

## ANALIZA E PESTICIDEVE KLORORGANIKË DHE PCB NË MOSTRAT E FASULEVE

\*PINE O., NURO A.

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

e-mail: ola\_pine@hotmail.com

### Përmbledhje

Në këtë studim janë përcaktuar pesticidet klororganike dhe PCB në mostrat e frutave të fasuleve (të thara) nga zona të ndryshme të Shqipërisë. Pesticidet klororganikë janë kimikate që janë përdorur për qëllime bujqësore ndërsa PCB janë përdorur kryesisht për qëllime industriale. Karakteristikë e këtyre ndotësve është qëndrueshmëria dhe toksiciteti i lartë i tyre prandaj është e rëndësishme vlerësimi i niveleve të këtyre nënprodukteve ushqimore. 33 mostra të fasuleve të thara janë marrë në disa zona të ndryshme të vendit tonë në Nëntor 2014. Në metodën analitike u kombinua ekstraktimi me ultratinguj në prani të tretsave organikë me pastrimin në hidrolizë acide dhe kollonë florisili. Analiza e klororganikëve u realizua me anë të teknikës të kromatografisë të gaztë duke përdorur detektor të kapjes të elektroneve. Kollona kapilare Rtx-5 (30m 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 mostrat e fasuleve.

### Abstract

In this study were determined the organochlorine pesticides and PCBs levels in dry white bean fruit samples from different areas of Albania. Organochlorinated pesticides are chemical used for agricultural purposes while PCBs were used for industrial purposes. Characteristic of these pollutants is their stability and high toxicity therefore is important their evaluation in food products. 33 dried beans samples were taken in several areas of our country in November 2014. Analytical method combined ultrasonic bath extractions assisted in organic solvents, acid hydrolyzed and a florisil column for clean-up of samples. Analyzes of the organochlorinated pesticides and PCB was performed by gas chromatography technique using electron capture detector. Rtx-5 (30m x 0.33mm x 0.25µm) capillary column was used for isolation and determination of organochlorinated pesticides and PCB. Organochlorinated pesticides and PCB were found in all studied samples. These finds reflect the presence of pesticides because their previous use and the atmospheric factor as main component for PCB levels in white bean samples.

**Fjalëkyçe:** Pesticidet klor-organike; PCB; produkte ushqimore; GC/ECD.

## Hyrje

Studimi i ndotësve organikë dhe sidomos atyre klororganikë është një detyrim ligjor thuajse për të gjithë produktet ushqimore (EN 12393/1/2/3). Si ndotës të tillë të cilët duhet të analizohen në mënyrë të vazhdueshme janë pesticidet, mbetjet e tyre, PCB dhe Dioksinat të përkrahur qartë sipas Codex Alimentarius, 2010. Pesticidet janë të rëndësishme në bujqësi, prandaj është e rëndësishme që vendimet për ndalimin dhe përdorimin e tyre duhet të dalin nga analiza e raportit rrezik/përfitim. Pesticidet klasifikohen në grupet e mëposhtëme: insekticide, fungicide, herbicide dhe rodenticide, në varësi të organizmit në veprim (Di Muco 1999).

Ato mund të jenë formuluar për një qëllime të caktuara në luftimin e një lloji të caktuar biologjik, megjithatë veprimi i tyre në përgjithësi nuk është selektiv si rrjedhim mund të preken edhe specie të tjera përfshirë dhe njeriun. Helmimet tek njeriu nga ekspozimi aksidental ndaj pesticideve kanë ndodhur që prej kohës së prodhimit të tyre. Shumë prej tyre kanë qënë kontaminime aksidentale prej ushqimeve nga pesticidet. Për shembull përdorimi i fungicideve për të tajtuar grurin për mbjellje, dhe që më pas është përdorur për të ushqyer bagëtitë ka rezultuar në helmim masiv të njerëzve. Përdorimi i pakujdesshëm i pesticideve si spërkatja pa masa mbrojtëse mund të çojë në ekspozimin respirator. Toksiteti akut prej pesticideve në mjedis është shumë më i vështirë për tu indentifikuar (Athanasios et al 2004).

