

## STUDIMI I NDOTËSVE KLOR-ORGANIKË NË MOSTRAT E UJIT TË LAGUNËS TË KARAVASTASË

\*MURTAJ B<sup>1</sup>., NURO A<sup>1</sup>., COMO E<sup>2</sup>., MARKU E<sup>1</sup>., MELE A<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Universiteti i Tiranës, Fakulteti i Shkencave të Natyrës, Departamenti i Kimisë

<sup>2</sup>Instituti i Gjeoshkencës, Energjisë, Ujit dhe Mjedisit & Universiteti Politeknik i Tiranës

e-mail: [bledar.murtaj@fshn.edu.al](mailto:bledar.murtaj@fshn.edu.al)

### Përmbledhje

Në këtë punim janë paraqitur përqëndrimet e pesticideve klor-organike dhe poliklor bifenileve (PCB) në mostra uji nga Laguna e Karavastasë. Mostrat e ujit u morën në Maj 2013 në stacione të ndryshme të lagunës. Ekstraktimi Lëng-Lëng u përdor për ekstraktimin e pesticideve klor-organike dhe PCB-ve nga mostrat e ujit. Procedura e pastrimit të ekstraktit u realizua në një kollonë të hapur florisili. Analiza u realizua në aparat HP 6890 Series II, të pajisur me dedektor  $\mu$ ECD. Për ndarjen dhe izolimin e pesticideve klor-organike dhe PCB-ve u përdor kollona Rtx-5 (30m x 0.32mm x 0.25 $\mu$ m). Pesticidet klor-organike të dedektuara ishin: HCHs (izomerët a-, b-,  $\gamma$ - dhe d-), DDT dhe metabolitët e saj (o,p-DDE, p,p-DDE, p,p-DDD, p,p-DDT), Heptakloret, Aldrinat dhe Mireksi. Analiza e PCB-ve u pazua në përcaktimin e shtatë konxhenierëve markues. Niveli më i lartë i ndotësve organike u gjet për mostrën e ujit të marrë pranë kanalit Verior që lidh lagunën me detin. Origjina kryesore e pesticideve klor-organike mund të jetë si rezultat i përdorimeve të mëparshme të tyre në sipërfaqet bujqësore pranë lagunës. Nuk përjashtohet përdorimi i Lindanit vitet e fundit maskuar nën emra komercialë legalë. PCB 28 u gjet në nivel më të lartë për të gjitha mostrat. Ky fakt konfirmon origjinën atmosferike të këtyre ndotësve në këtë ekosistem.

### Abstract

In this paper are presented concentrations of organochlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls (PCB) in water samples of Karavasta Lagoons. Water sample were taken in May 2013 in different stations of lagoon. Liquid-Liquid extraction was used for extraction of organochlorinated pesticides and PCBs from water samples. Clean-up procedure was performed in an "open" florisil column. Analysis was realized in HP 6890 Series II, gas chromatograph equipped with  $\mu$ ECD detector. For separation of organochlorinated pesticides and PCB markers was used Rtx-5 capillary column (30m x 0.32mm x 0.25 $\mu$ m). The organochlorine pesticides as: HCHs (a-, b-,  $\gamma$ - and d-isomers) and the DDT-related chemicals (o,p-DDE, p,p-DDE, p,p-DDD, p,p-DDT), Heptachlors, Aldrines and Mirex, were detected. Analyzes of PCBs was based on the determination of the seven PCB markers. The highest level of organochlorine pollutants was found to the sample taken in station which was located in the North Chanel of the lagoon. The main origin of organochlorine pesticides could be as result of their previous uses in agricultural areas near the lagoon. The use of Lindane in recent years under the legal commercial names was not excluded. PCB 28 were found for all samples in higher level. This fact confirms atmospheric origin of these compounds in the ecosystem.

