



Viti i IX-të i Botimit, Nr.2,
Dhjetor 2018

ANALIZAT E NDOTËSVE KLORORGANIKË NË MOSTRAT E VERËS SË KUQE NGA TREGU SHQIPTAR

Bledar Murtaj*, Aurel Nuro*, Aurora Napuçe, Ardit Shehu**, Xheni Borshi****

***Departamenti i Kimisë, Fakulteti i Shkencave Natyrore, Universiteti i Tiranës**

****Departamenti i Farmacisë, Fakulteti i Shkencave Mjekësore, Albanian University**

Adresë kontakti: bledar.murtaj@fshn.edu.al

Përmbledhje

Objektivat: Qëllimi i këtij studimi është të paraqesë një metodë analitike për përcaktimin e komponimeve organike që gjenden te mostrat e verës së kuqe në tregun shqiptar. Këto mostra janë marrë nga prodhues tradicionalë dhe industrialë. Prodhimi i verës është mjaft i hershëm në vendin tonë. Vera është një nga produktet ushqimore më të përdorshme në tryezat tona edhe për shkak të efekteve pozitive që ajo sjell në shëndetin e njeriut (1; 2; 3).

Metodat: Mostrat e verës të kuqe janë marrë në periudhën dhjetor 2017 deri janar 2018. Përcaktimi i pesticideve klororganike, mbetjeve të tyre dhe poliklor bifenileve (PCB) është realizuar duke përdorur kromatografinë e gaztë me detektor me kapje elektronesh (GC/ECD). Kolona Rtx-5 (30 m x 0.33 mm x 0.25 µm) u përdor për ndarjen e komponimeve organike me klor. Injektimi i mostrave është realizuar pas ekstraktimit të mostrave me teknikën Lëng-Lëng duke përdorur n-Hekzan si tretës ekstraktimi. Përcaktimi cilësor dhe sasior është realizuar duke përdorur GC 450 e pajisur me injektor PTV dhe detektor ECD (4; 5; 6).

Përfundimet: Në mostrat e verës të kuqe u dallua prania e disa komponimeve organike me klor. Mbetjet e pesticideve klororganike dhe PCB volatile ishin komponimet që u identifikuan më shpesh në mostrat e verës të prodhuara në mënyrë artizanale dhe industriale. Përdorimi i pesticideve në bimët e rrushit, faktorët atmosferikë dhe proceset e bioakumulimit favorizojnë praninë e ndotësve organikë në mostrat e verës. Procesi i prodhimit të verës nuk favorizon largimin e ndotësve organikë nga mostrat e verës. Nivelet e gjetura për pesticidet klororganike dhe PCB në mostrat e verës ishin më të ulëta se normat e lejuara nga normat kombëtare dhe sipas EU (5; 7; 8).

Fjalë çelës: *verë e kuqe, pesticide klororganike, PCB, analiza ushqimore, GC/ECD.*

ANALYZES OF ORGANOCHLORINATED POLLUTANTS IN RED WINE SAMPLES FROM ALBANIA MARKET

Abstract

Objective: The aim of this study is to present an appropriate analytical method for the determination of organochlorine pollutants in red wine samples from Albanian markets. Wine samples were selected from traditional and industrial origin. Wine production is quite early in our country. Wine is one of the most usable food products on our tables due to the positive effects it brings to human health (1; 2; 3).

Methods: Red wine samples were sampled from December 2017 to January 2018 period. Determination of organochlorine pesticides, their residues and polychlorinated biphenyls (PCB) was performed using the technique gas chromatography coupled with electron capture detector (GC/ECD). The Rtx-5 column (30 m x 0.33 mm x 0.25 μ m) was used for the separation of organochlorine compounds. Sample injection was performed after sample extraction with Liquid-Liquid technique using n-Hekzan as extraction solvent. Qualitative and quantitative determination was made using the GC 450 equipped with PTV injector and ECD detector (4; 5; 6).

Conclusion: In the red wine samples was detected the presence of several organochlorine compounds. Residues of organochlorine pesticides and volatile PCBs were the most identified compounds in traditional and industrial wine samples. The use of pesticides in grape plants, atmospheric factors and bioaccumulation processes favour the presence of organic pollutants in wine samples. The wine production process does not favour the removal of organic pollutants from wine samples. The found levels for organochlorine pesticides and PCBs in wine samples were lower than allowed norms according to national and EU norms (4; 5; 6).

Key words: *red wine, organochlorine pesticides, PCB, Food analyze, GC/ECD.*

Hyrje

Qëllimi i studimit është vlerësimi i niveleve për ndotësit klororganikë në mostrat e verës së marrë nga tregu shqiptar. Vera, e cila prodhohet kryesisht nga fermentimi i rrushit, favorizon prani të ndotësve të ndryshëm organikë, kryesisht për pesticidet klororganike të cilat aplikohen te rrushi dhe ndotës organikë volatilë dhe gjysmë-volatilë. Prania e tyre është e mundur dhe nga procesi i

fermentimit, dekantimit, filtrimit dhe ruajtjes së verës. Këto procese, si në mënyrën artizanale dhe tradicionale, realizohen në temperaturën e ambientit prandaj largimi i tyre është dhe më i vështirë te mostrat e verës.

Vera është një pije alkoolike që prodhohet nga fermentimi i rrushit. Pije të ngjashme me verën mund të bëhen edhe nga fruta të tjera. Vetë fjala verë ka kuptimin *verë rrushi*. Vera është interesante për disa arsye: përdorimi i saj në ceremonitë fetare të shumë kulturave; rëndësia historike e tregut të verës në lashtësi. Ndryshe nga produkte të tjera, vera reflekton tek ai që e shijon varietetin e terrenit, të klimës dhe të kushteve në të cilat është rritur rrushi, duke e bërë verën të ketë shumëllojshmëri shijesh. Duke shtuar këtu edhe përmirësimin e verës me kalimin e kohës, varieteti i shijes së verës është gati i pafundmë. Shumë fabrika moderne vere mundohen ta fshehin këtë varietet duke prodhuar verë me të njëjtën shije çdo vit. Vera është, pa asnjë dyshim, pjesë përbërëse e kulturës së të ushqyerit në Mesdhe, duke e nënkuptuar këtë të fundit si një tërësi zakonesh, dokesh, pronësi të ndërgjegjes dhe të mënyrës së sjelljes (1; 2; 3).

