean plastic bottles and are cork sealed to prevent the action of oxygen. The samples were stored in a clean environment in low brightness and without humidity for 2 days before transported for GS analysis in Tirana. They were taken in the period May-June 2017. Each sample before injection in the gas-chromatographic column was pre-treated to

separate the precipitate part from the discolored part and left to evaporate for 5 days as only a quantity of 1 ml of each sample is needed to be injected into the apparatus. The determination of PCBs and chloro-organic compounds was done with the gas chromatographic technique with the electron capture detector (GC / ECD) suitable for the analysis of olive oil. The ECD (electron capture) detector is very selective and sensitive to the presence of halogens such as Cl⁻, this type of detector is used in chlorine-containing molecules; as PCB and chloro-organic pesticides. Olive oil samples were injected into the GS 3700 VARIAN apparatus, DB5 polyxyoloxane column (60m x 0.25 mm x 0.25µm), split /splitless ECD detector, used for separation of chemical elements in the olive oil samples taken in the study. The profile and levels of compounds for olive oil samples from the Vlore area were the same as other studies reported from the Mediterranean area and the Balkan Peninsula.

Keywords: Olive oil, analytical method with GS / ECD, extraction of olive oil.

Hyrje

Vaj ulliri është lëngu natyral i përftuar vetëm nga fruti i pemës së ullirit të tipit “*Olea Europaea Li*”, i cili ruan plotësisht përmbajtjen e tij të pasur me vitamina, acide yndyrore esenciale dhe produkte të tjera natyrale më rëndësi të madhe dietike. Pema e ullirit “*Olea Europaea Li*” është pjesë e Mesdheut dhe identifikon të gjithë këto vende. Ai është kultivuar prej lashtësisë edhe në vendin tonë, kryesisht në pjesën perëndimore të vendit përgjatë brigjeve të Adriatikut dhe Jonit duke përkrahur edhe në drejtim të lindjes përgjatë luginave të lumenjve kryesorë. Të dhënat e fundit statistikore evidentojnë një numër prej 6.1 milion pemë Ulliri dhe në një sipërfaqe prej 41.000 ha, e përllogaritur në 6.3 % e tokës së punueshme. Bazuar në studimet fitogjenetike, Shqipëria zotëron një numër prej 22 kultivarësh autoktonë. Kjo hapësirë e mbjellë është e diferencuar në gjashtë rajone gjeografike kultivimi e lidhur prej shumë shekujsh. Në secilin rajon gjeografik të kultivimit të ullinjve karakteristike është një grup i caktuar kultivarësh të cilët nuk janë të pranishëm në rajone të tjerë.

Secili prej tyre përfaqësohet nga një kultivar kryesor: “Kalinjot”(Vlorë), “Kokërrmadh Berati”(Berati), “Mixan”(Elbasani), “Ulliri Bardhë”(Tirana), “Krypsi”(Kruja) dhe “Kallmet”(Lezha). Në nivel global Shqipëria është renditur në vendin e 19-të për këtë kulturë.

Format më pak të përpunuara të vajit të ullirit ekstra të virgjër, ose vaji i ullirit i virgjër kanë më shumë acide yndyrore mono të pangopura sesa vaj ulliri tjetër. Këto lloje gjithashtu përmbajnë më shumë polifenole, të cilat kanë një efekt kurues për zemrën. Vaj ulliri ekstra i virgjër ka përmbajtje të lartë në polifenole (një antioksidant i fuqishëm) dhe yndyrë mono të pangopur, e cila kontribuon në uljen e kolesterolit, në parandalimin e kancerit dhe ul presionin e gjakut etj. Vaji i ullirit përdoret gjerësisht për vlerat e tij të larta dietike dhe mjekësore. Gjethet dhe lëkura e ullirit përmbajnë taninë, për këtë arsye ato janë të hidhura dhe kanë veti rruzhëse tonike. Por këto dy pjesë të kësaj peme kanë dhënë rezultate shumë të mira kundër sëmundjes së tensionit të lartë, temperaturës së lartë, arteriosklerozës, etj.