**Fjalëkyçe:** Pesticidet klor-organike; PCB; Mostra uji; Laguna e Karavastasë; GC/ECD.

## Hyrje

Laguna e Karavastasë është e vendosur në bregdetin qëndror të Shqipërisë. Ajo kufizohet në veri nga lumi Shkumbin, në jug nga lumi Seman dhe në lindje nga kodrat e Divjakës. Laguna është e ndarë nga deti Adriatik me një rrip të gjatë e të ngushtë aluvional i ndërtuar kryesisht nga një seri e dunave të rërës. Lidhja midis lagunës dhe detit realizohet përmes tri kanaleve (kanali Jugor, Qëndror dhe Verior). Laguna ka një sipërfaqe 4000 ha. Gjatësia e lagunës është 10.6 km dhe gjerësia e saj është 4.3km. T

thellësia maksimale e ujit është 1.5m. Gjeomorfologjia e lagunës karakterizohet nga dy fenomene: a) akumulimi dhe depozitimi i rërës, kryesisht në pjesën e brendshme të lagunës, duke sjellë cektësimin e lagunës dhe formimin e plazheve; b) veprimi i erozionit relativisht të fortë në anën e ulët të lagunës. Zona e Karavastasë është një pjesë dinamike e bregdetit Adriatik, për shkak të depozitimeve të sedimenteve nga lumenjtë Shkumbin dhe Seman. Laguna shtrihet në zonën klimaterike mesdhetare. Sasia mesatare vjetore e reshjeve dhe temperatura mesatare vjetore janë respektivisht 950 - 1200mm dhe 19.8°C.

Ekologjia e Lagunës të Karavastasë është e ndikuar nga proceset e eutrofikimit dhe kripësisë. Faktorët kryesorë për ekologjinë në Lagunën e Karavastasë janë: 1) sasia e vogël të ujit të freskët që hyn në lagunë; 2) shkëmbimi i kufizuar i ujit të lagunës me detin; 3) ndotja në lagunë që vjen si nga deti dhe nga toka; 4) thellësia e ulët e ujit con në rritjen e ndjeshme të temperaturave në verë shumë (në disa vende temperatura e ujit shkon deri në 30°C). Flora dhe Fauna e Lagunës të Karavastasë është e pasur me një numër të madh të llojeve, duke krijuar një ekosistem të rëndësishëm të Shqipërisë. Laguna është e mbrojtur nga Konventa e Ramsarit të 29 nëntorit 1995.

Para viteve 90' pesticidet klor-organike janë përdorur gjerësisht për qëllime bujqësore në Shqipëri. Pjesa perëndimore e vendit ku janë fushat kryesore bujqësore (Shkodra, Durrësi, Tirana, Fieri, Lushnja, Vlora) dhe në përgjithësi në të gjithë vendin në drejtime të ndryshme bujqësore (fruta, drithëra, perime, etj), ka pasur një zhvillim të bujqësisë dhe në gjithashtu përdorime të plehërave kimike dhe pesticideve. Pesticidet klor-organike si: DDT, Lindani, HCB, Aldrinat dhe Heptakloret, janë përdorur gjerësisht.

Pas viteve 90 'shkalla e përdorimit të pesticideve në bujqësi u ul për shkak të ndryshimit të përdorimit të tokës bujqësore kryesisht për qëllime banimi ose për ndërtimet e industrive dhe bizneseve të ndryshme. Lëvizja e lirë demografike ishte faktori kryesor që ndikoi drejtpërsëdrejti në sipërfaqjet bujqësore Përveç kësaj, shumë industri kimike, duke përfshirë fabrikën e prodhimit të Lindanit, pushuan së punuari ose u shkatërruan. Kjo gjëndje solli stoqe të mëdha të pesticideve thuajse në të gjitha zonat e Shqipërisë. Këto mbetje të pesticideve në shumë raste u dëmtuan për shkak të kushteve të papërshtatshme të ruajtjes dhe

magazinimit (Nuro *et al*, 2009). Përzierjet komerciale të PCB-ve janë përdorur pas 90' në Shqipëri, kryesisht, vajra tek transformatorët elektrikë. Të njëjtat veti të cilat i bëjnë PCB-të interesante për përdorime industriale shkaktojnë efekte negative në riprodhim, zhvillim, dhe funksionet endokrine (Erickson, 2001; Safe, 1994). Prania e PCB-ve është raportuar në shumë studime të realizuara në ekosisteme të ndryshme shqiptare. Depozitimi atmosferik është konsideruar të jetë faktori kryesor i ndotjes së PCB-ve në Shqipëri (Koc, 1997; Nuro *et al*, 2009).