Testet kimike në poçet e lashta tregojnë se vera prodhohej rreth 7000 vjet përpara në Iranin e sotëm, afër qytetit të Urmias. Ky zbulim është veçanërisht i rëndësishëm për arsyen se ajo zonë nuk mbillte rrush dhe prodhimi kryesor i tyre ishte gruri, ndërsa pija e preferuar e kohës ishte birra, që tregon se vera përdorej rrallë si produkt i veçantë. Vera luante rol të rëndësishëm në jetën ceremoniale të Egjiptit. Edhe pse rrushi i egër nuk rritej kurrë atje, një industri e madhe verë-prodhuese ishte zhvilluar në deltën e Nilit. Tashmë është provuar se konsumi i rregullt i një ose dy gotave verë në ditë (1 gotë është e barabartë me 125 ml verë me 13% alkool) ul vdekshmërinë, sepse ul 10%-40% mundësinë e sëmundjeve të zëmrës për njerëzit mbi moshën 35 vjeç. Sidoqoftë, në sasi më të mëdha të konsumuara ky efekt balancohet me mundësinë e rritjes së sëmundjeve të lidhura me konsumin e alkoolit, si për shembull kancer i gojës, probleme të frymëmarrjes dhe eventualisht cirrozë të mëlçisë (2; 3; 4).

Metodologjia

Marrja e mostrave të verës

Mostrat e verës janë grumbulluar në periudhën dhjetor 2017 deri janar 2018. Mostrat e verës u përzgjedhën në mënyrë të rastësishme në tregun e qytetit të Tiranës. Origjina e tyre ishte artizanale nga vendi ynë, dhe industriale nga vendi ynë dhe vende të tjera. Mostrat e përzgjedhura u morën që të ishin sa më përfaqësuese të tregut të verës në vendin tonë.

Analiza e pesticideve klor-organikë dhe PCB në mostrat e verës

Përcaktimi i ndotësve klor-organike (20 pesticide klororganike sipas EPA 8081) dhe 7 PCB markers u përcaktuan njëkohësisht në mostrat e verës. Për përcaktimin e ndotësve klororganikë, u morën 1L mostër vere e cila u hodh në një hinkë ndarëse, ku u shtuan 30 ml n-Hekzan si tretës ekstraktues. Pas ndarjes të fazës organike nga faza ujore duke përdorur hinkën ndarëse, n-Hekzanit iu shtuan 10g sulfat natriumi anhidër për largimin e gjurmëve të ujit. Ekstraktet e mostrave të verës u pastruan në kolona florisili. 20 ml n-Hekzan: Diklormetan në raport 4:1 u përdorën si tretës eluimi për të kaluar pesticidet klor-organike në fazë të lëngët të përshtatshme për analizën e mëtejshme. Eluati u avullua duke përdorur Kuderna-Danish deri në 2 ml dhe u injektua në aparatën e gaz kromatografit HP 6890 Series II të pajisur me detektor ECD. Ndarja e pesticideve klororganike dhe PCB u realizua në kolonën Rtx-5 me përmasa 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm. Përzierja standarde EPA 8081 e pesticideve klor-organike u përdor për kalibrim me tri pika kalibruese 0.05, 0.1 dhe 0.25 ppm. PCB me përzierje standarde të shtatë markuesve u përdor për kalibrim me tri pika kalibruese 0.05, 0.1 dhe 0.25 ppm. Parametrat e punës të injektorit, furrës dhe detektorit u optimizuan në mënyrë të tillë që të mund të realizohet e plotë ndarja dhe përcaktimi së bashku i pesticideve klor-organike dhe PCB. Analiza sasiore e tyre u zgjodh me standard të jashtëm (5, 6, 9).

Rezultatet

Të dhënat e pesticideve klororganike për mostrat e verës të marra në këtë studim me anë të teknikës gaz kromatografike me detektor me kapje elektronesh janë paraqitur në tabelën 1, ndërsa të dhënat e PCB janë dhënë në tabelën 2. Të dhënat për pesticideve klororganike dhe PCB janë të dhëna në ng/l. Totali i pesticideve klororganike ishte nga 6.8 ng/l për verën Vranac deri në 40.8 ng/l për verën e Leskovikut, Merlot. Totali i PCB ishte nga 2.7 ng/l për verën e Leskovikut, Merlot deri në 12.8 ng/l për verën e prodhuar në mënyrë artizanale në Korçë.