PCB janë derivate të kloruara të bifenilit. Në varësi të përqindjes të klorit fitohen përzierje të ndryshme të PCB. Këto përzierje në trajtë vajore gjejnë përdorime të shumta në industri për shkak të qëndrueshmërisë të lartë që kanë kundrejt temperaturës, presioneve hidraulike, etj. Ato përdoren gjithashtu në sintezat organike të mjaft industrive si ajo e letrës, e përfutimit të disa plastikave, etj. PCB gjithashtu paraqesin stabilitet të lartë në mjedis dhe mbartin toksitet (sidomos konxhenierët planarë) të verifikuar në mjaft studime që kanë marrë shkas nga incidentet me këto komponime (Batershill, 1994; Bernard, 1999).

Fasulet janë fruti i një bime që bën pjesë në familjen e bishtajore *Phaseolus vulgaris* L., me origjinë nga Amerika Qëndrore. Janë të njohura shumë varietete të kultivura. Fasulet kanë vlera të shkëlqyera ushqyese, janë të pasura me karbohidrate dhe me një sasi të mirë proteinike. Ato kanë një përmbajtje të ulët yndyre, madje edhe më të ulët se soja, ndërsa elementi përbërës i lëkurës të fasuleve ka një rol vendimtar në rregullimin e funksioneve të zorrëve. Vlera ushqyese e fasuleve është shumë e lartë, e përbërë kryesisht nga karbohidratet, të cilat kombinohen në mënyrë të përkryer me drithërat, për përfundimin e një pakete proteinike, e barabartë me mishin dhe vezët. Nga pikëpamja ushqyese fasulet janë një ushqim i kompletuar dhe i pasur. Kanë sasi të mëdha mikroelementë si fosfor, hekur, kalium, dhe gjithashtu gjurmë elementësh si

kalciumi, përveç vitaminave A, B, C dhe E. Duke qënë bishtajore, fasulet janë të pasura me lecitinë, një fosfolipid që favorizon emulsionimin e yndyrnave, duke shmangur akumulimin e tyre në gjak dhe në këtë mënyrë ul nivelin e kolesterolit (McGinnis & Suszkiw 2006; Jones, 2008).

## **Materiali dhe metodat**

### **2.1. Marrja e mostrave të fasuleve**

Mostrat e frutave të fasuleve të thata janë marrë në 33 stacione të ndryshme të Shqipërisë në muajin Nëntor 2014. Stacionet e fasuleve ishin të shpërndara në rrethet: Bilisht, Lushnjë, Vlorë, Librazhd, Fier, Ballsh, Kuçovë, Korçë, Kolonjë, Përmet, Skrapar, Kukës, Tropojë. Në secilin stacion janë marrë 100 kokra fasule me gjatësi nga 1.5 deri 2.5 cm. Fasulet janë marrë në stacione të ndryshme për të qënë sa më përfaqësuese të zonave respektive.

### **2.2. Trajtimi i fasuleve të thata për analizën e ndotësve klororganike**

10 g mostër e fasuleve u blua me 25 gram sulfat natriumi anhidër për largimin e ujit dhe homogjenizimin e mostrave. Homogjenizati merret në një elermajer me vëllim 100 ml. Aty shtohen 50 ml përzierje heksan/diklormetan në raport 3/1. 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 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 aparat GC/ECD (EN 12393-1/2/3, 1998; Nuro & Marku, 2007; Yoon *et al*, 2001; Bernard *et al*, 1998; Zuccato *et al*, 1999).

### **2.3. Analiza gaz kromatografike**

Për përcaktimin e pesticideve klororganike dhe PCB-ve në mostrat e fasuleve u përdor teknika GC/ECD. Aparati HP 6890 i pajisur me injektor 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 Rtx-5 me përmasa 30 m x 0.33 mm x 0.25 um. Furra fillimisht u mbajt 70°C për dy minuta, me 5°C/min temperaturë 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 standardin Top Mix 40 donacion nga Instituti i Higjenës, Maribor, Slloveni. Mënyra me standard të jashtëm me tre pika kalibrimi (50, 100 dhe 250

ng/ml) u përdor për analizën sasiore të ndotësve klororganikë në mostrat e fasuleve (Nuro & Marku, 2007; Schepens *et al*, 2001; Van Larebeke *et al*, 2001).