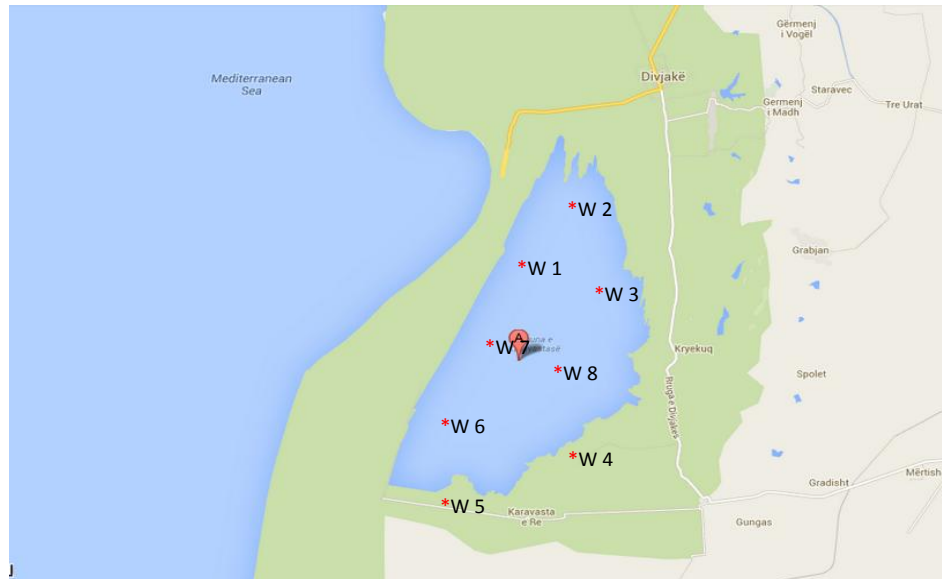
Ndotësit klor-organikë veçanërisht ato me shumë atome klor si; pesticidet klor-organike, PCB-të, dioksinat, etj, janë të njohur për qëndrueshmërinë e tyre të lartë dhe praninë e tyre për një kohë të gjatë në tokë, ujë, sedimente dhe biotë. Përgjegjës për nivelin e tyre në sistemet ujore është sedimentimi i tyre pas depozitimeve atmosferike apo nga shpëlarjet e tokave.

Kalimi i tyre nga sedimentet në kollonën e ujit është një proces i vazhdueshëm që ndikon në nivelet dhe praninë e ndotësve në mostra uji (Fernández *et al*, 1998). Përqendrimet absolute dhe relative të individëve të ndryshëm ndryshojë me kalimin e kohës për shkak të proceseve fizike, kimike dhe nga bioakumulimi selektiv nga ana e organizmave të gjallë.

## **Materiali dhe metodat**

### **Marrja dhe trajtimi i mostrave të ujit**

Marrja e mostrave të ujit u bë në stacione të ndryshme të Lagunës të Karavastasë në Maj 2013 (Figura 1). Stacionet u përzgjedhën që mostrat e marra të ishin sa më përfaqësuese për këtë ekosistem. Enët e teflonit u përdorën për të marrë 1 L ujë në sipërfaqje të secilit stacion të përzgjedhur (EPA 8081). Mostrat u transportuan në ambjent të ftohtë dhe u ruajtën në refrigjerator në +4°C.



**Figura 1.** Harta e marrjes të mostrave të ujit në Lagunën e Karavastës

### Trajtimi paraprak i mostrave të ujit

Trajtimi i mostrave të ujit është bazuar në ekstraktimin e tyre lëng-lëng duke përdorur heksan si tretës organik i përshtatshëm për pesticidet klor-organike dhe PCB-të. Pas ndarjes të fazës organike, ekstraktit i shtohen 4gr sulfat natriumi anhidër (të tharë më parë në 250°C për 8 orë). Sulfati i natriumit shërben për largimin e gjurmëve të ujit. Ekstrakti kalon në një kollonë qelqi të mbushur me 2 g Florisil (të tharë në 280°C për 12 orë e të trajtuar me 4 % masë/masë me ujë të distiluar). Mbushja e kollonës bëhet në të njomë. Vendosim në fund të kollonës një Kuderna-Darnish. Shpëlajmë me 10 ml heksan/diklormetan (4/1). Eluatit e avullojmë deri në 1 ml (EN 8081) dhe injektohet në aparatit e gaz kromatografit.