Tabela 1. Pesticidet klororganike në mostrat e verës nga tregu shqiptar

	Barmash/ Erseke 3.62	Pogradec	Gajda/I taliane	Fushë-Prezë	Italiane	Korçë	Leskuvik Pino Nero	Leskovik Merlot	Librazhd Merlot	Librazhd (Celek)	Lundër	Vranac	
alfa-HCH	3.57	0.25	1.60	3.56	1.55	2.34	0.23	0.83	8.43	0.98	0.92	1.35	1.51
Lindan	1.73	0.67	3.40	0.00	0.00	1.12	1.02	2.83	4.10	3.84	1.42	0.00	0.00
beta-HCH	3.71	0.24	1.58	0.41	1.60	3.76	0.22	0.76	0.96	0.83	2.80	1.36	1.55
delta-HCH	0.00	0.17	2.76	1.24	1.75	0.11	0.11	0.94	1.74	2.10	1.22	1.23	0.00
Heptaklor	0.00	1.22	1.42	3.70	1.98	0.00	0.61	0.91	1.45	0.71	0.00	1.34	0.00
Aldrin	0.00	0.60	1.40	0.00	2.45	0.00	0.80	0.48	3.50	0.65	1.43	1.37	0.00
Heptaklor	1.14	0.40	0.00	1.90	0.54	0.00	1.52	0.32	0.00	0.45	1.48	0.84	0.00
epoksid 4,4-DDE	1.60	5.74	1.16	0.00	5.76	0.00	0.70	0.00	3.80	0.11	1.07	1.97	0.00
Dieldrin	3.34	0.95	1.11	0.00	1.79	0.00	1.10	0.46	4.60	3.99	3.95	1.87	0.00
Endrin	2.73	1.65	0.00	0.00	1.45	0.00	0.91	0.16	4.22	0.87	2.70	0.00	0.00
4,4-DDD	2.08	2.47	0.85	0.00	3.10	0.00	0.76	0.19	2.80	1.12	2.72	0.00	1.34
4,4-DDT	0.00	0.17	0.00	0.00	1.59	0.00	0.00	0.13	0.00	0.25	2.71	1.02	1.03
Endosulfan	0.00	4.02	1.33	0.00	7.40	0.00	1.53	1.42	0.00	2.38	1.93	3.79	0.00
alfa Endosulfan	3.82	0.00	0.68	0.00	1.32	0.00	3.47	0.42	2.90	9.55	0.00	0.00	0.00
sulfat Endrin	1.32	0.00	1.41	4.16	1.65	0.00	0.00	1.96	2.28	3.66	1.39	6.66	0.00
keton Metoksiklor	4.10	0.00	1.40	0.00	3.85	1.51	0.95	1.35	0.00	1.79	1.37	0.00	1.36
Mirex	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Totali	29.2	18.6	20.1	15.0	37.8	8.9	14.0	13.2	40.8	33.3	27.1	22.8	6.8

Tabela 2. PCB në mostrat e verës nga tregu shqiptar

	Barmash/ Erseke Berat/ Shehi	Pogradec	Gajda/Italiane	Fushë-Prezë	Italiane	Korçë	Leskuvik Pino Nero	Leskovik Merlot	Librazhd Merlot	Librazhd (Celek)	Lundër	Vranac	
PCB 28	7.20	1.35	1.83	1.37	3.99	2.20	0.00	3.40	2.04	1.04	2.20	1.08	4.80
PCB 52	1.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PCB 101	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PCB 118	0.00	2.11	0.71	0.52	0.00	3.34	0.00	1.50	0.26	0.00	0.86	0.80	1.03
PCB 153	2.69	5.13	4.67	0.00	1.81	0.34	12.34	1.08	0.39	3.72	1.76	3.45	0.00
PCB 138	0.24	0.00	0.00	0.00	0.46	0.34	0.44	0.01	0.00	0.26	0.10	0.00	0.00
PCB 180	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PCB 209	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Totali	11.2	8.6	7.2	1.9	6.3	6.2	12.8	6.0	2.7	5.0	4.9	5.3	5.8

Diskutime

Në Figurën 1 jepet totali i pesticideve klororganike në mostrat e verës. Shuma e tyre ishte nga 6.8 ng/l për verën Vranac deri në 40.8 ng/l për verën e Leskovikut, Merlot. Niveli mesatar i ndotjes së mostrave të verës me pesticidet klororganike të studiuara, ishte 22.1 ng/l. Prania e pesticideve klororganike në verë është pasojë e përdorimeve të mëparshme ose të kohëve të fundit të pesticideve. Këto përdoren për rritjen e shëndetshme të rrushit.

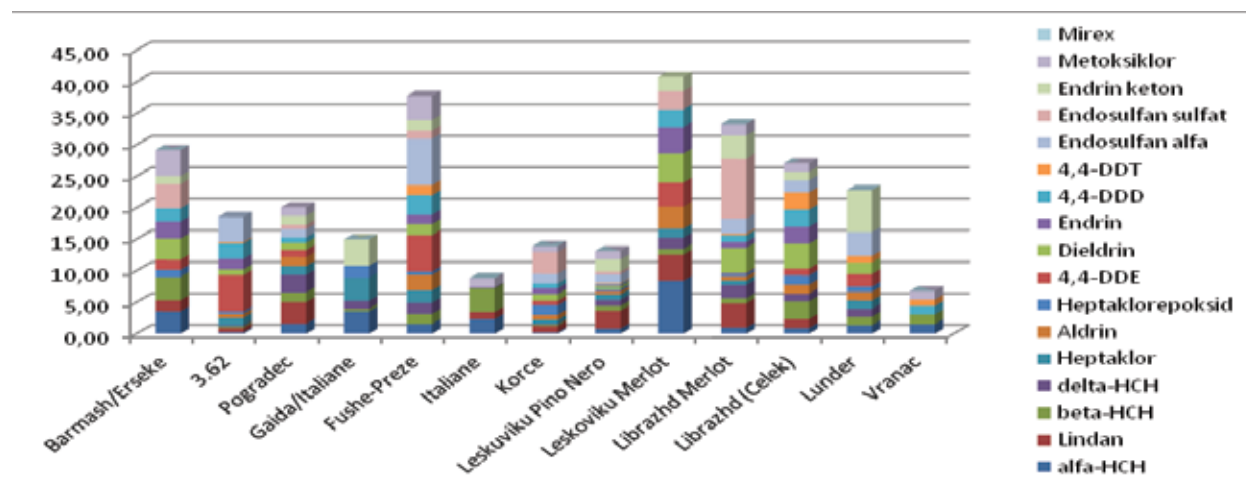


Figura 1. Totali i pesticideve klororganike (ng/l) te mostrat e verës nga tregu i Tiranës

Në Figurën 2 jepet shpërndarja e pesticideve klororganike për të gjitha mostrat e verës të marrë në analizë. Bie në sy shpërndarja e njëjtë pesticideve në mostrat e verës, si për ato të prodhuara në mënyrë artizanale, dhe ato të prodhuara në mënyrë industriale.