Qëllimi i këtij punimi është ndarja dhe studimi i vajit të ullirit artizanal i emërtuar si vaji ulliri ekstra i virgjër nga zona e Vlorës në stacione të ndryshme, gjithashtu bazohet në identifikimin e komponimeve kryesore që gjenden në to, duke përdorur GC/ECD. Vaji i ullirit është një përzierje e komplikuar e shumë substancave organike që u takojnë klasave të ndryshme si hidrokarbure, alkoole të larta alifatike, acide karboksilike, acide yndyrore mono të pangopur, estere, komponime inorganike, komponime aliciklike, vitamina, pigmente etj. Identifikimi i komponimeve duke u bazuar në kohët e daljes të komponimeve është ajo që shfrytëzohet më së shumti megjithatë për një identifikim më të plotë sygjerohet kombinimi i kromatografisë në fazë të gaztë me spektrometrinë e masës.

Përcaktimi i ndotësve klor-organikë u bë me teknikën gaz kromatografike me dedektor me kapje elektronesh (GC/ECD) e përshtatshme për analizën e tyre. Kjo metodë është gjithashtu metoda e rekomanduar për pesticidet klor-organike, mbetjet e tyre dhe poliklobifenilet në produkte ushqimore përfshirë këtu dhe mostrat e vajit të ullirit nga rajoni i Vlorës. Përbërësit e vajit të ullirit janë zakonisht komponime me pikë vlimi nga 120-150°C dhe shumica e tyre janë shumë pak të tretshëm në ujë. Sot përdoren edhe metoda të tjera për nxjerrjen e vajit të ullirit si presimi, sistemi centrifugal i ekstraktimit me disa faza.

Materiali dhe metodat

2.1. Marrja e mostrave të vajit të ullirit

Mostrat e përdorura për analizë janë marrë në disa zona përreth qytetit të Vlorës. Janë marr për studim 6 mostra vaji ulliri në 6 zona të ndryshme si: Kaninë, Panaja, Trevllazër, Pusi i Mesinit, Selenicë dhe Aliban. Në këtë studim mostrat janë marrë në sasi prej 0.5 litra, të vendosura në shishe plastike të pastra dhe të mbyllura me tapë për të penguar veprimin e oksigjenit të ajrit. Këto mostra janë marrë përgjatë periudhës Maj-Qershor 2017 (java e fundit e muajt Maj dhe java e parë e muajt Qershor), u ruajtën në ambient të pastër në pak errësirë dhe pa prani të lagështisë për 2 ditë përpara se të bëhej transporti dhe analiza e tyre me metodën e GS/ECD në Tiranë.

2.2. Mjete dhe reaktivë

Në këtë studim të gjithë reaktivët e janë përdorur janë të një pastërtie shumë të lartë. Të gjithë reaktivët që janë paraqitur në tabelën e mëposhtme janë përdorur që në fillim të analizës për analizimin e mostrave të vajit të ullirit. n-Hekzani i pastërtisë të lartë për përdorime gazkromatografike u sigurua nga Merck (Darmstadt, Germany), po ashtu dhe reaktivët e tjerë u siguruan nga Fluka (Honeywell, Germany).

<i>Reaktivi</i>	<i>Cod.Number</i>	<i>Pastërtia</i>	<i>Firma</i>
n-Hekzani	52749	>99.9%	Merck
Diklormetan	66740	>99.8%	Fluka
Metanol	65544	>99.9%	Fluka
Acid Sulfurik H ₂ SO ₄	30743	95-97%	Fluka
Sulfat natriumi anhydër Na ₂ SO ₄	6649	>99.9%	Merck

Tabela 1: Reaktivët e përdorur

2.3. Izolimi i vajit të ullirit

Mostrat e vajit të ullirit të marra në studim (20 ml secila, tek të cilat u shtua 50 ml aceton, 5 gr sulfat sodiumi anhidër Na₂SO₄ dhe në fund shtuam 10 gr silikagen për ndryshimin e ngjyrës jeshile të vajit. Duke i lënë në qetësi për gati 5 minuta, për të bërë të mundur zbërthimin e lipideve shtuam 1 ml acid sulfurik H₂SO₄ cc të përqëndruar) ishin subjekt i veçimit të precipitatit nga pjesa e çngjyrosur. Më pas këtë sasi e kaluam në një alikuotë, ku morëm 10 ml për secilën mostër. Këto alikuota i vendosëm në një mbajtëse prej druri dhe i lamë për 5 ditë të avullojnë pasi duhet vetëm një sasi prej 1 ml nga secila mostër për tu injektuar në aparat. Vaji i ullirit i tretur në toluen (v/v) ishte subjekt i analizës GC/ECD.