### Aparatura dhe analiza gazkromatografike

Përdorëm aparatit HP 6890 Series II, i pajisur me dedektor me kapje elektronesh (ECD) me bërthamë <sup>63</sup>Ni 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 0.25µm film), e përshtatshme për ndarjen e ndotësve klororganike. Temperatura e injektorit dhe e dedektorit u vendosën respektivisht në 280°C dhe 300°C. Mënyra e injektimit u zgjodh *splitless*. Si gaz mbartës dhe gaz ndihmës u përdor azoti me prurje totale respektivisht 1ml/min dhe 24ml/min. Temperatura fillestare e furrës u mbajt 60°C për 4min pastaj u rrit

në 200°C me 20°C/min. Pas kësaj në 280°C me 4°C/min dhe së fundi në 300°C me 3°C/min. U injektua për çdo mostër një vëllim prej 2µl. Pesticidet klor-organike të dedektuar ishin Hekzaklor cikloheksani - HCH (izomerët α-, β-, γ- dhe δ-HCH), DDT-të (o,p-DDE, p,p-DDE, p,p-DDD, p,p-DDT), Metoksiklori, Hekzaklorbenzeni (HCB), Heptaklori, Heptaklorepoxid, Aldrina, Dieldrina dhe Endrina. Analiza e PCB-ve është bazuar në përcaktimin e shtatë PCB-ve markuese (IUPAC Nr. 28, 52, 101, 118, 138, 153 dhe 180). Për vlerësimin sasior u përdor si standart i brendshëm TCB (triklor-2,4,5-bifenili).

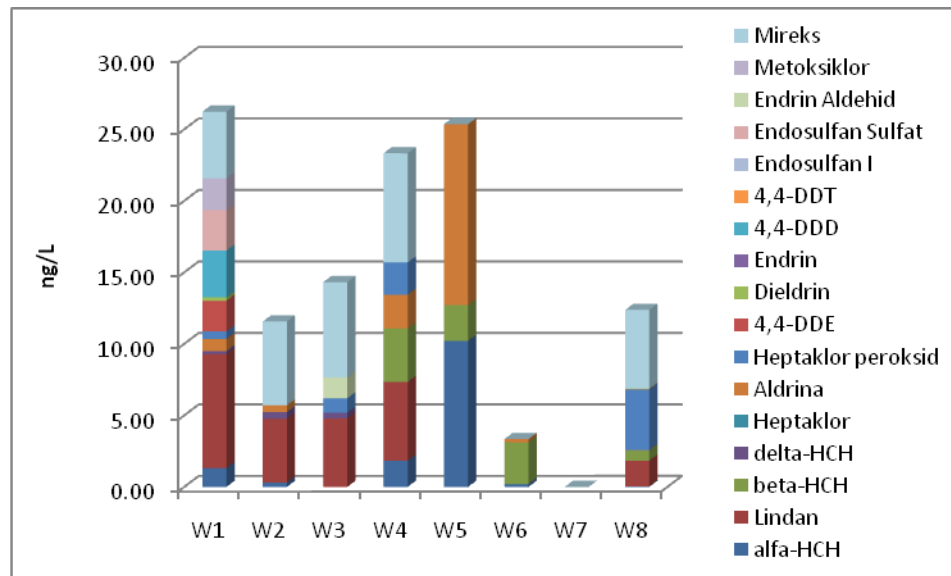
### Rezultatet dhe diskutime

Në këtë studim u analizuan pesticidet klor-organike dhe PCB-ve markuese në mostrat e ujit të marra në Lagunën e Karavastasë. Të dhënat e analizës të mostrave të ujit janë raportuar në nivele (ng/L). Në Figurën 2 është dhënë totali i pesticideve klor-organike në mostrat e ujit të Lagunës të Karavastasë. Niveli më i lartë ishte për mostrën 1 me 25.8 ng/L. Kjo mostër është marrë pranë Kanalit Verior që lidh lagunën me Detin Adriatik. Mostrat 4 dhe 5 të marra në afërsi të kanaleve të drenazhimit të tokave bujqësore që vijnë nga Fusha e Myzeqesë kishin nivele të larta të pesticideve klor-organike. Në mostrën 7 të vendosur pranë Kanalit Jugor pesticidet klor-organike nuk u dedektuan. Mostra 6 e marrë pranë Kanalit Qëndror u gjet të kishte nivele të ulta krahasuar me stacionet e tjera. Prania e pesticideve klor-organike në Lagunën e Karavastasë është pasojë e përdorimeve të mëparshme të tyre. Shpëlarja e tokave bujqësore ndikon në prurje të reja të tyre në këtë ekosistem ku theksojmë se ka disa kanale të kullimit të tokave bujqësore që derdhen në lagunë. Këto kanale vijnë nga hapësira më e madhe bujqësore shqiptare, Fusha e Myzeqesë. Shpërndarja e pesticideve në ujin e lagunës është e lidhur gjithashtu dhe me rrymat ujore brenda lagunës dhe me komunikimin e saj me detin.