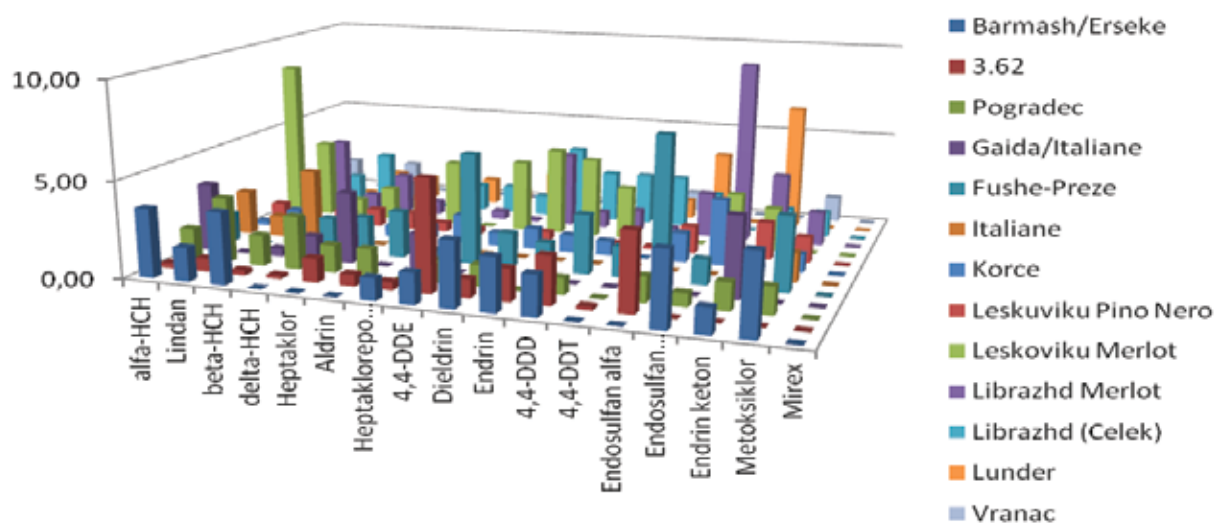


Figura 2. Shpërndarja e pesticideve klororganike (ng/l) tek mostrat e verës nga tregu i Tiranës

Në Figurën 3 jepet profili i pesticideve klororganike. Profili i tyre ishte: HCH > Endosulfane > Ciklopentadiene > DDT. Ky profil i vërejtur për të gjitha mostrat, është pasojë e përdorimeve të mëparshme të këtyre pesticideve dhe vetive fizike të tyre.

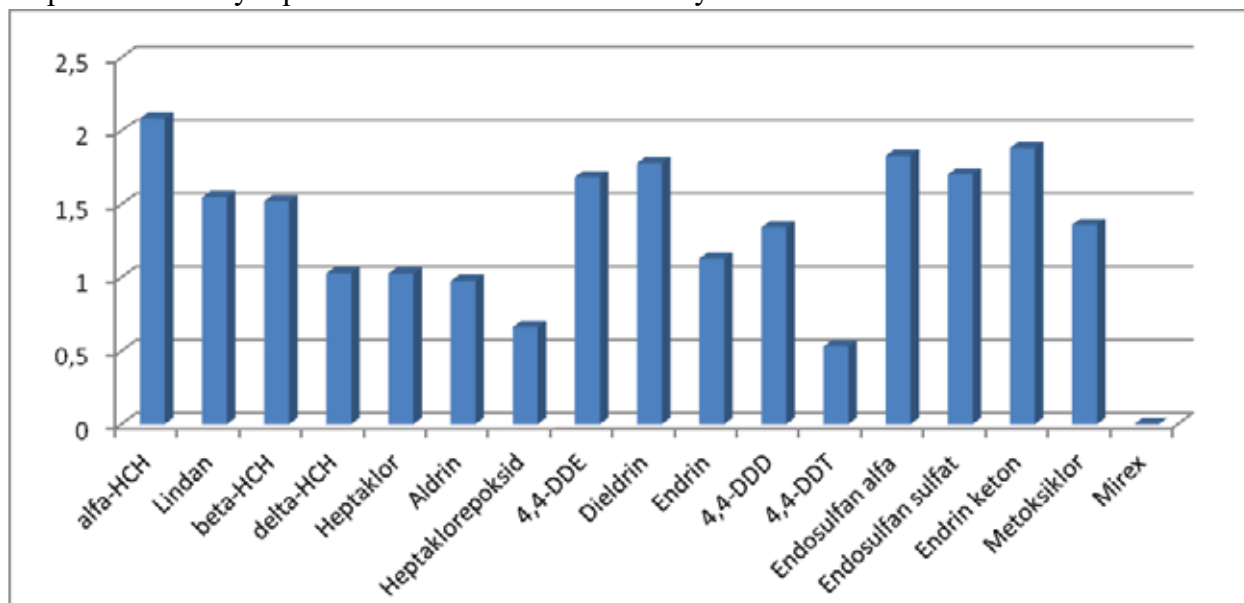


Figura 3. Profili i pesticideve klororganike (ng/l) te mostrat e verës nga tregu i Tiranës

Në Figurën 4 jepet totali i Lindanit dhe izomerëve të tij. Niveli i tyre ishte nga 1.1 ng/l në mostrën e verës Berat (Shehi) deri në 9.2 ng/l për mostrën e verës Pogradec. Niveli mesatar i tyre ishte 4.1 ng/l. Profili i tyre ishte: alfa-HCH > Lindan > beta-HCH > delta-HCH. Ky profil tregon se prania e HCH është rrjedhojë e përdorimeve të mëparshme të Lindanit. Pika e vlimit e ulët e tyre favorizon praninë e tyre te mostrat e verës. Shuma e HCH ishte më e vogël se norma e lejuar e tyre në mostrat e verës sipas normave shqiptare dhe europiane [8].