2.4. Aparatura dhe analiza gazkromatografike

Analiza gaz kromatografike e vajit të ullirit u realizua në aparatën Varian 3700 GC, të pajisur me dedektor me kapje elektronesh (ECD). Temperatura e injektorit dhe e dedektorit u vendosën respektivisht në 280°C dhe 300°C. 1 ml e vajit të ullirit (i tretur në toluen) u injektua me mënyrën split (1:20). Heliumi u përdorur si gaz mbartës (1 ml/min) dhe si 'make-up gas' (25 ml/min). Kollona kapilare DB 5(60 m x 0,25mm x 0,25 mu) u përdor për të izoluar komponimet e vajit të ullirit.

Temperatura e furrës ishte programuar si vijon: nga 30°C (u mbajt për 3 minuta në 30°C) në 180°C me 4°C/min, më tej në 280°C me 10°C/min, në 280°C u mbajt për 1 minutë. Identifikimi i komponimeve është bazuar në krahasimin e kohëve të daljes (RT) me indeksat e Kovats-it të cilat së bashku me të dhënat e literaturës u përdorën për identifikimin e komponimeve kryesore. Të dhënat sasiore të komponimeve të analizuar janë dhënë në %

kundrejt totalit të sipërfaqjeve të pikeve (Adams 1995; Daferera *et al* 2000; Savikin *et al* 2000).

Rezultatet dhe diskutimi

Vaji i ullirit artizanal i 6 mostrave të marra nga disa stacione të ndryshme të zonës së Vlorës u realizuan me teknikën gaz kromatografike me dedektor me kapje elektronesh (GC/ECD) e përshtatshme për analizën e tyre. Kjo metodë është gjithashtu metoda e rekomanduar për pesticidet klor-organike, mbetjet e tyre dhe poliklobifenilet në produkte ushqimore përfshi këtu dhe mostrat e vajit të ullirit nga zona e Vlorës.

U prezantuan në këtë studim mesataret e rezultateve për secilën nga mostrat e analizuar. Të dhënat paraqesin 16 komponimet kryesore për analizën e pesticideve klor-organike që janë gjetur për të gjithë mostrat e analizuar (Tabela 2). Nivelet e pesticideve klor-organike janë interpretuar në ng/L. Këto nivele të pesticideve të marra në analizë janë dhënë në (Tabelën 2) dhe (Grafikët 1, 2). Totali i pesticideve klor-organike ka nivel mesatar të ndotjes = 0.73 ng/L.

Niveli më i lartë ishte për mostrën Kaninë me 50.7 ng/L. dhe minimumi për mostrën Trevëllazër me 5.3 ng/L. Vihet re një shpërndarje e njëjtë e pesticideve klor-organike, e cila është e lidhur me origjinën e njëjtë të ndotjes me pesticide për mostrat e vajit të ullirit nga zona e Vlorës të marra në analizë. Vihet re që pesticidet e ciklopentadienit (kryesisht endosulfanet) gjenden në nivele më të lartë se të tjerët. Grupi i HCH-ve, HCB, DDT-ve gjenden në sasi relativisht të njëjtë kundrejt njëra-tjetrës.

Nivelet e pesticideve klor-organike dhe shpërndarja e tyre në mostrat e vajit të ullirit nga zona e Vlorës të marrë në analizë është e lidhur me përdorimet e mëparshme të tyre, në proceset e degradimit, veti të tjera fiziko-kimike si qëndrueshmëria, tretshmëria në ujë, pikat e vlimit etj. Nivelet e pesticideve klororganike të gjetura në mostrat e vajit të ullirit nga zona e Vlorës janë më të ulëta se norma e lejuar e tyre në produkte ushqimore.

Tabela 2: Totali i pesticideve klororganike në mostrat e vajit të ullirit në zonën e Vlorës.