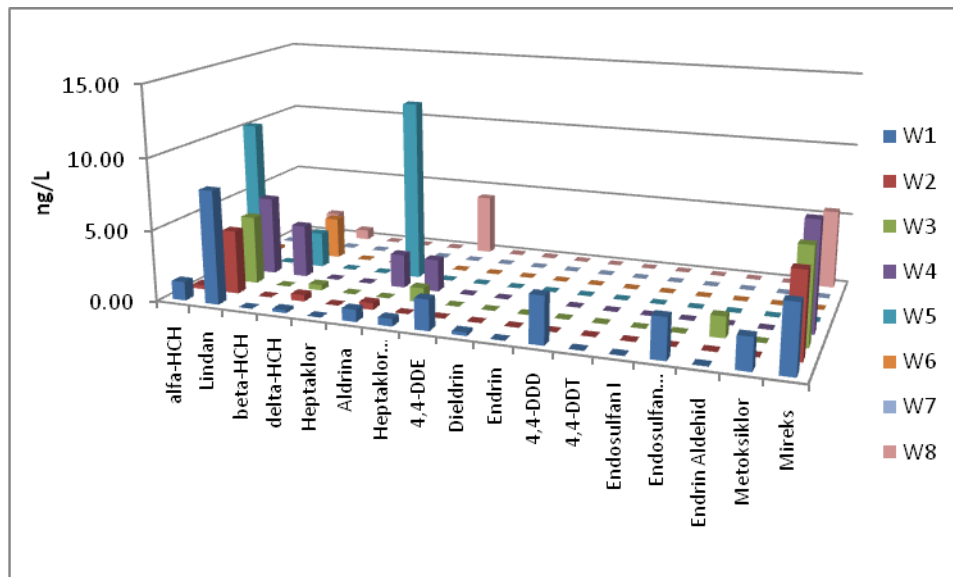
Nivelet e gjetura janë më të ulta se ato të raportuara për këtë ekosistem në punime të mëparshme (Marku *et al*, 2000). Në Figurën 3 jepet shpërndarja e pesticideve klor-organike në mostrat e ujit të analizuara nga Laguna e Karavastasë. Vihet re një shpërndarje e njëjtë e pesticideve klor-organike të analizuar për të gjitha stacionet. Kjo është e lidhur me origjinën e njëjtë të këtyre pesticideve në lagunë. Profili i pesticideve klor-organike në mostrat e ujit të Lagunës të Karavastasë ishte i ndërtuar nga HCH-të, Mireksi, Aldrinat dhe metabolitët e DDT. Nivelet e HCH-ve ishin më të larta se të pesticideve të tjerë; kjo nuk është e lidhur me qëndrueshmërinë e tyre por me prurje të reja të vazhdueshme të tyre nga hapësirat bujqësore pranë lagunës. Nuk përjashtohet përdorimi i Lindanit dhe vitet e fundit i maskuar nën etiketa komerciale legale. DDT nuk u dedektua në ujin e lagunës por vetëm metabolitët e saj, DDD dhe DDE. Kjo është e lidhur me përdorime të mëparshme të DDT dhe proceset e degradimit të saj në mjedise ujore. Po kështu Aldrinat dhe Heptaklori gjenden kryesisht në trajtën e metabolitëve respektivë. Prania e Mireksit, një pesticid i

cili nuk është përdorur në Shqipëri deri në vitet 90', tregon një lidhje të ngushtë të lagunës me detin. Mireksi është raportuar në studime të ndryshme në mostrat e ujit të Detit Adriatik (Nuro *et al*, 2006; Albanis *et al*, 2004).