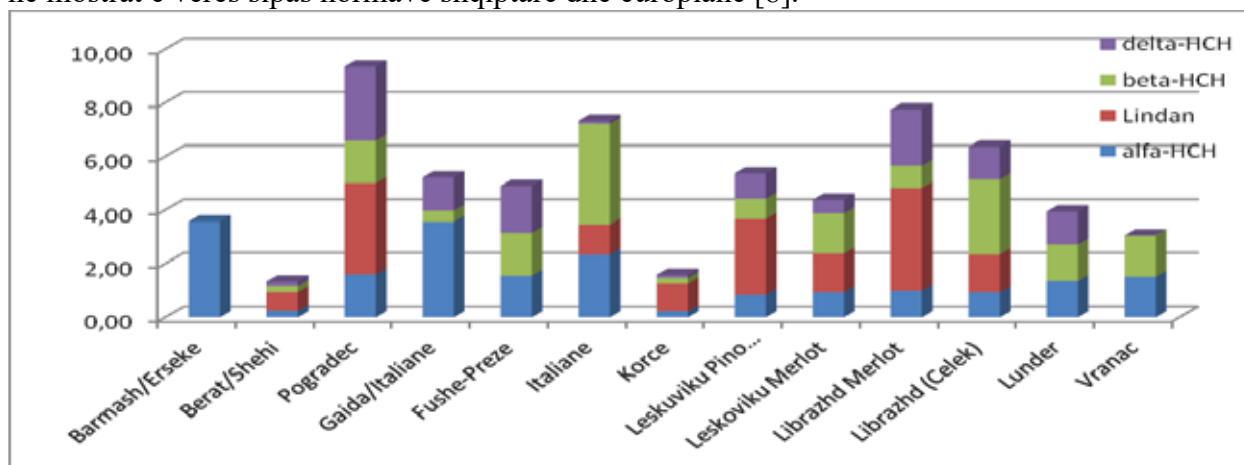


Figura 4. Lindani dhe izomerët e tij (ng/l) te mostrat e verës nga tregu i Tiranës

Në Figurën 5 jepen përqendrimet e pesticideve ciklopentadienike. Totali i tyre ishte nga 4.1 ng/l në mostrën e verës Pino Nero, Leskovik deri në 23.4 ng/l për verën italiane. Bie në sy niveli më i lartë i produkteve të degradimit për këto pesticide, siç janë: Dieldrin, Endrin, Endrin keton dhe Heptaklorepoksidi. Kjo tregon praninë e tyre si pasojë e përdorimeve të mëparshme të Aldrinës dhe Heptaklorit. Shuma e pesticideve ciklopentadienike ishte më e vogël se norma e lejuar e tyre në mostrat e verës sipas normave shqiptare dhe europiane [8].

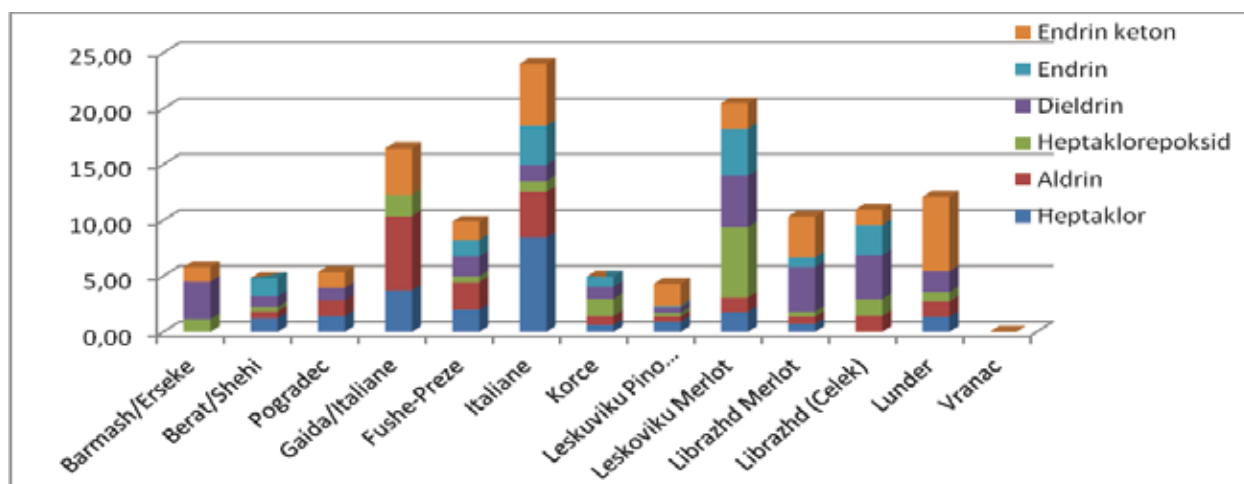


Figura 5. Pesticidet ciklopentadienike me klor (ng/l) te mostrat e verës nga tregu i Tiranës

Në Figurën 6 jepet DDT dhe produktet e degradimit të saj në mostrat e verës. Shuma e tyre ishte nga niveli zero (Gajda, italiane) deri më 13,9 ng/l për mostrën e verës marrë në Fushë-Prezë. Niveli mesatar i DDT ishte 5.1 ng/l. Profili i tyre ishte: Metoksiklor > DDE > DDD > DDT. Vetë DDT u dallua në 40% të mostrave të verës në nivele të ulëta. DDT ishte më e vogël se norma e lejuar e tyre në mostrat e verës sipas normave shqiptare dhe europiane [8].