### Rezultatet dhe diskutime

Përcaktimi i ndotësve klororganikë në frutet e thata të fasuleve u realizua me teknikën GC/ECD konform metodës EN 12393-1/2/3. Kjo metodë është gjithashtu metoda e rekomanduar për pesticidet klor-organike, mbetjete tyre dhe poliklobifenilet në produkte ushqimore përfshirë këtu dhe fasulet. Mostrat janë marrë me origjinë nga zona të ndryshme të vendit të njohura për prodhimin e fasuleve. Totali i pesticideve klor-organike është dhënë në Figurën 1. Niveli mesatar i ndotjes ishte 9,73 ng/g. Niveli më i lartë ishte për mostrën e marrë në Kuçovë me 16,73 ng/g dhe minimumi për mostrën Kukës me 1.3 ng/g. Shpërndarja e pesticideve klororganike është dhënë në Figurën 2. Vihet re një shpërndarje jo e njëjtë e pesticideve klor-organike në mostrat e fasuleve të marrë në analizë. Kjo është e lidhur me zonat e ndryshme të marra në analizë. Profili i pesticideve klor-organike është dhënë në Figurën 3. Vihet re që pesticidet e ciklopentadienit (kryesisht endosulfanet) gjenden në nivele më të lartë se të tjerët. Grupi i HCH-ve dhe DDT-ve gjenden në sasi relativisht të njëjtë kundrejt njëra-tjetrës.

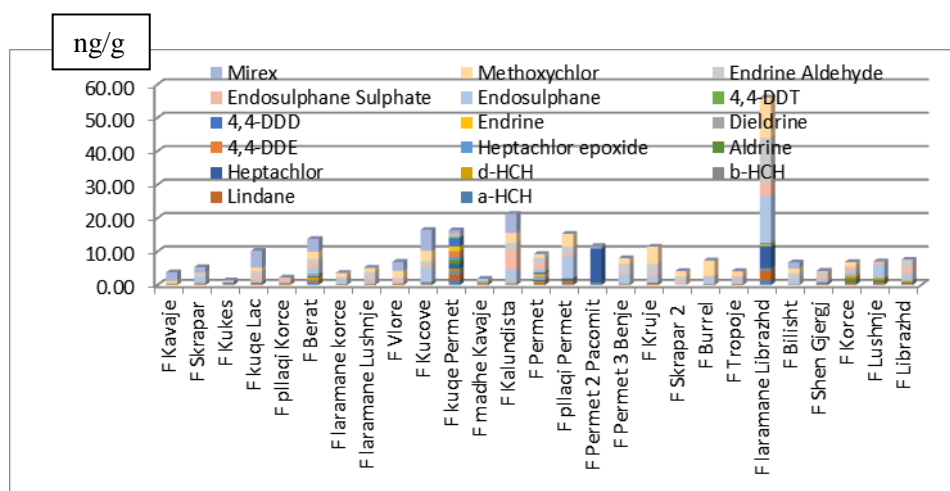
Niveli mesatar i aldrinave, heptakloret dhe endosulfanet të klasifikuar si pesticide ciklopentadienike tyre ishte 0.66 ng/g; minimumin e kishin mostrat e Kavajë ku ato nuk u dedektuan ndërsa maksimumi për mostrën Librazhd. Profili i tyre ishte: Endosulane I > Endrin Aldehyd > Endosulfan sulfat > Heptaklor. Niveli mesatar i HCH-ve në mostrën e fasuleve ishte 0,55 ng/g. Maksimumi i Lidanit dhe izomerëve ishte për mostrën Librazhd dhe Përmet kurse minimumi për mostrat Skrapar. Profili i lindanit dhe izomerëve të tij ishte Lindan > b-HCH > a-HCH > d-HCH. Kjo mund të jetë dhe pasojë e përdorimeve të lindanit kohët e fundit ndoshta nën etiketën e ndonjë marke tjetër. Niveli mesatar i DDT-ve për mostrat e fasuleve ishte 2,964 ng/g.

Niveli minimal ishte për mostrën Kukës, Bënjë, Kavajë, Pacomit dhe Korçë ku DDT-të nuk u dedektuan ndërsa maksimumi për mostrën Librazhd. Profili i DDT-ve për mostrat e fasuleve ishte 4,4-DDE, e më pas 4,4-DDD. DDT nuk dedektohet në 87% të mostrave të marra në analizë. Nivelet e pesticideve klor-organike dhe shpërndarja e tyre në mostrat e fasuleve të marrë në analizë është e lidhur me përdorimet e mëparshme të pesticideve, proceset e degradimit të tyre, veti të tjera fiziko-kimike si qëndrueshmëria, tretshmëria e tyre në ujë, pikat e vlimit të tyre etj. Është e dukshme se zonat me aktivitet bujqësor më të madh janë dhe më të ndotura se të tjerat. Prania e tyre mund të jetë pasojë e përdorimeve nën marka të fallsifikuara. Këto nivele në asnjë rast nuk i kalojnë normat e lejuara në standardin Shqiptar.