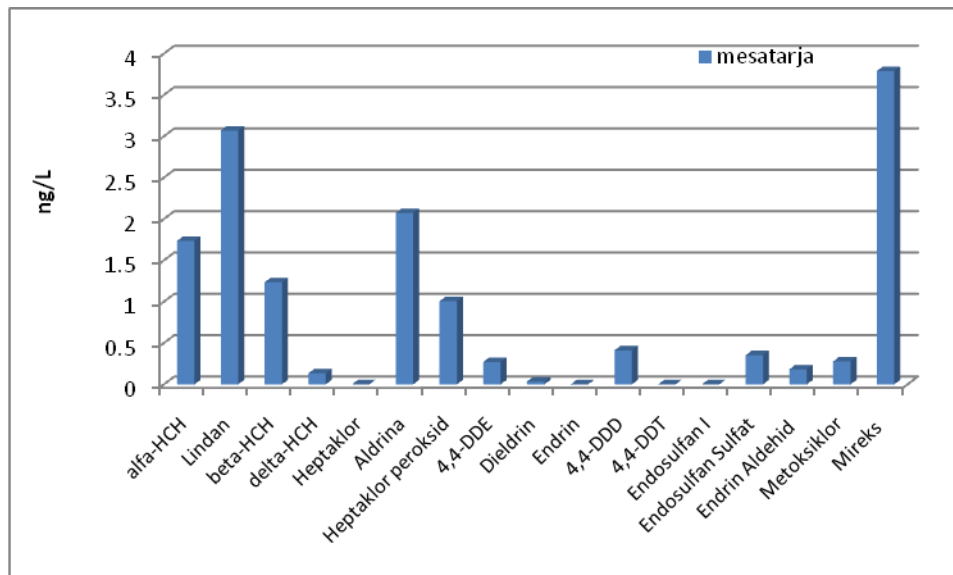
Në Figurën 5 jepet totali i PCB-ve markuese në mostrat e ujit të Lagunës të Karavastasë. Mostra 1 përsëri u gjet të kishte nivelet më të larta me 27.3 ng/L. Në mostrat 3, 5 dhe 7 PCB-të markuese nuk u dedektuan. Shpërndarja e PCB-ve markuese në mostrat e ujit të Lagunës të Karavastasë (Figura 6) ishte e njëjtë për të gjitha mostrat. Kjo është e lidhur me origjinën e njëjtë që kanë këto komponime në këtë ekosistem. Në Figurën 7 jepet profili i PCB-ve markuese në mostrat e ujit të Lagunës të Karavastasë i cili është i ndërtuar pothuajse vetëm nga PCB 28, një indikator i PCB-ve volatile. Kjo gjë sqaron dhe praninë e PCB-ve në lagunë de origjinën e tyre atmosferike. Ky fakt është raportuar gjithashtu dhe në punime të tjera për këtë ekosistem dhe të tjerë në vendin tonë (Koci, 1999; Marku *et al*, 2004, Nuro *et al*, 2006). Për mostrën 1 të marrë në Kanalin Verior u gjetën dhe PCB 153 dhe 138 origjina e të cilave mund të jetë nga burime pikësore nga tokat pranë lagunës. Roli i Detit Adriatik është gjithashtu një faktor i rëndësishëm në nivelet dhe llojin e këtyre ndotësve në Lagunën e Karavastasë.



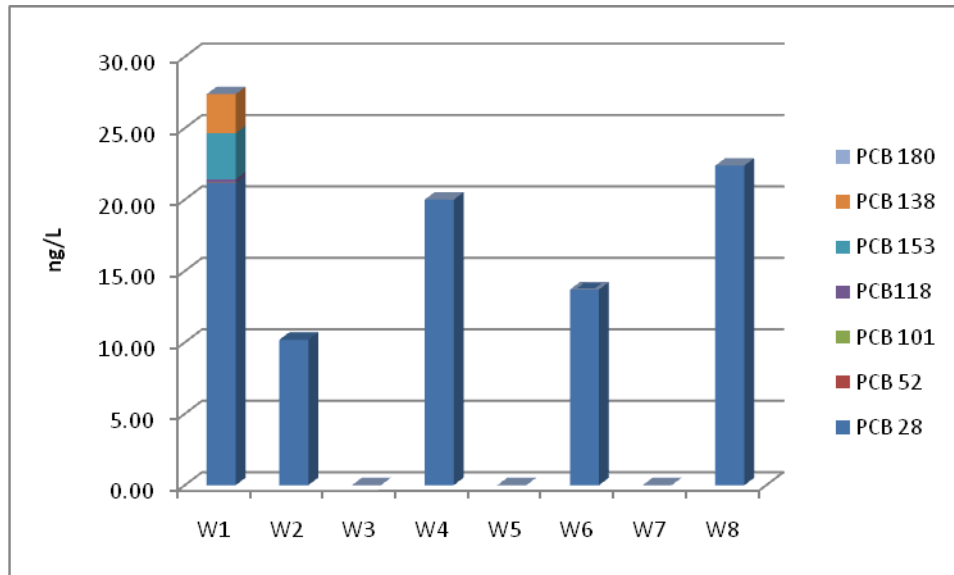
**Figura 2.** Totali i pesticideve klor-organike në mostrat e ujit të Lagunës të Karavastasë