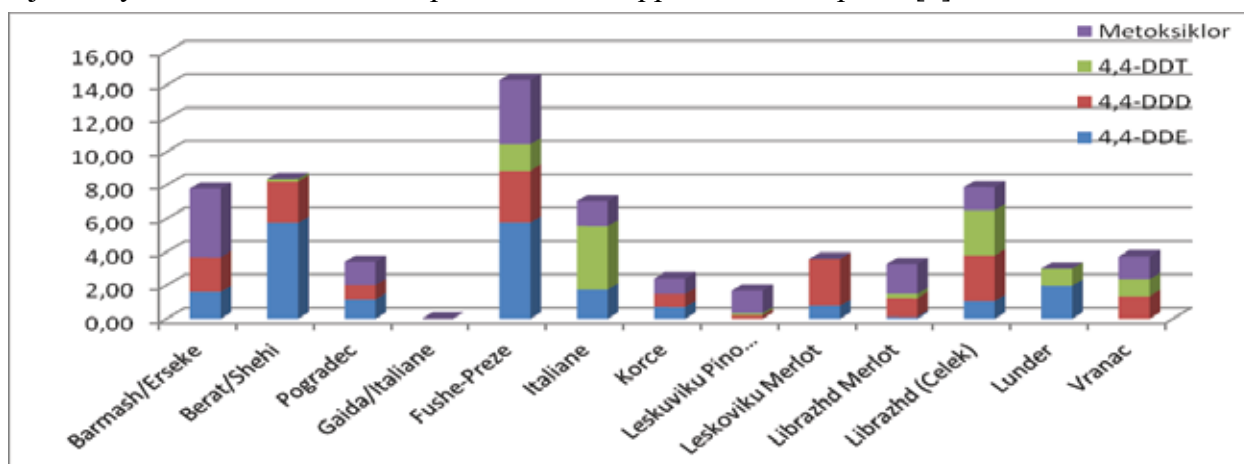


Figura 6. DDT dhe metabolitët e saj (ng/l) te mostrat e verës nga tregu i Tiranës

Në Figurën 7 jepen Endosulfanet në mostrat e verës të marrë në analizë. Totali i tyre ishte nga zero për mostrat e verës Barmash dhe Vranac deri në 17.2 ng/l për mostrën e verës italiane. Nivele më të larta u vunë re për Endosulfan sulfat, por më i zakonshëm në mostrat e verës ishte Endosulfan alfa. Shuma e Endosulfaneve ishte më e vogël se norma e lejuar e tyre në mostrat e verës sipas normave shqiptare dhe europiane [8].

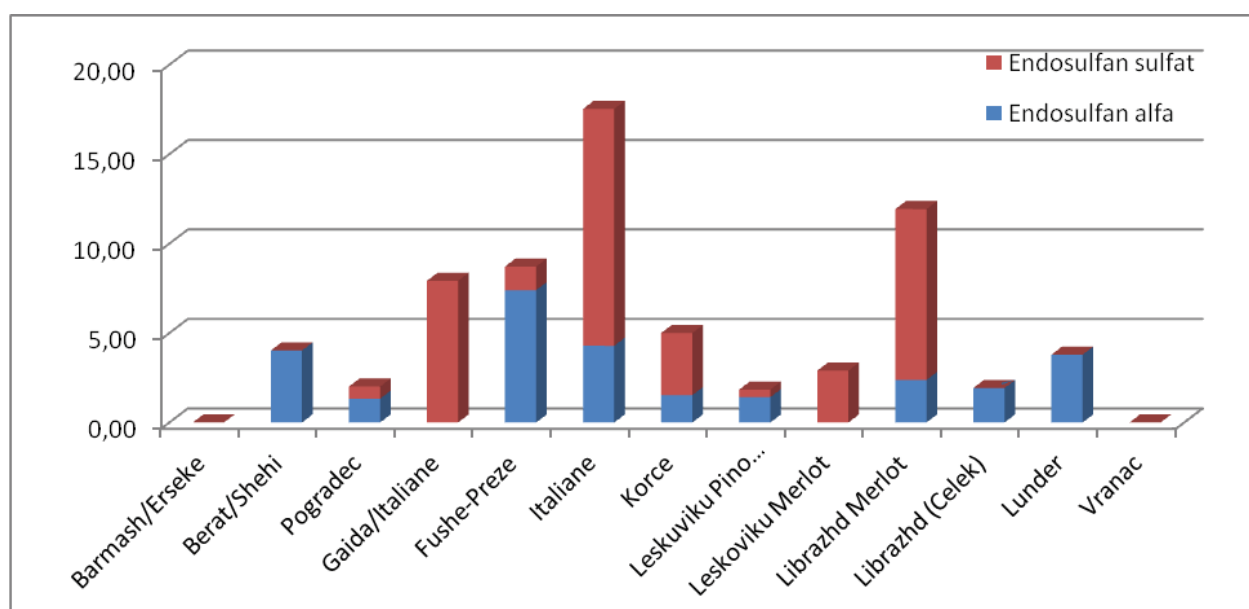


Figura 7. Endosulfanet (ng/l) te mostrat e verës nga tregu i Tiranës

Në Figurën 8 jepet totali i PCB në mostrat e verës nga tregu shqiptar. Niveli i tyre ishte nga 1.7 ng/l (Gaida, italiane) deri në 12.3 ng/l për verën artizanale nga Korça. Prania e tyre duhet të jetë kryesisht nga depozitimet atmosferike në bimët e rrushit apo nga mjete elektrike të cilat përdoren gjatë prodhimit të verës dhe kanë PCB. Shuma e PCB ishte më e vogël se norma e lejuar e tyre në mostrat e verës sipas normave shqiptare dhe europiane [8].