Totali i PCB-ve në fasulet e marra në analizë është dhënë në Figurën 4. Niveli mesatar i tyre ishte 4,69 ng/g. Niveli më i lartë ishte për mostrën laramane Librazhd me 43,91 ng/g dhe minimumi për mostrën fasule e bardhë Librazhd ku PCB-të markuese nuk u dedektuan. Shpërndarja e PCB-ve markuese është dhënë në Figurën 5.

Vihet re një shpërndarje thuajse e njëjtë e tyre në mostrat e fasuleve të marrë në analizë. Profili i PCB-ve është dhënë në Figurën 6. Vihet re që PCB 28 ishte në nivel më të lartë, e cila është indikator i PCB-ve volatile. PCB 209 ishte gjithashtu në nivele të konsiderueshme. PCB-të janë kimikate të cilat përdoren kryesisht si vajra tek transformatorët elektrikë dhe si vajra hidraulike, pra nuk është se kanë përdorime të drejtpërdrejta agro-bujqësore.

Nivelet e gjetura janë kryesisht pasojë e lëvizshmërisë të tyre nëpërmjet faktorëve atmosferikë dhe kjo është e dukshme nga prania e indikatorëve volatilë. Nivelet e PCB-ve markuese të gjetura në mostrat e fasuleve janë më të ulëta se norma e lejuar e tyre në produkte ushqimore.