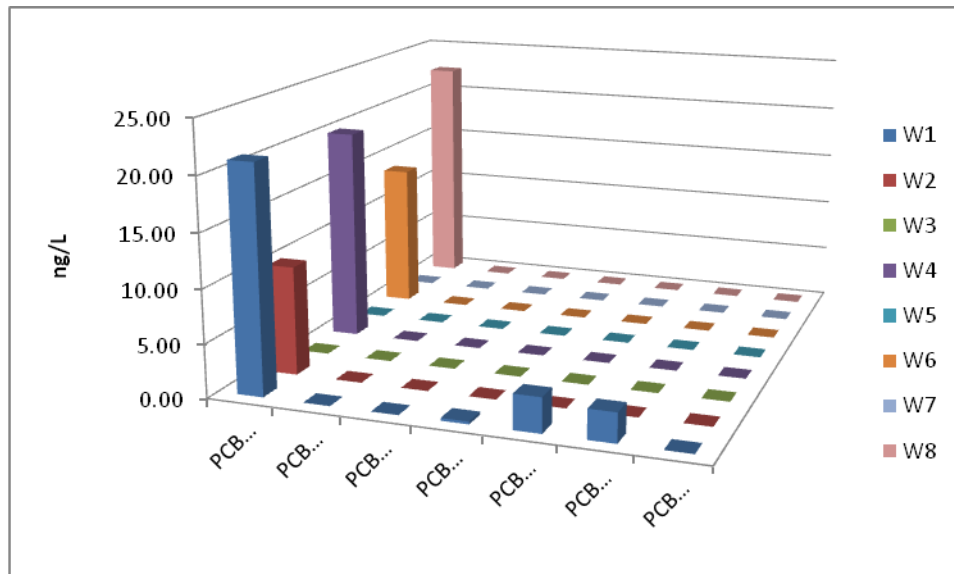
**Figura 3.** Shpërndarja e pesticideve klor-organike në mostrat e ujit të Lagunës të Karavastasë