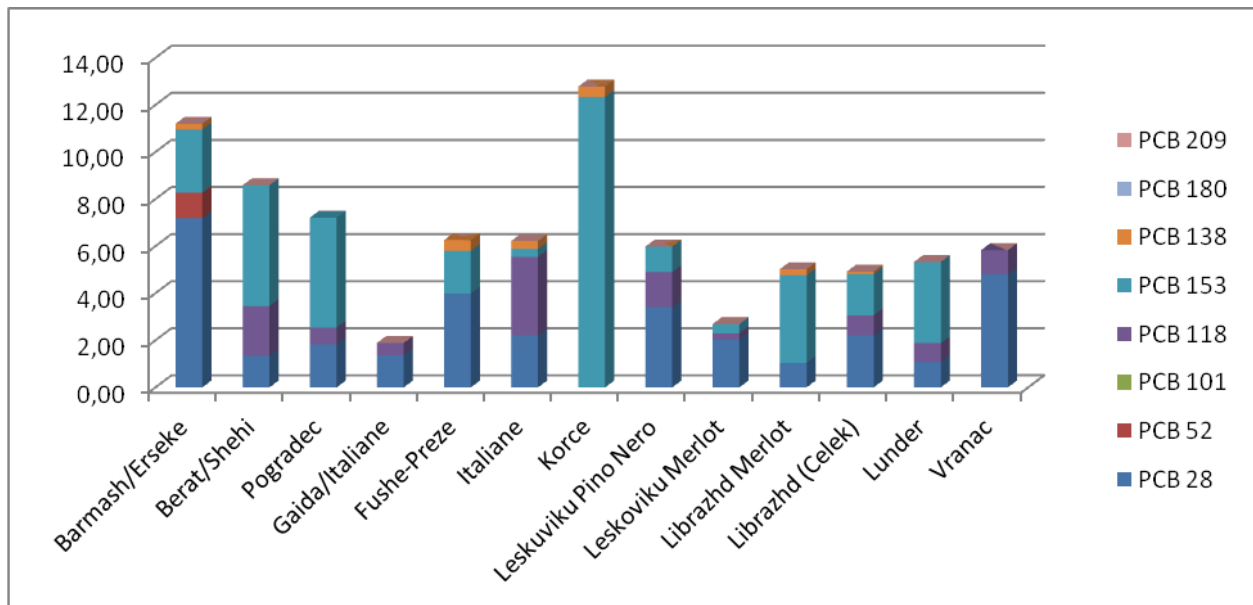


Figura 8. Totali i PCB (ng/l) te mostrat e verës nga tregu i Tiranës

Në Figurën 9 jepet shpërndarja e PCB në mostrat e verës të marra në analizë. Vihet re një shpërndarje thuajse e njëjtë e tyre në të gjitha mostrat. Për disa prej tyre vihet re prani e individëve të PCB në nivele më të larta. Më të shpeshta ishin PCB 28 dhe PCB 153. PCB 180 dhe PCB 209 nuk u dalluan në asnjë nga mostrat e verës. PCB 101 dhe PCB 118 u dalluan vetëm në 15% të mostrave të analizuar.

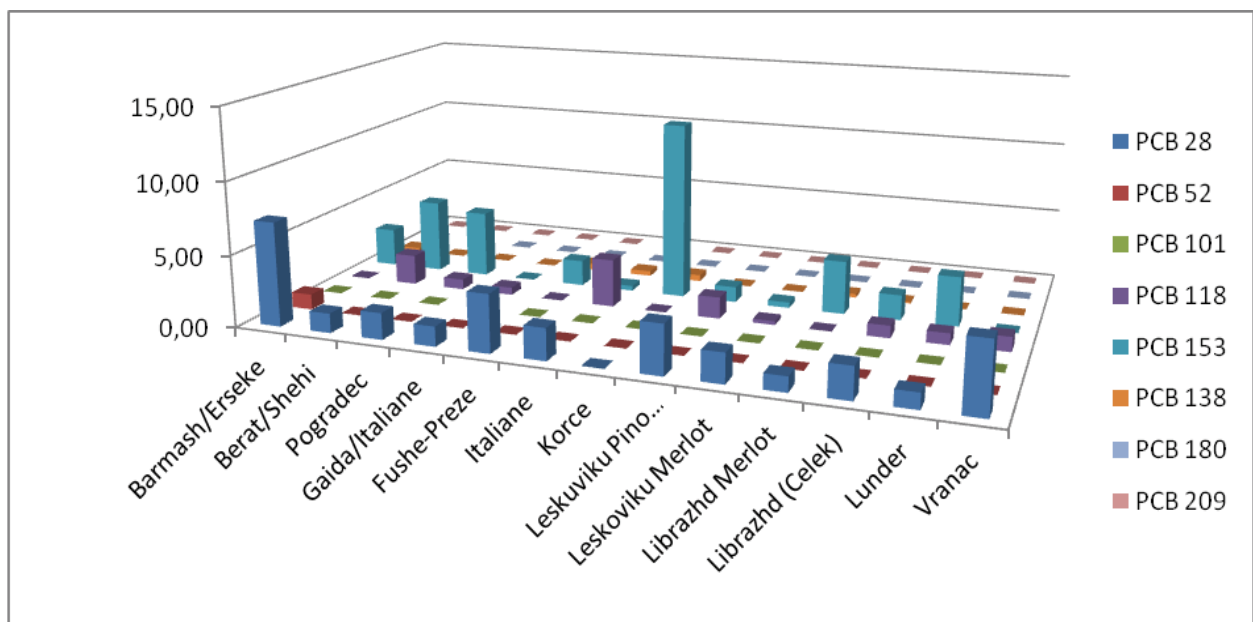


Figura 9. Shpërndarja e PCB (ng/l) te mostrat e verës nga tregu i Tiranës

Në Figurën 10 jepet profili i PCB në mostrat e verës. Ai ishte i ndërtuar nga PCB 153 > PCB 28 > PCB 118 > PCB 138. Ky profil sqaron se prania e PCB në mostrat e rrushit është si pasojë e proceseve bioakumuluese dhe depozitimeve atmosferike. PCB 153 dhe PCB 138 bioakumulohen lehtë në mostrat e biotës. PCB 28 është përfaqësuese e konxhenerëve volatilë. PCB e rënda nuk u dalluan në asnjë nga mostrat prandaj origjina e PCB duhet të jetë pasojë e depozitimeve atmosferike të tyre.