**Figura 1.** Totali i pesticideve klororganike për mostrat e fasuleve

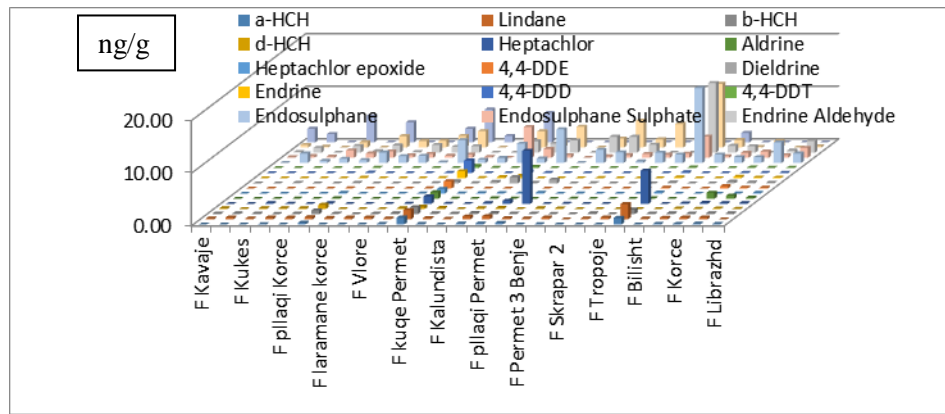


Figura 2. Shpërndarja e pesticideve klororganike për mostrat e fasuleve

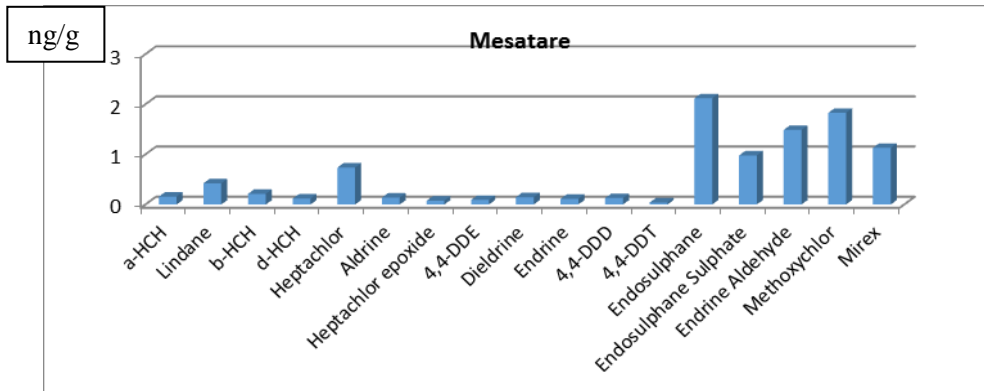


Figura 3. Profili i pesticideve klororganike për mostrat e fasuleve

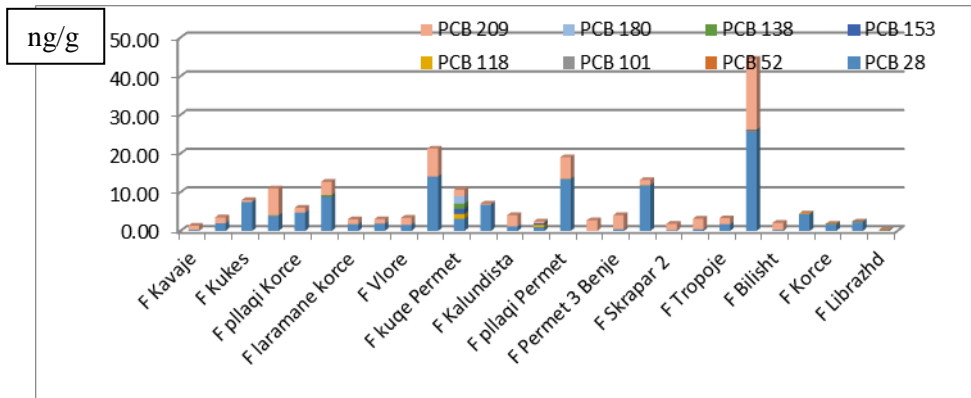
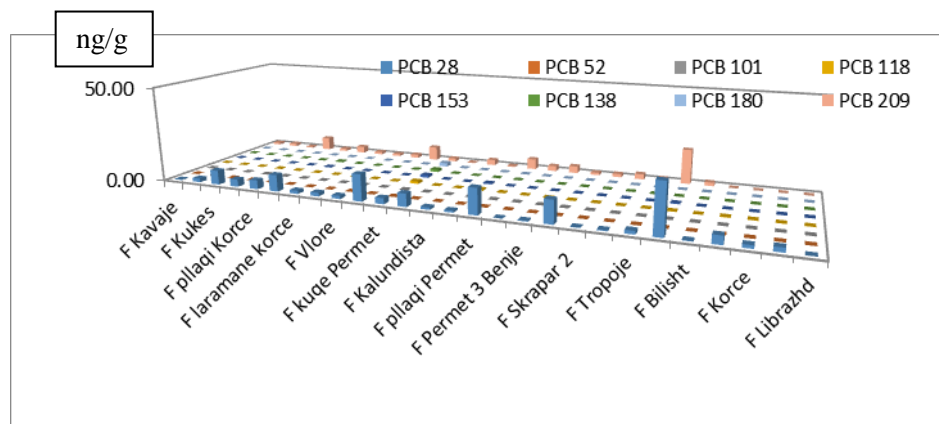
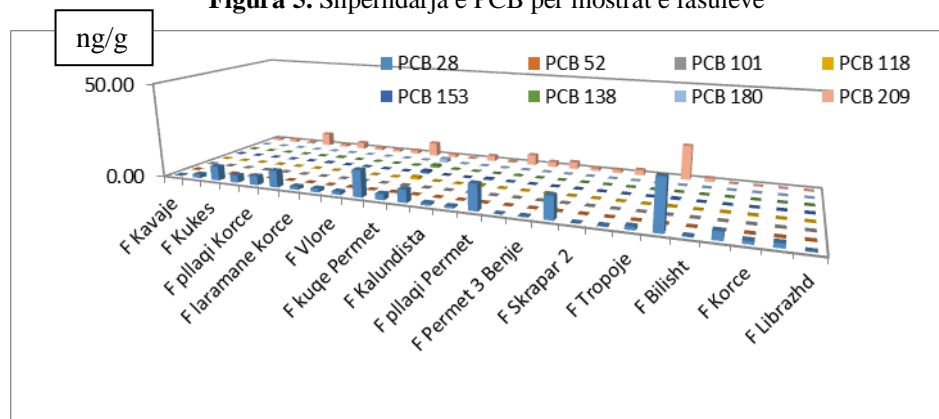


Figura 4. Totali i PCB për mostrat e fasuleve



**Figura 5.** Shpërndarja e PCB për mostrat e fasuleve



**Figura 6.** Profili i PCB për mostrat e fasuleve

### Konkluzione

Analiza e pesticideve klor-organike dhe poliklor bifenileve në mostrat e fasuleve dhe pemëve e paraqitur në këtë studim përfaqëson një punim ndoshta të parin në llojin e vet të bërë në vendin tonë. Duhet thënë se ky mund të jetë një punim paraprak i cili mund të merret si shëmbull për ta kryer në vazhdimësi për këto lloje të mostrave të cilat tregëtohen në tregun shqiptar.