**Figura 4.** Profili i pesticideve klor-organike në mostrat e ujit të Lagunës të Karavastasë

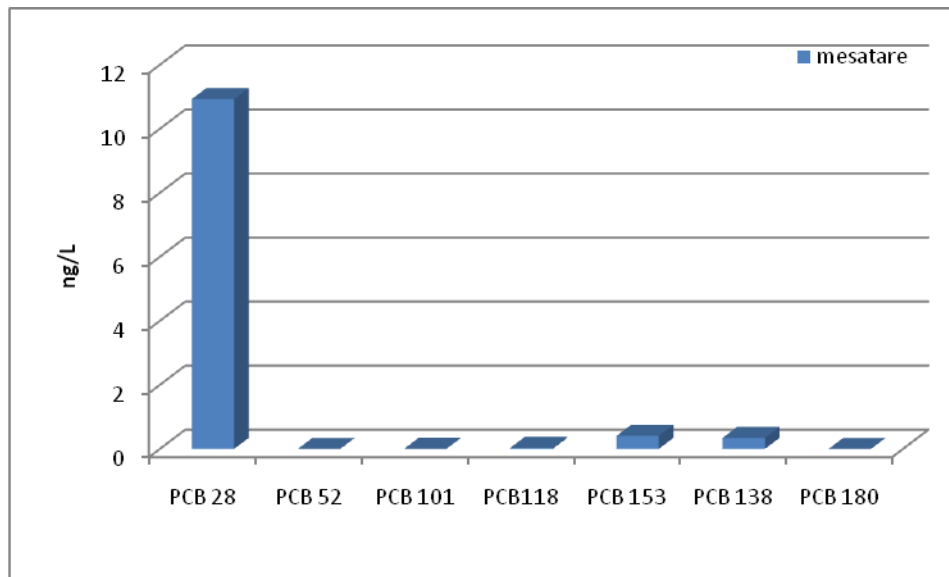


**Figura 5.** Totali i PCB-ve markuese në mostrat e ujit të Lagunës të Karavastasë



**Figura 6.** Shpërndarja e PCB-ve markuese në mostrat e ujit të Lagunës të Karavastasë





**Figura 7.** Profili i PCB-ve markuese në mostrat e ujit të Lagunës të Karavastasë

### Përfundime

Ndarja dhe përcaktimi i ndotësve klor-organikë u realizua me gaz kromatograf të pajisur me dedektor me kapje elektronesh, teknikë e përshtatshme për dedektimin e ndotësve klor-organikë deri në nivele ppb. Kjo teknikë është e rekomanduar dhe në literaturë për përcaktimin e ndotësve klor-organikë në ujin e pijshëm dhe ujrat sipërfaqësore (EPA 8081). Niveli më i lartë i pesticideve klor-organike ishte për mostrat pranë Kanalit Verior që lidh lagunën me Detin Adriatik dhe në afërsi të kanaleve të drenazhimit të tokave bujqësore që vijnë nga Fusha e Myzeqesë.

Mostrat e marrë pranë Kanalit Qëndror dhe pranë Kanalit Jugor kishin nivele më të ulta krahasuar me stacionet e tjera. Prania e pesticideve klor-organike në Lagunën e Karavastasë është pasojë e përdorimeve të mëparshme të tyre, nga shpëlarja e tokave bujqësore nga disa kanale të kullimit të tokave bujqësore që derdhen në lagunë nga Fusha e Myzeqesë. Ka një shpërndarje e njëjtë e pesticideve klor-organike të analizuar për të gjitha stacionet për shkak të origjinës të njëjtë të këtyre pesticideve në lagunë. Lindani dhe izomerët e tjerë të HCH-ve u gjetën në nivele më të larta për shkak të prurjeve të reja të vazhdueshme nga hapësirat bujqësore pranë lagunës.

Nuk përjashtohet përdorimi i Lindanit ilegalisht vitet e fundit. DDT-të, Aldrinat dhe Heptaklori u gjenden në trajtën e metabolitëve respektivë. Prania e Mireksit tregon lidhjen e ngushtë të lagunës me detin. Mostra 1 u gjet të kishte nivelet më të larta të PCB-ve markuese në mostrat e ujit të Lagunës të Karavastasë.

Shpërndarja e PCB-ve ishte e njëjtë për të gjitha mostrat. Kjo është e lidhur me origjinën e njëjtë që kanë këto komponime në këtë ekosistem. Profili i PCB-ve markuese në mostrat e ujit të Lagunës të Karavastasë i cili ishte i ndërtuar pothuajse vetëm nga PCB 28, një indikator i PCB-ve volatile. Kjo gjë sqaron dhe praninë e PCB-ve në lagunë dhe origjinën e tyre atmosferike. PCB 153 dhe 138 e gjetur në Kanalin Verior tregon burime pikësore nga tokat pranë lagunës dhe për rolin e Detit Adriatik në Lagunën e Karavastasë.

### Literatura

Nuro A., Marku E., Topi D., Beqiraj S., Neziri A. (2011): A comparison of levels for some chlorinated pollutants in fishes from freshwaters and marine waters of Albania. Proceedings of "International Conference on Carstic Water Bodies – Albalakes'2", ISBN: 978-99956-16-60-1, 87-95, Elbasan, Albania

Petrick G., Schulz D.E. and Duinker J.C. (1988): Clean-up of environmental samples for analysis of Organochlorine compounds by gas chromatography with electron-capture detection. *J. of Chromatography*, 435, 241-248

Safe S., (1994): Polychlorinated biphenyls (PCBs): environmental impact, biochemical and toxic responses, and implications for risk assessment. *Rev. Toxicol.* 24(2):87-149

Schantz M., Parris M., Kurz, J., Ballschmiter K. and Wise 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

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

Fernández A., Alonso C., González J., Hernández M., (1998) Occurrence of organochlorine insecticides, PCBs and PCB congeners in waters and sediments of the Ebro River (Spain). *Chemosphere* 38, 33-43

Nuro A., Marku E., Bishyti D., Haxhijaj B., Bregasi I., Koni B., (2009) "Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls levels in biota and sediment samples of Vlora Bay". "Journal of Environmental Protection and Ecology". Nr, Vol. 4, 986-998

Villeneuve, J-P., Carvalho, F.P., Horvat, M., Cattini, C. (2004) Worldwide intercomparison on the determination of chlorinated pesticides, PCBs and petroleum hydrocarbons in a mussel tissue homogenate, IAEA-142. *Intern. J. Environ. Studies*, 64/1, 437-452