Vaj Ulliri Vlorë							
	Trevëllazër	Aliban	Panaja	Kaninë	Pusi i Mesinit	Selenicë	Mesatare pesticide
a-HCH	2.90	3.80	0.00	3.50	10.00	1.80	3.67
Lindane	0.70	2.40	0.00	1.00	5.70	0.50	1.72
b-HCH	1.00	0.97	0.00	2.60	1.60	0.00	1.03

d-HCH	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Heptachlor	0.00	0.00	0.00	0.70	0.00	0.70	0.23
Aldrine	0.60	0.00	0.00	0.16	0.00	0.14	0.15
Heptachlor epoxide	0.00	0.00	0.00	0.37	0.00	0.00	0.06
4,4-DDE	0.00	0.00	7.50	0.06	0.00	0.18	1.29
Dieldrine	0.00	0.00	0.00	0.30	0.00	0.85	0.19
Endrine	0.00	0.00	0.00	0.33	0.00	0.00	0.06
4,4-DDD	0.00	0.00	0.00	0.30	0.00	0.86	0.19
4,4-DDT	0.00	0.00	0.00	0.33	0.00	1.10	0.24
Endosulphane	0.00	0.00	0.00	8.60	0.00	14.60	3.87
Endosulphane Sulphate	0.00	0.00	0.00	3.90	0.00	9.90	2.30
Endrine Aldehyde	0.00	0.00	0.00	6.40	0.00	0.00	1.07
Methoxychlor	0.00	0.00	0.00	12.20	0.00	0.00	2.03
Mirex	0.00	0.00	0.00	9.90	6.50	0.00	2.73
Totali Pesticide	5.20	7.17	7.50	50.65	23.80	30.63	20.83

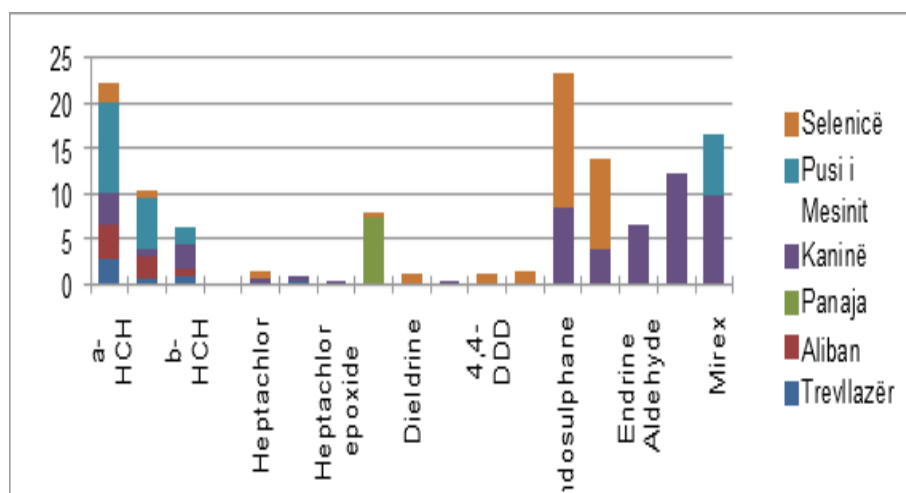


Figura 1: Shpërndarja e pesticideve klororganike në mostrat e vajit të ullirit në zonën e Vlorës.