Të dhënat e këtyre ndotësve thuhajse mungojnë në të gjithë publikimet zyrtare të institucioneve përgjegjëse. Ky punim tregon qatë jo vetëm nivelet e ndotësve në këtë produkt ushqimor por njëherësh dhe përdorimin e këtyre të dhënave për të kuptuar ndotjen mjedisore në yonat respektive ku janë marë mostrat duke i bërë ato dhe bioindikatorë të sipërfaqeve të mëdha bujqësore.

Analiza e këtyre ndotësve është bazuar në teknikën gas kromatografike siç edhe kërkohet në ligjin shqiptar dhe ndërkombëtar, por kjo teknikë duhet thënë se është me kosto relativisht të larta. Megjithatë të dhënat e siguruara mund të shërbejnë si nxitje për institucionet përgjegjëse për analizimin e ndotësve klor-organikë në fasule. Nivelet e dedektuara për ndotësit klor-organike në mostrat e fasuleve janë në nivelet e ppb (ng/g ose ug/kg).

U vërejt që në secilën nga mostrat e analizuara nivelet e DDT-ve (0.05 mg/kg), HCH-ve (0.05 mg/kg), Aldrina-ve (0.05 mg/kg), Heptaklore-ve (0.01 mg/kg) dhe PCB markers (0.05 mg/kg) nuk i kalojnë normat e lejuara (MRL) sipas Codex Alimentarius. Kjo gjë është e lidhur me përdorimet e mëparshme të pesticideve klororganike në këto sipërfaqje bujqësore.

Për sa iu takon niveleve dhe shpërndarjes të PCB markers vihet re se ka një ndikim të dukshëm të depozitimeve atmosferike. Proceset e bioakumulimit të këtyre ndotësve tek bima e fasules si dhe natyra kimike e secilit prej individëve të studjuar mund të luajnë gjithashtu rol në nivelet dhe shpërndarjen e tyre tek këto mostra.

#### **Literatura**

Athanasios P., Irene V., Danae C., Christina P., Leondios L., (2004): Levels of dioxins and dioxin-like PCBs in food samples on the Greek market. *Chemosphere* 57, 413–419

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

Bernard, A., Hermans, C., Broeckaert, F., Depoorter, G., De Cock, A., Houins, G., (1999): Food contamination by PCBs and dioxins. *Nature* 401, 231–232

Codex Alimentarius, Volume II-Pesticide Residues in Food. (2010)

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

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

EN 12393-1/2/3. (1998): Non fatty food - Multiresidue methods for the gas chromatographic determination of pesticide residues

Jones V. (2008). "Beware of the beans: How beans can be a surprising source of food poisoning".

McGinnis L. and Suszkiw J., (2006) *ARS. Breeding Better Beans*. Agricultural Research magazine, Nr. 5, 234-244. Nuro A., Koci K., Marku E. (2007): Occurrence of Persistent Chlorinated Contaminants using Butter as an Integrative Matrix., *Journal of Environmental Protection and Ecology* 8, No 3, 544-555

Schepens, P.J., Covaci, A., Jorens, P.G., Hens, L., Scharpe, S., van Larebeke, N., (2001): Surprising findings following a Belgian food contamination with polychlorobiphenyls and dioxins. *Environ. Health Perspect.* 109, 101–103



Van Larebeke, N., Hens, L., Schepens, P., Covaci, A., Baeyens, J., Everaert, K., Bernheim, J.L., Vlietinck, R., De Poorter, G., (2001): The Belgian PCB and dioxin incident of January–June 1999

Yoon H.R., Lee E.J, Park M.K., Park J.H. (1998): Sulfuric Acid Pretreatment for Simultaneous GC Screening of Organochlorine and Organophosphorus Pesticides in Herbal Essential Oils. *Cromatographia*. Vol 47. No 9/10

Zuccato E., Calvarese S., Mariani G., Mangiapan S., Grasso P., Guzzi A. & Fanelli R., (1999): Level, sources and toxicity of polychlorinated biphenyls in the Italian diet. *Chemosphere*, Vol. 38, No. 12; 2753-2765