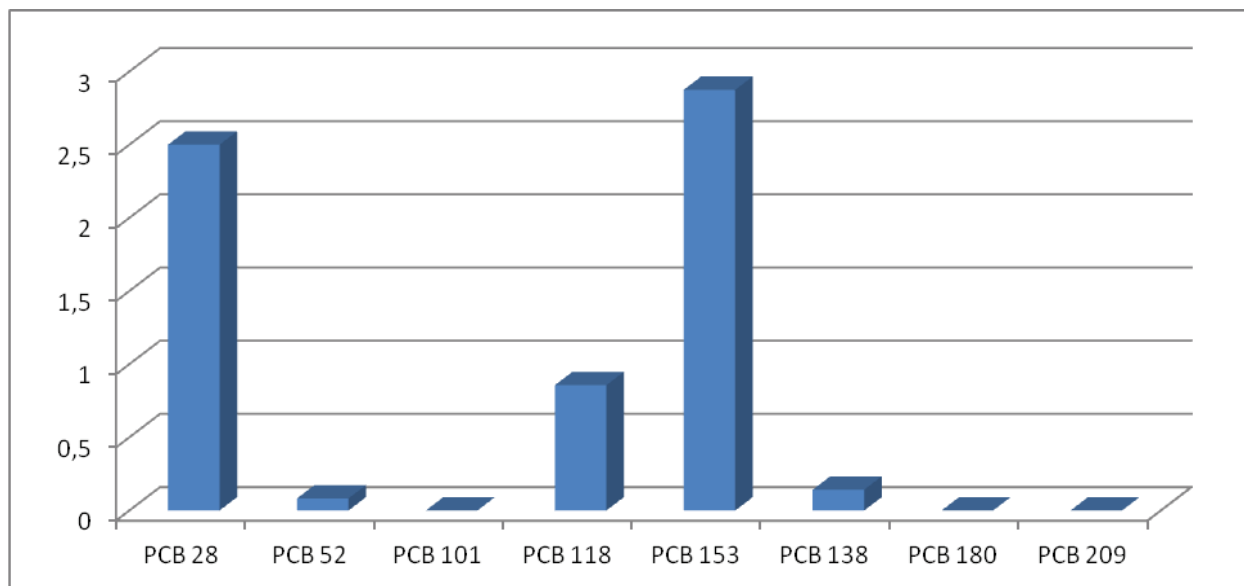


Figura 10. Profili i PCB (ng/l) te mostrat e verës nga tregu i Tiranës

Përfundime

Në mostrat e verës nga tregu shqiptar u dallua prania e disa komponimeve organike me klor me anë të teknikës GC/ECD. Mostrat u zgjodhën me origjinë nga zona të ndryshme të vendit tonë dhe të eksportuara nga Italia. Mbetjet e pesticideve klororganike dhe PCB volatile ishin komponimet që u identifikuan më shpesh në mostrat e verës të prodhuara në mënyrë artizanale dhe industriale. Përdorimi i pesticideve në bimët e rrushit, faktorët atmosferikë dhe proceset e bioakumulimit favorizojnë praninë e ndotësve organikë në mostrat e verës. Procesi i prodhimit të verës nuk favorizon largimin e ndotësve organikë nga mostrat e verës. Prania e pesticideve klororganike është pasojë e përdorimeve të mëparshme të tyre në zonat ku rriten bimët e rrushit. Vetitë fizike të pesticideve klororganike dhe proceset e degradimit të tyre ndikojnë në nivelet dhe shpërndarjen e pesticideve në mostrat e verës. Nivelet e gjetura për pesticidet klororganike dhe PCB në mostrat e verës ishin më të ulëta se normat e lejuara nga normat kombëtare dhe sipas EU (5; 7; 8).

Referenca

1. L. M. Ravelo-Pérez, J. Hernández-Borges, T. M. Borges- Miquel and Má Rodríguez-Delgado, "Solid-Phase Microextraction and Sample Stacking Micellar Electrokinetic Chromatography for the Analysis of Pesticide Residues in Red Wines," *Food Chemistry*, Vol. 111, No. 3, 2008, p. 764-770. doi:10.1016/j.foodchem.2008.04.020
2. Jerschow, E.; McGinn, A.P.; de Vos, G.; Vernon, N.; Jariwala, S.; Hudes, G.; Rosenstreich, D. Dichlorophenol-containing pesticides and allergies: results from the US National Health and Nutrition Examination Survey 2005-2006. *Ann Allergy Asthma Immunol* 2012, 109, 420–425. 2. Garcia-Reyers, J.; Gilbert-Lopez, B; Molina-Diaz, A; Fernandez-Alba, A.R. Determination of Pesticide Residues in Fruit-Based Soft Drinks. *Anal. Chem.* 2008, 80, 8966–8974.
3. Beltran J., Lopez F.J., Hernandez F. (2000) Solid-phase microextraction in pesticide residue analysis. *Journal of Chromatography A*, 885.
4. Corcia A. Pesticides Analysis: Introduction. *Pesticides*. 1999, 6111-6113.
5. Carpinteiro, M. Ramil, I. Rodríguez and R. Cela, "Determination of Fungicides in Wine by Mixed-mode Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography Coupled to Tandem Mass Spectrometry," *Journal of Chromatography A*, Vol. 1217, No. 48, 2010, p. 7484-7492. doi:10.1016/j.chroma.2010.09.080
6. G. F. Pang, C. L. Fan, Y. M. Liu, Y. Z. Cao, J. J. Zhang, B. L. Fu, X. M. Li, Z. Y. Li and Y. P. Wu, "Multi-Residue Method for the Determination of 450 Pesticide Residues in Honey, Fruit Juice and Wine by Double-Cartridge Solid-Phase Extraction/Gas Chromatography-Mass Spectrometry and Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry," *Food Additives & Contaminants: Part A*, Vol. 23, No. 8, 2006, p. 777-810. doi:10.1080/02652030600657997
7. D. Zhan, R. E. Anli, N. Vural and M. Bayram, "Determination of Chloroanisoles and Chlorophenols in Cork and Wine by Using HS-SPME and GC-ECD Detection," *Journal of the Institute of Brewing*, Vol. 115, No. 1, 2009, p. 71-77.
8. Codex Alimentarius, Volume II- Pesticide Residues in Food. 2010.
9. Bernard, A., Hermans, C., Broeckaert, F., Depoorter, G., De Cock, A., Houins, G., 1999. Food contamination by PCBs and dioxins. *Nature* 401, 231–232.
10. Lazaro R., Herrera A., Arino A., Pilar Conchello M., Bayrri S. (1996) Organochlorine pesticide residues in total diet samples from Aragon (Northeastern Spain). *J. Agric. Food Chem.* Vol. 44. P. 2742-2747.
11. Papadopoulos A., Vassiliadou I., Costopoulou D., Papanicolaou C., Leondiadis L. (2004) Levels of dioxins and dioxin-like PCBs in food samples on the Greek market. *Chemosphere* 57, 413–419.