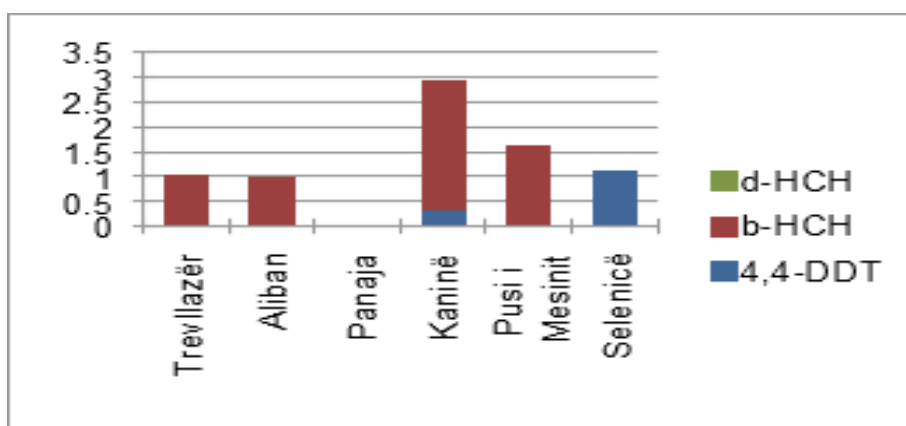


Figura 2: Shpërndarja e pesticideve d-HCH, b-HCH dhe DD

Përcaktimi i PCB-ve u bë me teknikën gaz kromatografike me dedektor me kapje elektronesh (GC/ECD) e përshtatshme për analizën e tyre. Mesataret e rezultateve për mostrat e secilit stacion u prezantuan në këtë studim. Të dhënat paraqesin 8 komponimet kryesore për analizën e PCB-ve që janë gjetur për të gjithë mostrat e analizuar (Tabela 3). Të dhënat e niveleve të poliklorbifenileve janë interpretuar në ng/L. Nivelet e PCB-ve në vajin e ullirit nga zona e Vlorës të marra në analizë janë dhënë në (Tabelën 3) dhe (Grafiku 4)

Niveli mesatar i ndotjes ishte 4.9 ng/L. Niveli më i lartë ishte për mostrën Selenicë me 25.4 ng/L dhe minimumi për mostrën Kaninë ku PCB-të

markuese u dedektuan në nivelin 1.4 ng/L. Vihet re një shpërndarje thuajse e njëjtë e tyre në mostrat e vajit të marrë në analizë për shkak të së njëjtës origjinë të tyre. Profili i PCB-ve është i ndërtuar nga PCB 28 dhe PCB 209. PCB 209 ishte dedektuar gjithashtu në nivele të konsiderueshme edhe pse është konxhenieri më i rëndë. Nivelet e gjetura janë kryesisht pasojë e lëvizshmërisë të tyre nëpërmjet faktorëve atmosferikë dhe kjo është e dukshme nga prania e indikatorëve volatilë.

Tabela 3: Totali i PCB-ve në mostrat e vajit të ullirit në zonën e Vlorës.

<i>PCB në mostrat e Vajit</i>							
	Trevllazër	Aliban	Panaja	Kaninë	Pusi i Mesinit	Selenicë	Mesatare PCB
PCB 28	4.90	5.40	3.60	0.00	10.80	0.05	4.13
PCB 52	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
PCB 101	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.01
PCB 118	0.00	0.00	0.00	0.16	0.00	0.43	0.10
PCB 153	0.40	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	0.09
PCB 138	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.11	0.03
PCB 180	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
PCB 209	0.00	0.00	2.10	1.30	0.00	15.40	3.13
Total PCB	5.30	5.40	5.70	1.74	10.80	15.99	7.49

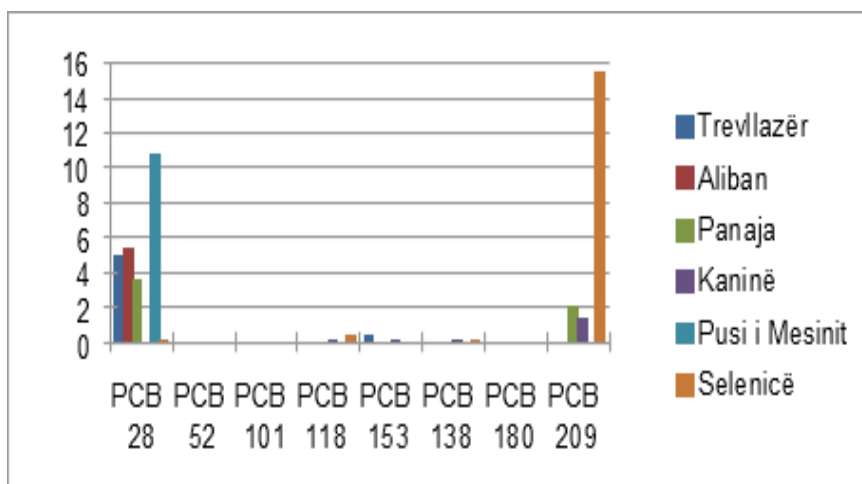


Figura 3: Shpërndarja e PCB në mostrat e vajit të ullirit në zonën e Vlorës

Konkluzione

Përbërja kimike e vajit të ullirit artizanal nga zona e Vlorës u analizuan duke përdorur teknikën me GC/ECD. Në studim janë marrë 16 komponimet kryesore që janë gjetur për të analizuar pesticidet klor-organike. Totali i pesticideve klor-organike ka si nivel mesatar të ndotjes 0.73 ng/L. Tek të gjitha mostrat pesticidet e **ciklopentadienit** (kryesisht **endosulfanet**) gjenden në nivele më të lartë se të tjerët. Grupi i **HCH**-ve, **HCB**, **DDT**-ve gjenden në sasi relativisht të njëjtë kundrejt njëra-tjetrës. Nivelet e pesticideve klor-organike dhe shpërndarja e tyre në mostrat e vajit të ullirit nga zona e Vlorës të marrë në analizë është e lidhur me përdorimet e mëparshme të tyre, proceset e degradimit, veti të tjera fiziko-kimike si qëndrueshmëria, tretshmëria në ujë, pikat e vlimit etj.

Nivelet e pesticideve klororganike të gjetura në mostrat e vajit të ullirit nga zona e Vlorës janë më të ulëta se norma e lejuar e tyre në produktet ushqimore. Vihet re një shpërndarje thuajse e njëjtë e tyre në mostrat e vajit të ullirit të marrë në analizë për shkak të së njëjtës origjinë të tyre. Profili i PCB-ve është i ndërtuar nga PCB 28 dhe PCB 209. PCB 209 ishte dedektuar gjithashtu në nivele të konsiderueshme edhe pse është konxhenieri më i rëndë.

Nivelet e gjetura janë kryesisht pasojë e lëvizshmërisë të tyre nëpërmjet faktorëve atmosferikë dhe kjo është e dukshme nga prania e indikatorëve volatilë. Pozicioni gjeografik (veçanërisht lartësia nga niveli i detit), gjeologjia e tokave dhe lagështia janë faktorë të rëndësishëm për dallimet që gjenden midis mostrave të analizuar. Të dhënat e gjetura janë të ngjashme e raportuar dhe në studime të tjera nga zona e Mesdheut dhe e Gadishullit Ballkanik (Koukos *et al* 2001; Melito *et al* 2016).

Literatura

D. Topi, F.Thomai, E. Halimi, (2012). Virgin Olive Oil Production from the Major Olive Varieties in Albania. *Agriculture & Forestry*, 58(2): p. 87-95

D. Topi, G. Guclu, H. Kelebek, S. Selli, (2020). Comparative elucidation of phenolic compounds in Albanian olive oils using LC-DAD-ESI-MS/MS. *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*. 43, 203–212

Burnie D. (1995): *Wild Flowers of the Mediterranean*. ISBN 0-7513-2761-1

Adams R P., (1995): *Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectroscopy*, Allured Publishing Corporation, Carol Stream: Illinois, USA

Daferera D. J., Ziogas B.N., Polissiou M.G., (2000): GC–MS analysis of essential oils from some greek aromatic plants and their fungitoxicity on *Penicillium digitatum*, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 48, 2576–2581 David F., Scanlan F., Sandra P., Szelewski M., (2010): Analysis of essential oil compounds using retention time locked methods and retention time databases, Application, Agilent Technologies, 5988-6530EN

D. Topi, F. Thomaj, I. Beqiraj, B. Seiti, E. Halimi, O. Hysa (2012): Zgjerimi i industrisë së ekstraktimit të ullirit në shqipëri, rrjedhoja mjedisore. Konferenca ‘100 Vjetori i Pavarisise’, Nentor 2012, Vlore, Shqipëri

K. Boreadou, (1994): *Liquid Wastes from olive Mills - Conference of Management of Olive Wastes*, Siteia

M.A.F.C.P. (2009): *Study on the Olive culture Situation and its development perspectives*

FAOSTAT (2010), www.faostat.org, Accessed on 10/04/2012

INSTAT, *Olive Commodity*, (2010)

OOC Key figures on the World market for Table olives. Accessed on www.internationaloliveoil.org (date 05/02/2011, (2010)